



HAL
open science

Applications des méthodes du pompage optique aux molécules diatomiques. Mise en évidence des effets d'interférence entre prédissociations

Jacques Vigué

► **To cite this version:**

Jacques Vigué. Applications des méthodes du pompage optique aux molécules diatomiques. Mise en évidence des effets d'interférence entre prédissociations. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1978. Français. NNT: . tel-00011831

HAL Id: tel-00011831

<https://theses.hal.science/tel-00011831>

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.

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

JACQUES VIGUÉ

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES

Sujet de la thèse : "APPLICATION DES METHODES DU POMPAGE OPTIQUE AUX MOLECULES
DIATOMIQUES. MISE EN EVIDENCE DES EFFETS D'INTERFERENCE
ENTRE PREDISSOCIATIONS"

soutenue le JUIN 1978 devant le Jury composé de :

MM. J. BROSEL

C. COHEN-TANNOUJJI

F.W. DALBY

S. LEACH

J.C. LEHMANN

J.C. PEBAY-PEYROULA

Président

Examineurs

THESE DE DOCTORAT D'ETAT
ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

à

l'Université Pierre et Marie Curie
(Paris VI)

par

JACQUES VIGUÉ

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES

Sujet de la thèse : "APPLICATION DES METHODES DU POMPAGE OPTIQUE AUX MOLECULES
DIATOMIQUES. MISE EN EVIDENCE DES EFFETS D'INTERFERENCE
ENTRE PREDISOCIATIONS"

Soutenue le 23 JUIN 1978 devant le Jury composé de :

MM. J. BROSEL

Président

C. COHEN-TANNOUJJI

F.W. DALBY

S. LEACH

J.C. LEHMANN

J.C. PEBAY-PEYROULA

Examineurs

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Ecole Normale Supérieure au cours des années 1974-1978. Je remercie vivement MM. les professeurs Kastler et Brossel pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Jean Claude Lehmann a guidé mes premiers pas dans la recherche, c'est lui qui m'a proposé le sujet de cette thèse et qui a dirigé l'évolution de celle-ci avec gentillesse et efficacité. Je suis heureux de lui dire ici ma profonde gratitude.

Je tiens aussi à remercier C. Cohen Tannoudji qui a toujours suivi avec intérêt mes recherches et m'a donné de judicieux conseils.

Le professeur F.W. Dalby a passé deux années dans notre groupe ; il a su me faire partager son enthousiasme pour la physique moléculaire et je lui suis très reconnaissant de tout ce qu'il m'a appris.

C'est Michel Broyer qui a commencé les études sur l'iode moléculaire au laboratoire, et c'est en collaboration avec lui que j'ai obtenu l'ensemble des résultats présentés dans cette thèse. Je ne saurais exprimer combien il a su m'encourager et m'aider dans ce travail et je tiens à lui dire ma reconnaissance.

G. Gouédard nous a apporté sa collaboration pour quelques unes des expériences décrites dans cette thèse ; même quand nos sujets de recherche ont été différents, il a toujours su, par ses conseils et de fructueuses discussions, m'apporter une aide précieuse. Je veux qu'il sache le plaisir que j'ai eu à travailler avec lui.

Monsieur S. Leach a accepté de faire partie de ce jury de thèse, malgré ses nombreuses responsabilités ; je le remercie de cette preuve d'intérêt. J.C. Pebay Peyroula est mon parrain au C.N.R.S. ; je lui suis reconnaissant de l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

C'est un plaisir de pouvoir remercier ici tous les chercheurs qui m'ont aidé au cours de cette thèse ; tous mes camarades de la partie Halle aux vins du laboratoire méritent des remerciements particuliers ; je veux cependant citer François Biraben, Gilbert Grynberg et Jean Pierre Descoubes dont l'aide m'a été fréquemment précieuse.

Ce travail n'aurait pas existé si je n'avais pas bénéficié de l'habileté et de l'ingéniosité de tous les techniciens des ateliers d'électronique et de mécanique, et je les remercie de cette aide. Guy Flory a rempli de manière remarquable les cellules d'iode ; Francis Tréhin m'a initié à la technique du vide et m'a beaucoup aidé dans la construction du jet moléculaire je tiens à les associer au succès de mes expériences.

Le secrétariat a toujours rempli sa tâche avec efficacité, compétence et bonne humeur ; j'ai beaucoup apprécié que celle-ci n'ait pas disparu au cours de la frappe de ce trop volumineux mémoire.

Madame Audoin a accepté de tirer de texte dans des conditions particulièrement difficiles. Je lui en suis très reconnaissant. Je remercie aussi Madame Robin qui a réalisé les photographies à partir desquelles ont été tirées de nombreuses figures.

TABLE DES MATIERES

	Page
CHAPITRE I - ETABLISSEMENT DU HAMILTONIEN ZEEMAN MOLECULAIRE	
1. Introduction	1
2. Etablissement du Hamiltonien Zeeman d'une molécule neutre	2
3. Approximation de Born Oppenheimer	11
4. Eléments de matrice moléculaire du Hamiltonien Zeeman	21
5. Théorie de perturbation au second ordre	30
6. Conclusion	49
CHAPITRE II - RESONANCE OPTIQUE ET EFFET HANLE MOLECULAIRES. APPLICATION A L'ETUDE DE L'ETAT $B^3 \Pi_{O_u}^+$ DE L'IODE	
<i>Introduction</i>	51
<i>Première Partie</i>	53
1. Introduction	53
2. Formalisme général de l'équation pilote	54
3. Opérateurs excitation & et détection \mathcal{D}	57
4. Terme de relaxation	59
5. Résolution de l'équation pilote en l'absence de spins nucléaires	62
6. Cas d'une molécule avec spins nucléaires	76
7. Effets d'une excitation avec une source au profil spectral étroit	94
8. Les effets de croisement et d'anticroisement de niveaux	95
9. Conclusion	102
<i>Deuxième Partie</i>	103
1. Introduction	103
2. Les niveaux étudiés	103

3. Dispositif expérimental	104
4. Généralités sur les résultats	108
5. Effet Hanle Lorentzien	110
6. Effet Hanle non Lorentzien. Cas où la prédissociation magnétique est négligeable	113
7. Effet Hanle non Lorentzien, en présence d'une forte prédissociation magnétique	120
8. Conclusion	124

CHAPITRE III - AUTRES MESURES DE L'EFFET ZEEMAN DE L'ETAT $B^3\Pi_0^+u$ DE I_2 . INTERPRETATION DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS

<i>Première Partie</i>	128
1. Introduction	128
2. Mesures spectroscopiques avec effet Doppler	129
3. Mesures spectroscopiques sans effet Doppler	137
4. Battements quantiques	145
5. Conclusion	147
 <i>Deuxième partie</i>	 148
1. Introduction	148
2. Rappel des formules théoriques. Relations approchées	148
3. Récapitulation et interprétation des résultats	152
4. Calcul ab initio des facteurs de Landé de rotation près de la limite de dissociation de l'état B	157
5. Conclusion	168

CHAPITRE IV - METHODES SEMI-CLASSIQUES APPLIQUEES AUX FONCTIONS D'ONDE VIBRATIONNELLES

1. Introduction	169
2. Calcul approché des fonctions d'onde moléculaires	171

3. Calcul des intégrales sur la variable r	178
4. Prédissociation. Inversion du problème	189
5. Sommation du type perturbation ou durée de vie	191
6. Conclusion	193

CHAPITRE V - PREDISOCIATION NATURELLE DE L'ETAT $B^3\Pi_{0^+u}$ DE I_2

1. Introduction	195
2. Durée de vie d'un état moléculaire excité	196
3. La prédissociation naturelle de l'état $B^3_{0^+u}$ de l'iode. Rappel des résultats antérieurs	207
4. Prédissociation hyperfine de l'état $B^3_{0^+u}$ de l'iode. Théorie, ordres de grandeur et premiers résultats	214
5. Méthodes de mesures directes de la prédissociation hyperfine	225
6. Construction d'un jet moléculaire	227
7. Description du laser à colorant. Problèmes d'identification de niveaux	240
8. Expériences sur le jet moléculaire	
9. Interprétation des résultats	260
10. Conclusion	271

CHAPITRE VI - ETUDE DE LA PREDISOCIATION MAGNETIQUE DE L'ETAT $B^3\Pi_{0^+u}$ DE L'IODE

1. Introduction	273
2. Résultats antérieurs à nos études. Théorie de Van Vleck	274
3. Résultats de notre thèse de 3ème cycle	284
4. Notre théorie de la prédissociation magnétique	290
5. Théorie complète de la prédissociation magnétique incluant les effets de la prédissociation hyperfine	313
6. Mesures systématiques	329

7. Interprétation des mesures	340
8. Analyse des résultats des chapitres V et VI	356
9. Conclusion	367
CONCLUSION	369
APPENDICE 1	373
APPENDICE 2	379
APPENDICE 3	385
APPENDICE 4	389
APPENDICE 5	393
APPENDICE 6	399
BIBLIOGRAPHIE	405

- = INTRODUCTION = -

La connaissance des niveaux atomiques et moléculaires excités a été longtemps limitée par l'élargissement Doppler des raies spectrales. Dans les années 1950, la spectroscopie hertzienne des niveaux atomiques excités s'est rapidement développée grâce à l'introduction de la méthode de double résonance de Brossel et Bitter. De nombreuses autres techniques ont suivi telles que les croisements et anticroisements de niveaux, les battements quantiques ... Toutes ces méthodes affranchies de l'effet Doppler ont permis une moisson considérable de structures, de facteurs de Landé, de durées de vie atomiques.

Cette évolution n'a pas eu d'influence notable sur les études moléculaires et ce n'est qu'autour de 1970 que des expériences de spectroscopie sans largeur Doppler ont été réalisées sur des molécules. Ceci tient simplement au fait qu'il n'existait pas alors de source convenable capable d'exciter de manière efficace et sélective des séries de niveaux moléculaires. Depuis, l'avènement de lasers de plus en plus nombreux, de longueur d'onde accordable, de largeur spectrale éventuellement très faible, a fait disparaître cette limitation. Il est donc maintenant possible d'étudier par excitation sélective des séries entières de niveaux de molécules diatomiques, voire polyatomiques,

et d'effectuer sur ces molécules toutes les expériences de spectroscopie sans largeur Doppler que l'on sait réaliser depuis longtemps sur des atomes.

Après quelques études préliminaires, nous avons décidé de nous intéresser à la molécule d'iode. Celle-ci présente en effet l'avantage d'avoir déjà été abondamment étudiée par spectroscopie classique ce qui est essentiel lorsque l'on veut aborder des études plus fines comme celles qui vont être décrites dans cette thèse. Par ailleurs l'état $B \ ^3\Pi_{0_u}^+$ que nous avons étudié peut être excité à partir de l'état fondamental $X \ ^1\Sigma_g^+$ par absorption de photons visibles entre 5 000 et 6 500 Å. Lors de nos premières études, nous avons utilisé des lasers à longueur d'onde fixe ; par la suite nous avons étudié des séries de niveaux de vibration rotation grâce à des lasers accordables à colorants organiques. L'ensemble de ce travail a été fait en collaboration avec Michel Broyer et ce n'est que l'ensemble de nos deux thèses qui en rend compte complètement.

La molécule d'iode est une molécule lourde, donc a priori peu favorable à des calculs ab initio ; on verra que, malgré ce handicap, il a été possible d'atteindre une bonne compréhension de phénomènes physiques dont nous verrons que le caractère de généralité peut enrichir le domaine de la physique moléculaire.

Ce mémoire contient six chapitres que nous allons présenter succinctement.

• *Le premier chapitre* traite de l'établissement du hamiltonien Zeeman d'une molécule diatomique. Partant du hamiltonien général de particules chargées et ayant un spin, nous établissons les différents termes du hamiltonien et leurs éléments de matrice dans la base de Born Oppenheimer. Un calcul de perturbation au deuxième ordre permet d'établir un hamiltonien Zeeman effectif valable dans un niveau de vibration rotation donné et d'obtenir ainsi d'importantes corrections à l'approximation de Born Oppenheimer. Ce calcul permet de comprendre certaines particularités de la manière dont les électrons des couches internes suivent le mouvement de rotation des noyaux. Les formules établies dans ce chapitre seront souvent utilisées dans la suite ; cependant sa lecture n'est pas indispensable à la compréhension du reste de ce mémoire.

• *Le deuxième chapitre* étudie dans une première partie les propriétés de polarisation de la lumière de fluorescence moléculaire au cours d'un cycle de résonance optique. L'accent est mis dans cette étude sur les spécificités du cas moléculaire : grandes valeurs du moment cinétique de rotation et effets de prédissociation notamment. Un certain nombre de résultats nouveaux sont apportés sur les effets des spins des noyaux sur la polarisation lumineuse en champ magnétique nul, ainsi que sur les signaux de croisements et d'anticroisements de niveaux. Une deuxième partie présente l'ensemble des résultats obtenus sur le facteur de Landé de rotation et la correction diamagnétique nucléaire dans l'état $B^3\Pi_{0+u}$ de l'iode ; ces résultats ont été obtenus par effet Hanle et résonances en lumière modulée.

• *Le troisième chapitre* est divisé en deux parties. Dans la première, on présente les résultats obtenus, par d'autres chercheurs utilisant d'autres méthodes que nous, sur le magnétisme de l'état B de l'iode et on compare ces résultats aux nôtres. La deuxième partie présente une synthèse de tous ces résultats et montre le bon accord entre ces valeurs expérimentales et la théorie du hamiltonien Zeeman développée dans le chapitre 1. Enfin nous présentons un calcul ab initio du facteur de Landé de rotation de l'état B, calcul qui se révèle en bon accord avec les résultats expérimentaux.

• *Le chapitre 4* occupe une place un peu à part ; il traite des méthodes semiclassiques de calcul d'intégrales de recouvrement de fonctions d'onde vibrationnelles. Il présente essentiellement une synthèse assez simple de résultats obtenus par d'autres auteurs. Nous avons assorti cette revue d'interprétations physiques ; par ailleurs ces méthodes se révèlent extrêmement utiles dans le reste de la thèse.

• *Le chapitre 5* traite de la prédissociation naturelle de l'état B de l'iode. Michel Broyer a montré dans sa thèse, par des méthodes indirectes, que cette prédissociation est due à la fois au hamiltonien de rotation et au hamiltonien hyperfin et que par conséquent la probabilité de prédissociation dépend du sous-niveau hyperfin considéré. Nous avons mis expérimentalement cette propriété en évidence par des méthodes plus directes :

- mesure de durées de vie de sous-niveaux hyperfins excités individuellement sur un jet moléculaire par un laser monomode,

- comparaison des intensités de fluorescence provenant des divers sous-niveaux hyperfins d'un même niveau de rotation.

Cette dernière étude a utilisé la possibilité d'exciter des séries de niveaux par un laser, accordable. 50 niveaux ont été étudiés ainsi. Les résultats sont en bon accord avec la théorie de la prédissociation naturelle de l'iode.

• Le chapitre 6 étudie la prédissociation magnétique de l'état B $^3\Pi_0^+$. Nous avons mis en évidence au cours de notre thèse de 3ème cycle, un effet d'interférence entre prédissociations naturelle et magnétique de l'iode. Cet effet d'interférence permet une mesure extrêmement sensible de la prédissociation naturelle gyroscopique, même si elle est très petite devant les autres causes de relaxation. La théorie de cet effet est présentée et l'ensemble de ses prévisions sont confirmées par des études systématiques portant sur 180 niveaux de vibration rotation de l'état B. Ce chapitre se termine sur une récapitulation des résultats concernant les prédissociations et la durée de vie radiative de l'état B et une interprétation de certains de ces résultats.

CHAPITRE I

Etablissement du Hamiltonien Zeeman Moléculaire

1. INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est l'évaluation précise du Hamiltonien Zeeman d'une molécule électriquement neutre. Cette évaluation est nécessaire car les cas expérimentaux nous ont permis de mesurer des facteurs de Landé de rotation de l'ordre de 10^{-5} (en unité de magnéton de Bohr). Il faut donc atteindre cette précision sur l'évaluation du Hamiltonien Zeeman ainsi que sur le calcul de ses éléments de matrice afin de pouvoir interpréter correctement les résultats expérimentaux. Par ailleurs le phénomène de prédissociation magnétique, étudié dans la deuxième partie de cette thèse utilisera des calculs analogues à ceux nécessaires pour l'évaluation des facteurs de Landé.

Le calcul du Hamiltonien Zeeman est très simple en son principe ; les seules difficultés sont liées au problème du passage au référentiel du centre de masse et à l'abondance des termes. Nous nous inspirerons directement du calcul analogue fait dans le cas atomique par C. Lhuillier (¹). Notre calcul sera limité au cas des molécules électriquement neutres à cause des simplifications que cela entraîne et aussi parce que c'est le cas de la molécule d'iode que nous avons étudiée.

Une fois le Hamiltonien établi, nous discutons rapidement l'approximation de Born Oppenheimer et les symétries moléculaires. Nous dégageons ainsi les règles de sélection dans la base de Born Oppenheimer des divers termes du Hamiltonien.

Nous calculons alors les éléments de matrice du Hamiltonien Zeeman et nous donnons ensuite un calcul de perturbation au second ordre qui permet de corriger les fonctions d'onde de Born Oppenheimer et d'obtenir ainsi un Hamiltonien Zeeman effectif valable dans un état de vibration rotation.

2. ETABLISSEMENT DU HAMILTONIEN ZEEMAN D'UNE MOLECULE NEUTRE

2.1. Hamiltonien d'un ensemble de particules munies de spin en présence d'un champ magnétique statique uniforme

Le problème envisagé est la calcul du Hamiltonien d'un ensemble de particules, possédant un spin, dans un champ magnétique ; la vitesse de chaque particule est supposée faible par rapport à la vitesse de la lumière c . Ce problème a été étudié en détail par de nombreux auteurs et la référence (1) fournit un exposé détaillé de la question et une interprétation classique du Hamiltonien ainsi obtenu. Bien qu'établi dans le but d'étudier un cas atomique, ce Hamiltonien écrit dans les variables du laboratoire est adapté au cas moléculaire. Nous le retranscrivons avec des modifications mineures (nous avons rajouté l'interaction quadripolaire électrique, et nous utilisons le système S.I.).

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_i m_i c^2 + \sum_{n=0}^8 \mathcal{H}_n \\ \mathcal{H}_0 &= \sum_i \frac{\vec{\Pi}_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j} \frac{e_i e_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\ \mathcal{H}_1 &= - \sum_i \frac{(\vec{\Pi}_i^2)^2}{8 m_i^3 c^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_2 &= - \sum_i g_i \mu_{0i} \vec{s}_i \cdot \vec{B} \left(1 - \frac{\vec{\Pi}_i^2}{2m_i^2 c^2} \right) - \sum_i (g_i - 2) \mu_{0i} \vec{s}_i \cdot \left(\frac{\vec{\Pi}_i^2 - \vec{\Pi}_i \vec{\Pi}_i}{2 m_i^2 c^2} \right) \vec{B} \\
\mathcal{H}_3 &= - \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\mu_0 \hbar^2}{4} \frac{e_j}{m_i} (g_i - 1) \mu_{0i} \delta^3(\vec{r}_{ij}) \\
\mathcal{H}_4 &= - \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e_j}{m_i} (g_i - 1) \mu_{0i} r_{ij}^{-3} \vec{s}_i \cdot (\vec{r}_{ij} \wedge \vec{\Pi}_i) \\
\mathcal{H}_5 &= \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e_j}{m_j} g_i \mu_{0i} r_{ij}^{-3} \vec{s}_i \cdot (\vec{r}_{ij} \wedge \vec{\Pi}_j) \\
\mathcal{H}_6 &= - \sum_{i < j} \frac{\mu_0}{8\pi} \frac{e_i e_j}{m_i m_j} \left[r_{ij}^{-1} \vec{\Pi}_i \vec{\Pi}_j + r_{ij}^{-3} (\vec{r}_{ij} \wedge \vec{\Pi}_i) (\vec{r}_{ij} \wedge \vec{\Pi}_j) \right] \\
\mathcal{H}_7 &= - \sum_{i < j} \frac{\mu_0}{4\pi} g_i \mu_{0i} g_j \mu_{0j} \left\{ \frac{8}{3} \pi \vec{s}_i \vec{s}_j \delta^3(\vec{r}_{ij}) + r_{ij}^{-5} \left[3(\vec{s}_i \vec{r}_{ij}) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. (\vec{s}_j \vec{r}_{ij}) - (\vec{s}_i \vec{s}_j) (\vec{r}_{ij}^2) \right] \right\} \\
\mathcal{H}_8 &= \sum_i \sum_j \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \vec{Q}_i \cdot (3 \vec{r}_{ij} \vec{r}_{ij} - r_{ij}^2) \frac{e_j}{r_{ij}^5}
\end{aligned} \tag{1}$$

Dans ces expressions, la particule i est caractérisée par les paramètres suivants :

m_i sa masse, e_i sa charge, \vec{s}_i son spin (ayant la dimension d'un moment cinétique), $g_i \mu_{0i} \vec{s}_i$ le moment magnétique de spin avec $\mu_{0i} = \frac{e_i}{2m_i}$

(μ_{0i} n'est donc pas le magnéton nucléaire si i est un noyau),

$\vec{\Pi}_i$ est la quantité de mouvement dans le champ magnétique extérieur :

$$\vec{\Pi}_i = \vec{p}_i - e_i \vec{A}_i$$

\vec{p}_i est l'impulsion et \vec{A}_i est le potentiel vecteur du champ magnétique extérieur \vec{B} au point \vec{r}_i où se trouve la particule i . $\vec{A}_i = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{r}_i$

\vec{Q}_i est le tenseur quadripole électrique de la particule i ; il est non nul seulement pour les noyaux.

\mathcal{H}_0 est le terme principal, formé des énergies cinétique et potentielle coulombienne ;

\mathcal{H}_1 est la première correction relativiste à l'énergie cinétique ;
 \mathcal{H}_2 est l'interaction des spins avec le champ magnétique extérieur ;
 \mathcal{H}_3 est le terme de Darwin ;
 $\mathcal{H}_4, \mathcal{H}_5, \mathcal{H}_6, \mathcal{H}_7$ sont les interactions spin-orbite, spin autre orbite, orbite-orbite et spin-spin ; elles contribuent à la structure fine et aussi à la structure hyperfine.
 \mathcal{H}_8 est l'interaction quadripolaire électrique.

Pour une revue plus détaillée des termes de structure hyperfine dans le cas moléculaire, on pourra consulter la thèse de M. Broyer ⁽²⁾ qui est partiellement publiée ⁽³⁾.

2.2. Passage au référentiel du centre de masse

Le Hamiltonien (1) dépend explicitement de la position de la molécule dans l'espace par l'intermédiaire des potentiels vecteurs ; sous cette forme, la séparation des mouvements internes du mouvement du centre de gravité, valable car la molécule est neutre, n'est pas claire. La méthode utilisée par la référence ⁽¹⁾ pour lever ce problème est basée sur la transformation de jauge définie par l'opérateur U

$$U = \exp \left(- i \sum_j e_j \vec{A}_j \cdot \vec{R} \right) \quad (2)$$

où \vec{R} est la coordonnée du centre de gravité

$$\vec{R} = \left(\sum_i m_i \vec{r}_i \right) / \left(\sum_i m_i \right) \quad (3)$$

Le nouveau Hamiltonien $\mathcal{H}' = U^{-1} \mathcal{H} U$ s'obtient en substituant dans l'équation (1) $\vec{\Pi}_i$ par $\vec{\Pi}'_i$

$$\vec{\Pi}'_i = U^{-1} \vec{\Pi}_i U \quad (4)$$

soit en tenant compte de la forme particulière de $\vec{\Pi}_i$ et de U

$$\begin{aligned}\vec{\Pi}'_i &= \vec{\Pi}_i - \vec{v}_{r_i} \left(\sum_j e_j \vec{A}_j \cdot \vec{R} \right) \\ \vec{\Pi}'_i &= \vec{p}_i - e_i \left(A(\vec{r}_i) - A(\vec{R}) \right) - \frac{m_i}{M} \sum_j e_j \vec{A}_j\end{aligned}\quad (5)$$

Il est évident que dans le cas où la molécule est électriquement neutre ($\sum e_j = 0$) cette expression ne dépend que des distances relatives des particules. Pour repérer les particules constituant la molécule, nous allons utiliser le système de coordonnées suivant utilisé par Judd (4).

Les noyaux sont repérés par les lettres A et B ; leurs masses sont M_A et M_B , leurs charges $-Z_A e$ et $-Z_B e$. Les électrons sont repérés par la lettre générique t (ou q). m et e sont la masse et la charge électroniques. Dans le référentiel du laboratoire, ces particules sont repérées par \vec{R}_A , \vec{R}_B , \vec{r}_t . Les nouvelles coordonnées sont données par les équations suivantes :

$$\begin{aligned}\vec{R} &= (M_A \vec{R}_A + M_B \vec{R}_B + m \sum_t \vec{r}_t) / (M_A + M_B + (Z_A + Z_B) m) \\ \vec{R}_{BA} &= \vec{R}_B - \vec{R}_A \\ \vec{r}_{tc} &= \vec{r}_t - \vec{r}_c \quad \text{avec } \vec{r}_c = (M_A \vec{R}_A + M_B \vec{R}_B) / (M_A + M_B)\end{aligned}\quad (6)$$

Ce système s'inverse aisément :

$$\begin{aligned}\vec{R}_A &= \vec{R} - \frac{M_B}{M_A + M_B} \vec{R}_{BA} - \frac{m}{M} \sum_q \vec{r}_{qc} \\ \vec{R}_B &= \vec{R} + \frac{M_A}{M_A + M_B} \vec{R}_{BA} - \frac{m}{M} \sum_q \vec{r}_{qc} \\ \vec{r}_t &= \vec{R} + \vec{r}_{tc} - \frac{m}{M} \sum_q \vec{r}_{qc}\end{aligned}\quad (7)$$

où $M = M_A + M_B + (Z_A + Z_B) m$ est la masse totale de la molécule.

On peut évaluer alors les nouvelles impulsions associées (\vec{P} associée à \vec{R} , \vec{P}_{BA} à \vec{R}_{BA} , \vec{P}_{tc} à \vec{r}_{tc}) et on exprime aisément les anciennes impulsions en fonction des nouvelles (4) :

$$\begin{aligned}
\vec{P}_A &= \frac{M_A}{M} \vec{P} - \vec{P}_{BA} - \sum_t \vec{P}_{tc} \frac{M_A}{M_A + M_B} \\
\vec{P}_B &= \frac{M_B}{M} \vec{P} + \vec{P}_{BA} - \sum_t \vec{P}_{tc} \frac{M_B}{M_A + M_B} \\
\vec{P}_t &= \frac{m}{M} \vec{P} + \vec{P}_{tc}
\end{aligned} \tag{8}$$

On obtient alors les quantités $\vec{\Pi}'_i$ en fonction des nouvelles coordonnées et des nouvelles impulsions ; on obtient ainsi par exemple :

$$\Pi'_t = \vec{P} \frac{m}{M} + \vec{P}_{tc} - e \vec{A}_{tc} - e \vec{A}_{BA} \frac{m}{M} \frac{Z_A M_B - Z_B M_A}{M_A + M_B} \tag{9}$$

$$\text{avec } \vec{A}_{tc} = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{r}_{tc} \quad \text{et} \quad \vec{A}_{BA} = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{R}_{BA} \tag{10}$$

On peut alors établir \mathcal{H}' . Notons cependant dès maintenant que notre définition du référentiel du centre de masse est non relativiste ; et de plus elle n'est en fait strictement valable que pour le terme \mathcal{H}_0 de l'équation (1). Pour l'évaluation des autres termes nous supposons que l'impulsion totale \vec{P} est nulle suivant en cela aussi la référence (¹). Nous allons donc traiter en détail \mathcal{H}_0 tout d'abord. Nous extrairons ensuite les termes dépendant linéairement du champ magnétique des autres \mathcal{H}_n ($n = 1$ à 8).

2.3. Etude du Hamiltonien \mathcal{H}_0

Nous allons décomposer \mathcal{H}_0 en cinq termes de natures différentes.

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^5 \mathcal{H}_{0i}$$

\mathcal{H}_{01} est l'énergie cinétique de translation globale.

$$\mathcal{H}_{01} = \frac{P^2}{2M} \tag{11}$$

\mathcal{H}_{02} est le Hamiltonien moléculaire (réduit à l'énergie cinétique et à l'énergie potentielle coulombienne) en l'absence de champ magnétique

$$\mathcal{H}_{02} = \frac{P_{BA}^2}{2\mu_{AB}} + \frac{1}{2m} \sum_t P_{tc}^2 + \frac{1}{2(M_A + M_B)} \left(\sum_t P_{tc} \right)^2 + \sum_{t < t'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{tt'}} - \sum_t \left(\frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{tA}} + \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{tB}} \right) + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{BA}}$$

avec $\mu_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ (12)

\mathcal{H}_{03} est le terme d'effet Stark motionnel, dû au mouvement de translation de la molécule dans le champ magnétique.

$$\mathcal{H}_{03} = - \frac{\vec{P}}{M} \wedge \vec{B} \cdot \left(\sum_j e_j \vec{r}_j \right) \quad (13)$$

Nous laissons dans cette expression le dipole électrique sous la forme $\left(\sum_j e_j \vec{r}_j \right)$ qui est plus directement compréhensible que sa forme dans les nouvelles coordonnées.

$$\sum_j e_j \vec{r}_j = e \sum_t \vec{r}_{tc} + e \vec{R}_{BA} \frac{Z_A M_B - Z_B M_A}{M_A + M_B}$$

\mathcal{H}_{04} est le terme linéaire en champ magnétique, ne dépendant que des variables internes.

$$\mathcal{H}_{04} = \frac{e}{2} \vec{B} \left\{ \frac{Z_A M_B^2 + Z_B M_A^2}{(M_A + M_B) M_A M_B} \cdot \vec{R}_{BA} \wedge \vec{P}_{BA} - \frac{1}{m} \sum_t \vec{r}_{tc} \wedge \vec{P}_{tc} + \frac{1}{M_A + M_B} \left(\sum_q \vec{r}_{qc} \right) \wedge \left(\sum_t \vec{P}_{tc} \right) + \frac{Z_A M_B - Z_B M_A}{(M_A + M_B)^2} \vec{R}_{BA} \wedge \left(\sum_t \vec{P}_{tc} \right) + \frac{m}{M} \frac{Z_A M_B - Z_B M_A}{M_A M_B} \left(\sum_q \vec{r}_{qc} \right) \wedge \vec{P}_{BA} \right\} \quad (14)$$

Dans \mathcal{H}_{04} , les deux premiers termes sont à l'évidence les interactions du champ magnétique avec le moment magnétique orbital des noyaux et des

électrons ; les trois derniers termes sont des corrections de recul des noyaux ; il y a trois termes de recul, et non un comme dans le cas atomique, parce que l'on traite différemment les électrons et les deux noyaux ; le premier de ces trois termes est d'ailleurs l'analogue du terme de recul introduit par M. Phillips dans le cas atomique (5).

\mathcal{H}_{05} regroupe les termes quadratiques en champ magnétique ; c'est le terme diamagnétique habituel. Nous l'exprimons en fonction des potentiels vecteurs A_{tc} et A_{BA} définis par (10).

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{05} = & \frac{e^2}{2m} \sum_t A_{tc}^2 + \frac{e^2}{2M} \left(\sum_t A_{tc} \right)^2 \left\{ \frac{(M_A + Z_A m)^2}{M_A M} + \frac{(M_B + Z_B m)^2}{M_B M} \right\} \\ & + e^2 A_{BA}^2 \left\{ \frac{3}{2M} \left(\frac{Z_A M_B - Z_B M_A}{M_A + M_B} \right)^2 + \left(\frac{Z_A M_B^2}{2M_A} + \frac{Z_B M_A^2}{2M_B} \right) \frac{1}{(M_A + M_B)^2} \right\} \\ & + \frac{e^2}{M} A_{BA} \left(\sum_t A_{tc} \right) \left\{ 3 \left(\frac{Z_A M_B - Z_B M_A}{M_A + M_B} \right) + \frac{m}{M_A + M_B} \cdot \frac{Z_A M_B^2 - Z_B M_A^2}{M_A M_B} \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

Dans \mathcal{H}_{05} , le terme dominant est le premier qui est le terme diamagnétique électronique, les autres termes sont plus petits dans le rapport $\frac{m}{M}$ au moins. On voit sur le cas particulier de \mathcal{H}_0 l'abondance des termes obtenus ; afin de ne pas surcharger l'exposé, nous ne développerons pas l'ensemble des termes issus de l'équation (1). Le paragraphe suivant présente les termes linéaires en champ magnétique produits par ce développement.

2.4. Hamiltonien Zeeman linéaire

Afin de simplifier encore le développement, nous limiterons la précision des termes que nous considérons. Le Hamiltonien de l'équation (1) est valable avec une précision qui est donnée par la référence (1) qui pour les termes linéaires en champ magnétique est $\alpha^3 \mu_B B$ et $\alpha^2 \left(\frac{m}{M}\right) \mu_B B$.

On pourrait chercher à conserver cette précision dans le développement du Hamiltonien Zeeman ; nous y renonçons pour deux raisons :

- la connaissance du Hamiltonien à cette précision restera inutile car les fonctions d'onde ne sont pas de qualité analogue ;
- le nombre de termes ainsi obtenus serait énorme.

Nous allons limiter la précision aux termes en $\alpha^2 \mu_B B$ ou $\frac{m}{M} \mu_B B$ sauf pour les termes faisant intervenir les spins nucléaires, pour lesquels on considèrera la première correction qui est en $\alpha^2 \frac{m}{M} \mu_B B$. Afin de permettre une classification aisée des ordres de grandeurs des termes, nous utilisons dorénavant un système d'unités atomiques (le rayon de Bohr a_0 est l'unité de longueur, αmc l'unité d'impulsion, \hbar l'unité de moment cinétique ; les énergies restent en unités habituelles). μ_B est le magnéton de Bohr $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} < 0$; $\mu_n = \frac{|e|\hbar}{2M} > 0$ est le magnéton nucléaire ; g_{IA} et g_{IB} sont les facteurs de Landé^P des noyaux.

On peut écrire le Hamiltonien Zeeman sous la forme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ZE} + \mathcal{H}_{ZN} + \mathcal{H}_{ZC} \quad (16)$$

où \mathcal{H}_{ZE} est le terme principal électronique, \mathcal{H}_{ZN} le terme principal nucléaire et \mathcal{H}_{ZC} l'ensemble des termes correctifs.

$$\mathcal{H}_{ZE} = -\mu_B \vec{B} \sum_t [\vec{r}_{tc} \wedge \vec{P}_{tc} (1 - \frac{m}{M_A + M_B}) + g_s \vec{s}_t] \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ZN} = & \mu_B \frac{m}{M_A + M_B} \frac{Z_A M_B^2 + Z_B M_A^2}{M_A M_B} (\vec{R}_{BA} \wedge \vec{P}_{BA}) \cdot \vec{B} \\ & - \mu_n (g_{IA} \vec{I}_A + g_{IB} \vec{I}_B) \cdot \vec{B} \end{aligned} \quad (18)$$

Enfin \mathcal{H}_{ZC} vaut

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ZC} = & \mu_B \vec{B} \sum_t [\vec{r}_{tc} \wedge \vec{P}_{tc} + g_s \vec{s}_t] \alpha^2 \frac{P_{tc}^2}{2} \\ & + \mu_B \vec{B} \sum_{\substack{t, q \\ t \neq q}} \vec{r}_{tc} \wedge \vec{P}_{qc} \frac{m}{M_A + M_B} \\ & + \mathcal{H}_{SP.O.E} + \mathcal{H}_{O.O.O.} + \mathcal{H}_{O.N.E.} + \mathcal{H}_{SP.N.O.} \end{aligned} \quad (19)$$

avec les définitions suivantes :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{\text{SP.O.E.}} = & -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{X=A, B} Z_X (g_s - 1) \mu_B \vec{B} \sum_t \frac{\vec{r}_{tc} \Lambda (\vec{s}_t \Lambda \vec{r}_{tX})}{r_{tX}^3} \\
 & + \frac{\alpha^2}{2} (g_s - 1) \mu_B \vec{B} \sum_{t, t', t \neq t'} \frac{\vec{r}_{tc} \Lambda (\vec{s}_t \Lambda \vec{r}_{tt'})}{r_{tt'}^3} \\
 & - \frac{\alpha^2}{2} g_s \mu_B \vec{B} \sum_{t, t', t \neq t'} \frac{\vec{r}_{t'c} \Lambda (\vec{s}_t \Lambda \vec{r}_{tt'})}{r_{tt'}^3} \quad (20)
 \end{aligned}$$

$\mathcal{H}_{\text{SP.O.E.}}$ est la modification des interactions spin orbite et spin autre orbite due au champ magnétique.

$$\mathcal{H}_{\text{O.O.E.}} = \frac{\alpha^2}{2} \mu_B \vec{B} \sum_{\substack{t, t' \\ t \neq t'}} \left[\frac{\vec{r}_{tc} \Lambda \vec{p}_{t'c}}{r_{tt'}} - \frac{(\vec{r}_{tt'} \cdot \vec{p}_{tc}) (\vec{r}_{tc} \Lambda \vec{r}_{t'c})}{r_{tt'}^3} \right] \quad (21)$$

$\mathcal{H}_{\text{O.O.E.}}$ est la modification de l'interaction orbite - orbite.

$$\mathcal{H}_{\text{O.N.E.}} = \mu_B \vec{B} \frac{m}{M_A + M_B} \frac{Z_A M_B - Z_B M_A}{M_A + M_B} \vec{R}_{BA} \Lambda \left(\sum_t \vec{p}_{tc} \right) \quad (22)$$

$\mathcal{H}_{\text{O.N.E.}}$ est un terme orbital électronique et nucléaire qui est apparu dans \mathcal{H}_{O_4} .

Enfin $\mathcal{H}_{\text{SP.N.O.}}$ est la modification de l'interaction spin nucléaire orbite électronique sous l'influence du champ magnétique :

$$\mathcal{H}_{\text{SP.N.O.}} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{X=A, B} g_{IX} \mu_n \vec{B} \sum_t \frac{\vec{r}_{tc} \Lambda (\vec{I}_X \Lambda \vec{r}_{Xt})}{r_{Xt}^3} \quad (23)$$

La ressemblance des termes obtenus ci-dessus avec les termes analogues du cas atomique (¹) est flagrante. Tout terme absent ici et présent soit dans le cas atomique soit dans l'équation (14) a été éliminé car ne satisfaisant pas aux critères d'ordre de grandeurs.

Le cas particulier d'une molécule diatomique symétrique homonucléaire n'a pas été envisagé à part ; il est aisé de voir que des simplifications apparaissent ; par exemple $\mathcal{H}_{\text{O.N.E.}}$ est nul.

3. APPROXIMATION DE BORN OPPENHEIMER

La méthode de résolution de Born Oppenheimer ⁽⁶⁾ est classique, et se trouve exposée avec des variantes par divers auteurs ^(4,7,8). Nous allons en rappeler le principe ; nous présenterons ensuite les symétries moléculaires exactes et celles valables seulement dans cette approximation. Nous en déduirons les règles de sélection dans la base de Born Oppenheimer des divers termes du Hamiltonien moléculaire.

3.1. Hamiltonien moléculaire - Ordres de grandeurs

Après séparation du mouvement du centre de gravité, et en champ magnétique nul, le Hamiltonien moléculaire est simplement formé des termes de l'équation (12) auxquels il faut rajouter les termes de structure fine \mathcal{H}_{fs} et les termes de structure hyperfine \mathcal{H}_{hfs} .

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{E}} + \mathcal{H}_{\text{N}} + \mathcal{H}_{\text{fs}} + \mathcal{H}_{\text{hfs}} \quad (24)$$

où \mathcal{H}_{E} est le Hamiltonien électronique.

$$\mathcal{H}_{\text{E}} = \frac{1}{2m} \sum_t \vec{P}_{\text{tc}}^2 + \frac{1}{2(M_{\text{A}} + M_{\text{B}})} \left(\sum_t \vec{P}_{\text{tc}} \right)^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{t < t'} \frac{e^2}{r_{\text{tt}'}} - \sum_{\text{tX}} \frac{Z_{\text{X}} e^2}{r_{\text{tX}}} \right] \quad (25)$$

et \mathcal{H}_{N} est le Hamiltonien nucléaire

$$\mathcal{H}_{\text{N}} = \frac{\vec{P}_{\text{BA}}^2}{2\mu_{\text{AB}}} + \frac{Z_{\text{A}} Z_{\text{B}} e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\text{BA}}} \quad (26)$$

\mathcal{H}_{fs} est l'ensemble des termes de structure fine ; il s'obtient en développant les termes spin-orbite, spin autre orbite, spin spin et orbite orbite de l'équation (1) (On peut aussi inclure dans \mathcal{H}_{fs} les termes \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_3 de cette équation 1).

\mathcal{H}_{hfs} est obtenu à partir des mêmes termes quand ceux-ci font intervenir un spin nucléaire et du terme quadripolaire \mathcal{H}_8 . D'autres termes, mineurs, seront trouvés dans les références (2,3).

On peut évaluer l'ordre de grandeur des énergies caractéristiques (ou ce qui est équivalent des fréquences de Bohr) de chacun de ces termes. On trouvera ce calcul par exemple dans Messiah (8), et nous reproduisons les résultats. On remarque que le mouvement nucléaire se décompose en mouvement radial de vibration et mouvement de rotation ; à ces deux mouvements correspondent des énergies caractéristiques différentes. Le tableau 1 regroupe les résultats.

Tableau 1

Terme	Energie caractéristique (unité le Rydberg = $\frac{1}{2} \alpha^2 mc^2$)
électronique	~ 1
vibration	$(m / \mu_{AB})^{1/2}$
rotation	m / μ_{AB}
structure fine	$\alpha^2 Z \langle (\frac{a_0}{r})^3 \rangle$
structure hyperfine magnétique	$\alpha^2 \frac{m}{M_p} \langle (\frac{a_0}{r})^3 \rangle$

La structure hyperfine quadripolaire électrique a une expression différente mais un ordre de grandeur inférieur ou comparable à celui de la structure hyperfine magnétique. Dans un cas typique $\frac{m}{\mu_{AB}}$ est dans la gamme $10^{-4} \cdot 10^{-5}$ ce qui assure en général

Energie électronique \gg Energie de vibration \gg Energie de rotation

Par ailleurs la structure hyperfine est presque toujours petite devant les énergies de rotation. Le traitement de $\mathcal{H}_{\text{hfs}}^0$ pourra donc être fait en perturbation et il en sera de même du Hamiltonien Zeeman dans des champs assez faibles. Quant à $\mathcal{H}_{\text{fs}}^0$, son ordre de grandeur varie rapidement avec Z, à la fois à cause du facteur Z et aussi par l'intermédiaire du rapport $\langle (\frac{a_0}{r})^3 \rangle$ qui croit fortement avec Z ⁽⁹⁾. (Par exemple la structure fine de l'état fondamental 2p de l'iode atomique (Z = 53) est de 7600 cm⁻¹ alors que celle de l'état de résonance 2p du sodium (Z = 11) est de 17 cm⁻¹). Le traitement de la structure fine peut être fait en perturbation pour les molécules légères, mais joue un rôle plus important quand la molécule contient des atomes de Z élevés.

3.2. Approximation de Born Oppenheimer

Elle résulte des considérations ci-dessus sur l'ordre de grandeur des énergies et donc des fréquences caractéristiques des mouvements électroniques, de vibration et de rotation. Des grandes différences entre les fréquences du mouvement électronique et du mouvement nucléaire, on déduit que le mouvement nucléaire est suivi adiabatiquement par les électrons ⁽⁸⁾ ; ceux-ci ont pour chaque valeur de la distance internucléaire la fonction d'onde qu'ils auraient si les noyaux étaient fixes ; les noyaux se déplacent sous l'effet de la force moyenne qu'ils subissent de la part des électrons. On peut donc factoriser la fonction d'onde sous la forme :

$$\psi = \psi_e (\vec{r}_{\text{tc}}, \vec{R}_{\text{BA}}) \psi_n (\vec{R}_{\text{BA}}) \quad (27)$$

avec

$$\mathcal{H}_e (\vec{R}_{\text{BA}}) \psi_e (\vec{R}_{\text{BA}}) = E_e (R_{\text{BA}}) \psi_e (\vec{R}_{\text{BA}}) \quad (28)$$

R_{BA} jouant dans ψ_e ainsi que dans cette équation le rôle d'un paramètre. La fonction d'onde électronique est donc fonction propre du Hamiltonien électronique dans lequel on a éventuellement introduit les termes essen-

tiels de la structure fine ; elle possède donc les symétries de ce Hamiltonien.

La fonction d'onde nucléaire est donnée par :

$$[\mathcal{H}_N + E_e (R_{BA})] \psi_n (\vec{R}_{BA}) = E \psi_n (\vec{R}_{BA}) \quad (29)$$

On définit en général le potentiel de l'état électronique

$$U (R_{BA}) = E_e (R_{BA}) + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{BA}}$$

Suivant la forme de cette courbe il existe ou non des états discrets liés et il existe toujours un continuum. En l'absence d'état lié, l'état électronique est dit dissociatif.

Il est de plus classique de factoriser la fonction d'onde nucléaire :

$$\psi_n (\vec{R}_{BA}) = \psi_{\text{vib}} (R_{BA}) \psi_{\text{rot}} \left(\frac{\vec{R}_{BA}}{R_{BA}} \right) \quad (30)$$

On peut alors définir le Hamiltonien de rotation \mathcal{H}_R

$$\mathcal{H}_R = \frac{\hbar^2}{2 \mu_{AB} R_{BA}^2} (\vec{R}_{BA} \wedge \vec{P}_{BA})^2 = \frac{\hbar^2}{2 \mu_{AB} R_{BA}^2} [\vec{J} - \vec{L} - \vec{S}]^2 \quad (31)$$

où \vec{J} est le moment cinétique total de la molécule, \vec{L} et \vec{S} sont les moments cinétiques électroniques orbital et de spin respectivement. Les propriétés de symétrie globales font que \vec{J}^2 est un bon nombre quantique de valeur propre $J(J+1)$. On rajoutera donc le terme $\frac{\hbar^2}{2 \mu_{AB} R_{BA}^2} J(J+1)$ à $U (R_{BA})$, ainsi que d'autres termes mineurs ("), avant intégration de l'équation radiale. Les termes en $\vec{J} \vec{L}$ et $\vec{J} \vec{S}$ qui apparaissent dans le développement de l'équation (31) couplent des états électroniques différents.

3.3. Référentiel moléculaire

La résolution proposée de manière intuitive ci-dessus nécessite pour être cohérente l'utilisation du référentiel moléculaire qui est lié au mouvement des noyaux. Ceci permet de bénéficier des symétries du problème électronique.

Cependant la définition et les propriétés d'un tel référentiel ne sont pas très simples. Une première difficulté provient de la nécessité de se donner 3 angles d'Euler pour avoir une définition générale de ce référentiel, alors que la rotation moléculaire ne nécessite que deux variables. Cette difficulté est étudiée en grand détail et résolue dans le livre de Judd (⁴). Une autre difficulté provient alors des commutations anormales des diverses composantes sur les axes du référentiel moléculaire du moment cinétique total de la molécule. Ces relations anormales, dites relations de Klein (¹⁰), sont exposées dans un article de Van Vleck (¹¹) et analysées aussi par Judd (⁴). Ces problèmes sont trop complexes pour qu'on puisse en quelques lignes en résumer la solution ; aussi nous limiterons nous aux remarques suivantes qui seront utiles dans la suite.

Le passage à des coordonnées relatives ne modifie pas les valeurs des impulsions et du moment cinétique électronique par rapport à leurs valeurs dans le référentiel fixe. On peut s'en rendre compte aisément dans le cas classique d'un référentiel en rotation à la vitesse \vec{r} , mais le résultat est général : si \vec{v}_r est la vitesse relative, on montre aisément (¹²) que l'impulsion conjuguée de la coordonnée de la particule dans le référentiel en rotation est :

$$\vec{p} = m (\vec{v}_r + \vec{\Omega} \wedge \vec{r}) = m \vec{v}_a \quad (32)$$

où \vec{v}_a est la vitesse absolue dans le référentiel fixe.

Cette propriété apparait bien sur la mécanique quantique ; un modèle très simple le prouve.

Soit deux particules se mouvant dans le plan xOy et repérées par leurs coordonnées polaires $r_1 \theta_1$ et $r_2 \theta_2$ (Figure 1).

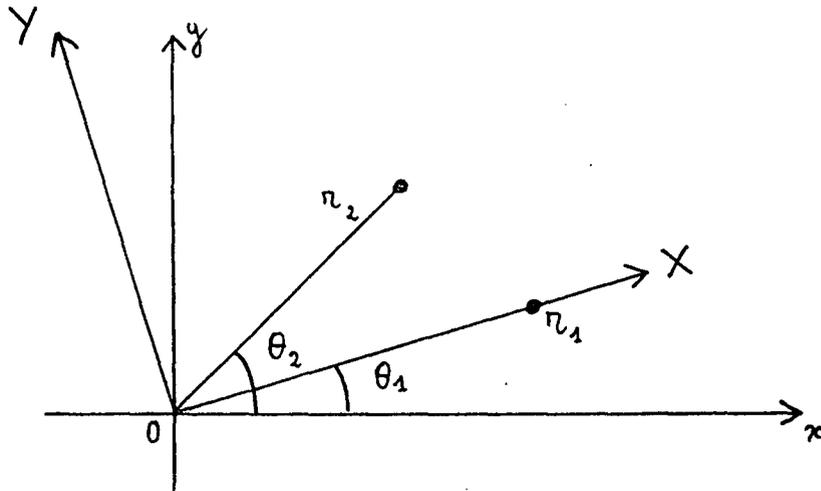


Figure 1

Le moment cinétique par rapport à l'axe Oz est

$$l_1 = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \theta_1} \quad \text{et} \quad l_2 = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \theta_2}$$

Passons aux coordonnées relatives ; la particule 1 est repérée par r_1 et $\varphi = \theta_1$; la particule 2 par r_2 et $\psi = \theta_2 - \theta_1$.

On sait que l'on a alors :

$$\left. \frac{\partial}{\partial \theta_2} \right)_{\theta_1} = \left. \frac{\partial}{\partial \psi} \right)_{\varphi}$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial \theta_1} \right)_{\theta_2} = \left. \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)_{\psi} - \left. \frac{\partial}{\partial \psi} \right)_{\varphi}$$

On peut calculer le moment cinétique l'_2 de la particule 2 dans les nouvelles coordonnées ; par définition

$$l'_2 = \frac{\hbar}{i} \left(X \frac{\partial}{\partial Y} - Y \frac{\partial}{\partial X} \right) \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} X &= r_2 \cos \psi \\ Y &= r_2 \sin \psi \end{aligned}$$

On vérifie aisément que

$$l'_2 = \left. \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \psi} \right) \varphi = \left. \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \theta_2} \right) \theta_1 = l_2$$

Le moment cinétique de la particule 2 calculé dans les coordonnées relatives est égal au moment cinétique calculé dans les coordonnées absolues. Par ailleurs le moment cinétique de la particule 1 dans les nouvelles coordonnées vaut évidemment :

$$l'_1 = \left. \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi = l_1 + l_2$$

3.4. Symétries de la fonction d'onde

Symétries de ψ_e

Si \mathcal{H}_e est donné par l'équation (25) c'est-à-dire ne contient pas \mathcal{H}_{fs} , les symétries de \mathcal{H}_e sont nombreuses.

Notant $C\zeta$ l'axe internucléaire ⁽⁴⁾ (les autres axes du référentiel moléculaires étant $C\eta$ et $C\xi$), on remarque les symétries suivantes : \mathcal{H}_e est conservé par toute rotation autour de $C\zeta$ dans l'espace des coordonnées, par toute symétrie plane de plan contenant $C\zeta$, par toute rotation dans l'espace des spins électroniques, par le renversement du temps. Si les noyaux sont identiques, la symétrie des coordonnées par rapport au point C, qui est alors le milieu de AB, est une opération de symétrie appelée parité électronique.

Enfin l'échange des électrons est une opération de symétrie et le principe de Pauli doit évidemment être tenu en compte.

A ces symétries sont associées les propriétés suivantes :

- la composante de \vec{L} selon $C\zeta$, L_{ζ} est un bon nombre quantique Λ
- le spin total \vec{S}^2 et une composante de S sur un axe quelconque, par exemple S_{ζ} , sont de bons nombres quantiques notés $S(S+1)$ et Σ .

Aux symétries planes (σ_v) sont associées la dégénérescence des niveaux $+\Lambda$ et $-\Lambda$ (si $\Lambda \neq 0$) et une parité particulière, dite parité de Kronig et notée \pm , valable si $\Lambda = 0$.

- La parité électronique est notée $u - g$ (u : ungerade impair, g gerade pair).

Quand on incorpore à \mathcal{H}_e les termes essentiels de \mathcal{H}_{fs} , la situation est un peu modifiée. Par termes essentiels nous entendons tous les termes de structure fine à part les termes spin rotation $H_{S,R}$ et orbite rotation $H_{O,R}$ qui sont explicités dans la thèse de M. Broyer ⁽²⁾ et que l'on peut aisément déduire de l'équation (1). Alors \mathcal{H}_e est encore conservé par toute rotation d'axe $C\zeta$ si celle-ci est faite à la fois dans l'espace des coordonnées et dans l'espace des spins. Cela signifie que $\Lambda\Sigma$ ne sont plus individuellement de bons nombres quantiques mais la projection sur $C\zeta$ de $(\vec{L} + \vec{S})$ l'est encore de valeur propre Ω .

Les termes H_{SR} et H_{OR} ne respectant pas cette symétrie mélangent donc des états de Ω différents.

La présentation ci-dessus est surtout valable dans les cas a et c de Hund ; les cas de Hund sont étudiés de manière systématique dans de nombreux textes ^(7,2), et nous ne les discuterons pas ici.

Symétries de la fonction d'onde totale

Les propriétés de symétrie sont les suivantes :
 parité totale, isotropie de l'espace, renversement du temps, parité électronique (si les noyaux sont identiques) et échange de particules identiques.

Les nombres quantiques résultants sont la parité totale notée + ou -, qu'il ne faut pas confondre avec la parité de Kronig. A l'isotropie de l'espace correspond la définition du moment cinétique total J^2 , J_z de valeur propre $J(J+1)$ et M_J ; les niveaux ne différant que par la valeur de M_J étant dégénérés. L'échange des électrons a déjà été tenu en compte à travers l'application du principe de Pauli ; l'échange des noyaux, si ceux-ci sont identiques est aussi une opération de symétrie. On note s ou a la symétrie ou l'antisymétrie de la fonction d'onde totale spins nucléaires exclus, vis-à-vis de l'échange des noyaux. Le comportement de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange doit être régi par la nature boson ou fermion des noyaux.

On peut donc se faire une idée de la fonction d'onde totale dans l'approximation de Born Oppenheimer ; dans le cas a de Hund cette fonction s'écrira :

$$| \nu, S \Lambda \Sigma \Omega, v, J, M_J \rangle$$

où ν désigne le nombre quantique de vibration et v tous les autres nombres quantiques non précisés dans cette expression ; en fait la fonction d'onde ainsi écrite n'a pas de parité totale définie et elle est dégénérée avec la fonction d'onde obtenue en changeant les signes de $\Lambda \Sigma \Omega$; pour obtenir des états de parité totale définie, on doit prendre les combinaisons (4) :

$$| a \pm \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [| \nu, S \Lambda \Sigma \Omega, v, J M_J \rangle \pm | \nu, S -\Lambda -\Sigma -\Omega, v, J M_J \rangle] \quad (33)$$

La dégénérescence de ces deux états, vraie dans l'approximation de Born Oppenheimer, est détruite dès que J est strictement supérieur à Ω et même si $J = 0$ dans le cas $\Omega = 0$.

Toute cette discussion a négligé le Hamiltonien de structure hyperfine \mathcal{H}_{hfs} . Son introduction réduit encore les symétries. \vec{J} perd ses propriétés de conservation qui sont transférées à $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}_A + \vec{I}_B$. Par ailleurs la parité électronique u - g, si elle existait, n'est plus une symétrie exacte (7,2,3) ; le mélange entre les états u et g est cependant

très faible en général et ne devient notable que si leur distance en énergie est comparable aux éléments de matrice du Hamiltonien hyperfin qui les couple.

3.5. Règles de sélection des divers termes du Hamiltonien

La méthode de Born Oppenheimer fournit une diagonalisation approximative. Il faut donc étudier dans cette base les couplages dus aux divers termes du Hamiltonien. Ce sera le début d'un calcul de perturbation qui permettra de corriger les défauts de l'approximation de Born Oppenheimer. Nous allons montrer que si les termes de couplage sont nombreux, les règles de sélection et les ordres de grandeur tendent à diminuer fortement le nombre de termes de perturbation importants.

Le tableau 2 regroupe les règles de sélections et les ordres de grandeurs dans le cas de l'iode moléculaire de ces termes. La base utilisée est celle du cas a.

Tableau 2

Terme	$ \Delta J $	$ \Delta \Lambda $	$ \Delta S $	$ \Delta \Sigma $	$ \Delta \Omega $	Ordre de grandeur cm^{-1}
$H_V = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}R_{AB}^2} \frac{d}{dR_{AB}} \left(R_{AB}^2 \frac{d}{dR_{AB}} \right)$	0	0	0	0	0	200
H_{SO} et H_{OO} (spin orbite et orbite orbite)	0	≤ 1	≤ 1	≤ 1	0	7000
H_{SS} (spin spin)	0	≤ 2	≤ 2	≤ 2	0	≤ 1
H_{SR} (spin rotation)	0	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	10^{-4} J
H_{OR} (orbite rotation)	0	≤ 1	0	0	≤ 1	10^{-4} J
H_{ROT} (rotationnel)	0	≤ 1	0	≤ 1	≤ 1	0.06 J
H_Z (Zeeman linéaire)	≤ 1	≤ 1	0	≤ 1	≤ 1	$0.5 \text{ cm}^{-1} / \text{Tesla}$

Tous ces Hamiltoniens respectent la parité totale ainsi que la parité électronique. Le Hamiltonien hyperfin a des règles de sélections différentes que nous expliciterons dans le paragraphe 5.2.

En plus de ces règles formelles, il faut ajouter le principe de Franck Condon (⁷) dont la signification classique est la conservation de l'impulsion et de la position des noyaux dans un changement d'état électronique de la molécule sous l'action d'une perturbation n'agissant pas directement sur les noyaux. Ce principe contribue à limiter notablement le nombre des couplages efficaces entre états moléculaires par le processus suivant : si la différence entre les potentiels moléculaires des deux états est grande, les intégrales de Franck Condon entre un niveau de vibration d'un des états électroniques et les niveaux de vibration de l'autre seront faibles pour les niveaux d'énergies voisines et fortes si la différence d'énergie entre les niveaux de vibration est proche de la différence d'énergie entre potentiels moléculaires (cf. chapitre 4 § 3). En pareil cas la perturbation des niveaux d'un état par l'autre sera faible.

4. ELEMENTS DE MATRICE MOLECULAIRE DU HAMILTONIEN ZEEMAN

On a vu au paragraphe 2.4. le Hamiltonien Zeeman linéaire. Nous allons étudier tout d'abord les deux termes \mathcal{H}_{ZE} et \mathcal{H}_{ZN} . Dans la suite de ce chapitre le champ magnétique \vec{B} sera supposé parallèle à l'axe Oz du référentiel du laboratoire.

4.1. Evaluation des éléments de matrice de $\mathcal{H}_{Z.E.}$ et $\mathcal{H}_{Z.N.}$ - Forme tensorielle équivalente de $\mathcal{H}_{Z.E.}$

On utilise pour ces évaluations les méthodes standard d'évaluation de quantités faisant intervenir des vecteur liés au référentiel

moléculaire. Ces méthodes d'évaluation sont exposées dans les références (10, 4, 13, 14).

Nous allons utiliser une base de cas a dont les vecteurs de base sont $|\nu, S \Lambda \Sigma \Omega \nu J M_J\rangle$, ou les formes symétrisées introduites par l'équation (33). Les conséquences un peu subtiles de l'utilisation de formes symétrisées seront discutées dans l'appendice 2 sur des cas particuliers.

Si la molécule possède des spins nucléaires I_A et I_B , nous utiliserons les vecteurs de base $|\nu, S \Lambda \Sigma \Omega \nu J(I_A I_B) I F M_F\rangle$. Ce couplage qui traite symétriquement les deux spins nucléaires est approprié au cas où les noyaux sont identiques. C'est ce que nous supposons dorénavant.

Le cas c de Hund sera utile, car il est adapté à la description des états de la molécule d'iode ; on l'obtiendra en omettant $S\Lambda\Sigma$ qui ne sont plus définis ; cette omission ainsi que celle de ν sera aussi souvent faite dans le but d'alléger les notations.

4.1.1. Eléments de matrice de $\mathcal{H}_{Z.E.}$.

On peut réécrire $\mathcal{H}_{Z.E.}$.

$$\mathcal{H}_{Z.E.} = -\mu_B \vec{B} [g_L \vec{L} + g_S \vec{S}] \quad (34)$$

avec $g_L = 1 - \frac{m}{M_A + M_B}$ et $g_S = 2 \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0,328 \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^2 + \dots \right)$

Nous allons tout d'abord donner ses éléments de matrices en omettant les spins nucléaires sur lesquels $\mathcal{H}_{Z.E.}$ n'agit pas. Le résultat est classique (13) et nous le donnons sans démonstration.

$$\langle S \Lambda \Sigma \Omega v J M_J | \mathcal{H}_{Z.E.} | S' \Lambda' \Sigma' \Omega' v' J' M'_J \rangle = -\mu_B B$$

$$(-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M_J & 0 & M'_J \end{pmatrix} \sum_{q=-1}^{+1} (-1)^{J-\Omega} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & q & \Omega' \end{pmatrix} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)}$$

$$\times \langle S \Lambda \Sigma \Omega v | g_L T_q^1(\vec{L}) + g_S T_q^1(\vec{S}) | S' \Lambda' \Sigma' \Omega' v' \rangle \quad (35)$$

On peut vérifier sur cette expression les règles de sélections annoncées en 3.5.

$$|\Delta J| \leq 1 \quad \Delta S = 0 \quad |\Delta \Lambda| \leq 1 \quad |\Delta \Sigma| \leq 1$$

$T_q^1(\vec{L})$ et $T_q^1(\vec{S})$ sont définis ainsi que par Messiah (8).

En limitant l'action de $\mathcal{H}_{Z.E.}$ sur les niveaux $S \Lambda \Sigma \Omega v J$ à gauche et $S' \Lambda' \Sigma' \Omega' v' J'$ à droite par l'intermédiaire des projecteurs $P_{\Omega v J}$ et $P_{\Omega' v' J'}$, on peut donner de $\mathcal{H}_{Z.E.}$ une forme équivalente utilisant le formalisme des opérateurs tensoriels irréductibles (leur définition précise est donnée en Appendice 1).

$$P_{\Omega v J} \mathcal{H}_{Z.E.} P_{\Omega' v' J'} = w_Z (\Omega, \Omega', v, v', J, J') B \begin{matrix} \Omega & \Omega' \\ J & J' \end{matrix} T_0^1 \quad (36)$$

avec

$$w_Z (\Omega, \Omega', v, v', J, J') = \frac{-\mu_B}{\sqrt{3}} \sum_{q=-1}^{+1} (-1)^{J-\Omega} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & q & \Omega' \end{pmatrix}$$

$$\sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \langle \Omega v | g_L T_q^1(\vec{L}) + g_S T_q^1(\vec{S}) | \Omega' v' \rangle \quad (37)$$

On peut alors utiliser cette expression pour obtenir l'élément de matrice dans le cas où il y a des spins nucléaires. Le résultat est immédiatement donné par les relations classiques entre éléments de matrice réduits (Messiah (8) ou Judd (4)). On obtient ainsi :

$$\langle \Omega v J (I_A I_B) I F M_F | \mathcal{H}_{Z.E.} | \Omega' v' J' (I_A I_B) I' F' M'_F \rangle = w_Z (\Omega, \Omega', v, v', J,$$

$$(-1)^{F-M_F} \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ -M_F & 0 & M'_F \end{pmatrix} \sqrt{3} (-1)^{F'+I+J+1} \sqrt{(2F+1)(2F'+1)} \left\{ \begin{matrix} J & 1 & J' \\ F & I & F' \end{matrix} \right\} \delta_{II'}$$

$$(38)$$

4.1.2. Eléments de matrice de $\mathcal{H}_{Z.N.}$.

On peut récrire $\mathcal{H}_{Z.N.}$ sous une forme légèrement différente de l'équation (18).

$$\mathcal{H}_{Z.N.} = -g_r \mu_n \vec{B} (\vec{J} - \vec{L} - \vec{S}) - g_{IA} \mu_n \vec{I}_A \vec{B} - g_{IB} \mu_n \vec{I}_B \vec{B}$$

avec

$$g_r = \frac{M_p}{M_A + M_B} \cdot \frac{Z_A M_B^2 + Z_B M_A^2}{M_A M_B} \quad (M_p : \text{masse du proton})$$

Le terme $g_r \mu_n (\vec{L} + \vec{S})$ est tout à fait analogue à $\mathcal{H}_{Z.E.}$; nous considérons qu'il a été inclus dans $\mathcal{H}_{Z.E.}$ à condition de modifier g_L et g_S de la même quantité $-g_r \frac{\mu_n}{M_p} = g_r \frac{m}{M_p}$. Nous allons traiter $\mathcal{H}'_{Z.N.}$ qui sera $\mathcal{H}_{Z.N.}$ dont ce terme a été retiré. Si nous supposons de plus les deux noyaux identiques, $\mathcal{H}'_{Z.N.}$ prend la forme suivante :

$$\mathcal{H}'_{Z.N.} = - (g_r \vec{J} + g_I \vec{I}) \mu_n \vec{B} \quad (40)$$

avec

$$g_r = \frac{Z M_p}{M_A}, \quad g_{IA} = g_{IB} = g_I \quad \text{et} \quad \vec{I} = \vec{I}_A + \vec{I}_B$$

Dans une base découplée, l'expression des éléments de matrice $\mathcal{H}'_{Z.N.}$ est triviale ; nous allons donner les expressions dans la base couplée $|S \Lambda \Sigma \Omega \nu J (I_A I_B) I F M_F\rangle$. On obtient alors :

$$\begin{aligned} \langle \Omega \nu J (I_A I_B) I F M_F | \mathcal{H}'_{Z.N.} | \Omega' \nu' J' (I_A I_B) I' F' M'_F \rangle = \\ - \mu_n B \delta_{\Omega\Omega'} \delta_{\nu\nu'} \delta_{II'} \delta_{JJ'} (-1)^{F-M_F} \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ -M_F & 0 & M'_F \end{pmatrix} \sqrt{(2F+1)(2F'+1)} \\ [g_r (-1)^{F'+I+J+1} \begin{Bmatrix} J & 1 & J \\ F & I & F' \end{Bmatrix} \sqrt{J(J+1)(2J+1)} + g_I (-1)^{F+J+I+1} \begin{Bmatrix} I & 1 & I \\ F & J & F' \end{Bmatrix} \\ \sqrt{I(I+1)(2I+1)}] \quad (41) \end{aligned}$$

Dans le cas particulier $F = F'$, les deux coefficients $6J$ prennent des formes simples et on retrouve les expressions bien connues fournies par le modèle vectoriel.

$$\langle \Omega v J (I_A I_B) I F M_F | \mathcal{H}'_{Z.N.} | \Omega v J (I_A I_B) I F M'_F \rangle = \delta_{M_F M'_F} \times$$

$$\left(-\mu_n B \right) M_F \left[g_r \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} + g_I \frac{F(F+1) - J(J+1) + I(I+1)}{2F(F+1)} \right] \quad (42)$$

4.2. Eléments de matrice des termes correctifs $\mathcal{H}_{Z.C.}$.

On peut découper $\mathcal{H}_{Z.C.}$ en trois parties qui sont de formes différentes et nécessitent des traitements différents. Il s'agit de $\mathcal{H}_{O.N.E.}$, $\mathcal{H}_{SP.N.O.}$ et de tous les autres termes que l'on peut noter $\mu_B \vec{B} \vec{V}_e$

$$\mathcal{H}_{Z.C.} = \mu_B \vec{B} \vec{V}_e + \mathcal{H}_{O.N.E.} + \mathcal{H}_{SP.N.O.} \quad (43)$$

L'expression de \vec{V}_e se déduit des équations 19-21, et les ordres de grandeurs des termes qui le composent sont α^2 , $\frac{m}{M_A + M_B}$ et $Z\alpha^2$ fois $\mu_B B$.

4.2.1. Terme $\mu_B \vec{B} \vec{V}_e$

L'évaluation des éléments de matrice de ce terme est simple et analogue à celle de $\mathcal{H}_{Z.E.}$. On obtient

$$\langle \Omega v J M_J | \mu_B \vec{B} \vec{V}_e | \Omega' v' J' M'_J \rangle = \mu_B B (-1)^{J - M_J} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M_J & 0 & M'_J \end{pmatrix}$$

$$\times \sum_q (-1)^{J - \Omega} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & q & \Omega' \end{pmatrix} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \langle \Omega v | T_q^1(\vec{V}_e) | \Omega' v' \rangle \quad (44)$$

Ce terme est une correction à $\mathcal{H}_{Z.E.}$, il en partage les règles de sélection sur $\Omega \Omega'$ et $J J'$, mais aura des règles de sélection assez différentes sur Λ, S et Σ .

4.2.2. Terme $\mathcal{H}_{O.N.E.}$.

Ce terme est défini par l'équation (22). Il présente la propriété de disparaître dans le cas de molécules diatomiques symétriques mono-nucléaires puisque dans ce cas $Z_A M_B = Z_B M_A$. Cela suffit donc à éliminer ce terme dans le cas de la molécule d'iode. On peut cependant remarquer de plus que $\mathcal{H}_{O.N.E.}$ n'a pas d'éléments diagonaux dans la base de Born Oppenheimer. En effet le produit vectoriel $(R_{BA} \wedge \sum_t \vec{P}_{tc})$, exprimé dans le référentiel moléculaire ne fait intervenir que les composantes transversales $T_{\pm 1}^1(\vec{P}_{tc})$ qui ont pour règle de sélection $\Delta\Lambda = \pm 1$ $\Delta\Sigma = 0$ $\Delta\Omega = \Delta\Lambda$. Ceci interdit l'existence d'éléments diagonaux dans la base de Born Oppenheimer (même si on utilise les fonctions d'ondes symétrisées de l'équation (33) ; à ce sujet voir appendice 2).

4.2.3. Terme $\mathcal{H}_{SP.N.O.}$.

Ce terme a été défini par l'équation (23). Introduit par Lamb (¹⁵) dans le cas des atomes, ce terme contribue à la correction diamagnétique nucléaire, en même temps que d'autres termes (¹⁶) que nous expliciterons dans la cinquième partie de ce chapitre.

L'évaluation des éléments de matrice de $\mathcal{H}_{SP.N.O.}$ demande une certaine algèbre, qui est renvoyée en appendice 2. Le résultat seul va être donné ici ; en se limitant aux termes diagonaux en $\Omega v J I F$ on obtient

$$\langle \Omega v J I F M_F | \mathcal{H}_{SP.N.O.} | \Omega v J I F M_F \rangle = \alpha^2 \mu_n B$$

$$g_{IA} (-1)^{F-M_F} \begin{pmatrix} F & 1 & F \\ -M_F & 0 & M_F \end{pmatrix} (2F+1) \sqrt{I(I+1)(2I+1)}$$

$$\left[(-1)^{I+J+F+1} \begin{Bmatrix} J & I & F \\ 1 & F & I \end{Bmatrix} \langle \Omega v | \sum_t \frac{\vec{r}_{tc} \vec{r}_{tA}}{r_{tA}^3} | \Omega v \rangle + \sqrt{\frac{5}{24}} \begin{Bmatrix} J & I & F \\ 2 & 1 & 1 \\ J & I & F \end{Bmatrix} \right]$$

$$(-1)^{J-\Omega} \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -\Omega & 0 & \Omega \end{pmatrix} (2J+1) \langle \Omega v | \sum_t \frac{3\zeta_{tc} \zeta_{tA} - \vec{r}_{tc} \vec{r}_{tA}}{r_{tA}^3} | \Omega v \rangle \quad (45)$$

Ce résultat est valable sous cette forme entre états non symétrisés en $\pm \Omega$; le passage au cas où les fonctions d'onde sont symétrisées est trivial sauf dans le cas des états Π_1 ($\Lambda = 1, \Omega = 1, \Sigma = 0$), l'appendice 2 explique ce cas particulier. Par ailleurs on a fait usage du fait que la molécule est symétrique et homonucléaire.

Une structure analogue est obtenue quand on évalue le même Hamiltonien dans le cas atomique avec un terme scalaire et un terme tensoriel d'ordre 2 en J. Cependant alors que dans le cas atomique seules les couches incomplètes contribuent au deuxième terme, ici tous les électrons tournant autour de l'autre noyau peuvent aussi contribuer à ce terme. Une étude précise (2) montre cependant qu'en général le terme tensoriel est peu important ; le développement du premier terme permet d'écrire que, à l'intérieur du niveau $|\Omega v J I F M_F\rangle$, $\mathcal{H}_{SP.N.O.}$ est équivalent à

$$\mu_n g_I \vec{I} \cdot \vec{B} \alpha^2 \langle \Omega v | \sum_t \frac{\vec{r}_{tA} \vec{r}_{tC}}{3r_{tA}^3} | \Omega v \rangle$$

soit avec une bonne approximation

$$\mu_n g_I \vec{I} \cdot \vec{B} \sigma_{D.A.}$$

où $\sigma_{D.A.}$ est la correction diamagnétique atomique (qui vaut dans le cas de l'iode (9) $\sigma_{D.A.}(I) = 5.5 \times 10^{-3}$).

Pour éviter les confusions, nous respecterons la correction de signe de Ramsey (9) pour tous les termes de correction diamagnétique c'est-à-dire que le terme d'interaction des spins nucléaires avec le champ magnétique s'écrit :

$$- g_I (1 - \sigma) \mu_n \vec{I} \cdot \vec{B}$$

4.3. Eléments de matrice du Hamiltonien Zeeman quadratique

Il s'agit du terme \mathcal{H}_{05} du paragraphe 2.3. Ainsi qu'il est bien connu en physique atomique, le terme diamagnétique est assez petit dans les champs inférieurs ou égaux au Tesla (sauf si on s'intéresse aux états de Rydberg). Ceci n'est vrai qu'à condition de l'évaluer dans une jauge adéquate. La dépendance du terme en A^2 avec la jauge est évidente mais cette dépendance est compensée par les termes du Hamiltonien Zeeman linéaire pris au second ordre de perturbation. Ces termes seront évalués au paragraphe 5 de ce chapitre. La démonstration de cette propriété d'invariance de jauge est dans le livre de Van Vleck (17).

Dans l'équation (15) donnant \mathcal{H}_{05} , le premier terme est $\frac{M_p}{m}$ fois plus grand que tous les autres. Nous le considérerons seul et poserons le Hamiltonien Zeeman quadratique \mathcal{H}'_{ZQ}

$$\mathcal{H}'_{ZQ} = \frac{e^2}{2m} \sum_t A_{tc}^2 = \frac{e^2}{8m} \sum_t (\vec{B} \wedge \vec{r}_{tc})^2 \quad (46)$$

que l'on peut exprimer sous une forme tensorielle simple

$$\mathcal{H}'_{ZQ} = -\frac{e^2}{8m} B^2 \sum_t \left(\frac{2}{\sqrt{3}} (\vec{r}_{tc} \vec{r}_{tc})_0^o + \sqrt{\frac{2}{3}} (\vec{r}_{tc} \vec{r}_{tc})_0^2 \right) \quad (47)$$

où $(\vec{r}_{tc} \vec{r}_{tc})_Q^K$ désigne la composante Q du tenseur irréductible d'ordre K formé avec le vecteur \vec{r}_{tc} considéré comme tenseur irréductible d'ordre 1. Le formalisme habituel donne alors très rapidement les valeurs des éléments de matrice.

$$\begin{aligned} \langle S \Lambda \Sigma \Omega, v, J M_J | \mathcal{H}'_{ZQ} | S' \Lambda' \Sigma' \Omega', v', J' M'_J \rangle &= \frac{-e^2 B^2}{8m} \times \\ & \left[(-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & 0 & J' \\ -M_J & 0 & M'_J \end{pmatrix} (-1)^{J-\Omega} \begin{pmatrix} J & 0 & J' \\ -\Omega & 0 & \Omega' \end{pmatrix} (2J+1) \frac{2}{\sqrt{3}} \langle \Omega v | (\vec{r}_{tc} \vec{r}_{tc})_0^o | \Omega' v' \rangle \right. \\ & + (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -M_J & 0 & M'_J \end{pmatrix} \sum_q (-1)^{J-\Omega} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -\Omega & q & \Omega' \end{pmatrix} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \times \\ & \left. \times \sqrt{\frac{2}{3}} \langle \Omega v | (\vec{r}_{tc} \vec{r}_{tc})_q^2 | \Omega' v' \rangle \right] \quad (48) \end{aligned}$$

4.4. Facteur de Landé dans un état $|S \Lambda \Sigma \Omega \rangle$

Il est habituel d'écrire le déplacement d'énergie du niveau $J M_J$ par rapport à sa valeur en champ nul sous la forme ⁽¹⁸⁾

$$\Delta E = -g_J \mu \vec{J} \cdot \vec{B} = -g_J \mu M_J B \quad (49)$$

(Ce résultat est une conséquence évidente du théorème de Wigner Eckart, appliqué dans un cas où il n'y a pas de spin nucléaire et en se limitant aux termes linéaires en champ magnétique).

μ est pris égal ⁽¹⁸⁾ à $|\mu_B| = \frac{|e| \hbar}{2m}$ ou à $\mu_n = \frac{|e| \hbar}{2M_p}$;

le choix entre ces deux possibilités dépendant de l'ordre de grandeur du g_J ainsi obtenu.

On peut calculer g_J à partir des résultats des paragraphes 4.1. et 4.2. ; et en utilisant des fonctions symétrisées du type de celle donnée par l'équation 33. Il y a trois contributions à g_J provenant de \mathcal{H}_{ZE} , \mathcal{H}_{ZN} et \mathcal{H}_{ZC} ; la plus importante est en général celle de \mathcal{H}_{ZE} ; en négligeant les deux autres on obtient :

$$g_J = - \frac{(g_L \Lambda + g_S \Sigma)}{J(J+1)} \quad (\text{en unité de } |\mu_B|) \quad (50)$$

Le modèle vectoriel, illustré par la figure 2, explique cette expression. Les seules composantes stationnaires de \vec{L} et \vec{S} dans le référentiel moléculaire sont selon l'axe internucléaire de valeur Λ et Σ , ce qui crée selon cet axe un moment magnétique $(g_L \Lambda + g_S \Sigma) \mu_B$. La projection sur \vec{J} de ce moment magnétique fait intervenir le cosinus de l'angle de \vec{J} avec l'axe internucléaire soit $\frac{\Omega}{J}$.

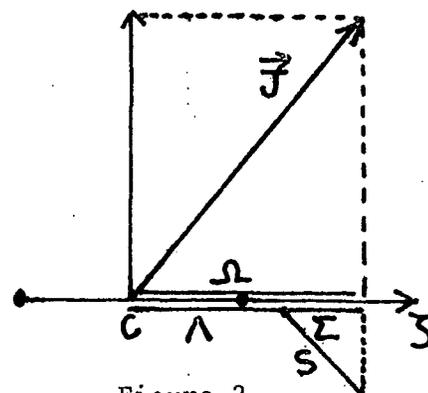


Figure 2

La valeur de g_J ainsi obtenue décroît rapidement avec J et tend vers zéro comme $\frac{1}{J(J+1)}$. Par ailleurs le facteur de Landé ainsi prévu est nul si $\Omega = 0$, ou très faible si $\Lambda + 2\Sigma = 0$ (car alors $g_L \Lambda + g_S \Sigma \approx \frac{\alpha}{\hbar} \Sigma \ll 1$). Dans chacun de ces cas il faut envisager les autres termes contribuant à g_J .

\mathcal{H}_{ZC} donne une contribution qui partage avec celle provenant de \mathcal{H}_{ZE} le facteur $\frac{\Omega}{J(J+1)}$ et est grosso modo $Z\alpha^2$ fois plus petite que g_J donné par l'équation 50.

\mathcal{H}_{ZN} donne un facteur de Landé qui vaut en unité de magnéton nucléaire

$$g_J = g_r = \frac{Z M_P}{M_A} \approx \frac{Z}{A} \quad (51)$$

(où A est le nombre de masse des noyaux A et B identiques).

Cependant, à cette précision, les fonctions de Born Oppenheimer sont de mauvaises approximations de la fonction d'onde. On peut en particulier s'étonner du fait que dans l'expression de g_r la charge du noyau ne soit pas écrantée par celle des électrons des couches internes. Un tel effet sera représenté par des mélanges de fonctions d'onde de Born Oppenheimer et sera évalué dans la 5ème partie de ce chapitre.

5. THEORIE DE PERTURBATION AU SECOND ORDRE

Nous avons jusqu'ici calculé les termes du Hamiltonien Zeeman dans la base de Born Oppenheimer. Comme cette base ne diagonalise pas exactement le Hamiltonien moléculaire, les fonctions d'onde de cette base ne sont pas exactes. Nous allons évaluer par un calcul de perturbation

limité au second ordre les modifications apportées aux quantités qui seront mesurables expérimentalement : facteur de Landé de rotation, correction diamagnétique nucléaire, Hamiltonien Zeeman quadratique.

Afin de bénéficier de certaines simplifications, nous continuerons à supposer la molécule diatomique symétrique et homonucléaire, ce qui compte tenu de la neutralité déjà supposée, assure que J et Ω sont des nombres entiers.

5.1. Calcul de perturbation au second ordre

Nous pouvons découper le Hamiltonien de perturbation en trois parties notées V , \mathcal{H}_{hfs} , $\mathcal{H}_{\text{Z.E.}}$.

V représente la partie non diagonale dans la base de Born Oppenheimer du Hamiltonien moléculaire, termes de structure hyperfine exclus. Il contient donc les termes énumérés au tableau 2 (paragraphe 3.5. de ce chapitre).

\mathcal{H}_{hfs} est le Hamiltonien hyperfin ; son étude détaillée a été faite en (2,3) et nous utilisons les résultats de cette étude. On peut l'écrire :

$$\mathcal{H}_{\text{hfs}} = \sum_k \sum_{X=A, B} \mathcal{H}_k(X) + \mathcal{H}_{\text{hfs}}(A, B) \quad (52)$$

où $\mathcal{H}_{\text{hfs}}(A, B)$ est l'interaction directe entre les deux noyaux et $\mathcal{H}_k(X)$ est le terme d'interaction 2^k - polaire du noyau X avec les électrons. Dans la théorie de perturbation, nous ne considérerons pas $\mathcal{H}_{\text{hfs}}(A, B)$ dont en général les termes sont petits et ne couplent pas des états électroniques différents. Seuls les termes $\mathcal{H}_k(X)$ avec $k = 1$ et 2 sont importants mais notre calcul sera formellement valable pour toute valeur de k .

$\mathcal{H}_{Z.E.}$ a déjà été défini comme la partie électronique du Hamiltonien Zeeman ; nous négligeons les deux autres termes $\mathcal{H}_{Z.N.}$ et $\mathcal{H}_{Z.C.}$ car ils sont beaucoup plus petits que $\mathcal{H}_{Z.E.}$.

Dans un état de vibration rotation donné, la perturbation fait apparaître un Hamiltonien effectif \mathcal{H}_{eff} dont les éléments de matrice sont donnés par :

$$\langle \Omega v J I F M_F | \mathcal{H}_{eff} | \Omega' v' J' I' F' M'_F \rangle = \delta_{M_F M'_F} \sum_{\Omega} \langle \Omega v J I F M_F | V + \mathcal{H}_{hfs} + \mathcal{H}_{ZE} | \Omega' v' J' I' F' M'_F \rangle \langle \Omega' v' J' I' F' M'_F | V + \mathcal{H}_{hfs} + \mathcal{H}_{ZE} | \Omega v J I F M_F \rangle$$

$$E_{\Omega v J} - E_{\Omega' v' J'} \quad (53)$$

La règle de sélection $\Delta M_F = 0$ provient de l'orientation du champ magnétique, supposé parallèle à l'axe de quantification Oz.

Le développement de cette expression fait apparaître six termes de natures différentes :

- i) Le terme en $V - V$ déplace également tous les sous niveaux de l'état de vibration rotation ; c'est une correction aux énergies électroniques, vibrationnelles, rotationnelles.
- ii) Le terme en $\mathcal{H}_{hfs} - \mathcal{H}_{hfs}$ est un terme de la structure hyperfine ; il est étudié en détail dans (2,3).
- iii) Les termes $V - \mathcal{H}_{hfs}$ et $\mathcal{H}_{hfs} - V$ sont des termes de la structure hyperfine eux aussi étudiés en (2,3).

Ces trois premiers termes sont indépendants du champ magnétique

- iv) Le terme $\mathcal{H}_{ZE} - \mathcal{H}_{ZE}$ est quadratique en champ magnétique ; c'est une correction au terme diamagnétique direct donné par l'équation (15) et évalué dans le paragraphe 4.3.

- v) Les termes $V - \mathcal{H}_{ZE}$ et $\mathcal{H}_{ZE} - V$ sont linéaires en champ magnétique, et indépendants des spins nucléaires ; ils constituent des corrections au facteur de Landé de rotation.
- vi) Les termes $\mathcal{H}_{hfs} - \mathcal{H}_{ZE}$ et $\mathcal{H}_{ZE} - \mathcal{H}_{hfs}$ font intervenir linéairement le champ magnétique et les spins nucléaires ; ce sont des corrections diamagnétiques nucléaires, complémentaires de celle calculée au paragraphe 4.2.

Seuls les trois derniers termes font partie du Hamiltonien Zeeman ; nous n'allons insister dans ce chapitre que sur eux.

Afin de bénéficier d'un formalisme pratique, nous allons d'abord donner de chaque terme V , \mathcal{H}_{hfs} et \mathcal{H}_{ZE} une expression à base d'opérateurs tensoriels irréductibles.

5.2. Formes tensorielles des termes du Hamiltonien de perturbation

Hamiltonien V .

On voit aisément à partir des symétries de V que l'on peut écrire :

$$P_{\Omega v J} V P_{\Omega' v' J'} = \delta_{JJ'} v(\Omega, \Omega', v, v', J) \begin{matrix} \Omega, \Omega' \\ J J \end{matrix} T_0^0 \quad (54)$$

L'expression générale de V n'est pas simple dans le cas général ; cependant si on suppose $\Omega \neq \Omega'$ le seul terme important est le terme non diagonal du Hamiltonien de rotation (les termes spin-rotation H_{SR} et orbite rotation H_{OR} peuvent aussi contribuer car ils ont les mêmes symétries, mais leur ordre de grandeur est faible (²)).

$$V = - \frac{\hbar^2}{2 \mu_{AB} R_{BA}^2} [J_+ (L_- + S_-) + J_- (L_+ + S_+)] \quad (55)$$

où J_{\pm} , L_{\pm} , S_{\pm} , sont les composantes \pm de \vec{J} , \vec{L} , \vec{S} dans le référentiel moléculaire, l'axe de quantification étant Cz .

On obtient alors :

$$v(\Omega, \Omega', v, v', J) = \sum_{q = \pm 1} \sqrt{J(J+1)} (2J+1) (-1)^{J-\Omega+1} \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -\Omega & q & \Omega' \end{pmatrix} \\ \langle \Omega v | \frac{\hbar^2}{2} \left[T_q^1(\vec{L}) + T_q^1(\vec{S}) \right] | \Omega' v' \rangle \quad (56)$$

Hamiltonien \mathcal{H}_{hfs}

Nous allons d'abord donner les règles de sélection du terme $\mathcal{H}_k(X)$. Il couple les niveaux de $\Omega J I F$ au niveau $\Omega' J' I' F$ avec $|J' - J| \leq k$, $|\Omega' - \Omega| \leq k$ et $|I' - I| \leq k$. Par ailleurs le Hamiltonien hyperfin dans son ensemble ne respecte pas la parité électronique $u - g$ (^{7,3}). La parité totale et le moment cinétique total $F M_F$ sont les seuls bons nombres quantiques absolument valables. La forme tensorielle est donnée par les relations obtenues en (^{2,3}) :

$$P_{\Omega v J I} \mathcal{H}_k(X) P_{\Omega' v' J' I'} = w_k(X, \Omega, \Omega', v, v', J, J', I, I') \\ \times \sum_q (-1)^q \begin{pmatrix} \Omega & \Omega' \\ J & J' \end{pmatrix} T_q^k \begin{pmatrix} I & I' \\ I & I' \end{pmatrix} T_{-q}^k \quad (57)$$

avec les propriétés suivantes

$$w_k(X, \Omega, \Omega', v, v', J, J', I, I') = (-1)^{k+2I_A+I'+J} \left[\frac{(2J+1)(2J'+1)(2I+1)(2I'+1)}{2k+1} \right]^{1/2} \\ \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -\Omega & \Omega-\Omega' & \Omega' \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} I_A & I_A & I \\ k & I' & I_A \end{Bmatrix} f_k(X, \Omega, \Omega') \quad (58)$$

Notons que v et v' qui devraient figurer dans f_k sont omis pour alléger les notations. De plus on a les propriétés :

$$f_k(X, \Omega, \Omega') = f_k(X, \Omega', \Omega) \\ f_k(A, \Omega, \Omega') = \pm f_k(B, \Omega, \Omega') \quad (59)$$

le signe + doit être choisi si les états Ω et Ω' sont de même parité $u - g$, le signe - dans le cas contraire.

Hamiltonien $\mathcal{H}_{Z.E.}$.

Sa définition et sa forme tensorielle équivalente ont été données dans les équations 34, 36 et 37. Il est peut-être utile de rajouter le résultat suivant :

$$\langle \Omega v | T_q^1(\vec{L}) | \Omega' v' \rangle = (-1)^q \langle \Omega' v' | T_{-q}^1(\vec{L}) | \Omega v \rangle \quad (60)$$

ainsi que la propriété analogue pour \vec{S} .

5.3. Résultats du calcul de perturbation

L'évaluation du Hamiltonien effectif défini par l'équation 53 nécessite des calculs assez longs. Nous allons détailler le terme $V - \mathcal{H}_{Z.E.}$ et nous donnerons les résultats de l'ensemble des termes Zeeman ; la démonstration de ces résultats est repoussée en appendice 3. On supposera de plus que V peut être effectivement représenté par les équations 54, 55 et 56 ce qui est valable si $\Omega \neq \Omega'$.

Etude du terme $V - \mathcal{H}_{Z.E.}$.

Ni V ni $\mathcal{H}_{Z.E.}$ n'agissent sur les spins nucléaires, et la forme tensorielle équivalente de ce terme passe par l'évaluation de $Y(V - \mathcal{H}_{Z.E.})$

$$Y(V - \mathcal{H}_{Z.E.}) = P_{\Omega v J} V P_{\Omega' v' J} \mathcal{H}_{Z.E.} P_{\Omega v J}$$

On a

$$Y(V - \mathcal{H}_{Z.E.}) = B v(\Omega, \Omega', v, v', J) w_Z(\Omega', \Omega, v', v, J, J) \begin{matrix} \Omega & \Omega' \\ J & J \end{matrix} \begin{matrix} T_0^0 & \Omega' & \Omega \\ \Omega & J & J \end{matrix} \begin{matrix} T_0^1 \\ T_0^1 \end{matrix} \quad (61)$$

La formule de recouplage donnée en appendice 1 s'écrit dans ce cas particulier

$$\begin{matrix} \Omega & \Omega' \\ J & J \end{matrix} \begin{matrix} T_0^0 & \Omega' & \Omega \\ \Omega & J & J \end{matrix} \begin{matrix} T_0^1 \\ T_0^1 \end{matrix} = (-1)^{2J+1} \sqrt{3} \begin{Bmatrix} J & J & 1 \\ 0 & 1 & J \end{Bmatrix} \begin{matrix} \Omega & \Omega \\ J & J \end{matrix} \begin{matrix} T_0^1 \\ T_0^1 \end{matrix}$$

Comme V ne couple que des niveaux de même valeur de J , il n'est pas besoin de faire une sommation sur J' .

On peut exprimer $\sum_{J'} \frac{\Omega}{J} \frac{\Omega'}{J'} T_{O}^1$ en fonction de J_z ; en développant v et w_z , on obtient :

$$Y (V - \mathcal{H}_{ZE}) = \mu_B B J_z (2J+1) \left(\begin{matrix} J & 1 & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{matrix} \right)^2 (-1)^{\Omega+\Omega'}$$

$$\langle \Omega v | \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{\mu_{AB} R_{BA}} (T_{-\Delta\Omega}^1(\vec{L}) + T_{-\Delta\Omega}^1(\vec{S})) | \Omega' v' \rangle \langle \Omega' v' | g_L T_{\Delta\Omega}^1(\vec{L}) + g_S T_{\Delta\Omega}^1(\vec{S}) | \Omega v \rangle$$
(62)

avec $\Delta\Omega = \Omega' - \Omega$

Le terme $Y (\mathcal{H}_{ZE} - V)$ a une forme analogue et on peut finalement écrire la contribution des termes $V - \mathcal{H}_{ZE}$ et $\mathcal{H}_{ZE} - V$ au Hamiltonien effectif sous la forme :

$$- g_E \mu_n J_z B$$
(63)

avec

$$g_E = \frac{M_P}{m} \sum_{\Omega' v'} (-1)^{\Omega+\Omega'} (2J+1) \left(\begin{matrix} J & 1 & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{matrix} \right)^2 \times 2 \times \frac{1}{E_{\Omega v J} - E_{\Omega' v' J}}$$

$$R_e \left(\langle \Omega v | \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{\mu_{AB} R_{AB}} (T_{-\Delta\Omega}^1(\vec{L}) + T_{-\Delta\Omega}^1(\vec{S})) | \Omega' v' \rangle \langle \Omega' v' | g_L T_{\Delta\Omega}^1(\vec{L}) + g_S T_{\Delta\Omega}^1(\vec{S}) | \Omega v \rangle \right)$$
(64)

g_E est bien une correction au facteur de Landé de rotation induite dans l'état électronique Ω par le mélange avec les états $\Omega' v'$. La nature exacte de ce terme sera envisagé au paragraphe 5.4.

Etude des termes $\mathcal{H}_{Z.E.} - \mathcal{H}_{hfs}$ et $\mathcal{H}_{hfs} - \mathcal{H}_{Z.E.}$.

La contribution Y de ces termes à l'élément de matrice du Hamiltonien effectif $\langle \Omega v J I F M_F | \mathcal{H}_{eff} | \Omega v J I'' F'' M_F \rangle$ s'écrit :

$$\begin{aligned}
 Y = & \sum_{\Omega' v'} \sum_k 2 \mu_B B \sqrt{(2F+1)(2F''+1)} (-1)^{F-M_F} \begin{pmatrix} F & 1 & F'' \\ -M_F & 0 & M_F \end{pmatrix} \\
 & \times \sqrt{(2I+1)(2I''+1)} \begin{Bmatrix} I & k & I'' \\ I_A & I_A & I_A \end{Bmatrix} (2J+1) \times \frac{g_1(\Omega v, \Omega' v') \times f_k(A, \Omega', \Omega)}{E_{\Omega v J} - E_{\Omega' v' J}} \\
 & (-1)^{J+\Omega'+k+2I_A+I''} \times \sum_K \begin{pmatrix} 1 & k & K \\ \Delta\Omega & -\Delta\Omega & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & J & K \\ \Omega & -\Omega & 0 \end{pmatrix} (2K+1) \\
 & \begin{Bmatrix} J & I'' & F'' \\ K & k & 1 \\ J & I & F \end{Bmatrix} (1 + (-1)^{1+k+K}) \quad (65)
 \end{aligned}$$

On a posé $g_1(\Omega v, \Omega' v') = (-1)^\Omega \langle \Omega v | g_L T_{-\Delta\Omega}^1(\vec{L}) + g_S T_{-\Delta\Omega}^1(\vec{S}) | \Omega' v' \rangle$

On peut préciser alors trois points techniques :

- La sommation sur J' a été effectuée ; cela ne peut être fait que si l'approximation du dénominateur d'énergie $E_{\Omega v J} - E_{\Omega' v' J'}$ par une quantité indépendante de J' (ici $E_{\Omega v J} - E_{\Omega' v' J}$) est bonne. Cela n'est donc valable que si cette différence d'énergie est grande devant la structure de rotation.
- Si l'état $\Omega v J$ considéré n'est pas tel que $\Omega = 0$, il faut rajouter à cette expression des termes provenant du couplage entre les états de vibration rotation de l'état électronique Ω considéré ; en effet si $v \neq v'$, les termes obtenus seront quasiment nuls à cause de l'orthogonalité des fonctions d'onde vibrationnelles, mais si $v = v'$, les termes seront importants et aucune approximation sur les dénominateurs d'énergie ne sera possible (en particulier les dénominateurs d'énergie sont de signes opposés pour les états $J' = J \pm 1$).

- L'état perturbateur $\Omega'v'$ et l'état Ωv sont de même parité électronique (u - g) car sinon \mathcal{H}_{ZE} ne pourrait les coupler. On a donc $f_k(A, \Omega, \Omega') = f_k(B, \Omega, \Omega')$.

D'un point de vue général, il s'agit d'un terme de correction diamagnétique nucléaire, analogue au terme direct étudié dans le paragraphe 4.2.3. Cependant l'expression ci-dessus est trop compliquée pour permettre une analyse détaillée. Celle-ci sera faite dans le cas $\Omega = 0$ dans le paragraphe 5.4. Ce cas nous intéresse car c'est celui de l'état $B^3\Pi_{O+u}$ de la molécule d'iode étudiée dans la suite de cette thèse.

Etude du terme $\mathcal{H}_{Z.E.} - \mathcal{H}_{Z.E.}$

Le résultat du calcul donne pour ce terme la forme tensorielle équivalente

$$\mu_B^2 B^2 \sum_{\Omega'v'} \sum_{K=0, 2} \frac{\Omega \Omega}{J J} T_o^K (2J+1) \sqrt{2K+1} \begin{pmatrix} 1 & 1 & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & K \\ \Delta\Omega & -\Delta\Omega & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} J & J & K \\ \Omega & -\Omega & 0 \end{pmatrix} \frac{(-1)^{J-\Omega'}}{E_{\Omega v J} - E_{\Omega' v' J}} \left| \langle \Omega v | g_L T_{-\Delta\Omega}^1(\vec{L}) + g_S T_{-\Delta\Omega}^1(\vec{S}) | \Omega' v' \rangle \right|^2$$

On vérifie que seuls les termes $K = 0$ et $K = 2$ contribuent car le $3J \begin{pmatrix} 1 & 1 & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ s'annule si $K = 1$.

Le Hamiltonien ainsi obtenu est très analogue au terme diamagnétique direct étudié en 4.3., et ce n'est pas étonnant, puisque ainsi que nous l'avons déjà remarqué, seule la somme de ces deux termes est invariante de jauge.

Par ailleurs, si l'état $\Omega = 0$ et n'a pas de magnétisme propre cette expression est exacte ; si ce n'est pas le cas il faut rajouter à cette expression les termes provenant du couplage entre états de vibration

rotation de l'état électronique Ω . Les remarques faites à propos de l'équation (65) s'appliquent aussi.

Remarquons que même si la valeur de Ω n'est pas nulle, et si donc la sommation sur J' n'est pas effectuée, seuls les ordres tensoriels $K = 0$ et 2 apparaissent. On peut noter d'ailleurs que le rapport des termes $K = 0$ et $K = 2$, dépend de Ω et de $\Delta\Omega = \Omega' - \Omega$; il peut avoir des valeurs simples si un seul état électronique Ω' est considéré; en général après sommation sur Ω' ce rapport n'a pas de valeur simple.

5.4. Commentaires de ces formules. Etude du cas particulier $\Omega = 0$

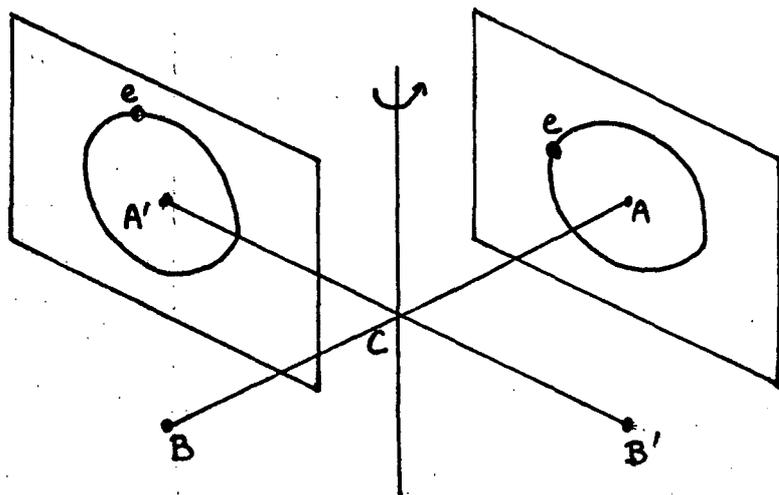
5.4.1. Correction au facteur de Landé de rotation

Cette correction g_E peut être conçue comme faisant intervenir deux effets physiques différents. Le premier est la tenue en compte des effets de la rotation moléculaire sur les couches électroniques internes des deux atomes formant la molécule; ceci crée un terme opposé à g_r et le compensant presque totalement. Le deuxième effet est l'entraînement et la déformation par la rotation des couches de valence.

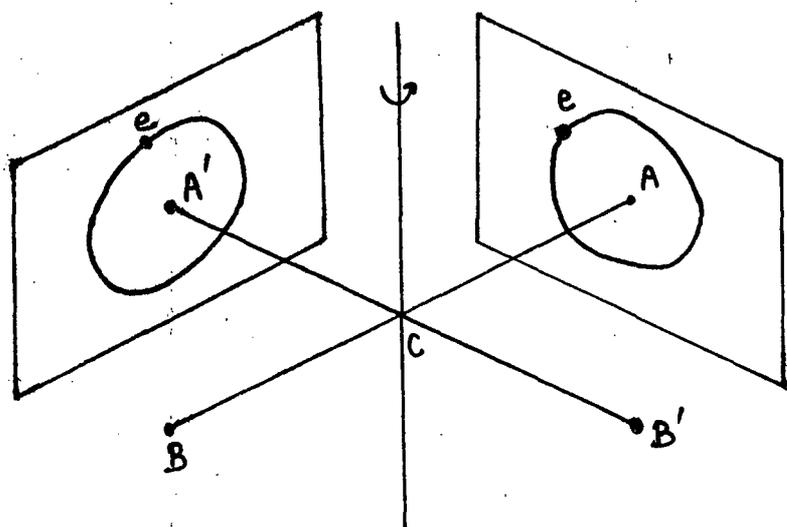
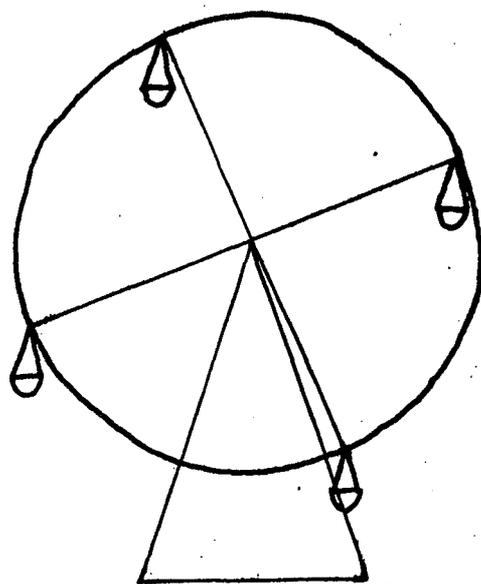
a) Effet sur les couches internes

Nous allons en donner une description qualitative classique inspirée des articles de Wick (¹⁹), du livre de Townes et Schawlow (¹⁸) et d'un article de Townes et al (²⁰). On s'attend à ce que les couches internes suivent le noyau qu'elles accompagnent, en translation mais pas en rotation, c'est-à-dire pour donner un exemple classique comme les nacelles de la grande roue des foires suivent le mouvement de la roue. La raison de cela est que les couches internes ne sont sensibles qu'au potentiel créé par le noyau qu'elles entourent, le potentiel de l'autre noyau étant écranté. La figure 3 illustre la différence entre les deux mouvements envisagés ci-dessus.

FIGURE 3



L'orbite électronique suit en translation la rotation $AB - A'B'$ de la molécule comme les nacelles suivent la rotation de la grande roue des foires.



L'orbite électronique suit en rotation la molécule.

On peut alors évaluer le moment magnétique de la couche interne.

$$\vec{M} = \frac{e}{2} \sum_t \vec{r}_{tc} \wedge \vec{v}_{tc} \quad (67)$$

On peut décomposer $\vec{r}_{tc} = \vec{r}_{tA} + \vec{r}_{AC}$, et $\vec{v}_{tc} = \vec{v}_{e,t} + \vec{v}_{r,t}$ où $\vec{v}_{e,t}$ est la vitesse d'entraînement de l'électron t .

Si la couche interne suit en translation mais pas en rotation, la vitesse d'entraînement $\vec{v}_{e,t}$ est indépendante de l'électron t et vaut $\vec{\omega} \wedge \vec{r}_{AC}$ ($\vec{\omega}$ étant la vitesse de rotation ; nous ne considérons pas la vitesse de vibration qui ne contribue ni au moment cinétique ni au moment magnétique).

En utilisant la sphéricité de la couche interne et la nullité de son moment cinétique propre, on obtient la valeur de \vec{M}

$$\vec{M} = \frac{e}{2} \sum_t \vec{r}_{AC} \wedge (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_{AC}) \quad (68)$$

c'est-à-dire précisément le moment magnétique d'une charge égale à la charge totale de la couche et concentrée sur le noyau.

Si au contraire la molécule tournait comme un solide, la vitesse d'entraînement dépend de l'électron et vaut $\vec{v}_{et} = \vec{\omega} \wedge \vec{r}_{tc}$; on obtiendrait alors :

$$\vec{M} = \frac{e}{2} \sum_t \vec{r}_{tc} \wedge (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_{tc}) \quad (69)$$

ce qui serait différent (et plus grand d'après le théorème d'Huyghens sur les moments d'inertie).

Interprétation quantique.

On cherche à évaluer la contribution des couches internes à g_E défini par l'équation (64). \vec{S} est sans action sur les couches internes complètes, dont le spin total est nul ; il n'en est pas de même de \vec{L} car

$\vec{L} = \sum_t \vec{r}_{tc} \wedge \vec{P}_{tc}$ n'est pas calculé par rapport au centre de symétrie de la couche qui est le noyau A (ou B). On peut donc écrire :

$$\vec{L} = \vec{L}' + \vec{r}_{AC} \wedge \sum_t \vec{P}_{tc} \quad (70)$$

\vec{L}' est sans action sur la couche interne si elle est sphérique (¹⁸). Le deuxième terme agit sur la couche interne ; comme il n'a pas de composantes longitudinales dans le référentiel moléculaire, il n'a pas d'éléments de matrice avec $\Omega = \Omega'$. Si $\Omega \neq \Omega'$, on peut évaluer le coefficient $2 \times (2J + 1) \times \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix}^2$; on le trouve voisin de 1 si $\Omega \ll J$ (ce qui correspond au cas où J est essentiellement dû à la rotation moléculaire et non aux électrons).

Pour évaluer la somme sur $\Omega'v'$ on doit remarquer que les niveaux considérés correspondent à l'excitation des couches internes, c'est-à-dire à des énergies variant entre quelques Rydbergs jusqu'à Z^2 fois le Rydberg environ. On peut donc négliger les énergies de vibration dans les dénominateurs d'énergie de la formule (64) et écrire

$$g_E \approx -\frac{M_P}{m} \sum_{v',\Omega' = \Omega \pm 1} \langle v | \left(\frac{1}{E_\Omega - E_{v',\Omega'}} \langle v\Omega | T_{-\Delta\Omega}^1(\vec{L}) | v',\Omega' \rangle \langle v',\Omega' | T_{\Delta\Omega}^1(\vec{L}) | v\Omega \rangle + \frac{\hbar^2}{2\mu_{AB} R_{BA}} \right) | v \rangle$$

On développe $T_{\pm 1}^1(\vec{L})$ en fonction de r_{AC} et des composantes transversales de \vec{P}_{tc} et on utilise la relation de commutation de \vec{r}_{tc} avec le Hamiltonien électronique \mathcal{H}_e

$$\vec{P}_{tc} = \frac{m}{i\hbar} [\vec{r}_{tc}, \mathcal{H}_e]$$

ce qui permet de montrer aisément (¹⁸) (α et β désignent des composantes cartésiennes des impulsions)

$$\sum_{v',\Omega'} \frac{\langle v\Omega | P_{tc}^\alpha | v',\Omega' \rangle \langle v',\Omega' | P_{qc}^\beta | v\Omega \rangle}{E_{v\Omega} - E_{v',\Omega'}} = -\frac{m}{2} \delta_{\alpha\beta} \delta_{qt}$$

On obtient ainsi la valeur de la contribution δg_E de la couche interne considérée

$$\delta g_E = -\frac{M_P}{m} \sum_t \langle v | \frac{m}{\mu_{AB}} \left(\frac{r_{AC}}{R_{BA}} \right)^2 | v \rangle$$

ce qui s'évalue aisément

$$\delta g_E = -\frac{z M_P}{2M_A}$$

où z désigne le nombre d'électrons de la couche interne.

Si on pouvait considérer ce calcul valable pour toutes les couches, la correction globale serait

$$g_E = -\frac{(Z_A + Z_B) M_P}{2M_A} = -g_r$$

En réalité le calcul n'est pas applicable aux couches de valence et le résultat est donc

$$g_E \text{ (couches internes)} = -\frac{(Z_A - z_v/2) M_P}{M_A} = -g_r + \frac{z_v M_P}{2M_A} \quad (73)$$

où z_v est le nombre d'électrons de valence de la molécule.

En conclusion de ce calcul, on peut trouver surprenant qu'un état de Born Oppenheimer ne représente pas correctement le mouvement d'entraînement des couches internes. Il faut pour comprendre cela se reporter au § 3.3. et à la remarque qui y est faite. Un état de Born Oppenheimer est un état propre de la composante selon l'axe internucléaire du moment cinétique électronique, ce qui exclut l'existence de composantes transversales stationnaires non nulles ; or ainsi qu'il a été remarqué en 3.3., malgré le passage à des coordonnées relatives, le moment cinétique électronique reste le moment cinétique mesuré par rapport au référentiel absolu. Ceci signifie que les fonctions d'onde de Born Oppenheimer sont une bonne

représentation de la position des électrons, grâce à l'usage des coordonnées relatives, mais pas de leur vitesse. Une telle affirmation ne doit pas étonner puisque ce sont deux opérateurs différents (module de la fonction d'onde et dérivée de la phase de celle-ci) qui donne ces deux quantités. On doit enfin remarquer que ce traitement n'est pas relativiste ; or les vitesses des électrons internes approchent c si le noyau est lourd. Il est donc possible que ce traitement soit inexact à cause d'effets relativistes.

b) *Effets sur la couche de valence*

Le calcul développé ci-dessus n'est pas valable : les couches ne sont ni sphériques ni complètes en général, et enfin les énergies de vibration ne sont pas toujours négligeables devant les énergies d'excitation.

La rotation moléculaire déforme plus ou moins la couche de valence et fait apparaître le long de \vec{J} des composantes de \vec{L} et \vec{S} . La caractéristique majeure de la formule (64) donnant g_E est la divergence qui apparaît quand son dénominateur s'annule ; cette divergence, caractéristique d'un calcul de perturbation au deuxième ordre, disparaîtrait dans un calcul exact parfois nécessaire (²²) ; mais elle permet de prévoir des variations rapides de la correction g_E . Le calcul de perturbation cessera d'être valable dès que $g_E \mu_n J$ sera voisin en ordre de grandeur de $\mu_B (g_L L + g_S S)$ (dans la mesure où L et S peuvent avoir un sens).

Notons enfin que notre approche n'est pas favorable à la comparaison aisée des diverses formes isotopiques d'une même molécule. Ce point est expliqué en détail par Ramsey (²³) au sujet du facteur de Landé de rotation de l'état fondamental de H_2 , HD et D_2 . Il montre que $(g_r + g_E)$ est proportionnel à l'inverse de la masse réduite μ_{AB} de la molécule AB .

5.4.2. Terme quadratique en champ magnétique

L'équation (66), de même que l'équation (48), contient deux termes d'ordres tensoriels différents : 0 et 2. On peut résumer l'ensemble de ces termes, dont seule la somme est invariante de jauge (17), en écrivant qu'à l'intérieur des sous-niveaux Zeeman et hyperfins de l'état $\Omega v J$, le Hamiltonien Zeeman quadratique s'écrit

$$B^2 \left(A_0 \frac{\Omega}{J} \frac{\Omega}{J} T_0^0 + A_2 \frac{\Omega}{J} \frac{\Omega}{J} T_0^2 \right) \quad (74)$$

On peut tout de suite remarquer que le premier terme ne produit pas de levée de dégénérescence et sera indétectable dans toute expérience de spectroscopie Hertzienne.

5.4.3. Correction diamagnétique nucléaire

L'équation (65) donne une expression dont la structure ressemble nettement au terme direct résultant de l'évaluation de $\mathcal{H}_{\text{SP.N.O.}}$ (équation 45) ; là aussi on s'attend à ce que seule la somme de ces deux termes soit invariante de jauge.

L'interprétation physique est assez simple. Sous l'influence du champ magnétique externe, les orbites électroniques sont affectées, en première approximation linéairement en champ. Par l'intermédiaire des interactions hyperfines, ces modifications des orbites agissent sur le spin nucléaire.

Si le terme hyperfin considéré est le terme d'interaction dipolaire magnétique ($k = 1$), cela signifie qu'au champ magnétique externe, se rajoute un champ magnétique créé par les électrons qui vient amplifier ou réduire le champ externe d'un certain facteur. Il est facile de vérifier que ce facteur est indépendant du facteur de Landé du noyau, ce que l'on peut voir expérimentalement par la comparaison de divers isotopes. Cette propriété est aussi partagée par $\mathcal{H}_{\text{SP.N.O.}}$.

Si le terme hyperfin est le terme quadripolaire électrique ($k = 2$), c'est par l'intermédiaire des gradients de champ électrique que l'interaction agira ; la force de l'effet dépendra de la valeur du quadripôle électrique nucléaire et disparaîtra donc avec lui (cas des spins $I_A = I_B \leq 1/2$).

5.4.4. Cas d'un état $\Omega = 0$

Facteur de Landé de rotation

Les contributions diagonales provenant de \mathcal{H}_{ZE} et \mathcal{H}_{ZC} données par les équations (35) et (44) sont nulles. Il reste donc les termes g_r et g_E provenant des \mathcal{H}_{ZN} et des perturbations au second ordre respectivement. Dans ce cas, la perturbation créant g_E est due aux états $|\Omega| = 1$ et V est donné par les formules (55) et (56). Le Hamiltonien Zeeman de rotation s'écrit donc

$$- g_J \mu_n \vec{J} \cdot \vec{B}$$

avec
$$g_J = g_r + g_E$$

$$g_r = \frac{Z_A M_P}{M_A}$$

et g_E est la somme de la contribution des couches internes et des couches de valence.

$$g_E \text{ (couches internes)} = -g_r + \frac{z_v M_P}{2M_A}$$

$$g_E \text{ (couches de valence)} = -\frac{M_P}{m} \times \sum_{v', v'} \langle \Omega = 0, v | \frac{\hbar^2}{\mu_{AB} R_{BA}^2}$$

$$(T_{-1}^1(\vec{L}) + T_{-1}^1(\vec{S}) | v' \Omega = 1, v' \rangle$$

$$\times \frac{\langle v', \Omega=1, v' | g_L T_{-1}^1(\vec{L}) + g_S T_{-1}^1(\vec{S}) | \Omega=0, v \rangle}{E_{0, v, J} - E_{v', 1, v', J}}$$

$$E_{0, v, J} - E_{v', 1, v', J}$$

Correction diamagnétique nucléaire

Le terme direct a été traité au paragraphe 4.2.3. Il faut donc évaluer les éléments de matrice du Hamiltonien effectif dont l'expression générale est donnée par l'équation (65).

On vérifie aisément que K doit être pair car le $3J \begin{pmatrix} J & J & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ est nul si K est impair. De plus le facteur $(1 + (-1)^{l+k+K})$ devient alors $(1 + (-1)^{l+k})$ qui s'annule si k est pair. Comme seuls $k = 1$ et 2 sont importants (terme dipolaire magnétique et quadripolaire électrique du Hamiltonien hyperfin), le seul terme restant est $k = 1$. Il est important de remarquer alors que comme $k = 1$, la règle de sélection sur I est $|I - I''| \leq 1$; ceci entraîne $I = I''$ car à l'intérieur d'un état de symétrie nucléaire fixée, le spin nucléaire total I a des valeurs toutes paires ou toutes impaires.

Si on se fixe de plus $F = F''$, afin de simplifier car il s'agit des termes les plus importants, on peut évaluer les $3J$, $6J$ et $9J$ à partir des formules littérales. L'élément de matrice défini par (65) s'écrit :

$$Y = \frac{2}{3} \mu_B B \frac{M_F}{F(F+1)} \sum_{v'\Omega'v''} (-1)^{\Omega'} \alpha(\Omega') \frac{g_1(\Omega=0, v, \Omega', v') f_1(A, \Omega', \Omega=0)}{(E_{\Omega=0, vJ} - E_{v'\Omega'v''J}) [I_A(I_A+1)(2I_A+1)]^{1/2}}$$

avec

$$\alpha(\Omega'=1) = (\vec{I} \vec{F}) + \frac{3(\vec{I}\vec{J})(\vec{J}\vec{F}) - (\vec{J}^2)(\vec{I}\vec{F})}{(2J-1)(2J+3)}$$

et

$$\alpha(\Omega'=0) = - \left[\vec{I} \vec{F} + 2 \frac{(\vec{I}\vec{F})\vec{J}^2 - 3(\vec{I}\vec{J})(\vec{J}\vec{F})}{(2J-1)(2J+3)} \right]$$

Dans ces expressions $\vec{I}\vec{J}$, $\vec{J}\vec{F}$, $\vec{I}\vec{F}$ sont des formes condensées pour :

$$\vec{I}\vec{J} = \frac{1}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]$$

$$\vec{J}\vec{F} = \frac{1}{2} [F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)]$$

$$\vec{I}\vec{F} = \frac{1}{2} [F(F+1) - J(J+1) + I(I+1)]$$

Si on suppose $J \gg I$ on obtient aisément

$$\alpha(\Omega'=1) = \frac{3}{2} \vec{I} \cdot \vec{F}$$

$$\alpha(\Omega'=0) = \frac{3}{2} (\vec{I} \cdot \vec{F}) \frac{(\vec{J} \cdot \vec{I})}{J^2}$$

Si J est grand, les termes provenant d'état $\Omega = 0$ seront négligeables. Si on se limite aux termes provenant des états $\Omega' = 1$, on peut alors réécrire l'ensemble des termes d'interaction du spin nucléaire avec le champ magnétique définis par les équations (40) (45) et (64) sous la forme condensée

$$- g_I \mu_n \vec{I} \cdot \vec{B} (1 - \sigma_D - \sigma_E)$$

avec $\sigma_D \approx \sigma_{D.A.}$ (correction diamagnétique atomique définie au paragraphe 4.2.3.)

$$\sigma_E = \frac{M_P}{m} \sum_{v', \Omega', v''} \frac{g_I(\Omega=0, v, v', \Omega'=1, v') h_1(A, v', \Omega'=1, v', \Omega=0, v)}{(E_{\Omega=0, v, J} - E_{v', \Omega'=1, v', J'}) g_I} \quad (75)$$

où $h_1(A, v', \Omega', v', \Omega, v) = \frac{f_1(A, \Omega', \Omega)}{\sqrt{I_A(I_A+1)(2I_A+1)}}$ et v' désigne les autres

nombre quantiques.

On peut enfin remarquer que g_E , σ_E et le terme hyperfin tiré de $V - \mathcal{H}_{hfs}$ dans l'équation (53) font intervenir les trois combinaisons possibles de 2 Hamiltoniens distincts pris dans la liste V , \mathcal{H}_{hfs} , \mathcal{H}_{ZE} . Il y a donc des relations entre les termes ainsi obtenus. Ces relations sont données par Broyer (2) et nous les commenterons au chapitre 3 de cette thèse.

6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, la forme générale du Hamiltonien Zeeman moléculaire a été obtenue, et il a été possible d'évaluer les éléments de matrice des termes de ce Hamiltonien. Un calcul de perturbation au deuxième ordre a été fait et les résultats de ce calcul ont été analysés en détail. On a ainsi pu interpréter physiquement le facteur de Landé de rotation de la molécule ainsi que les termes de correction diamagnétique.

L'ensemble des résultats de ce chapitre vont être utiles dans le chapitre suivant qui étudie les phénomènes de résonance optique et d'effet Hanle. Ils seront aussi utiles plus loin dans l'évaluation du phénomène de prédissociation magnétique.

CHAPITRE II

Résonance optique et effet Hanle moléculaires
Application à l'étude de l'état $B \ ^3\Pi_{0u}$ de l'iode

- INTRODUCTION -

Dans une première partie de ce chapitre, nous allons présenter des résultats concernant la résonance optique dans le cas moléculaire. Si les équations générales, établies pour des systèmes atomiques restent valables il existe cependant des effets spécifiquement moléculaires liés dans le cas présent, d'une part aux grandes valeurs des moments cinétiques, d'autre part aux phénomènes de prédissociation.

Afin de ne pas compliquer la présentation, nous nous limiterons au cas des faibles intensités lumineuses, c'est-à-dire en l'absence d'effets de saturation. Ceux-ci seront cependant envisagés très brièvement dans l'appendice 4, afin de préciser les effets qu'ils produisent dans le type d'expérience que nous faisons. Une expérience typique est l'observation de l'effet Hanle. Nous considérerons également les croisements et anticroisements de niveaux de structure hyperfine afin de présenter quelques résultats généraux. Différents calculs de nature classique seront aussi présentés afin

d'éclairer l'interprétation physique des résultats obtenus pour les grandes valeurs des moments cinétiques.

Dans une deuxième partie, les résultats d'expériences d'effets Hanle réalisés sur l'état $B \ ^3\Pi_{0_u}^+$ de l'iode moléculaire seront rapportés. Certaines de ces expériences ont déjà été décrites dans les thèses de 3ème cycle de M. Broyer ⁽¹⁾ et J. Vigué ⁽²⁾. Quelques expériences nouvelles compléteront cette étude. Certaines de ces expériences réalisées avec un laser à colorant accordable illustrent de manière très claire les particularités de l'effet Hanle de l'état $B \ ^3\Pi_{0_u}^+$ de l'iode.

- PREMIERE PARTIE -

Résonance optique - Théorie détaillée appliquée au cas moléculaire

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous étudions les aspects théoriques du cycle de résonance optique en soulignant tout particulièrement les aspects spécifiques au cas moléculaire. Tout d'abord, le formalisme général de l'équation pilote sera introduit. Un paragraphe sera ensuite consacré à la discussion détaillée des différents termes intervenant dans les équations. Enfin les termes de relaxation seront discutés, la relaxation par prédissociation étant cependant traitées en détail dans les chapitres 5 et 6.

La résolution de l'équation pilote sera présentée dans les deux cas de molécules sans et avec spins nucléaires. Le premier cas sera rappelé ici (il a déjà été traité en détail par G. Gouédard ⁽³⁾) essentiellement à cause de sa simplicité formelle. Il nous servira de point de départ lors de la discussion du deuxième cas, pour lequel plusieurs résultats seront obtenus.

Le cas d'une excitation par une source de largeur faible devant la largeur Doppler sera également considéré ici, à cause de l'importance de ses applications pratiques.

Enfin l'importance des croisements et anticroisements de structure hyperfine sera discutée et on montrera que lorsque le moment cinétique tend vers l'infini, les signaux correspondants disparaissent.

2. FORMALISME GENERAL DE L'EQUATION PILOTE

Le problème à résoudre est celui de l'interaction d'un faisceau lumineux avec une vapeur moléculaire diluée dans le but de prévoir les signaux observables sur l'intensité ou la polarisation de la lumière de fluorescence.

Le formalisme général, largement développé dans le cas des atomes, est en fait assez facilement adaptable au cas des molécules. Une telle généralisation a été effectuée par R.N. Zare (4) et G. Gouédard (3), qui ont appliqué aux molécules diatomiques les résultats obtenus par Barrat et Cohen-Tannoudji (5) ; ces résultats sont valables dans le cas d'un faisceau lumineux en raie large et peu intense (source classique). On sait cependant grâce aux travaux de Dumont (6) et Ducloy (7) que dans le cas limite de lasers peu intenses, la plupart des résultats obtenus par Cohen-Tannoudji restent en fait valables. Ce point est très important car les études de résonance optique sur des molécules se sont développées surtout grâce à l'utilisation de lasers le plus souvent accordables.

Dans le cas de lasers intenses, les calculs sont extrêmement compliqués (6) et des solutions exactes ne sont obtenues que dans des cas particuliers (7). Comme nous nous intéressons avant tout à l'aspect d'outil spectroscopique du phénomène étudié, nous ne développerons que le cas des lasers peu intenses, parfaitement adapté à ce cas et présentant de nombreuses analogies avec le cas des sources classiques. On peut par ailleurs signaler que Ducloy a résolu exactement le problème du pompage optique, même pour une source intense, dans un cas particulièrement intéressant pour les molécules, le cas limite où le moment cinétique tend vers l'infini (8).

Nous allons étudier ici l'évolution de la matrice densité de l'ensemble des molécules. Pour cela, précisons un peu les notations.

Soit X, l'état électronique fondamental de la molécule et B l'état électronique qui va être excité par le faisceau lumineux (nous prenons à dessein les notations correspondant à la transition de l'iode étudiée dans la partie expérimentale). X est peuplé thermiquement dans ses premiers niveaux de vibration et de rotation (les ordres de grandeur de ce peuplement seront discutés dans le chapitre 5). B ne l'est pratiquement pas en l'absence d'irradiation. La transition laser coïncide avec une raie d'absorption allant du niveau X v'' J'' vers le niveau B v' J'. L'état excité, instable, relaxera par émission spontanée de fluorescence, par prédissociation et par effets des collisions. La figure 1 donne un schéma des niveaux.

Dans le cas d'une excitation par une source classique ou par un laser peu intense (⁶), on peut se contenter d'écrire l'équation pilote concernant une partie de la matrice densité ; cette partie de la matrice densité, que nous noterons ρ , est formée des populations et cohérences hertziennes des sous-niveaux Zeeman et hyperfins de l'état excité B v' J'. Elle est régie par l'équation classique :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \rho] + \left. \frac{d\rho}{dt} \right|_{\text{relax}} + \frac{\mathcal{E}}{T_p} \quad (1)$$

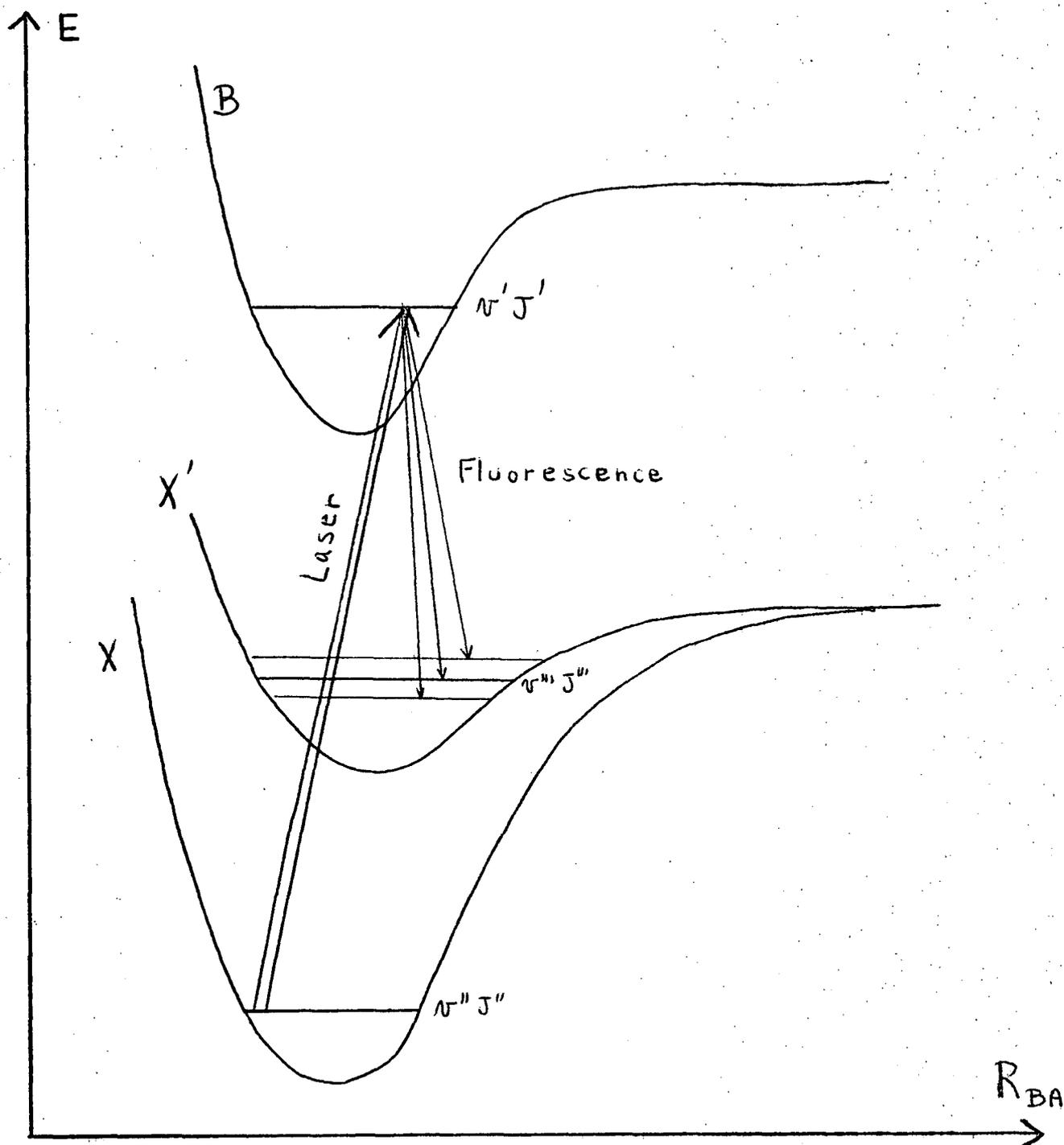
\mathcal{H} est le hamiltonien moléculaire ; il contient les termes hyperfins et le hamiltonien Zeeman et éventuellement Stark.

$\left. \frac{d\rho}{dt} \right|_{\text{relax}}$ représente l'ensemble des phénomènes de relaxation énumérés plus haut.

\mathcal{E} est l'opérateur excitation optique, utilisé déjà par de nombreux auteurs (^{5,9,10}).

T_p est le temps de pompage introduit par Cohen-Tannoudji.

La fluorescence correspond à la retombée de la molécule de l'état B v' J' vers un état X' v''' J'''. (Assez souvent, X' et X sont confondus ;



- Figure 1 -

Représentation schématique des niveaux d'énergie intervenant dans le problème. (La retombée par fluorescence vers l'état X nécessairement autorisée puisque l'absorption l'est, n'a pas été représentée dans le but de ne pas surcharger la figure).

cependant s'il existe un ou plusieurs états électroniques de la molécule entre X et B, X' peut être différent de X. De telles situations ont été observées expérimentalement). L'intensité de la lumière de fluorescence détectée sur la raie B v' J' → X' v''' J''' est donnée par (^{9,10})

$$J \propto \frac{3}{8\pi} \gamma_{\text{rad}} (B v' J' \rightarrow X' v''' J''') \text{Tr } \rho \mathcal{D} \quad (2)$$

J est proportionnel au flux lumineux recueilli par unité d'angle solide.

\mathcal{D} est l'opérateur détection, analogue à l'opérateur excitation.

3. OPÉRATEURS EXCITATION & ET DETECTION \mathcal{D}

Ces opérateurs ont été définis et discutés (^{5,9,10}) dans le cas de transitions dipolaires électriques. Nous nous limiterons ici à ce cas, le seul que nous ayons étudié expérimentalement. Les expressions données ne sont par ailleurs valables que si le faisceau excitateur a un profil spectral qui couvre la totalité des composantes hyperfines et Zeeman de la raie d'absorption (cas de l'opérateur excitation \mathcal{E}) ou si l'appareil de détection a une sensibilité spectrale constante sur toutes les composantes de la raie de fluorescence (cas de l'opérateur détection \mathcal{D}). On parle alors d'excitation et de détection "Broad line". Le cas où la première de ces hypothèses n'est pas réalisée sera considéré au paragraphe 7.

Si l'on désigne par $|f''\rangle$ et $|f'''\rangle$ des bases des sous-niveaux Zeeman et hyperfins des états X v'' J'' et X' v''' J''' respectivement (par exemple $|f''\rangle$ parcourt les états $|X v'' J'' M_J''\rangle$ en prenant toutes les valeurs de M_J'' , dans le cas où il n'y a pas de structure hyperfine) alors on peut écrire :

$$\mathcal{E} = \sum_{|f''\rangle} (\vec{e}_e \vec{D}) |f''\rangle \langle f''| (\vec{e}_e \vec{D})^+ \quad (3)$$

et

$$\mathcal{D} = \sum_{|f'''\rangle} (\vec{e}_d \vec{D}) |f'''\rangle \langle f'''| (\vec{e}_d \vec{D})^+ \quad (4)$$

\vec{e}_e et \vec{e}_d sont les vecteurs polarisation complexe des faisceaux d'excitation et de détection. La définition précise de ces vecteurs est donnée dans les références (9,10).

\vec{D} est la partie angulaire de l'opérateur dipole électrique de la molécule (sa définition a été donnée à propos de l'équation (13) du chapitre 1).

Les développements de \mathcal{E} et \mathcal{D} en leurs composantes tensorielles irréductibles ont été déjà obtenus par de nombreux auteurs (9,10,3). Comme \vec{D} ne fait pas intervenir les spins nucléaires (s'ils existent), les opérateurs \mathcal{E} et \mathcal{D} apparaissent comme le produit tensoriel d'opérateurs tensoriels irréductibles agissant sur \vec{J} par l'opérateur identité agissant sur les spins nucléaires. Nous noterons $\mathbb{1}_I$ cet opérateur identité.

Les résultats importants sont rappelés ci-dessous. Nous les donnerons pour \mathcal{E} ; ceux pour \mathcal{D} sont totalement analogues.

$$\mathcal{E} = \left(\sum_{k=0}^2 \sum_q \mathcal{E}_q^k J^k T_q^k \right) \mathbb{1}_I \quad (5)$$

où \mathcal{E}_q^k est donné par

$$\mathcal{E}_q^k = A_k(B v' J', X v'' J'') \times \sum_{pp'} (e_e)_{-p} (e_e^*)_{-p'} (-1)^q \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ -p & -p' & q \end{pmatrix}$$

et

$$A_k(B v' J', X v'' J'') = |\langle B v' J' || D^{(1)} || X v'' J'' \rangle|^2 a_k(J', J'')$$

avec

$$a_k(J', J'') = (-1)^{J'+J''} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & k \\ J' & J' & J'' \end{Bmatrix} \sqrt{2k+1}$$

$(e_e)_{-p}$ et $(e_e^*)_{-p}$, désignent les composantes tensorielles irréductibles du vecteur polarisation complexe e_e et de son complexe conjugué $(^9, 1^0)$.

On constate sur cette expression que l'ordre tensoriel k est inférieur ou égal à 2 ce qui est normal car \mathcal{E} est obtenu en couplant deux fois l'opérateur \vec{D} dont l'ordre tensoriel est égal à 1. Cette remarque est à l'origine de limitations importantes sur le nombre de termes à calculer pour obtenir l'expression théorique d'un signal.

4. TERME DE RELAXATION

Le terme de relaxation est la somme de trois termes respectivement dûs aux processus d'émission radiative, de collisions et de prédissociation. Ces processus sont en général indépendants et leurs effets s'ajoutent :

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{relax}} = \left. \frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{rad}} + \left. \frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{coll}} + \left. \frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{pred}}$$

4.1. Le terme de relaxation par émission radiative

C'est le plus simple. Il s'écrit

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{rad}} = - \gamma_{\text{rad}} \rho \quad (6)$$

avec
$$\gamma_{\text{rad}} = \sum_r \gamma_{\text{rad}} (B v' J' \rightarrow r) \quad (7)$$

où r parcourt l'ensemble des niveaux vers lesquels il y a émission de rayonnement. Un certain nombre de précisions concernant γ_{rad} seront données

au début du chapitre 5. On remarque que le terme de relaxation (6) est totalement symétrique et il ne créera aucune anisotropie dans l'évolution de ρ .

4.2. Terme de relaxation par collisions

Ce terme est déjà moins symétrique. En supposant cependant que les partenaires de collisions sont répartis de manière isotrope, on peut montrer ⁽¹¹⁾ que pour une molécule sans spins nucléaires

- d'une part chaque ordre tensoriel k de la matrice densité a sa propre constante de relaxation γ^k
- d'autre part la relaxation ne couple pas les composantes d'ordre tensoriels différents. D'où le développement

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right|_{\text{coll}} = - \sum_k \gamma^k \left(\sum_q \rho_q^k J, T_q^k \right) \quad (8)$$

(où la matrice densité est décomposée en ses composantes tensorielles irréductibles $\rho = \sum_{k,q} \rho_q^k J, T_q^k$).

On peut par ailleurs montrer de manière générale que $\gamma^k \geq \gamma^0$.
On note en général

$$\gamma^k = n \sigma^{(k)} v_r$$

où n est la densité de partenaires de collision, v_r la vitesse relative moyenne ($v_r^2 = \frac{8kT}{\pi\mu}$ où μ est la masse réduite des partenaires de collision) et $\sigma^{(k)}$ la section efficace de destruction des composantes tensorielles d'ordre k .

Dans le cas où il y a des spins nucléaires, la situation est un peu plus complexe ; elle a été envisagée en particulier par J.P. Faroux ⁽¹¹⁾ dans le cas d'un atome. La présence, dans une molécule de plusieurs

spins nucléaires, ne change pas le principe du calcul :

- si la durée de collision τ_c est suffisamment courte pour que $\Delta_{\text{hfs}} \cdot \tau_c$ soit très inférieur à 1 (où Δ_{hfs} est un ordre de grandeur des fréquences hyperfines) le hamiltonien hyperfin ne peut pas se coupler au cours de la collision et le terme de relaxation prend la forme :

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right|_{\text{coll}} = - \sum_k \gamma^k \sum_{q, k_1, q_1, k_2, q_2} \rho_{q, k_1, q_1, k_2, q_2}^k J_q^{T^k} I_1^{k_1} I_2^{k_2} \quad (9)$$

où γ^k est le même que celui calculé en l'absence de spins nucléaires et la matrice densité ρ a été décomposée sur une base découplée (cf. appendice 1). La valeur de τ_c est donnée par

$$\tau_c = \frac{2}{v_r} \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}}$$

σ étant une moyenne des $\sigma^{(k)}$.

Dans le cas des collisions iodé-iode :

$$v_r = 225 \text{ m/s} \quad \sigma = 200 \text{ à } 300 \text{ \AA}^2 \quad \text{donc}$$

$\tau_c \approx 10^{-11}$ s. Comme l'ordre de grandeur de Δ_{hfs} est inférieur ou égal à 1 000 MHz $\Delta_{\text{hfs}} \tau_c \approx 10^{-2}$ ce qui est bien très inférieur à 1.

L'équation (9) ainsi obtenue dans une base découplée, il est facile de la transformer pour passer dans une base où la structure hyperfine est couplée ⁽¹¹⁾ (cf. Appendice 1). Les résultats de ce calcul seront présentés et discutés dans le paragraphe 6.

4.3. Relaxation par prédissociation

La prédissociation résulte du couplage de l'état excité avec un état dissociatif de la molécule, par l'intermédiaire d'un hamiltonien qui viole l'approximation de Born-Oppenheimer.

Si ce hamiltonien ne fait intervenir ni champ extérieur, ni les spins nucléaires, la probabilité de prédissociation est indépendante de l'orientation de la molécule dans l'espace et de l'orientation des spins nucléaires par rapport aux autres moments cinétiques moléculaires. Il en résulte que même si le calcul exact de la probabilité de prédissociation γ_{pred} est délicat, des arguments de symétrie imposent que le terme de relaxation correspondant s'écrive simplement :

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{pred}} = - \gamma_{\text{pred}} \rho \quad (10)$$

Ce terme a donc les mêmes symétries que $\left. \frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{rad}}$.

Si au contraire la prédissociation fait intervenir le hamiltonien hyperfin, ou bien un champ extérieur par l'intermédiaire du hamiltonien Stark ou Zeeman, la probabilité de prédissociation dépend à la fois du niveau hyperfin et du sous-niveau Zeeman. Des calculs détaillés seront présentés dans les chapitres 5 et 6 ; les résultats de ces calculs seront utilisés dans les paragraphes qui suivent.

5. RESOLUTION DE L'EQUATION PILOTE EN L'ABSENCE DE SPINS NUCLEAIRES

L'intérêt de l'étude de ce cas particulier est multiple :

- il correspond à de nombreux cas physiques,
- il se prête à des calculs nécessitant très peu d'approximations.
- Une vaste partie des résultats fournis sont peu affectés par la présence de spins nucléaires, ainsi que le montreront les paragraphes 6 et 8.

Nous cherchons tout d'abord la solution stationnaire de l'équation pilote ($\frac{d\rho}{dt} = 0$). Etant données les symétries des différents termes, il est naturel de projeter l'équation pilote sur la base des opérateurs tensoriels irréductibles J^k_q .

Le hamiltonien que nous allons considérer est le hamiltonien Zeeman établi au chapitre 1

$$\mathcal{H} = - g_J \mu_n J_z \cdot B + (A_0 J^0 + A_2 J^2) B^2$$

Si l'on se limite à des valeurs faibles du champ magnétique B, le terme en B^2 peut être supposé négligeable. Le cas où ce terme n'est pas négligeable est traité au paragraphe 5.4.

Si de plus il n'existe pas de prédissociation magnétique, la résolution est aisée. La projection sur J^k_q de l'équation pilote ne fait intervenir que la composante ρ^k_q de la matrice densité. On obtient alors immédiatement :

$$\rho^k_q = \frac{1}{T_p} \cdot \frac{\mathcal{E}^k_q}{(\gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{pred}} + \gamma^k) + i q g_J \frac{\mu_n B}{\hbar}} \quad (11)$$

Le signal de fluorescence dans la polarisation \vec{e}_d est donc donné par

$$J = \frac{3 \gamma_{\text{rad}} (Bv' J' \rightarrow X' v''' J''')}{8\pi T_p} \sum_{kq} (-1)^q \frac{\mathcal{E}^k_q \mathcal{D}^k_{-q}}{(\gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{pred}} + \gamma^k) + i q g_J \frac{\mu_n B}{\hbar}} \quad (12)$$

On voit apparaître le coefficient $3\gamma_{\text{rad}}(Bv'J' \rightarrow X'v'''J''')/8\pi T_p$. Nous le supprimerons systématiquement car il transporte peu d'informations ; nous utiliserons $\mathcal{J}' = \mathcal{J} [8\pi T_p / 3\gamma_{\text{rad}}(Bv'J' \rightarrow X'v'''J''')]]$. On voit que les parties réelles et imaginaires de \mathcal{J} font intervenir des fonctions de Lorentz du champ magnétique B. Cette dépendance est caractéristique de la précession de Larmor que subissent les grandeurs transversales ($q \neq 0$) durant la durée de vie de l'état excité, et constitue l'effet Hanle.

5.1. Taux de polarisation en champ nul

On peut envisager deux géométries essentielles afin de détecter la polarisation de la lumière de fluorescence en champ magnétique nul :

- dans la première, on éclaire les molécules en polarisation linéaire et on détecte les intensités de fluorescence selon les polarisations parallèle et perpendiculaire à la polarisation du faisceau exciteur

- dans la deuxième, on éclaire les molécules en polarisation circulaire et on détecte les intensités de fluorescence selon les deux polarisations circulaires selon le même axe de propagation.

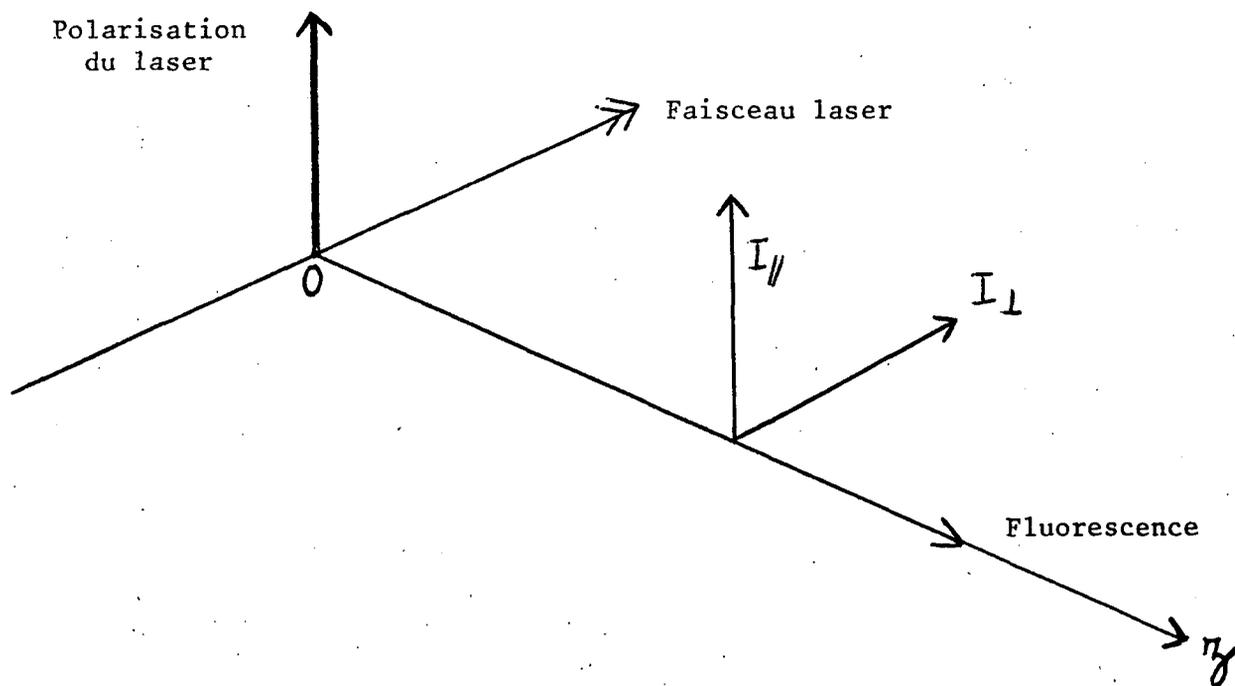
La figure 2 représente ces géométries. Tant que l'on est en champ nul, la position de l'axe de quantification est bien sûr arbitraire ; on a cependant figuré l'axe de quantification afin d'adapter ces géométries à l'effet Hanle.

Des équations développées au paragraphe 3 et de l'équation (12) on tire les taux de polarisations :

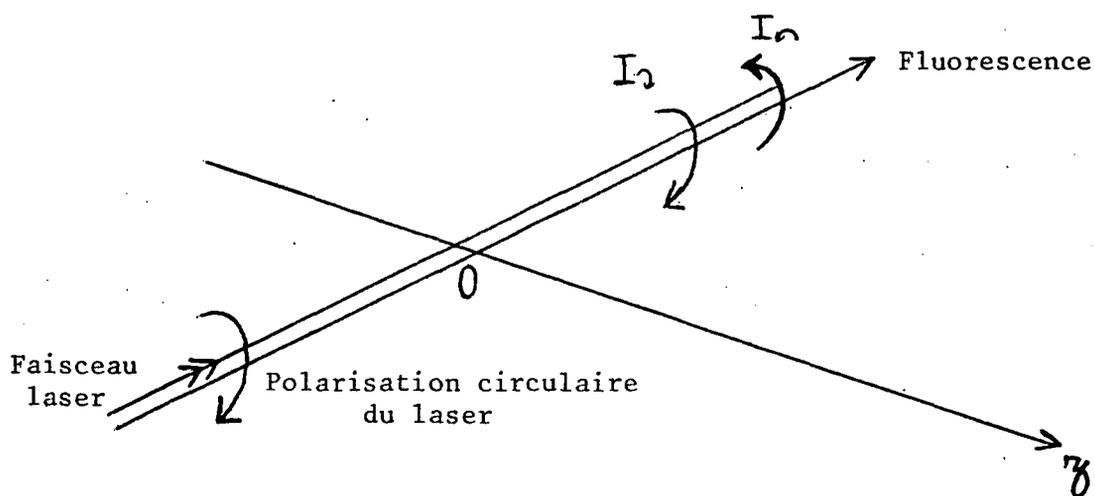
$$P_{\text{linéaire}}(J', J'', J''') = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}} = \frac{3 a_2(J', J'') a_2(J', J''')}{10 a_0(J', J'') a_0(J', J''') \frac{\Gamma_2}{\Gamma_0} + a_2(J', J'') a_2(J', J''')} \quad (13)$$

- Figure 2 - GEOMETRIES DE DETECTION DE LA POLARISATION EN CHAMP NUL

- Polarisation linéaire



- Polarisation circulaire



Oz : axe de quantification

et

$$P_{\text{circulaire}}(J', J'', J''') = \frac{I_Q - I_R}{I_Q + I_R} = \frac{\frac{5}{\Gamma_1} a_1(J', J'') a_1(J', J''')}{\frac{10}{\Gamma_0} a_0(J', J'') a_0(J', J''') + \frac{1}{\Gamma_2} a_2(J', J'') a_2(J', J''')} \quad (14)$$

$$\text{où} \quad \Gamma_k = \gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{pred}} + \gamma^k = \gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{pred}} + n \sigma^k v_r$$

Ces taux de polarisations dépendent de la pression par la densité n des partenaires de collision. Les seuls résultats réellement généraux sont ceux obtenus à pression nulle où Γ_k est indépendant de k . On peut alors expliciter complètement ces quantités en fonction de J' et des natures P, Q, R des raies d'absorption et de fluorescence. (Rappelons que $J' = J'' - 1$ raie P, $J' = J''$ raie Q, $J' = J'' + 1$ raie R). On voit sur ces expressions que l'ordre des transitions n'est pas important, en ce sens qu'une excitation P suivie d'une fluorescence Q donne les mêmes taux de polarisation qu'une excitation Q suivie d'une fluorescence P (à J constant).

Le tableau 1 donne en fonction de J' les taux de polarisation. Ces résultats ont déjà été obtenus par Gouédard (3) dans le cas des polarisations linéaires. Dans le cas des polarisations circulaires des résultats erronés ont été publiés par R. Clark et al (12). Pour chaque résultat nous donnons à la fois sa dépendance exacte en J' ainsi que sa limite quand J' tend vers l'infini, ou si celle-ci est nulle, son équivalent.

On voit donc que la polarisation est conservée même à la limite J' tendant vers l'infini sauf dans le cas de la polarisation circulaire et où au moins une des raies est Q. De plus les taux de polarisation linéaire sont plus forts avec des raies Q, et les taux de polarisation circulaire avec des raies P ou R.

Enfin les limites J' infini peuvent être retrouvées par un calcul semi classique que l'on trouvera décrit en détail dans la thèse de

3ème cycle de G. Gouédard (3). Ce même calcul permet d'ailleurs de calculer aussi l'effet Hanle.

Tableau 1

Nature des transitions	Polarisation linéaire		Polarisation circulaire	
	$P_{\text{linéaire}}(J')$	$J' \rightarrow \infty$	$P_{\text{circulaire}}(J')$	$J' \rightarrow \infty$
P - P	$\frac{J'(2J'-1)}{14J'^2 + 33J' + 20}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{5J'(2J'+3)}{14J'^2 + 33J' + 20}$	$\frac{5}{7}$
P - R	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{7}$	$-\frac{5}{7}$	$-\frac{5}{7}$
R - R	$\frac{(J'+1)(2J'+3)}{14J'^2 - 5J' + 1}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{5(J'+1)(2J'-1)}{14J'^2 - 5J' + 1}$	$\frac{5}{7}$
P - Q	$-\frac{(2J'-1)}{(6J'+7)}$	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{5}{6J'+7}$	$-\frac{5}{6J'}$
Q - Q	$\frac{(2J'-1)(2J'+3)}{8J'^2 + 8J' - 1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{8J'^2 + 8J' - 1}$	$\frac{5}{8J'^2}$
Q - R	$\frac{-(2J'+3)}{6J'-1}$	$-\frac{1}{3}$	$\frac{5}{6J'-1}$	$\frac{5}{6J'}$

5.2. Effet Hanle

5.2.1. Effet Hanle en polarisation linéaire

Il s'agit d'étudier les termes de l'équation (12) faisant intervenir au dénominateur $(\Gamma^k + i\omega)$ où $\omega = g_J \mu_n B/\hbar$. Ces termes pour lesquels q et donc k sont non nuls contribuent à la polarisation lumineuse.

Les géométries classiques sont représentées sur la figure 3a. On utilise en général une excitation polarisée linéairement, la détection se faisant en faisant la différence de l'intensité lumineuse selon les polarisations représentées. On obtient ainsi

$$\frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}} = P_{\text{linéaire}}(J', J'', J''') \frac{\Gamma_2^2}{\Gamma_2^2 + 4\omega^2} \quad (15)$$

$$\frac{I_{45^\circ-} - I_{135^\circ}}{I_{45^\circ+} + I_{135^\circ}} = P_{\text{linéaire}}(J', J'', J''') \frac{2\omega\Gamma_2}{\Gamma_2^2 + 4\omega^2} \quad (16)$$

Ces deux courbes sont des courbes de Lorentz, l'une d'absorption (15), l'autre de dispersion (16). Le seul intérêt de la courbe de dispersion est dans le cas présent la sensibilité de cette courbe au signe de ω ; elle permet donc une mesure du signe de g_J .

La largeur totale des courbes ΔB (largeur totale à mi-hauteur des courbes d'absorption, ou distance entre les abscisses des extrêmes des courbes de dispersion) est donnée par

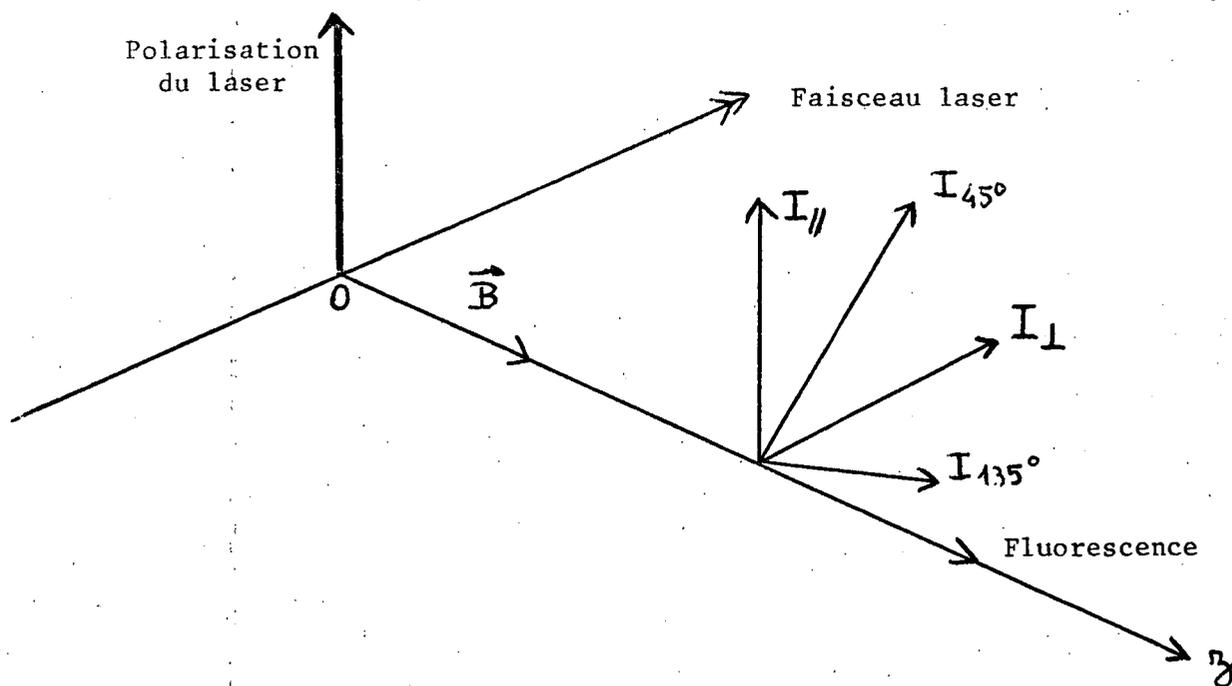
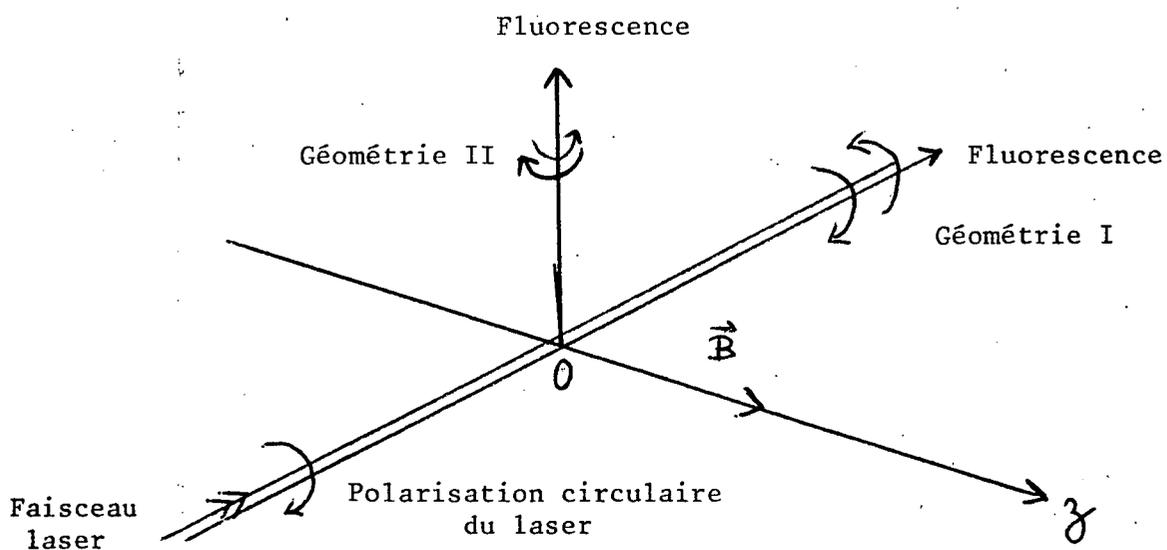
$$\frac{|g_J| \mu_n \Delta B}{\hbar} = \Gamma_2 = \gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{pred}} + n \sigma^{(2)} v_r \quad (17)$$

La largeur des courbes de l'effet Hanle est donc une fonction linéaire de la densité. La valeur de la largeur, extrapolée à pression nulle est donnée par

$$\Delta B(p=0) = \frac{\hbar}{\mu_n} \cdot \frac{1}{|g_J| \tau} \quad (18)$$

où τ est la durée de vie du niveau excité.

- Figure 3 - GEOMETRIES DE L'EFFET HANLE

3-a : *Polarisation linéaire*3-b : *Polarisation circulaire*Le champ magnétique \vec{B} est selon l'axe de quantification Oz .

Le taux de polarisation de l'effet Hanle est le taux de polarisation en champ nul. C'est donc une fonction hyperbolique décroissante de la densité et sa limite aux fortes valeurs de la pression ($\gamma^k \gg \gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{pred}}$) est non nulle.

5.2.2. Effet Hanle en polarisation circulaire

L'effet Hanle discuté ci-dessus est un effet d'alignement observé en polarisation linéaire. On peut chercher à observer un effet Hanle d'orientation en utilisant des polarisations circulaires. Il suffit pour cela de choisir l'une des deux géométries d'observation représentées sur la figure 3.1. Il s'agit d'exciter et de détecter avec des polarisations circulaires formées d'un mélange cohérent de polarisation σ linéaire et de polarisation π . Les directions de propagation des faisceaux d'excitation et de détection peuvent être soit confondues soit orthogonales, (géométries (I) et (II) respectivement). Dans la géométrie (I), le taux de polarisation est donné par :

$$\frac{(I_{\sim} - I_{\curvearrowright})_B}{(I_{\sim} + I_{\curvearrowright})_{B=0}} = P_{\text{circulaire}}(J', J'', J''') \frac{\Gamma_1^2}{\Gamma_1^2 + \omega^2} \quad (19)$$

et dans la géométrie II, par :

$$\frac{(I_{\sim} - I_{\curvearrowright})_B}{(I_{\sim} + I_{\curvearrowright})_{B=0}} = P_{\text{circulaire}}(J', J'', J''') \frac{\Gamma_1 \omega}{\Gamma_1^2 + \omega^2} \quad (20)$$

(Ces taux de polarisation sont donnés en normalisant par $(I_{\sim} + I_{\curvearrowright})_{B=0}$ car $(I_{\sim} + I_{\curvearrowright})_B$ est une fonction du champ B à travers un faible effet Hanle d'alignement).

L'intérêt de cette géométrie apparaît clairement dans le tableau

du paragraphe 5.1. Si les transitions utilisées sont des transitions P ou R, le taux de polarisation est de $\pm \frac{5}{7}$ à la limite où J tend vers l'infini. Ce chiffre est à comparer à celui obtenu pour l'effet Hanle d'alignement qui pour des transitions P ou R est $+\frac{1}{7}$. Cependant il ne faut pas négliger quelques inconvénients liés à cette géométrie :

- cet effet Hanle apparaît avec des signes opposés sur les raies P et R de fluorescence ; on doit donc résoudre la structure de rotation du spectre de fluorescence pour étudier ce signal d'effet Hanle. (Ceci n'est pas nécessaire dans le cas de l'effet Hanle d'alignement qui apparaît avec le même signe sur les raies P et R),

- la géométrie I, qui donne des courbes d'absorption, nécessite la détection de la fluorescence dans la direction du faisceau excitateur ce qui peut poser des problèmes de lumière parasite malgré les précautions habituelles en pareil cas.

5.3. Prédissociation magnétique

Dans la mesure où l'état B de l'iode est sujet à une prédissociation magnétique (cf. chapitre 6) il est important de généraliser les résultats ci-dessus au cas où existe une telle prédissociation. Le terme de relaxation par prédissociation s'écrit alors (2) :

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right\}_{\text{pred}} = -\frac{1}{2} [\gamma_{\text{pred}}, \rho]_+ \quad (21)$$

où γ_{pred} est une matrice et $[,]_+$ désigne un anticommutateur.

La décomposition de γ_{pred} dans une base d'opérateurs tensoriels irréductibles est aisée :

$$\gamma_{\text{pred}} = \gamma_{p,0} J, T_0^0 + \gamma_{p,1} B J, T_0^1 + \gamma_{p,2} B^2 J, T_0^2 + \gamma'_{p,2} B^2 J, T_0^0 \quad (22)$$

La justification de cette forme sera donnée dans le chapitre 6.

Si l'on projette alors l'équation pilote sur les $J_q^T{}^k$, il apparaît que toutes les composantes ρ_q^k de k différents mais de même q sont couplées entre elles. Bien qu'il n'y ait de termes sources que dans les équations d'évolution de ρ_q^k avec $k \leq 2$ et que seuls ces termes avec $k \leq 2$ interviennent dans les signaux de fluorescence, le couplage avec des ordres k supérieurs à 2 n'est pas négligeable ; le calcul exact nécessite alors la considération de systèmes de $(2 \cdot J - 2 \cdot |q| + 1)$ équations à autant d'inconnues pour le calcul de ρ_q^k .

On peut alors proposer une méthode approchée beaucoup plus simple, basée sur la considération suivante : le seul terme de l'équation pilote qui nécessite réellement l'introduction de la base des opérateurs tensoriels irréductibles est le terme de relaxation par collisions. Si tous les γ^k étaient égaux à une valeur commune γ_{coll} , le terme de relaxation par collisions s'écrirait

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right|_{\text{coll}} = - \gamma_{\text{coll}} \rho \quad (23)$$

Une telle hypothèse n'est pas contredite par nos résultats expérimentaux dans l'iode (cf. (1,2) et 2ème partie de ce chapitre). Elle semble justifiable par le raisonnement suivant :

En effet la différence entre γ^k et γ^0 est due aux collisions qui changent la valeur du nombre quantique M sans changer les nombres quantiques $Bv'J'$. Etant donnée la grande densité des états moléculaires d'énergies voisines de celle du niveau $Bv'J'$, la différence $\gamma^k - \gamma^0$ sera une faible fraction de γ^0 (au moins pour les molécules lourdes) car la probabilité de transfert vers les niveaux voisins est grande.

On peut alors projeter l'équation pilote sur la base des opérateurs $|JM'\rangle\langle JM|$. Le système obtenu est totalement découplé et la solution est donnée par :

$$\langle J' M' | \rho | J' M \rangle = \frac{1}{T_p} \frac{\langle J' M' | \& | J' M \rangle}{\frac{1}{2} (\Gamma_M + \Gamma_{M'}) + i(M'-M) g_J \frac{\mu_n B}{\hbar}} \quad (24)$$

avec

$$\Gamma_M = \gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{coll}} + \sum_{k=0}^2 \gamma_{p,k} B^k \langle J' M | T_0^k | J' M \rangle + \gamma_{p,2}' B^2 \langle J' M | T_0^0 | J' M \rangle \quad (25)$$

L'intensité de fluorescence est bien sûr donnée par

$$\mathcal{J}' = \sum_{MM'} \frac{\langle J' M' | \& | J' M \rangle \langle J' M | \emptyset | J' M' \rangle}{\frac{1}{2} (\Gamma_M + \Gamma_{M'}) + i(M-M') g_J \frac{\mu_n B}{\hbar}} \quad (26)$$

Cette expression se prête à un calcul numérique simple sur ordinateur puisqu'elle ne fait intervenir que des sommations. Pour trouver les expressions de $\langle JM' | \& | JM \rangle$ et $\langle JM | \emptyset | JM' \rangle$, on utilise évidemment les équations du paragraphe 3.

En champ magnétique nul, les résultats du paragraphe 5.1. restent valables.

En champ magnétique fort, Γ_M varie comme B^2 et tend vers l'infini. L'intensité lumineuse décroît fortement tend vers zéro comme B^{-2} , mais en même temps le terme de précession qui apparaît dans les dénominateurs de \mathcal{J}' et qui est linéaire en B devient négligeable devant les termes de relaxation. Il y a donc repolarisation en champ magnétique intense.

L'origine physique est que, en champ magnétique intense, la prédissociation a lieu très rapidement et la durée de vie de l'état excité (en $1/B^2$) est plus courte qu'une période de précession de Larmor (en $1/B$).

On peut comparer cette situation à l'effet analogue observé en effet Raman sur une vapeur moléculaire (¹³) :

Si l'écart à la résonance $\Delta\omega$ est petit devant la structure de rotation, une transition particulière crée la contribution essentielle à l'intensité de l'effet Raman, et les taux de polarisation de l'effet Raman seront les mêmes que si l'on observait la fluorescence de résonance sur cette transition. Si au contraire l'écart à la résonance $\Delta\omega$ est grand devant la structure de rotation on peut considérer que les molécules sont virtuellement excitées durant un temps de l'ordre de $1/\Delta\omega$, très inférieur à la période de rotation ; les taux de polarisation seront plus forts, la rotation n'ayant pas eu le temps de se produire.

Nous allons préciser un peu l'étude des modifications que la prédissociation magnétique apporte à l'effet Hanle. On peut alors définir deux échelles de champ magnétique pour l'évolution de la molécule dans l'état excité :

- celle de l'effet Hanle B_H définie par $g_J \mu_n B_H \approx h \Gamma(B=0)$
- celle de la prédissociation magnétique B_{pred} : c'est le champ pour lequel la valeur moyenne de $\Gamma_M(B)$ sera voisin de $2 \Gamma(B=0)$.

Si le champ B_H est très inférieur au champ B_{pred} , l'effet Hanle se produit normalement et seules les ailes très lointaines en seront modifiées :

Au contraire si B_{pred} est inférieur à B_H , il n'y a plus d'effet Hanle ; le moment magnétique des molécules excitées n'a jamais le temps de précesser d'une fraction notable de tour quel que soit le champ puisque la molécule est prédissociée plus rapidement.

Dans le cas intermédiaire, l'effet Hanle est évidemment fortement perturbé et on peut assister en fonction du champ à une dépolarisation suivie

d'une repolarisation. Cependant cet effet s'accompagnera toujours d'une forte baisse de l'intensité de fluorescence ce qui peut rendre délicate l'observation de ce phénomène. Il a cependant été observé (cf. 2ème partie de ce chapitre).

5.4. Effet Zeeman quadratique

Il est aisé de vérifier que l'introduction du terme d'effet Zeeman quadratique en $B^2 M_J^2$ entraîne un couplage des équations obtenues par projection de l'équation pilote (1) sur la base des opérateurs tensoriels irréductibles. (Le terme $A_0 J, T_0^0 B^2$ déplaçant seulement également tous les sous-niveaux de l'état $Bv'J'$ n'a aucun effet sur l'évolution de ρ). Cependant si l'on fait l'hypothèse de l'équation 23 sur la relaxation par collisions, on peut utiliser la base $|J' M' \rangle \langle J' M|$ dans lesquelles il y a découplage des diverses équations ; on obtient alors

$$\langle J' M' | \rho | J' M \rangle = \frac{1}{T_p} \frac{\langle J' M' | \mathcal{H} | J' M \rangle}{\frac{1}{2} (\Gamma_M + \Gamma_{M'}) + i (E_{M'} - E_M) / \hbar} \quad (27)$$

où Γ_M est donné par l'équation (25) et l'énergie E_M vaut :

$$E_M = \langle J' M | \mathcal{H} | J' M \rangle = -g_J \mu_n MB + B^2 (A_0 \langle J' M | T_0^0 | J' M \rangle + A_2 \langle J' M | T_0^2 | J' M \rangle)$$

La nécessité d'introduire l'effet Zeeman quadratique pour l'étude de l'effet Hanle n'existe cependant que dans les cas où les perturbations qu'il apporte aux différences d'énergies sont notables dans la zone de champ de l'effet Hanle.

6. CAS D'UNE MOLECULE AVEC SPINS NUCLEAIRES

6.1. Discussion générale

Les idées de base de cette discussion sont les mêmes que dans le cas atomique où elles ont été exposées par J.C. Lehmann (14). C'est le paramètre $\Delta_{\text{hfs}}/\gamma$ (Δ_{hfs} : valeur caractéristique de l'écart entre niveaux hyperfins ; γ : largeur totale de relaxation) qui détermine l'aspect des choses.

- si $\Delta_{\text{hfs}} \ll \gamma$ - les spins nucléaires n'ont pas le temps de se coupler au moment cinétique \vec{J} pendant la durée de vie de l'état excité. Ni les taux de polarisation, ni l'effet Hanle ne sont affectés par l'existence des spins nucléaires.

- si $\Delta_{\text{hfs}} \gg \gamma$ - les spins nucléaires se couplent avec \vec{J} pour former le moment cinétique \vec{F} ; les spins nucléaires \vec{I}_1 , \vec{I}_2 et \vec{J} précessent autour de F avec une fréquence de l'ordre de Δ_{hfs} , donc de nombreuses fois durant la durée de vie de l'état excité. Ceci entraînera une modification des taux de polarisation en champ nul. Quant à l'effet Hanle, il aura lieu en général dans la zone de "champ faible" c'est-à-dire avant le découplage de la structure hyperfine. On s'attend donc à observer une superposition des effets Hanle de tous les niveaux hyperfins et les courbes d'effet Hanle ne seront plus de simples courbes de Lorentz. Dans la zone de découplage, on observera des effets liés aux croisements et anticroisements de structure hyperfine ; ces effets seront traités au paragraphe 8.

- si $\Delta_{\text{hfs}} \simeq \gamma$ - le traitement du problème en champ nul reste assez aisé. Par contre, en champ non nul, le découplage hyperfin joue un rôle important dans la zone même de l'effet Hanle et un traitement exact nécessitera sauf dans des cas particuliers des calculs numériques sur ordinateur.

Dans ce qui suit, le seul cas envisagé en détail sera celui où $\Delta_{\text{hfs}} \gg \gamma$ car c'est le cas rencontré dans l'état B de l'iode moléculaire. Les autres cas seront rapidement évoqués.

6.2. Propriétés des divers termes de l'équation pilote

6.2.1. Le hamiltonien

Il s'écrit simplement, d'après le chapitre 1, dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{hfs}} - g_J \mu_n J_z B - g_I (1 - \sigma) \mu_n I_z B + (A_0 J, T^0 + A_2 J, T_0^2) B^2 \quad (28)$$

où $\vec{I} = \vec{I}_A + \vec{I}_B$ est le spin nucléaire total de la molécule.

En général les termes d'effet Zeeman quadratique seront négligés. De même le découplage hyperfin fait aussi apparaître des déplacements quadratiques en champ, dont nous ne tiendrons pas compte.

Le hamiltonien hyperfin peut être caractérisé par ses états propres et ses énergies propres :

$$\mathcal{H}_{\text{hfs}} |J' \epsilon F M_F\rangle = E_{\epsilon F} |J' \epsilon F M_F\rangle \quad (29)$$

ϵ est un pseudo spin (¹⁵), car le spin nucléaire total \vec{I} n'est en général pas un bon nombre quantique, s'il existe des interactions quadrupolaires (Il ne l'est pas non plus, si la molécule n'est pas, contrairement à l'hypothèse faite au début de ce paragraphe, diatomique homonucléaire). On peut bien sûr décomposer l'état $|J' \epsilon F M_F\rangle$ sur la base des états $|B v' J' I F M_F\rangle$

$$|J' \epsilon F M_F\rangle = \sum_I \alpha(I \epsilon J' F) |B v' J' I F M_F\rangle \quad (30)$$

Les coefficients α forment une matrice unitaire de changement de base. La base $|J' \epsilon F M_F\rangle$ est la base couplée et la base $|J' I F M_F\rangle$ la base découplée. Pour éclairer un peu cette discussion, nous allons l'illustrer par l'exemple de l'iode moléculaire $^{127}\text{I}_2$ dans les états B $^3\Pi_{0+u}$ et X $^1\Sigma_g^+$, qui sont respectivement les états excités/fondamentaux des transitions que nous avons étudiées.

Le hamiltonien hyperfin s'écrit, en se limitant aux termes principaux :

$$\mathcal{H}_{\text{hfs}} = -e q Q \sum_{X=A,B} \frac{3(\vec{I}_X \vec{J})^2 + \frac{3}{2} (\vec{I}_X \vec{J}) - \vec{I}_X^2 \vec{J}_X^2}{2(2J+3)(2J-1) I_X (2I_X-1)} + C_E (\vec{I}_A + \vec{I}_B) \cdot \vec{J} \quad (31)$$

Le spin nucléaire du noyau ^{127}I est $I_A = \frac{5}{2}$.

On vérifie aisément que le spin total \vec{I}^2 ne commute pas avec ce hamiltonien hyperfin. Par ailleurs, les considérations générales de symétrie d'échange des noyaux font que suivant la nature s ou a de la fonction d'onde totale, la fonction de spin nucléaire doit être para (valeurs accessibles du spin total 0,2,4) ou ortho (I=1,3,5). Le nombre correspondant de niveaux hyperfins est 15 (niveau para $J \geq 4$) et 21 (niveau ortho $J \geq 5$).

La validité du hamiltonien (31) a été établie par la référence ⁽¹⁵⁾ ; de nombreux termes mineurs ont été rajoutés depuis et une étude théorique et critique a été faite par M. Broyer, J.C. Lehmann et moi-même ⁽¹⁶⁾.

L'obtention des coefficients $\alpha(I \epsilon J' F)$ nécessite la diagonalisation de matrices 3×3 au plus ⁽¹⁾. Remarquons d'ailleurs que le hamiltonien hyperfin mélange légèrement des niveaux de nombres de rotation J différents mais de même valeur de F et même symétrie ortho-para (donc le niveau J avec $J \pm 2$). Ce mélange faible sauf si J est très petit sera négligé.

On peut alors reprendre les calculs précédents mais en utilisant une nouvelle base d'opérateurs tensoriels irréductibles $\varepsilon_{F, \varepsilon' F', T_q^k}$ dont la définition est donnée dans l'appendice 1. On peut donc écrire :

$$\mathcal{H}_{\text{hfs}} = \sum_{\varepsilon F} E_{\varepsilon F} \varepsilon_{F, \varepsilon F} T_0^0 \sqrt{2F+1} \quad (32)$$

6.2.2. Opérateurs excitation et détection

On a vu dans le paragraphe 3 que

$$\mathcal{E} = \sum_{k, q} \mathcal{E}_q^k J, T_q^k \uparrow_I$$

et
$$\mathcal{D} = \sum_{k, q} \mathcal{D}_q^k J, T_q^k \uparrow_I$$

où \mathcal{E}_q^k et \mathcal{D}_q^k sont les coefficients calculés en l'absence de spins nucléaires et \uparrow_I est donné par : (cf. Appendice 1)

$$\uparrow_I = \sum_I \sqrt{2I+1} \quad II T_0^0$$

On peut par un simple changement de base obtenir les expressions de \mathcal{E} et \mathcal{D} dans la base "couplée" $\varepsilon_{F, \varepsilon' F', T_q^k}$:

$$\mathcal{E} = \sum_{\varepsilon F \varepsilon' F' I k, q} \mathcal{E}_q^k [(2F+1)(2F'+1)]^{1/2} (-1)^{I+J'+F'+k} \begin{Bmatrix} J' & F & I \\ F' & J & k \end{Bmatrix} \alpha^* (I \varepsilon J' F) \alpha (I \varepsilon' J' F') \varepsilon_{F, \varepsilon' F', T_q^k} \quad (31)$$

et une expression analogue pour \mathcal{D} .

6.2.3. Terme de relaxation par collisions

Le principe du calcul a été donné au § 4.2 et l'équation (9) donne l'expression de ce terme dans une base découplée. On peut alors passer à la base couplée et on obtient sans difficultés notables l'expression suivante (cf. Appendice 1) :

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right\}_{\text{coll}} = - \sum_{\substack{\epsilon F \epsilon' F' \\ \epsilon'' F'' \epsilon''' F'''}} \sum_{\substack{K \\ Q}} \gamma^K (\epsilon F \epsilon' F' - \epsilon'' F'' \epsilon''' F''') \epsilon F \epsilon' F' \rho_Q^K \epsilon'' F'' \epsilon''' F''' T_Q^K \quad (32)$$

avec

$$\begin{aligned} \gamma^K (\epsilon F \epsilon' F' - \epsilon'' F'' \epsilon''' F''') &= \sum_{II'} \alpha(I \epsilon J' F) \alpha^*(I' \epsilon' J' F') \alpha^*(I \epsilon'' J' F'') \alpha(I' \epsilon''' J' F''') \\ &\times \sum_{kk'} \gamma^k (2k+1)(2k'+1) [(2F+1)(2F'+1)(2F''+1)(2F''' +1)]^{1/2} \\ &\times \begin{Bmatrix} J' & I & F \\ J' & I' & F' \\ k & k' & K \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J' & I & F'' \\ J' & I' & F''' \\ k & k' & K \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (33)$$

Une telle formule ne met pas en évidence de propriété physique simple. On peut remarquer que la relaxation couple les populations ou les cohérences entre deux niveaux hyperfins quelconques à toutes les autres quantités ayant les mêmes valeurs de K et de Q.

On pourrait espérer que si $J \gg I$, à l'ordre 0 en I/J , le terme de relaxation par collisions prendrait des formes simples du genre :

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right\}_{\text{coll}} = - \sum_{\substack{k q \\ \epsilon F \epsilon' F'}} \gamma^k \epsilon F \epsilon' F' \rho_q^k \epsilon F \epsilon' F' T_q^k$$

Cet espoir est faux ; nous allons le montrer dans le cas d'un seul spin nucléaire. Les formules (32) et (33) deviennent identiques à celles de la thèse de J.P. Faroux (11) :

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right|_{\text{coll}} = - \sum_{FF''F'''} \gamma^K (FF' - F''F''') \rho_Q^K F''F'''' T_Q^K$$

avec

$$\gamma^K (FF' - F''F''') = \sum_{kk'} \gamma^k (2k+1)(2k'+1) [(2F+1)(2F'+1)(2F''+1)(2F'''+1)]^{1/2}$$

$$\begin{Bmatrix} J' & I & F \\ J' & I & F' \\ k & k' & K \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J' & I & F'' \\ J' & I & F''' \\ k & k' & K \end{Bmatrix}$$

Etudions le cas particulier $K=0$, $F=F'=F''=F'''$. On trouve

$$\gamma^0 (FF - FF) = \sum_{k=0}^{2I} \gamma^k P(k)$$

avec
$$P(k) = (2F+1)(2k+1) \begin{Bmatrix} I & J' & F \\ J' & I & k \end{Bmatrix}^2$$

On vérifie aisément que $\sum_k P(k) = 1$ et que $P(0) = \frac{1}{2I+1} \cdot \frac{2F+1}{2J+1}$ dont la limite quand J tend vers l'infini est $1/(2I+1)$. On voit donc que le poids de γ^0 dans $\gamma^0 (FF - FF)$ n'est pas prépondérant ce qui prouve qu'il n'y a pas de simplification notable si $I \ll J$. Le seul cas où la relaxation sera simple est celui déjà envisagé au paragraphe 5 et qui doit être assez souvent une bonne approximation : c'est celui où γ^k n'est pas fonction de k ; il est aisé alors de vérifier que même en présence de spins nucléaires

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right|_{\text{coll}} = - \gamma_{\text{coll}} \rho$$

C'est le seul cas où nous pourrions faire les calculs ; nous ne prétendons pas avoir prouvé la validité générale de cette équation mais nous l'utiliserons dorénavant.

6.2.4. Relaxation par prédissociation

Le cas d'une prédissociation magnétique et hyperfine sera envisagé à partir du paragraphe 6.5 et utilisera les résultats des calculs des chapitres 5 et 6. Si la prédissociation n'est ni magnétique ni hyperfine, l'équation (10) du paragraphe 4.3 reste valable :

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right\}_{\text{pred}} = - \gamma_{\text{pred}} \rho$$

Le terme de relaxation s'écrira donc

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right\}_{\text{relax}} = - \gamma \rho \quad (34)$$

avec $\gamma = \gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{pred}} + \gamma_{\text{coll}}$

6.3. Taux de polarisation en champ nul de la lumière de fluorescence

6.3.1. Calcul quantique

Avec les approximations développées ci-dessus, on peut calculer les diverses composantes de la matrice densité dans la base ${}_{\epsilon F \epsilon'} F' T_Q^K$, les projections sur cette base de l'équation pilote étant découplées :

$$\varepsilon_F \varepsilon_{F'} \rho_q^k = \frac{1}{T_p} \sum_I \varepsilon_q^k \frac{[(2F+1)(2F'+1)]^{1/2} (-1)^{I+J+F'+k} \left\{ \begin{matrix} J' & F & I \\ F' & J & k \end{matrix} \right\} \alpha^*(I \varepsilon J F) \alpha(I \varepsilon' J F')}{\gamma + i \frac{E_{\varepsilon F} - E_{\varepsilon' F'}}{\hbar}}$$

Le signal de fluorescence vaut alors

$$J' = \sum_{kq} \sum_{\varepsilon F \varepsilon' F' I I'} (-1)^q \varepsilon_q^k \varpi_{-q}^k \times (2F+1)(2F'+1) \times (-1)^{2J'+F+F'+I+I'} \times$$

$$\left\{ \begin{matrix} J' & F & I \\ F' & J & k \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J' & F & I' \\ F' & J & k \end{matrix} \right\} \alpha^*(I \varepsilon J F) \alpha(I \varepsilon' J F') \alpha^*(I' \varepsilon' J F') \alpha(I' \varepsilon J F') \times$$

$$\frac{1}{\gamma + i \frac{E_{\varepsilon F} - E_{\varepsilon' F'}}{\hbar}} \quad (36)$$

Cette expression est valable dans tous les cas envisagés au paragraphe 6.1.

Si les écarts d'énergie $E_{\varepsilon F} - E_{\varepsilon' F'}$, dont l'ordre de grandeur a été noté Δ_{hfs} sont très inférieurs à $\hbar\gamma$, on peut les négliger devant $\hbar\gamma$ et remplacer dans l'équation 36 tous les dénominateurs par γ . Une resommation sur tous les niveaux hyperfins est alors possible ; on peut de manière équivalente projeter l'équation pilote sur une base d'opérateurs tensoriels irréductibles non couplée et négliger tous les termes dûs au commutateur $[\mathcal{H}_{hfs}, \rho]$. De toutes façons, on retrouve les résultats du paragraphe 5 à des conventions de normalisation près.

Si au contraire Δ_{hfs} est très grand devant γ , seuls les termes $\varepsilon = \varepsilon'$ et $F = F'$ sont importants ; les autres termes étant plus petits dans le rapport γ/Δ_{hfs} . On peut alors ne conserver que les termes résonnants comme l'ont fait G. Gouédard ⁽³⁾ et M. Broyer ⁽¹⁾.

On obtient alors

$$J'_R = \sum_{\epsilon F k q} (-1)^q \begin{matrix} k \\ \epsilon \\ q \end{matrix} \begin{matrix} k \\ -q \end{matrix} \frac{\mathcal{N}_{hf} \cdot \mathcal{B}(\epsilon J' F k)}{\gamma} \quad (37)$$

avec

$$\mathcal{B}(\epsilon J' F k) = \frac{1}{\mathcal{N}_{hf}} \left[\sum_I (-1)^{J'+F+I+k} (2F+1) \begin{Bmatrix} J' & F & I \\ F & J' & k \end{Bmatrix} |\alpha(I \epsilon J' F)|^2 \right]^2 \quad (38)$$

et \mathcal{N}_{hf} est le nombre de niveaux hyperfins

$$\mathcal{N}_{hf} = \sum_I (2I+1)$$

Les taux de polarisation en champ nul sont assez faciles à calculer ; il suffit de remplacer dans les équations 13 et 14 les produits $a_k(J'J'') a_k(J'J''')$ par $a_k(J'J'') a_k(J'J''') B_k(J')$ où l'on a posé :

$$B_k(J') = \sum_{\epsilon F} \mathcal{B}(\epsilon J' F k) \quad (39)$$

On obtient ainsi les expressions des taux de polarisations dans les deux géométries représentées sur la figure 2 (cf. § 5)

$$P_{\text{linéaire}} = \frac{3a_2(J', J'') a_2(J', J''') B_2(J')}{10a_0(J', J'') a_0(J', J''') B_0(J') + a_2(J', J'') a_2(J', J''') B_2(J')} \quad (40)$$

$$P_{\text{circulaire}} = \frac{5a_1(J', J'') a_1(J', J''') B_1(J')}{10a_0(J', J'') a_0(J', J''') B_0(J') + a_2(J', J'') a_2(J', J''') B_2(J')} \quad (41)$$

On peut affirmer dès maintenant que l'effet des spins nucléaires est de réduire la polarisation de la lumière de fluorescence par rapport au taux de polarisation observé en leur absence. En effet une fraction de l'alignement ou de l'orientation de J est transférée par le couplage hyperfin aux spins nucléaires. On se doute qu'un tel effet doit disparaître à la limite où I/J tend vers zéro. Nous allons le vérifier en calculant les développements limites en puissance de I/J des coefficients $B_k(J')$. On trouve

$$\begin{aligned}
 B_0 &= 1 \\
 B_1 &\approx 1 + \frac{1}{\mathcal{N}_{hf}} \sum_{\epsilon F} \frac{(F-J)^2 - \langle I(I+1) \rangle_{\epsilon F}}{J(J+1)} \\
 B_2 &\approx 1 + \frac{3}{\mathcal{N}_{hf}} \sum_{\epsilon F} \frac{(F-J)^2 - \langle I(I+1) \rangle_{\epsilon F}}{J(J+1)} \quad (42)
 \end{aligned}$$

avec
$$\langle I(I+1) \rangle_{\epsilon F} = \sum_I |\alpha(I\epsilon J'F)|^2 \cdot I(I+1)$$

Ces développements sont valables au 2ème ordre inclus en I/J ; B_0 est strictement égal à 1. On peut, grâce aux propriétés d'unitarité de la matrice α , mener les sommations jusqu'au bout :

$$\begin{aligned}
 B_1 &= 1 - \frac{2}{3} \frac{\sum_I (2I+1) I(I+1)}{\mathcal{N}_{hf} J(J+1)} \\
 B_2 &= 1 - 2 \frac{\sum_I (2I+1) I(I+1)}{\mathcal{N}_{hf} J(J+1)} \quad (43)
 \end{aligned}$$

Il apparaît donc que les corrections aux taux de polarisations sont d'ordre $I(I+1)/J(J+1)$ et que les termes d'alignements sont 3 fois plus affectés que les termes d'orientation. On remarque de plus que ces termes de correction en $I(I+1)/J(J+1)$ sont indépendants de la forme précise du hamiltonien hyperfin alors que l'expression générale des coefficients B, équations 38 et 39,

en dépend à travers les coefficients $|\alpha(I \epsilon J' F)|^2$. Les résultats de ce calcul quantique peuvent se retrouver par un calcul classique que nous allons présenter ci-dessous.

6.3.2. Calcul classique

Un tel calcul semble justifiable si \vec{I} , \vec{J} , \vec{F} sont grands devant l'unité de moment cinétique \hbar . Ceci est souvent vrai expérimentalement sauf pour \vec{I} . Le calcul est fait en champ nul et on suppose que \vec{I}^2 est une constante du mouvement (cas d'un seul spin nucléaire ou d'un spin total qui est un bon nombre quantique à cause d'une forme particulière du hamiltonien hyperfin).

Supposons tout d'abord la molécule sans spin nucléaire ; à l'instant qui suit l'excitation optique la molécule a son moment cinétique \vec{J} ($t=0$) dont la direction est donnée par une certaine loi de probabilité $P(\Omega_J) d\Omega_J$ probabilité non quantique représentant simplement les effets des conditions initiales aléatoires et de la polarisation de la lumière excitatrice. Comme le champ magnétique est nul, \vec{J} est une constante du mouvement et la valeur moyenne dans le temps d'une quantité dépendant de \vec{J} (par exemple orientation J_z ou alignement longitudinal $(3J_z^2 - \vec{J}^2)$) est égale à sa valeur initiale

$$\langle J_z \rangle_t = J_z(0)$$

$$\int P(\Omega_J) d\Omega_J \langle J_z \rangle_t = \langle J_z(0) \rangle_J$$

où $\langle \rangle_t$ désigne la moyenne sur le temps et $\langle \rangle_J$ une moyenne sur la répartition de probabilité $P(\Omega_J) d\Omega_J$. L'évaluation de ces quantités peut être obtenue par le calcul classique de Gouédard ⁽³⁾, que nous ne reprenons pas ici.

Rajoutons maintenant le spin nucléaire. Si l'excitation est faite par une raie large par rapport à la structure hyperfine, le moment cinétique J à l'instant de l'excitation ($t=0$) a exactement la même loi de probabilité de répartition $P(\Omega_J) d\Omega_J$ que dans le cas précédent. Le moment cinétique I est pour sa part réparti de façon totalement isotrope.

$$P(\Omega_I) = \frac{1}{4\pi}.$$

Pendant la durée de vie de l'état excité \vec{J} et \vec{I} vont précesser autour de leur résultante \vec{F} qui est définie par les conditions initiales

$$\vec{F} = \vec{J}(0) + \vec{I}(0)$$

Deux cas simples apparaissent alors, comme au paragraphe 6.3.1. :

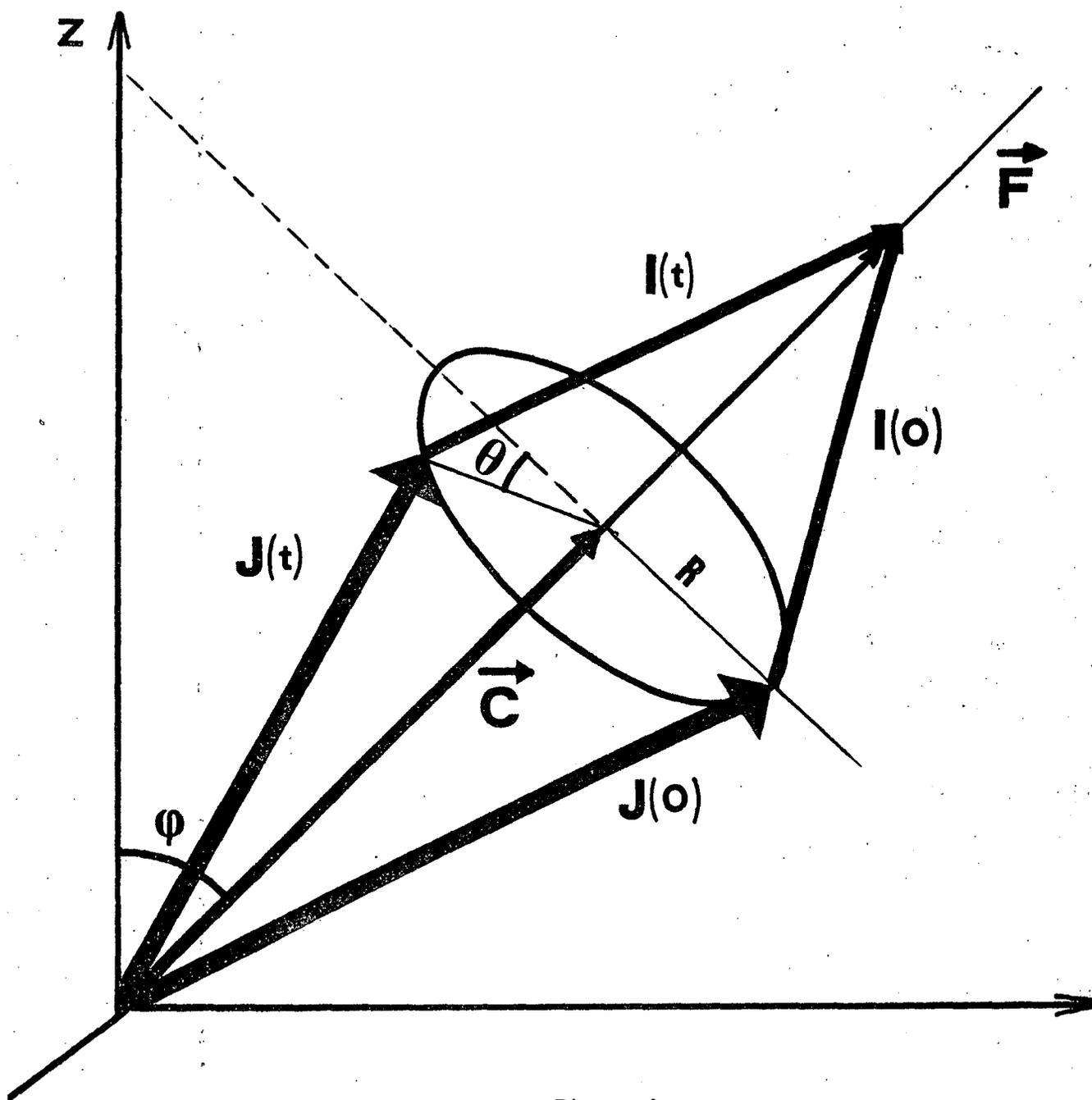
- $\gamma \gg \Delta_{\text{hfs}}$: la période de précession hyperfine est grande devant la durée de vie de l'état excité $1/\gamma$. La précession n'a donc pas lieu et la moyenne sur la durée de vie de l'état excité de $\vec{J}(t)$ vaut $\vec{J}(0)$. Les résultats établis en l'absence de spins nucléaires sont valables.

- $\gamma \ll \Delta_{\text{hfs}}$: \vec{I} et \vec{J} précessent un grand nombre de tours autour de \vec{F} , et l'on peut remplacer les moyennes exactes du type $\gamma \int_0^\infty e^{-\gamma t} J_z(t) dt$ par la moyenne obtenue sur un tour de précession $\frac{1}{T} \int_0^T J_z(t) dt$. L'erreur relative d'un tel calcul est de l'ordre de $(1 - e^{-\gamma T}) \approx \gamma T \approx \frac{\gamma}{\Delta_{\text{hfs}}}$

Ceci est donc classiquement l'analogie de négliger les cohérences hyperfines en mécanique quantique. Les moyennes sur un tour de précession, sont assez simples grâce à des considérations géométriques :

- pour les quantités linéaires en \vec{J} leur moyenne est la valeur prise au centre \vec{C} du cercle de rayon R décrit par l'extrémité de \vec{J}

$$\vec{C} = \vec{F} \frac{(\vec{J} \cdot \vec{F})}{F^2}$$



- Figure 4 -

Définition des différents vecteurs \vec{J} , \vec{I} , \vec{F} , \vec{C} et trajectoire de \vec{J} .

$$R^2 = \vec{J}^2 - \vec{C}^2$$

$$C^2 \sin^2 \varphi = C^2 - C_z^2$$

La figure 4 représente la trajectoire de \vec{J} et définit les diverses notations.

- pour les quantités quadratiques du type J_z^2 on doit écrire

$$J_z = C_z + R \cos \theta \sin \varphi$$

ce qui donne

$$\langle J_z^2 \rangle_t = C_z^2 + \frac{1}{2} R^2 \sin^2 \varphi$$

A condition de développer ces quantités en puissance de I/J et en se limitant au 2ème ordre inclus, on peut prendre les moyennes sur la répartition isotrope de I .

On obtient finalement les résultats suivants :

$$\langle \langle J_z \rangle_t \rangle_I = J_z(0) \left(1 - \frac{2}{3} \frac{I^2}{J^2} \right)$$

$$\langle \langle 3J_z^2 - \vec{J}^2 \rangle_t \rangle_I = (3J_z^2(0) - J^2) \left(1 - \frac{2I^2}{J^2} \right)$$

La moyenne sur la répartition de J permet de relier les valeurs moyennes sur le temps et sur les conditions initiales à celles obtenues en l'absence de spins nucléaires :

On trouve à l'évidence que l'orientation est réduite par le facteur $\left(1 - \frac{2}{3} \frac{I^2}{J^2} \right)$ et l'alignement par le facteur $\left(1 - \frac{2I^2}{J^2} \right)$ en accord parfait avec le calcul quantique du paragraphe précédent.

On peut s'étonner de la condition \vec{I}^2 bon nombre quantique ; elle est en fait nécessaire pour que la trajectoire de l'extrémité de J soit un cercle et ceci est le seul cas où le calcul peut être mené jusqu'au bout simplement.

6.4. Effet Hanle

On peut, en utilisant le formalisme développé au paragraphe 6.3, calculer l'effet Hanle. Cependant les termes non diagonaux du hamiltonien Zeeman font apparaître des termes de couplages entre les divers $\epsilon_{F\epsilon'F'} \rho_q^k$. Ces termes ont des effets négligeables tant que l'on n'aborde pas la zone de découplage de la structure hyperfine. Si on les néglige, on retrouve l'expression déjà obtenue par M. Broyer ⁽¹⁾ pour l'effet Hanle :

$$J_R' = \sum_{kq} (-1)^q \epsilon_q^k \mathcal{D}_{-q}^k \sum_{\epsilon F} \mathcal{N}_{hf} \frac{\mathcal{B}(\epsilon J' F k)}{\gamma + i q g_{\epsilon F} \frac{\mu_n^B}{h}} \quad (44)$$

avec

$$g_{\epsilon F} = \sum_I |\alpha(I\epsilon J' F)|^2 g_{IF}$$

et

$$g_{IF} = g_J \frac{F(F+1) + J'(J'+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} + g_I(1-\sigma) \frac{F(F+1) - J'(J'+1) + I(I+1)}{2F(F+1)}$$

La seule différence avec le résultat de M. Broyer est dans le traitement de la relaxation par collisions : les difficultés ont été mises en évidence ici alors qu'elles sont passées sous silence chez M. Broyer ⁽¹⁾.

Il est aisé de vérifier que les facteurs de Landé $g_{\epsilon F}$ des différents niveaux hyperfins varient entre les limites approximatives

$$g_J \pm g_I(1-\sigma)(I_m/J) \quad (I_m \text{ étant la valeur maximale de } I).$$

Si $|g_J| > |g_I(1-\sigma)(I_m/J)|$, la dispersion des facteurs de Landé n'est pas trop forte et les courbes obtenues dans l'étude de l'effet Hanle seront assez voisines de courbes de Lorentz. Si $|g_J| < |g_I(1-\sigma)(I_m/J)|$, la dispersion des facteurs de Landé sera forte et les courbes déduites de l'équation 44 seront la somme de courbes de largeurs très différentes ; en particulier les

amplitudes respectives des courbes en absorption et en dispersion ne seront plus égales (cf. équation (15) et (16) ; par amplitude d'une courbe de dispersion, nous désignons la différence des ordonnées de ses extrêma).

On peut d'ailleurs constater que dès que tous les facteurs de Landé ne sont plus de même signe les courbes d'absorption et de dispersion obtenues dans les géométries décrites sur la figure 3 ne transportent plus la même information. En effet, en l'absence de spins nucléaires, il est aisé de vérifier que ces deux courbes sont parties réelles et imaginaires d'une même quantité, n'ayant qu'un seul pôle dans le plan complexe, et sont donc reliées par les relations de Kramers Kronig (¹⁷). Ceci reste vrai, en présence de spins nucléaires tant que tous les facteurs de Landé ont même signe. C'est d'ailleurs évident : dans le cas où il n'y a que deux niveaux hyperfins on voit évidemment que la courbe d'absorption est indépendante des signes de leurs facteurs de Landé tandis que la forme de la courbe de dispersion ne sera pas la même suivant leurs signes respectifs.

Notre calcul prévoit que l'effet Hanle s'élargit avec la pression, à cause de la dépendance de γ en pression (équation 34), sans se déformer, les courbes se déduisant les unes des autres par une affinité d'abscisse. Notre théorie avec son traitement approximatif de la relaxation ne permet pas de prévoir de dépolarisation par collisions. Si l'hypothèse γ^k indépendant de k était fautive, il y aurait dépolarisation mais en même temps déformation due au couplage entre sous-niveaux hyperfins.

Enfin si la pression augmente beaucoup il viendra un moment où l'hypothèse $\gamma \ll \Delta_{\text{hfs}}$ ne sera plus vérifiée ; et l'effet Hanle se déformera encore. Le cas limite $\gamma \gg \Delta_{\text{hfs}}$ a été étudié ; mais il sera en général impossible d'atteindre cette limite sans que l'ensemble de la théorie soit à refaire.

6.5. Effets de predissociation hyperfine et magnetique

Les expressions données ci-dessus sont valables seulement dans le cas d'une prédissociation naturelle non hyperfine. Nous allons traiter maintenant le cas de la prédissociation hyperfine puis de la prédissociation la plus générale hyperfine et magnétique. Il est en effet possible que la prédissociation magnétique n'ait pas d'effet notable dans la zone de l'effet Hanle même si elle existe.

6.5.1. Predissociation hyperfine

Sous des hypothèses précisées dans le chapitre 5, et tant que la structure hyperfine n'est pas découplée, on peut écrire

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right|_{\text{pred}} = -\frac{1}{2} [\Gamma_{\text{pred}} \rho]_+ \quad (45)$$

avec
$$\Gamma_{\text{pred}} = \sum_{\epsilon F} \Gamma_{\epsilon F} T_0^0 \sqrt{2F+1}$$

Alors il est aisé de projeter l'équation pilote et de tirer la valeur du signal de fluorescence :

$$J_R^i = \sum_{k,q} (-1)^q g_{\epsilon F}^k \mathcal{D}_{-q}^k \sum_{\epsilon F} \frac{\mathcal{N}_{\text{hf}} \mathcal{B}(\epsilon J' F k)}{\gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{coll}} + \Gamma_{\epsilon F} + i q g_{\epsilon F} \frac{\mu_n B}{\hbar}} \quad (46)$$

Les conséquences d'une telle formule sont analogues à celles du paragraphe 6.4. En particulier les largeurs des effets Hanle des divers niveaux hyperfins présentent une dispersion qui est due non seulement à celle des facteurs de Landé $g_{\epsilon F}$ mais aussi à celle des durées de vie

$\tau_{\epsilon F} = (\gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{coll}} + \Gamma_{\epsilon F})^{-1}$. Comme la largeur de l'effet Hanle d'un niveau

ne dépend que du produit $g_{\epsilon F} \tau_{\epsilon F}$ les effets des dispersions peuvent s'ajouter ou se déduire partiellement.

6.5.2. Prédissociation hyperfine et magnétique

Dans ce cas, le terme de relaxation s'écrit, sous certaines hypothèses et approximations détaillées au chapitre 6 :

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right|_{\text{pred}} = -\frac{1}{2} [\Gamma_{\text{pred}}, \rho]_+$$

la matrice Γ ayant une forme diagonale dans la base $|J' \epsilon F M'_F \rangle \langle J' \epsilon' F' M'_F|$

$$\Gamma = \sum_{\epsilon F M'_F} \Gamma_{\epsilon F M'_F} |J' \epsilon F M'_F \rangle \langle J' \epsilon F M'_F| \quad (47)$$

La résolution de l'équation pilote se fait donc dans cette base :

$$\langle J' \epsilon F M'_F | \rho | J' \epsilon F M'_F \rangle = \frac{1}{T_P} \cdot \frac{\langle J' \epsilon F M'_F | \& | J' \epsilon F M'_F \rangle}{\gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{coll}} + \frac{1}{2}(\Gamma_{\epsilon F M'_F} + \Gamma_{\epsilon F M'_F}) + i g_{\epsilon F} (M'_F - M_F) \frac{\mu_B}{\hbar}} \quad (48)$$

d'où le signal de fluorescence (nous négligeons bien sûr les cohérences hyperfines)

$$J'_R = \sum_{\epsilon F M'_F} \langle J' \epsilon F M'_F | \rho | J' \epsilon F M'_F \rangle \langle J' \epsilon F M'_F | \otimes | J' \epsilon F M'_F \rangle \quad (49)$$

$$\text{avec} \quad \langle J' \epsilon F M'_F | \otimes | J' \epsilon F M'_F \rangle = \sum_{I k q} \mathcal{D}_q^k (2F+1) (-1)^{I+J'+F+k} \\ \times \left\{ \begin{matrix} J' & F & I \\ F & J' & k \end{matrix} \right\} |\alpha(I \in J' F)|^2 \langle J' \epsilon F M'_F | \epsilon F \epsilon F T_q^k | J' \epsilon F M'_F \rangle$$

et une expression analogue pour $\&$.

Les expressions ainsi obtenues sont compliquées mais se prêtent aisément au calcul numérique.

On peut introduire si nécessaire l'effet Zeeman quadratique en remplaçant le terme $i g_{\epsilon F} (M'_F - M_F) \mu_n B / \hbar$ par $i (E_{\epsilon F M'_F} - E_{\epsilon F M_F}) / \hbar$ où $E_{\epsilon F M_F}$ désigne l'énergie du niveau $|J' \epsilon F M_F\rangle$ déduite de l'expression du hamiltonien complet. Cependant il faut à ce moment-là considérer aussi les effets Zeeman quadratiques liés au découplage de la structure hyperfine ce qui donnera des expressions très compliquées. Nous ne le ferons pas.

7. EFFETS D'UNE EXCITATION AVEC UNE SOURCE AU PROFIL SPECTRAL ETROIT

Dans de nombreux cas, il est nécessaire d'utiliser des sources lasers monomodes, car ceci permet d'avoir un profil spectral suffisamment étroit pour ne pas exciter plusieurs transitions à la fois. Si la structure hyperfine n'est pas petite devant la largeur Doppler, il est évident que le terme d'excitation utilisé n'est plus valable.

On peut alors, si le laser est peu intense, obtenir des expressions de la matrice d'excitation en utilisant le formalisme de M. Dumont (6). L'appendice 4 précisera les hypothèses qui mènent à ce résultat.

$$\begin{aligned} \langle \epsilon F M'_F | \mathcal{E} | \epsilon' F' M'_F \rangle &\propto \sum_{\alpha} \langle \epsilon F M'_F | \vec{D} \vec{e}_e | \alpha \rangle \langle \alpha | \vec{D} \vec{e}_e | \epsilon' F' M'_F \rangle \\ &\times \sum_{\mu} |E_{\mu}|^2 \left(W_M \{v(\mu, \alpha, \epsilon F M'_F)\} + W \{v(\mu, \alpha, \epsilon' F' M'_F)\} \right) \end{aligned} \quad (50)$$

où W_M est la répartition de Maxwell normalisée où $v(\mu, \alpha, \epsilon F M'_F)$ est la vitesse

qui rend résonnant le mode μ de fréquence ω_μ avec la transition $\epsilon FM_F \leftrightarrow \alpha$. $|\alpha\rangle$ décrit la base des états hyperfins de l'état fondamental.

$$\omega_\mu v(\mu, \alpha, \epsilon FM_F) = c \left(\omega_\mu - \frac{E_{\epsilon FM_F} - E_\alpha}{h} \right)$$

Une fois cette matrice d'excitation calculée, on peut l'introduire dans les équations du type de l'équation (49). Si le champ magnétique reste suffisamment faible, le balayage magnétique est petit devant la largeur Doppler de la raie et on pourra se contenter de calculer la matrice d'excitation en champ nul.

8. LES EFFETS DE CROISEMENT ET D'ANTICROISEMENT DE NIVEAUX

Dans ce paragraphe on fera l'hypothèse que le terme de relaxation peut être représenté par la forme simple :

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right|_{\text{relax}} = -\gamma \rho$$

négligeant ainsi les problèmes liés aux collisions ou aux prédissociations hyperfines et magnétiques.

On utilisera comme base de l'espace de Liouville la base construite à partir des vecteurs $|\epsilon FM_F\rangle_B$, vecteurs propres du hamiltonien total (Zeeman et hyperfin) ϵ et F étant déduits par continuité à partir des états en champ nul. B est le champ magnétique

$$\mathcal{H}(B) |\epsilon FM_F\rangle_B = E(\epsilon FM_F, B) |\epsilon FM_F\rangle_B \quad (51)$$

On peut envisager la décomposition générale des vecteurs $|\epsilon FM_F\rangle_B$ sur la base découplée $|J'M_JIM_I\rangle$

$$|\epsilon FM_F\rangle_B = \sum_{M_J, I, M_I} \beta(\epsilon FM_F, M_JIM_I, B) |J'M_J, IM_I\rangle$$

Cette matrice est évidemment unitaire. Il apparaît cependant que les seuls termes non nuls sont ceux pour lesquels $M_F = M_J + M_I$; on préférera noter :

$$|\epsilon FM_F\rangle_B = \sum_{I, M_I} \alpha_{IM_I}^{\epsilon FM_F(B)} |J', M_F - M_I, I, M_I\rangle \quad (52)$$

\sum' exprimant que les coefficients α ne sont définis que pour les valeurs de IM_I qui ne sont pas interdites par les règles de sélection (par exemple si $|M_F| > J'$, $|M_I|$ doit être supérieur ou égal à $(|M_F| - J')$.

Alors les matrices obtenues sont unitaires :

$$\left. \begin{aligned} \sum_{IM_I} \alpha_{IM_I}^{\epsilon'F'M'_F(B)*} \alpha_{IM_I}^{\epsilon FM_F(B)} &= \delta_{\epsilon\epsilon'} \delta_{FF'} \\ \text{et } \sum_{\epsilon F} \alpha_{IM_I}^{\epsilon FM_F(B)*} \alpha_{I'M'_I}^{\epsilon FM_F(B)} &= \delta_{II'} \delta_{M_I M'_I} \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

Le signal de fluorescence s'écrit :

$$J' = \sum_{\epsilon FM_F, \epsilon'F'M'_F} \frac{\langle \epsilon FM_F | \epsilon'F'M'_F \rangle \langle \epsilon'F'M'_F | \epsilon FM_F \rangle}{\gamma + i \frac{E_{\epsilon FM_F} - E_{\epsilon'F'M'_F}}{h}}$$

(On oublie systématiquement de préciser B dans ces expressions)

Soit encore

$$J' = \sum_{\substack{\epsilon F M_F \\ k' k' q}} \sum_{\substack{\epsilon' F' M'_F \\ k' k' q}} \epsilon_q^k \delta_{-q}^{k'} \frac{\langle \epsilon F M_F | J^T_k | \epsilon' F' M'_F \rangle \langle \epsilon' F' M'_F | J^T_{-q} | \epsilon F M_F \rangle}{\gamma + i \frac{E_{\epsilon F M_F} - E_{\epsilon' F' M'_F}}{\hbar}} \quad (54)$$

On peut distinguer dans l'équation (54) les termes de populations $k=k'=q=0$ dont on vérifie aisément l'indépendance en fonction du champ magnétique et les termes de croisements et d'anticroisements de niveaux obtenus avec k et k' non nuls. Les termes de croisements de niveaux sont obtenus avec en plus $q \neq 0$ donc $M_F \neq M'_F$ et se partagent entre les croisements en champ nul ($\epsilon F = \epsilon' F'$) et les croisements en champ non nul.

Les termes d'anticroisements sont donnés par les termes pour lesquels $\epsilon F M_F = \epsilon' F' M'_F$.

On peut cependant montrer qu'une faible partie du signal d'anticroisement est due à la cohérence entre les deux niveaux qui s'anticroisent (¹⁸). Cette cohérence contribue pour une fraction de l'ordre de $(\gamma/\Delta_{\text{hfs}})^2$ au signal ; nous la négligerons.

8.1. Les croisements de niveaux

Si l'on considère les valeurs de M_F , inférieures en module à la valeur minimale de F , il y a \mathcal{N}_{hf} niveaux de valeur de M_F fixé (où \mathcal{N}_{hf} est le nombre de niveaux hyperfins en champ nul). Les énergies de ces niveaux en fonction du champ sont représentées par les \mathcal{N}_{hf} branches d'une courbe de degré \mathcal{N}_{hf} . Le nombre de croisements entre les niveaux M_F et $M_F + 2$, par exemple, est égal au nombre de points d'intersection de deux courbes de degré \mathcal{N}_{hf} , soit en général $\mathcal{N}_{\text{hf}}^2$ points de croisements. Sur ces $\mathcal{N}_{\text{hf}}^2$ croisements, \mathcal{N}_{hf} sont en champ nul et les $\mathcal{N}_{\text{hf}}(\mathcal{N}_{\text{hf}} - 1)$ autres en champ non nul.

Une fois rappelé que pour l'iode $^{127}\text{I}_2$, $J_{\text{hf}}^{\rho} = 15$ ou 21 (suivant la nature ortho ou para du niveau) la complexité de la situation sera évidente. Nous allons nous contenter de montrer que le taux de polarisation des signaux de croisements de niveaux en champ non nul est extrêmement petit, en général. Ces calculs sont complexes et des approximations sont nécessaires ; nous les donnons en appendice 5.

Nous allons traiter ici le cas très particulier où $g_J = g_I(1-\sigma) = g$ et où l'hamiltonien Zeeman quadratique est négligé. Le hamiltonien s'écrit alors

$$\mathcal{H} = -g \mu_n B F_z + \mathcal{H}_{\text{hfs}}$$

Dans ce cas, les vecteurs propres sont indépendants du champ magnétique ; il n'y a pas découplage hyperfin car tous les moments angulaires ont même facteurs de Landé. On peut calculer le signal de croisement dans la géométrie où l'effet Hanle apparaît en forme d'absorption, et où l'on utilise les polarisations linéaires (figure 3 et § 5.2.1.). Les croisements en champ non nul apparaissent aussi en forme d'absorption ; le maximum du signal correspondant au croisement $\epsilon_{\text{FM}_F} - \epsilon'_{\text{F}'\text{M}'_F}$ est donné par :

$$\begin{aligned} \Delta J'(\epsilon_{\text{FM}_F} - \epsilon'_{\text{F}'\text{M}'_F}) &= \frac{1}{\gamma} \sum_q g_q^2 \mathcal{D}_{-q}^2 \langle \epsilon_{\text{FM}_F} | J_q^{T^2} \uparrow_I | \epsilon'_{\text{F}'\text{M}'_F} \rangle \\ &\times \langle \epsilon'_{\text{F}'\text{M}'_F} | J_{-q}^{T^2} \uparrow_I | \epsilon_{\text{FM}_F} \rangle \end{aligned} \quad (55)$$

si l'on fait la somme de ces signaux, aussi bien pour les croisements en champ nul qu'en champ non nul, on obtient

$$\begin{aligned} \sum_{\epsilon_{\text{FM}_F}, \epsilon'_{\text{F}'\text{M}'_F}} \Delta J'(\epsilon_{\text{FM}_F} - \epsilon'_{\text{F}'\text{M}'_F}) &= \frac{1}{\gamma} \sum_q g_q^2 \mathcal{D}_{-q}^2 \sum_{\epsilon_{\text{FM}_F}, \epsilon'_{\text{F}'\text{M}'_F}} \langle \epsilon_{\text{FM}_F} | J_q^{T^2} \uparrow_I | \epsilon'_{\text{F}'\text{M}'_F} \rangle \\ &\times \langle \epsilon'_{\text{F}'\text{M}'_F} | J_{-q}^{T^2} \uparrow_I | \epsilon_{\text{FM}_F} \rangle \end{aligned}$$

Comme les vecteurs propres $|\epsilon F M_F\rangle_B$ sont indépendants du champ magnétique, on peut utiliser les règles de somme et écrire :

$$\sum_{\epsilon F M_F - \epsilon' F' M'_F} \Delta J' = \frac{1}{\gamma} \sum_q \epsilon_q^2 \mathcal{D}_{-q}^2 \sum_{\substack{I M_I \\ M_J M'_J}} \langle J' M_J I M_I | J T_q^2 \mathcal{D}_I | J' M'_J I M_I \rangle \\ \times \langle J' M'_J I M_I | T_{-q}^2 \mathcal{D}_I | J' M_J I M_I \rangle$$

soit encore

$$\sum_{\epsilon F M_F - \epsilon' F' M'_F} \Delta J' = \frac{\mathcal{J} hf}{\gamma} \sum_q \epsilon_q^2 \mathcal{D}_{-q}^2 \sum_{M_J M'_J} \langle J' M_J | J T_q^2 | J' M'_J \rangle \langle J' M'_J | T_{-q}^2 | J M_J \rangle \quad (56)$$

On voit que la somme des taux de polarisations des divers croisements de niveaux est égale au taux de polarisation de l'effet Hanle dans le cas où il n'y a pas de spins nucléaires ce qui s'écrit encore :

$$\sum_i P_i = P_{\text{Hanle}}(I=0) - P_{\text{Hanle}}(I)$$

où P_i est le taux de polarisation du croisement en champ non nul i , et $P_{\text{Hanle}}(I)$ est le taux de polarisation de l'effet Hanle en fonction du spin nucléaire I . Comme on a vu que la perte de polarisation de l'effet Hanle, due aux spins nucléaires est un effet de l'ordre de I^2/J^2 on en déduit que $\sum_i P_i$ est une très faible fraction du taux de polarisation de l'effet Hanle.

On peut de plus se convaincre, par exemple par un argument classique donné en appendice 4, que tous les croisements de niveaux ont même signe ; on voit que ce résultat représente une forte majoration de l'effet des croisements de niveaux en champ non nul sur la lumière de fluorescence.

Le résultat dans le cas général est analogue : la somme des taux de polarisation en champ non nul est de l'ordre de grandeur de I^2/J^2 fois le taux de polarisation de l'effet Hanle.

Quelques ordres de grandeurs feront sentir la situation : dans le cas de l'iode $^{127}\text{I}_2$, pour $J'=60$ (le niveau le plus peuplé à la température ordinaire est $J'=52$, cf. chapitre 5) ; $\mathcal{P}_{\text{hf}} = 21$; c'est donc environ 2500 croisements de niveaux qui composent l'effet Hanle dont le taux de polarisation vaut $0.99 P_{\text{Hanle}} (I=0)$. En champ non nul, 50 000 croisements de niveaux se partagent un taux de polarisation de l'ordre de $10^{-2} P_{\text{Hanle}} (I=0)$.

Il semble donc, que pour la plupart des niveaux étudiés sur l'iode moléculaire, les croisements de niveaux sont inobservables et affectent très peu l'effet Hanle.

8.2. Les anticroisements de niveaux de structure hyperfine

Le signal d'anticroisement s'écrit

$$J'_{\text{AC}} = \sum_{kk'} \mathcal{E}_0^k \mathcal{D}_0^{k'} S(k, k') \quad (57)$$

avec

$$S(k, k') = \sum_{\epsilon \text{FM}_F} \langle \epsilon \text{FM}_F | J_0^k \uparrow_I | \epsilon \text{FM}_F \rangle \langle \epsilon \text{FM}_F | J_0^{k'} \uparrow_I | \epsilon \text{FM}_F \rangle$$

On développe aisément $S(k, k')$

$$S(k, k') = \sum_{\epsilon \text{FM}_F} \sum'_{I_1 M_1} \sum'_{I_2 M_2} |\alpha_{I_1 M_1}^{\epsilon \text{FM}_F(B)}|^2 |\alpha_{I_2 M_2}^{\epsilon \text{FM}_F(B)}|^2 \\ \times \langle J', M_F - M_1 | J_0^k | J', M_F - M_1 \rangle \langle J', M_F - M_2 | J_0^{k'} | J', M_F - M_2 \rangle$$

Considérons, par exemple, la géométrie expérimentale où l'on détecte de l'orientation ($k'=1$) après une excitation donnant de la population et de l'alignement ($k=0$ et 2). Il suffit de considérer les sommés $S(0,1)$ et $S(2,1)$.

On montre aisément que $S(0,1)$ est nulle (²). On remarque donc que dans la géométrie considérée le signal s'écrit

$$J'_{AC} = \mathcal{E}_0^2 \mathcal{D}_0^1 S(2,1)$$

Le signal change donc de signe si l'on change la polarisation du faisceau exciteur de π à σ linéaire car \mathcal{E}_0^2 change de signe.

La somme $S(2,1)$ fait intervenir

$$\sum_{\epsilon F M_F} \sum'_{I_1 M_1} \sum'_{I_2 M_2} (M_F - M_2) [3(M_F - M_1)^2 - J'(J'+1)]$$

$$\times \left| \alpha_{I_1 M_1}^{\epsilon F M_F}(B) \right|^2 \left| \alpha_{I_2 M_2}^{\epsilon F M_F}(B) \right|^2$$

Il est aisé de prouver que les termes en M_F^3 et M_F^2 donnent après sommation un résultat nul (il faut être prudent à cause de Σ' et utiliser les relations (53)). La majoration des termes en M_F^1 et M_F^0 permet de majorer aisément le taux d'orientation ainsi créé ; le comportement de ce majorant est en I^2/J^2 . (Le résultat donné dans notre thèse de 3ème cycle (²), prévoyant un comportement en I/J est valable mais insuffisant).

On peut donc déduire de ce résultat que les effets sur la polarisation de la lumière de fluorescence des anticroisements de structure hyperfine est un effet de l'ordre de I^2/J^2 donc assez généralement négligeable si J est grand.

9. CONCLUSION

Cette première partie a permis une présentation générale de la plupart des effets de résonance optique et de l'influence sur l'effet Hanle des diverses perturbations rencontrées dans nos expériences. Ces résultats vont être utiles, non seulement dans l'étude des expériences d'effet Hanle mais aussi dans l'interprétation des expériences des chapitres 5 et 6.

Nous n'avons rien dit des expériences de résonance en lumière modulée (¹⁰) bien que nous ayons utilisé cette technique. Une théorie élémentaire en est donnée dans la thèse de 3ème cycle de M. Broyer (¹) et une étude détaillée sera présentée dans la thèse de G. Gouédard (²⁰).

- DEUXIEME PARTIE -

1. INTRODUCTION

Le but de cette partie est de présenter les résultats des expériences d'effet Hanle et de résonance en lumière modulée effectuées sur l'état $B \ ^3\Pi_{0+u}$ de l'iode. Une large fraction de ces résultats a déjà été publiée (^{1,2,21,22}) et la présentation en sera succincte. Nous insisterons, par contre, sur les résultats nouveaux ou sur les interprétations nouvelles de résultats anciens.

2. LES NIVEAUX ETUDIES

Lors de nos premières expériences, nous avons étudié les niveaux de l'iode excités par les lasers à Argon ionisé (¹) et à Krypton ionisé (²). Ces premiers résultats avaient permis une bonne compréhension des phénomènes physiques particuliers rencontrés lors de telles expériences (aspect non Lorentzien des courbes d'effet Hanle) et avaient fait apparaître la rapide variation des facteurs de Landé avec le nombre quantique de vibration, ainsi que l'existence d'une très forte correction diamagnétique σ_E (²¹).

Ce travail a été poursuivi grâce au laser Hélium-Néon qui a permis d'étudier l'effet Hanle de niveaux de nombre quantique de vibration faible, puis grâce à un laser à Argon ionisé de puissance qui a permis d'exciter des niveaux non encore atteints (^{22,23}).

Enfin, en utilisant un laser à colorant, nous avons étudié l'effet Hanle sur divers niveaux de rotation du niveau de vibration $v' = 14$. L'intérêt de ce niveau est l'absence quasi totale de prédissociation (cf. chapitres 5 et 6) ce qui simplifie la forme des courbes d'effet Hanle.

Le tableau 2 donne la liste des niveaux qui ont été étudiés par effet Hanle ou par résonances en lumière modulée. On voit que les niveaux étudiés constituent un échantillonnage correct des états de vibration de l'état B. Dans l'étude qui suit, nous regrouperons les niveaux selon les particularités observées pour la forme des courbes d'effet Hanle, c'est-à-dire selon le type de théorie à adopter pour le représenter.

3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le montage expérimental utilisé pour toutes ces expériences d'effet Hanle est toujours à peu près le même (^{1,2,31}). La figure 5 le représente de manière schématique.

Le faisceau du laser est envoyé dans la cellule par un système de miroirs. Le diamètre du faisceau est rendu suffisant, au moyen de lentilles, pour que la densité d'énergie soit de l'ordre de 20 mW/cm^2 ce qui élimine les effets de saturation (dans le cas des lasers multimodes ; cette valeur est encore réduite dans le cas des lasers monomodes). L'absence de tout effet

Tableau 2

Laser	$\lambda(\text{Å})$	v'	J'	Effet Hanle	Résonance en lumière modulée
Ar ⁺	5 017	70	55		oui
Ar ⁺	5 017	67	50		oui
Ar ⁺	5 017	64	40		oui
Ar ⁺	5 017	62	27	oui	oui
Ar ⁺	5 145	58	99	oui	
Ar ⁺	5 145	43	12 et 16	oui	
Kr ⁺	5 208	40	77	oui	oui
Kr ⁺	5 309	32	9 et 14	oui	
Kr ⁺	5 682	21	116 et 122	oui	
Kr ⁺	5 682	18	95	oui	
Kr ⁺	5 682	17	36	oui	
Rhodamine	5 774	14	8	oui	
6G	5 775	14	21	oui	
	5 784	14	50	oui	
	5 808	14	100	oui	
He Ne	6 328	11	128	oui	
He Ne	6 328	6	32	oui	

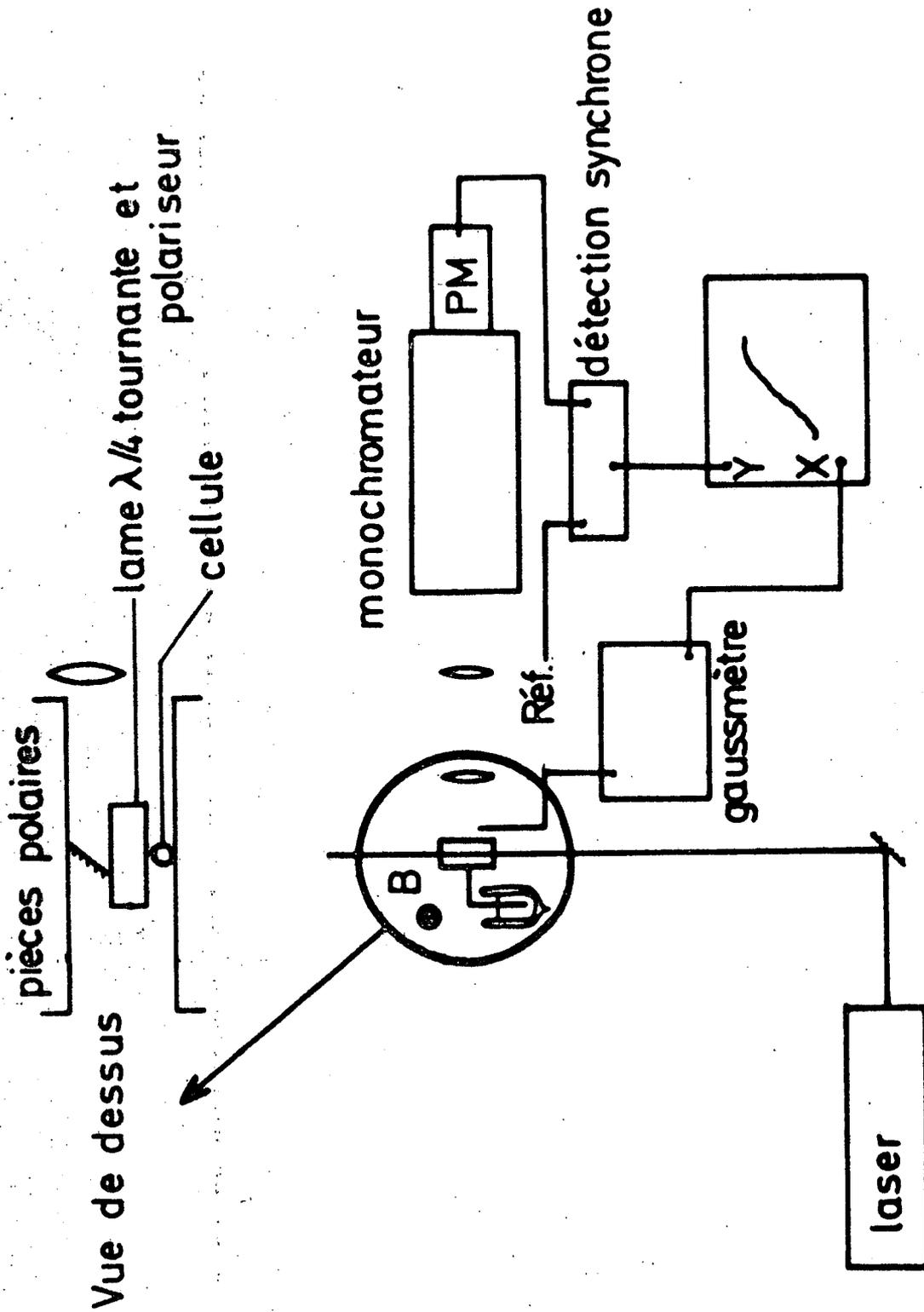


FIGURE 5: SCHEMA DU MONTAGE EXPERIMENTAL

de saturation a d'ailleurs été vérifiée expérimentalement (^{1,2}). La cellule est placée dans un électroaimant et la polarisation du faisceau laser est choisie linéaire, perpendiculaire au champ magnétique (σ linéaire). Le champ magnétique est mesuré par un magnétomètre à effet Hall ou à bobine tournante ; ce magnétomètre est calibré grâce à un magnétomètre à résonance magnétique nucléaire.

La lumière de fluorescence, émise dans la direction du champ magnétique, est observée grâce à un miroir. Un système lame quart d'onde tournante-polariseur fixe (^{1,11}) est utilisé afin de détecter la polarisation de cette lumière de fluorescence. Par ailleurs un monochromateur filtre cette fluorescence, ce qui permet d'étudier l'effet Hanle d'un seul niveau à la fois, même si le laser excite plusieurs transitions d'absorption simultanément. L'intensité de la lumière ainsi filtrée est mesurée par un photomultiplicateur, protégé par des blindages magnétiques des effets du champ de fuite de l'électroaimant. La modulation du courant de photomultiplicateur, à 4 fois la fréquence de rotation de la lame quart d'onde, est détectée, avec une phase déterminée, par un amplificateur synchrone. Le signal résultant, qui est une mesure des différences d'intensité selon deux polarisations linéaires orthogonales (¹) est enregistré en fonction du champ magnétique sur un enregistreur X Y. Le choix de la phase de la modulation détectée permet de fixer les directions des polarisations et donc d'étudier les deux géométries principales pour l'effet Hanle en polarisation linéaire (géométries de la figure 3a).

Dans le cas où le laser est un laser à colorant, le travail d'identification de la transition excitée est réalisé selon une méthode décrite en détail dans le chapitre 5.

Les expériences de résonance en lumière modulée sont faites sur un montage analogue dans lequel on introduit un modulateur rapide (à effet Pockels (¹) ou acousto-optique (^{2,22})). Les fréquences de modulation ont

été choisies entre 0.8 MHz et 10 MHz, les valeurs les plus fréquemment utilisées étant inférieures ou égales à 3 MHz. On remplace le système d'analyse de la polarisation par un polariseur fixe et la détection des modulations de la fluorescence est faite soit directement avec une détection synchrone Brook Deal de bande passante 1 MHz, soit à basse fréquence après hétérodynage si la fréquence de modulation est supérieure à 1 MHz.

4. GENERALITES SUR LES RESULTATS

4.1. Variété de ces résultats

Les courbes d'effet Hanle sont extrêmement variées à plusieurs égards :

- *par leur échelle de champ.*

Sur le niveau $v' = 62$ $J' = 27$, la largeur extrapolée à pression nulle est voisine de 7 Gauss, alors que sur le niveau $v' = 11$ $J' = 128$, la largeur de l'effet Hanle est de l'ordre de 12000 Gauss.

- *par leur forme.*

Sur divers niveaux ($v' = 40$ $J' = 77$, etc...) les formes des courbes sont très proches de courbes de Lorentz ; au contraire, sur divers niveaux dont le niveau $v' = 14$ $J' = 21$, l'aspect des courbes s'écarte très notablement de courbes de Lorentz.

4.2. Taux de polarisation en champ nul

Les montages réalisés se prêtaient assez mal à une mesure

systematique et précise du taux de polarisation. Les résultats de ces mesures n'ont cependant jamais été en contradiction avec la théorie. Les valeurs les plus précises sont celles de Broyer ⁽¹⁾ :

- niveau $v' = 43$ $J' = 12$ et 16 , excités à la fois
valeur prévue théoriquement ⁽¹⁾ : 11,7 %
valeur mesurée : 10 %

- niveau $v' = 62$ $J' = 27$
La valeur prévue théoriquement est, d'après les calculs effectués dans ce chapitre : 14 % ;
la valeur mesurée est 13%.

Ces désaccords sont faibles et dans une large mesure explicables par les incertitudes expérimentales, notamment des effets de dépolarisation dus aux imperfections de l'optique utilisée.

4.3. Effet des collisions

La largeur de l'effet Hanle ainsi que le taux de polarisation en champ nul sont sensibles aux collisions. Cependant, si la théorie simplifiée que nous avons présentée est valable ($\gamma^k = \gamma^0$ quel que soit k) aucun effet de dépolarisation par collision en champ nul ne devrait exister, ce qui semble en général correctement vérifié.

En effet la seule dépolarisation notable observée a été mise en évidence ⁽²⁾ sur les niveaux $v' = 32$ $J' = 9$ et 14 , excités simultanément par la raie 5 309 Å du laser à Krypton ionisé. Cependant cette dépolarisation a été observée, non sur la polarisation en champ nul, mais sur les maxima des courbes de dispersion de l'effet Hanle. Un tel effet ne rentre évidemment

pas dans le cadre de la théorie de la polarisation en champ nul ; on peut voir qu'en présence de prédissociation hyperfine, la forme de l'effet Hanle, donnée par l'équation (49) doit évoluer en même temps qu'il s'élargit sous l'effet des collisions. Ceci peut donc expliquer cette dépolarisation. Par ailleurs, l'élargissement de l'effet Hanle par collision a été observé sur tous les niveaux excités.

De l'ensemble de ces études (^{1,2,21}), il ressort donc que les effets des collisions dépolarisantes sont faibles dans le cas de l'état $B \ ^3\Pi_{0,u}$ de l'iode. De plus, les valeurs des sections efficaces déduites de l'élargissement de l'effet Hanle ont toujours été en assez bon accord avec celles déduites des mesures de durée de vie (Le chapitre 5 donne une liste de références de mesures de durées de vie) ; ces dernières mesures sont évidemment plus précises que celles déduites de l'effet Hanle pour lesquelles les erreurs sur le facteur de Landé s'ajoutent aux autres sources d'incertitude.

5. EFFET HANLE LORENTZIEN

Nous avons explicité dans la première partie de ce chapitre les conditions pour que l'effet Hanle soit approximativement lorentzien (§ 5.2 et 6). Il faut que la dispersion des facteurs de Landé des divers niveaux hyperfins soit faible, et que les effets des prédissociations magnétique et hyperfine soient peu importants.

En pratique, ces conditions sont aisément remplies sur les niveaux de valeur élevée du nombre de vibration v' , car le facteur de Landé de rotation g_J est grand pour ces niveaux, et les effets de prédissociation sont assez faibles.

Les niveaux rentrant donc dans ce cas sont regroupés dans le tableau 3, qui donne les nombres quantiques v' et J' , la largeur totale ΔB de l'effet Hanle et la valeur du produit $|g_J \tau|$ qui s'en déduit.

Tableau 3

v'	J'	ΔB (Gauss)	$ g_J \tau $ (μs)
62	27	7 ± 1	30 ± 4
58	99	30 ± 5	$6,9 \pm 1,2$
40	77	407 ± 40	0.51 ± 0.05

Ces résultats sont insuffisants, en eux-mêmes, pour déduire les valeurs de g_J et de τ . Nous avons donc réalisé des expériences de résonances en lumière modulée (^{1,2,22}) sur tous les niveaux excités par la raie 5 017 Å du laser à Argon ionisé et sur le niveau $v' = 40$ $J' = 77$. Le tableau 4 donne les résultats ainsi obtenus. Les expériences sur les niveaux $v' \geq 62$ sont décrites en détail dans la thèse de M. Broyer (²⁵) et dans la référence (²²). Les résultats de l'expérience effectuée sur le niveau $v' = 40$ ont été réanalysés en utilisant une méthode de moindres carrés pour rechercher le meilleur accord théorie expérience. Comme les résonances correspondant aux divers niveaux hyperfins ne sont pas résolues, il est normal que la précision sur g_J soit bonne mais celle sur $(-g_I \sigma_E)$ soit très mauvaise.

Enfin des mesures directes de durées de vie ont été réalisées sur ces niveaux (^{24,25}).

Tableau 4

v'	J'	g_J	$(-g_I \sigma_E)$	$\tau \mu s$ (effet Hanle)	$\tau \mu s$ (mesure directe)
70	55	$-5,45 \pm 0,15$	$18,8 \pm 2,5$		30 ± 10 (a)
67	50	$-3,6 \pm 0,6$			
64	40	$-2,7 \pm 0,3$	$7,5 \pm 1,7$		
62	27	$-1,82 \pm 0,06$	$3,65 \pm 0,4$	$16,5 \pm 2,2$	12 ± 2 (a)
40	77	$-0,31 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,6$	$1,64 \pm 0,26$	$1,42 \pm 0,04$ (b)

(a) référence 25

(b) référence 24

On constate le bon accord entre les valeurs des durées de vie déduites des expériences d'effet Hanle et résonance en lumière modulée et les résultats des mesures directes. Par ailleurs les très fortes valeurs de la correction diamagnétique $(-g_I \sigma_E)$ et les très rapides variations de g_J méritent d'être notées. Le chapitre 3 les interprétera en détail.

Enfin le produit $g_J \tau$ mesuré sur le niveau $v'=58$ $J'=99$ mérite un commentaire ; la courbe 6 du chapitre 3 permet par interpolation de prévoir la valeur de g_J : $g_J (v'=58) \approx -1,2$; quant à la valeur de la durée de vie, le chapitre 6 de la thèse de M. Broyer ⁽²⁵⁾ permet une évaluation assez précise par interpolation des paramètres ; on trouve $\tau \approx 5 \mu s$; ces deux résultats donnent une prédiction pour $|g_J \tau| \approx 6 \mu s$, en assez bon accord avec l'expérience $|g_J \tau| = 6,9 \pm 1,2 \mu s$.

6. EFFET HANLE NON LORENTZIEN. CAS OU LA PREDISOCIATION MAGNETIQUE

EST NEGLIGEABLE

Les courbes d'effet Hanle sont nettement différentes de courbes de Lorentz si l'inégalité

$$|g_J J'| \leq |g_I (1 - \sigma_E) I_m| \quad \text{est vérifiée}$$

(cf. § 6.4 de la 1ère partie de ce chapitre).

Par ailleurs la prédissociation magnétique peut être négligée dans les champs magnétiques de l'effet Hanle dans deux zones différentes de niveaux de l'iode

- a) sur les niveaux de v' élevé ($v' \gtrsim 30$) : sur ces niveaux le facteur de Landé g_J est assez important et la durée de vie est assez longue ; l'effet Hanle a lieu essentiellement dans des champs inférieurs au kilo Gauss ; dans ces champs l'effet de la prédissociation magnétique est négligeable.
- b) sur les niveaux de nombre de vibration très voisin de $v'=14$ car sur ce niveau la prédissociation magnétique s'annule (cf. chapitre 6) et reste très faible sur les niveaux voisins.

Deux exemples du cas a) seulement ont été rencontrés ; il s'agit des niveaux $v'=43$ et $v'=32$; dans chaque cas la raie laser excite simultanément deux niveaux de J' faible ; et les pouvoirs de résolution des monochromateurs utilisés n'étaient pas suffisants pour permettre pratiquement l'enregistrement de l'effet Hanle sur la fluorescence d'un seul des deux niveaux à la fois ; il aurait en effet fallu résoudre la structure de rotation de la fluorescence qui est toute petite pour les faibles valeurs de J' considérées (12 et 16 pour $v'=43$, 9 et 14 pour $v'=32$).

Pour ces niveaux l'effet Hanle est donné par des courbes très éloignées de courbes de Lorentz. A l'époque où ces expériences ont été faites et interprétées (^{1,2}), la prédissociation hyperfine était inconnue et la formule théorique utilisée (équation 44 de ce chapitre) n'en tenait donc pas compte. Il faudrait reprendre cette étude afin de juger de l'influence de cette prédissociation sur les résultats. Pour le moment, nous rappelons les valeurs obtenues alors (²¹) :

Tableau 5

v'	J'	Mesure de g_J	Estimation de $(-g_I \sigma_E)$	τ μs	τ μs (²⁴)
43	12 et 16	$-0,4 \pm 0,1$	0,4	$2,3 \pm 0,6$	$2,28 \pm 0,08$
32	9 et 14	$-0,21 \pm 0,03$	0,1	$0,92 \pm 0,15$	$1,09 \pm 0,03$

Nous donnons dans ce tableau une valeur estimée de $-g_I \sigma_E$; en effet quand l'effet Hanle est représenté par des courbes notablement différentes de courbes de Lorentz, ainsi que M. Broyer l'a montré (¹), la forme de la courbe donne la valeur du rapport $g_J/g_I(1 - \sigma_E)$ et la largeur donne la valeur du produit $g_J\tau$ (la relation valeur-produit $g_J\tau$ dépendant bien sûr de la valeur du rapport $g_J/g_I(1 - \sigma_E)$). La valeur de $(-g_I \sigma_E)$ donnée est une estimation basée sur une relation approchée que nous donnerons dans le chapitre 3. La durée de vie donnée dans la dernière colonne a été obtenue par une mesure directe ; les valeurs sont en assez bon accord avec les valeurs déduites de l'effet Hanle données dans la colonne précédente ; on peut remarquer que l'accord est moins bon sur le niveau $v'=32$ ce qui est probablement dû à l'influence de la prédissociation hyperfine négligée ; celle-ci est en effet plus forte sur le niveau $v'=32$ que sur le niveau $v'=43$.

Nous avons étudié plusieurs exemples du cas b. Nous allons présenter

d'abord les résultats obtenus sur les niveaux $v'=14$ excités avec un laser à colorant.

Sur le niveau $v'=14$, la prédissociation magnétique s'annule exactement pour le niveau de rotation $J'=60$ et pour chacun des 4 niveaux étudiés, l'influence moyenne de la prédissociation magnétique sur la durée de vie est inférieure à 10% pour un champ de 1,7 tesla.

L'effet Hanle doit donc être représenté par la formule (44) de ce chapitre. Bien que l'excitation soite faite non en raie large mais avec un laser monomode centré sur la raie, nous avons négligé les effets envisagés au § 7 de la lère partie de ce chapitre, c'est-à-dire les probabilités d'excitation différentes des divers niveaux hyperfins.

La figure 6 représente les formes des courbes observées. Elles méritent d'être commentées car elles apportent une excellente confirmation de la validité de notre théorie de l'effet Hanle et donnent une preuve supplémentaire du signe du facteur de Landé de rotation de l'état B^* :

Courbes 1 : Il s'agit du niveau $J' = 8$, dans ce niveau la contribution de g_J au facteur de Landé des divers niveaux hyperfins est faible devant celle de $g_I(1 - \sigma_E)$. Les facteurs de Landé des divers niveaux hyperfins sont assez forts (de l'ordre de $g_I(1 - \sigma_E)(F - J)/J$ soit une fraction d'unité) et à peu près symétriquement disposés autour de zero. L'effet Hanle en dispersion n'est cependant pas nul car le signal des niveaux de F grand est plus important que celui des niveaux de F petit, le signe de l'effet Hanle en dispersion est donc celui des niveaux de F maximum, pour lesquels g_{EF} a le signe de $g_I(1 - \sigma_E)$ qui est positif (en unité de μ_n).

Courbes 4 : Il s'agit du niveau $J' = 100$. La contribution du facteur de Landé de rotation à g_{EF} est prépondérante ; la dispersion des facteurs de Landé hyperfins g_{EF} est assez faible et les courbes sont déjà assez voisines de courbes de Lorentz. En particulier les courbes d'absorption et de dispersion

* Dans toutes les expériences décrites dans ce chapitre, le signe des courbes de dispersion a été déterminé et interprété ⁽¹⁾ afin d'en déduire le signe du facteur de Landé.

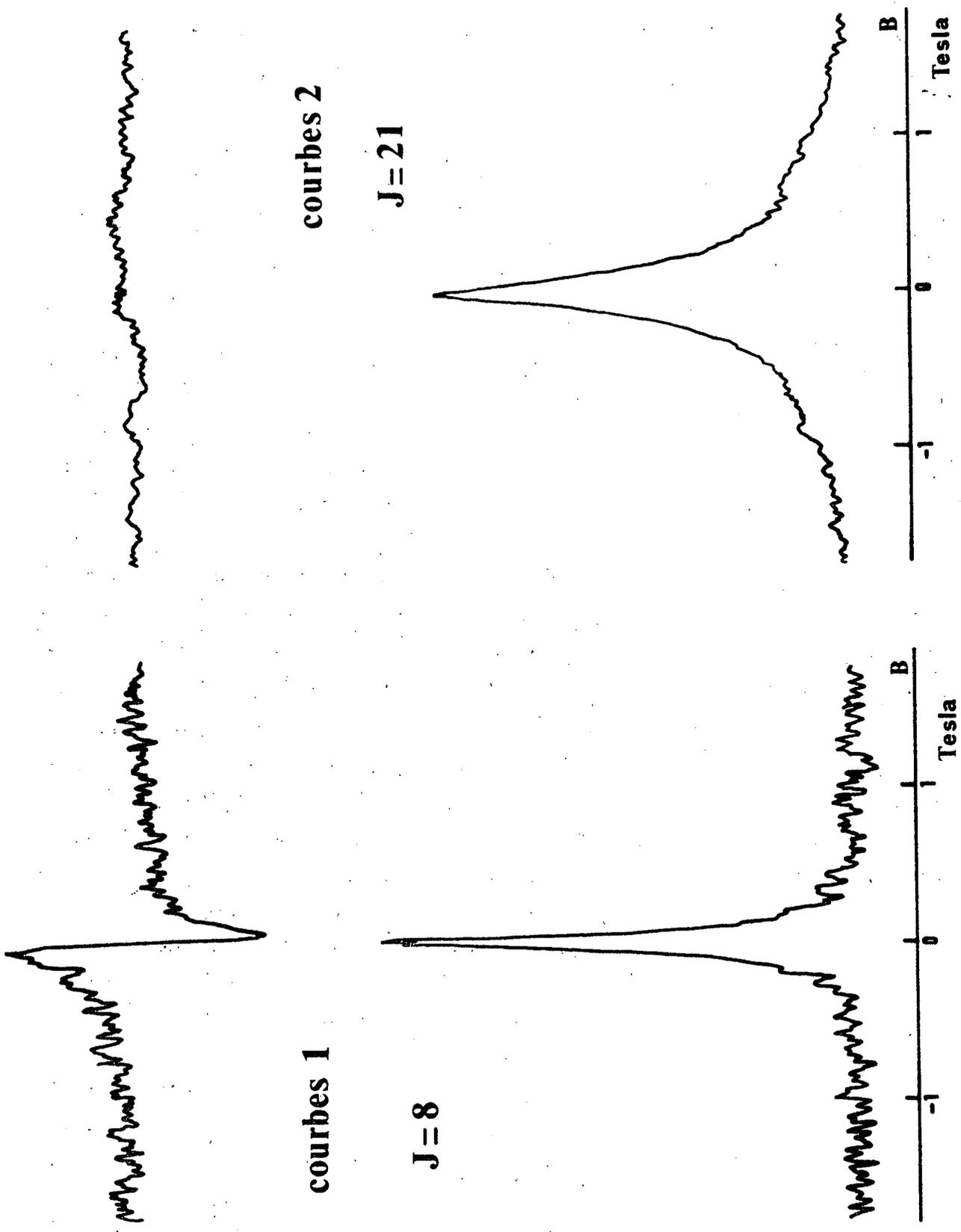


FIGURE 6a : Effet Hanle sur les niveaux $v' = 14$ $J' = 8$ et $J' = 21$

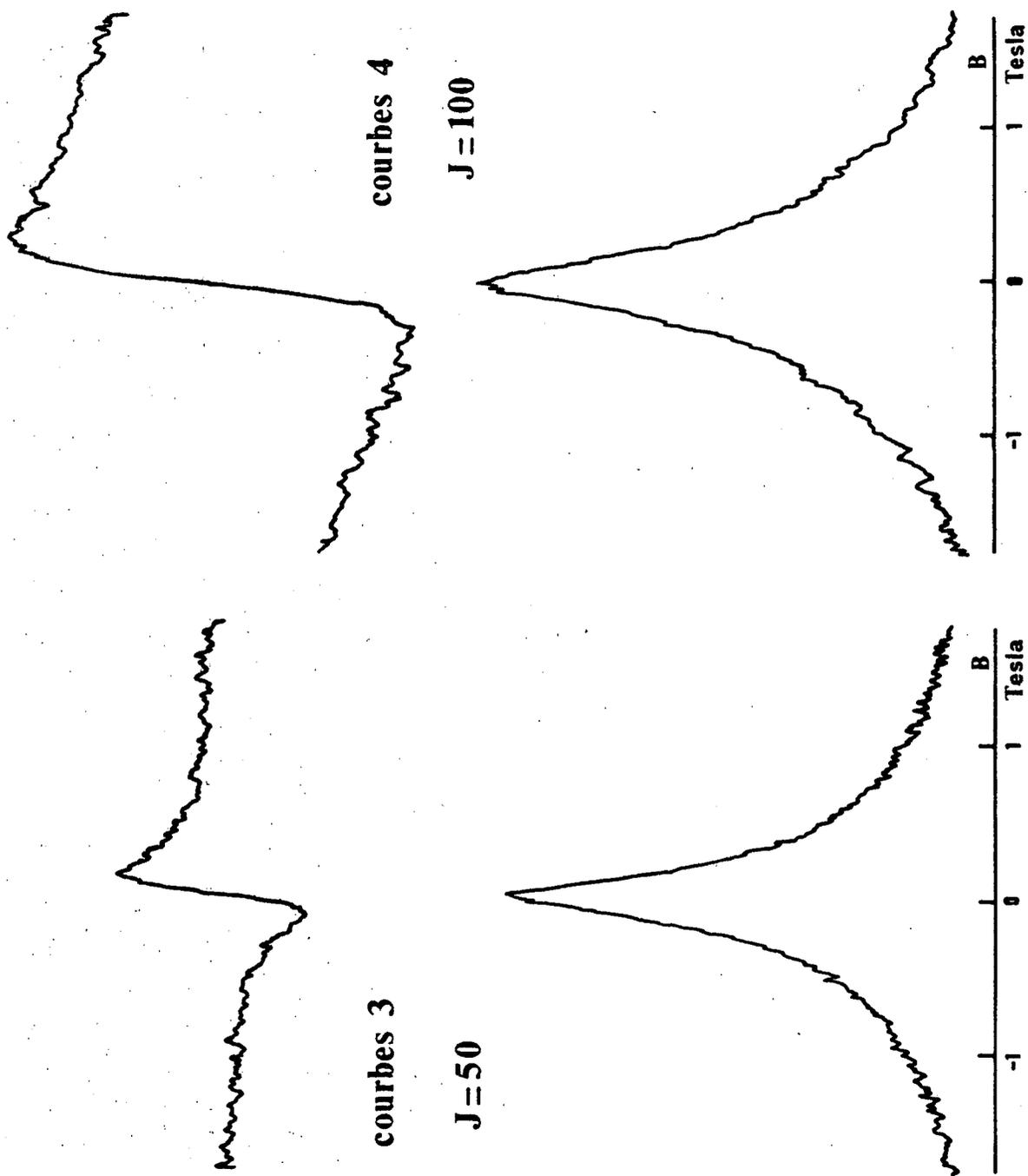


FIGURE 6b : Effet Hanle sur les niveaux $v' = 14$ $J' = 50$ et $J' = 100$
 Dans les 4 cas, l'enregistrement de la courbe de dispersion a été fait avec la même sensibilité que celui de la courbe d'absorption correspondante.

ont presque même hauteur. Le signe de la courbe de dispersion est opposé à celui obtenu sur le niveau $J'=8$. Ceci prouve donc que g_J et $g_I(1 - \sigma_E)$ sont de signes opposés donc $g_J < 0$.

Les courbes 2 et 3 représentent les résultats sur les niveaux $J'=21$ et $J'=50$. Ce sont des cas intermédiaires ; en particulier pour le niveau $J'=21$, la compensation des signaux de dispersion provenant des divers niveaux hyperfins est presque parfaite et le signal observé est quasiment nul.

De ces résultats expérimentaux, on peut chercher à déduire une valeur de g_J pour chaque valeur de J . On a cherché à réaliser le meilleur accord théorie expérience. Evidemment la sensibilité à g_J augmente avec J' et les résultats regroupés ci-dessous le prouvent :

J'	8	21	50	100
g_J	$- 0,060 \pm 0,04$	$- 0,035 \pm 0,02$	$- 0,035 \pm 0,015$	$- 0,045 \pm 0,015$

Nous avons utilisé dans ces calculs la durée de vie déduite des mesures de Broyer (²⁵). L'ensemble des expériences a été réalisé avec une pression d'iode de 30 mTorr et l'effet des collisions a bien sûr été pris en compte.

Nous proposons comme valeur du facteur de Landé de rotation du niveau $v' = 14$:

$$g_J = - 0,040 \pm 0,02$$

Il ne semble pas qu'une variation systématique avec J' soit sensible. On verra d'ailleurs dans le chapitre 3 que l'on n'en espère pas.

Un certain nombre d'autres cas où la prédissociation magnétique

est assez faible dans la zone de l'effet Hanle ont été rencontrés ; il s'agit des niveaux $v' = 17 \quad J' = 36$ et $v' = 18 \quad J' = 95$.

Ces niveaux ont été étudiés au cours de notre thèse de 3ème cycle, avec un laser à Krypton ionisé. La prédissociation magnétique observée, n'est pas très forte et ne peut affecter que les ailes lointaines de l'effet Hanle ⁽²⁾.

L'identification imprécise de notre thèse de 3ème cycle avait attribué la valeur $J'=35$ au niveau $v'=17 \quad J'=36$; cette erreur a été remarquée par Tellinghuisen ⁽²⁶⁾. Il est aisé de reprendre l'analyse de l'effet Hanle ; nous l'avons fait avec un programme qui ne tient pas compte de la prédissociation hyperfine ; on peut de plus utiliser la valeur de la durée de vie publiée par M. Broyer ⁽²⁵⁾ pour le niveau $v'=17 \quad \tau = 1,15 \pm 0,04 \mu\text{s}$. L'accord théorie-expérience est médiocre et la valeur de g_J assez imprécise :

$$g_J = - 0,070 \pm 0,017$$

Pour le niveau $v'=18 \quad J'=96$, les courbes d'effet Hanle sont assez voisines de courbes de Lorentz ⁽²⁾ ; comme une valeur précise de la durée de vie est connue ⁽²⁵⁾, on peut aussi évaluer le produit $|g_J \tau|$ à partir de la largeur :

$$|g_J \tau| = 0,053 \pm 0,04 \mu\text{s}.$$

La valeur de τ est : $\tau = 0,97 \pm 0,035 \mu\text{s}$. On obtient donc :

$$g_J = - 0,055 \pm 0,007 \quad , \text{ car on a vérifié que } g_J < 0.$$

Cette nouvelle valeur est plus précise et en accord avec nos résultats antérieurs $g_J = - 0,059 \pm 0,017$.

7. EFFET HANLE NON LORENTZIEN, EN PRESENCE D'UNE FORTE PRÉDISSOCIATION

MAGNETIQUE

Les deux cas les plus nets ont été observés sur les niveaux $v' = 6$ et $v' = 11$ excités par le laser Hélium-Néon. Dans les deux cas, la prédissociation magnétique est très forte (²⁷). Un troisième cas a été observé sur le niveau $v' = 21$ excité par le laser à Krypton ionisé, mais alors la prédissociation affecte seulement les ailes de l'effet Hanle.

Les expériences effectuées avec le laser He-Ne datent de 1974-1975 ; elles furent immédiatement analysées et cette analyse n'a pas pris en compte la prédissociation hyperfine inconnue alors ; une nouvelle analyse, l'incluant, sera réalisée prochainement.

7.1. Niveau $v' = 6$ $J' = 32$

Sur ce niveau, les effets de prédissociation sont extrêmement fort (²⁷) et affectent beaucoup l'effet Hanle. Comme les échelles de champ des deux phénomènes (effet Hanle, prédissociation magnétique) sont voisines, la dépolarisation est faible et pour le champ maximum de notre électro-aimant ($\approx 1,8$ tesla), le taux de polarisation est plus fort qu'en champ nul.

L'expérience a été réalisée avec un laser Hélium-Néon Spectra Physics de puissance 50 mWatt. L'efficacité de l'excitation est sûrement différente pour les différentes composantes hyperfines car la raie laser et la raie d'absorption ne coïncident que sur leurs ailes (²⁷). Nous avons pris cet effet en compte dans le calcul numérique, en nous donnant une représentation de la forme de raie de ce laser (nombre de modes, écart entre modes, etc...) tiré de la thèse de M. Dumont (⁶). On a vérifié que la sensibilité aux paramètres inconnus était faible.

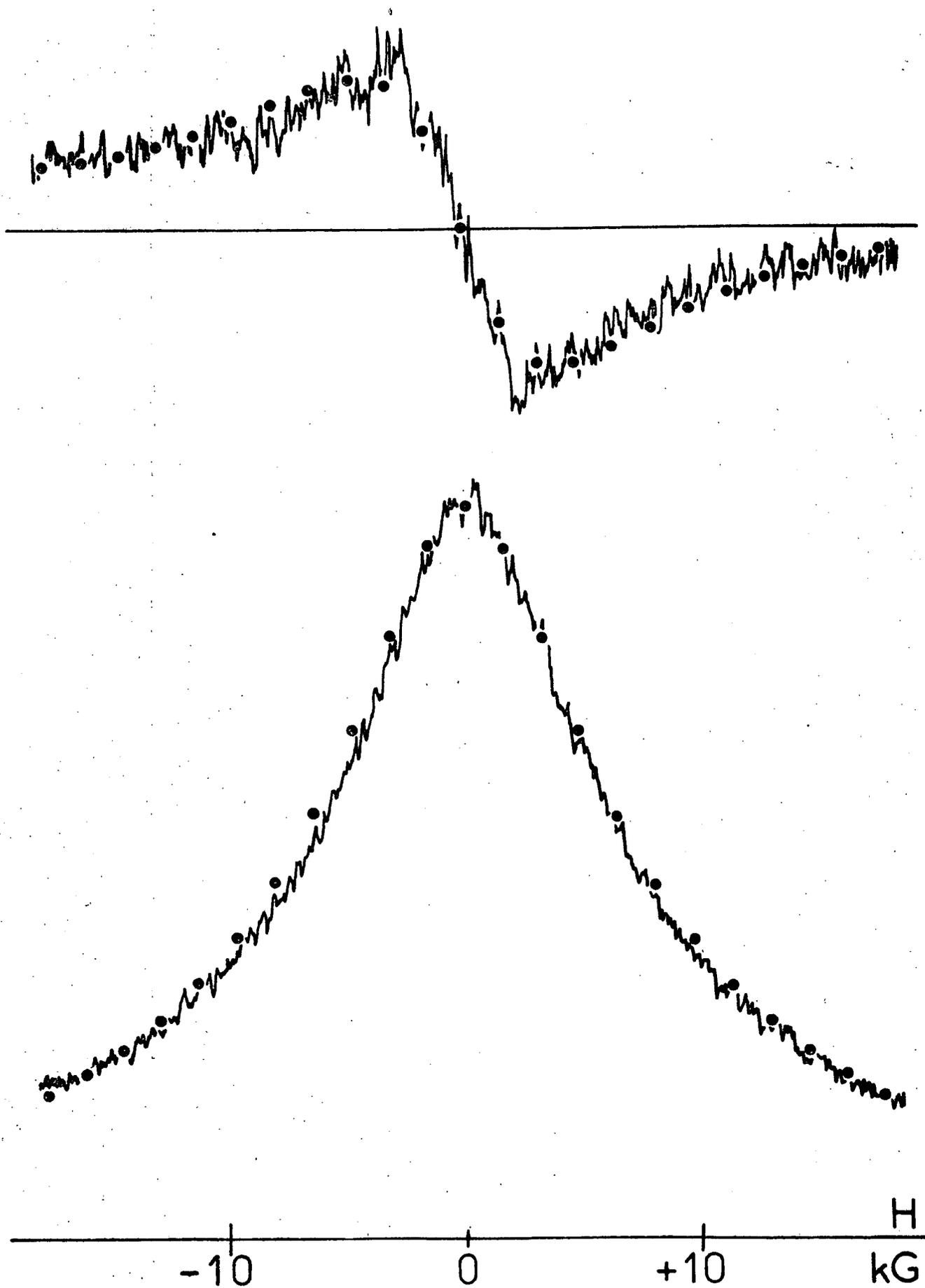


FIGURE 7 : Effet Hanle sur le niveau $v' = 6$ $J' = 32$

Le résultat de ces calculs permet de donner une valeur de g_J pour ce niveau ; dans ces calculs, les valeurs utilisées pour la durée de vie et la prédissociation gyroscopique ont été tirées des articles (^{28,29}). On a obtenu :

$$g_J = - 0,036 \pm 0,020$$

La marge d'erreur inclut à la fois les effets d'incertitude statistique et une estimation des effets liés à l'aspect insuffisant de la théorie qui néglige la prédissociation hyperfine. La figure 7 représente les courbes d'effet Hanle et permet de juger la qualité de l'accord théorie-expérience.

7.2. Niveau $v' = 11$ $J' = 128$

Sur ce niveau, les effets de prédissociation magnétique apparaissent en un champ un peu plus fort que celui de l'effet Hanle ; il y a donc une nette dépolarisation en champ faible, suivie d'une repolarisation en champ fort.

La coïncidence entre la raie laser et la raie d'absorption est bonne (²⁷) ; la théorie représente bien la forme de l'effet Hanle observé, ainsi que le montre la figure 8 ; mais le rapport signal sur bruit est mauvais car l'intensité de fluorescence est faible. La valeur de g_J déduite de ces expériences et utilisant la valeur de la durée de vie (²⁸) et du coefficient de prédissociation gyroscopique (cf. chapitre 6) est bien sûr assez imprécise :

$$g_J = - 0,045 \pm 0,020$$

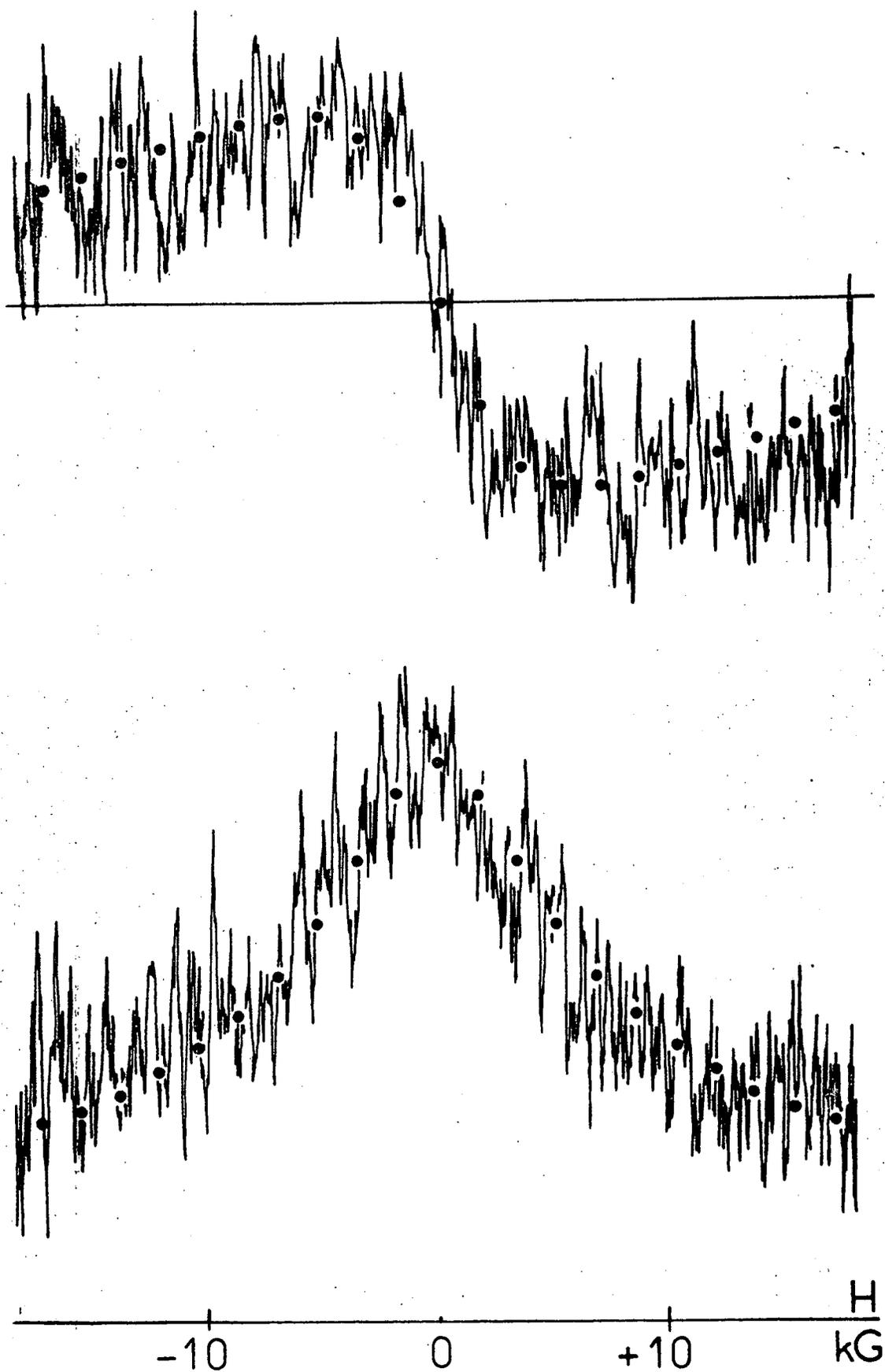


FIGURE 8 : Effet Hanle sur le niveau $v' = 11$ $J' = 128$

7.2. Niveaux $v' = 21$ $J' = 116$ et 122

Le laser à Krypton ionisé excite à la fois ces deux niveaux, et nous avons vérifié que les courbes d'effet Hanle observées sur ces deux niveaux, chacun étant pris isolément, sont très voisines. La prédissociation affecte nettement les ailes des courbes d'effet Hanle et cela explique pourquoi une théorie négligeant la prédissociation magnétique n'a pas pu représenter correctement les courbes d'effet Hanle (2).

Cependant le centre de l'effet Hanle est sûrement peu affecté par la prédissociation magnétique et il est possible de déduire de la largeur à mi-hauteur la valeur du produit $g_J \tau$ (2) (comme J' est grand et g_J assez fort, la dispersion des facteurs de Landé est faible)

$$|g_J \tau| = 0,055 \pm 0,006$$

Comme la valeur de τ est maintenant bien connue (24)

$$\tau = 0,69 \pm 0,02 \text{ } \mu\text{s}$$

On obtient

$$g_J = -0,080 \pm 0,015$$

8. CONCLUSION

Dans cette deuxième partie nous avons montré la grande diversité des formes de courbes d'effet Hanle observés dans l'iode moléculaire. Leur analyse a permis de déduire avec une précision assez bonne de nombreux facteurs

de Landé. La précision relative des mesures est mauvaise sur les niveaux dont le nombre quantique de vibration est faible, mais il est certainement très difficile de mesurer précisément des facteurs de Landé de rotation de l'ordre de 10^{-2} en unité de magnéton nucléaire sur des niveaux dont la durée de vie est inférieure à la microseconde. En effet un facteur de Landé de 10^{-2} correspond à un déplacement l'un par rapport à l'autre de deux sous-niveaux Zeeman voisins de l'ordre de 10 Hz/Gauss !

L'ensemble de ces résultats sera présenté de manière synthétique dans le chapitre suivant qui en donnera aussi une interprétation détaillée.

CHAPITRE III

AUTRES MESURES DE L'EFFET ZEEMAN
DE L'ETAT $B^3\Pi_{o,u}^+$ de I_2

INTERPRETATION DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première expose une série de mises en évidence et de mesures de l'effet Zeeman de l'état $B^3\Pi_{o,u}^+$ de l'iode. Ces mesures ont été obtenues par des méthodes autres que l'effet Hanle et les résonances en lumière modulée et en général dans d'autres laboratoires que le nôtre. Nous les étudions ici afin de montrer qu'elles sont en accord avec nos résultats et qu'elles les complètent. La deuxième partie va récapituler les résultats sur l'effet Zeeman de l'état $B^3\Pi_{o,u}^+$ et vérifier leur bon accord avec la théorie développée au chapitre I. De plus un calcul ab initio du facteur de Landé de rotation sera présenté.

PREMIERE PARTIE

1. INTRODUCTION

Il y a de nombreuses méthodes pour mesurer l'effet Zeeman ; la plus ancienne est bien sûr celle de Zeeman lui-même ; c'est l'observation du spectre d'émission ou d'absorption en présence de champ magnétique. Cette méthode est limitée dans sa sensibilité et dans sa précision par l'effet Doppler. Une autre méthode, probablement légèrement plus sensible, mais elle aussi limitée par l'effet Doppler est l'observation de l'effet Faraday.

On peut associer ces techniques spectroscopiques à des méthodes d'élimination de l'effet Doppler (utilisation de jets moléculaires, absorption saturée, transition à deux photons sans effet Doppler) ; on augmente ainsi très fortement la sensibilité et la précision de ces expériences.

Ces expériences spectroscopiques ont toutes la propriété d'être sensibles à la fois à l'effet Zeeman de l'état excité et à celui de l'état fondamental de la transition observée. Au contraire, les expériences de spectroscopie Hertzienne utilisant les méthodes du pompage optique sont sensibles à l'effet Zeeman d'un seul état, en général l'état excité. En plus des expériences d'effet Hanle, de double résonance, de résonances en lumière modulées étudiées dans le chapitre 2, nous allons considérer ici la méthode des battements quantiques.

Pour chaque technique, nous présenterons, si nécessaire, un bref rappel théorique et nous interpréterons les résultats expérimentaux publiés.

Le Hamiltonien Zeeman effectif, introduit dans le chapitre 1, s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - g_J \mu_n J_z B - g_I (1 - \sigma) \mu_n I_z B \\ & + A_0 J T_0^0 B^2 + A_2 J T_0^2 B^2 \end{aligned} \quad (1)$$

Ce Hamiltonien doit être utilisé pour l'état excité dont certains niveaux de vibration rotation sont fortement perturbés par d'autres états électroniques proches. Au contraire, pour les premiers niveaux de vibration de l'état fondamental $X^1 \Sigma_g^+$, on s'attend à de très faibles perturbations et on pourra considérer que le facteur de Landé de rotation de ces états est petit (quelques 10^{-2} en unité de μ_n), avec un signe qui dépend de l'intensité de ces perturbations ; la correction diamagnétique nucléaire doit être proche de sa valeur atomique ($\sigma_{DA} \approx 5 \cdot 10^{-3}$) ce qui est négligeable à la précision de nos mesures ; de même on pourra probablement négliger les termes Zeeman quadratiques dans ces niveaux de vibration de l'état $X^1 \Sigma_g^+$. Nous rappelons enfin qu'un paramètre affecté d'un ' ou d'un '' a trait à l'état excité ou fondamental respectivement.

2.1. Observation directe du spectre d'absorption

Cette méthode a été utilisée par Wood et Ribaud ⁽¹⁾ en 1914, afin de tester l'existence de l'effet Zeeman de la transition B - X de l'iode moléculaire. Ils observaient le spectre d'absorption de l'iode à l'intérieur de la raie large $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ émise par un arc à mercure et ils cherchaient à déterminer le déplacement relatif des composantes σ^+ et σ^- des raies d'absorption. Aucun déplacement n'a été observé malgré une sensibilité estimée à 10^{-2} \AA et un champ magnétique de 20 000 Gauss.

On peut estimer que le déplacement relatif des composantes σ^+ et σ^- d'une raie est approximativement donné par

$$|(g'_J - g''_J) \mu_n B J|$$

Ce déplacement est inférieur à 10^{-2} Å, soit en fréquence $\Delta\nu \approx 1$ GHz environ. On obtient donc :

$$|(g'_J - g''_J) \times J| < \frac{\Delta\nu}{\mu_n B} \approx 66 \quad (2)$$

On connaît maintenant les transitions d'absorption coïncidant avec la raie du mercure $\lambda = 5461$ Å grâce aux nombreux travaux faits sur la spectroscopie de l'iode (^{2,3}). Le tableau 1 donne les transitions observées avec leurs identifications. La correspondance avec les notations de Wood et Ribaud est obtenue grâce aux travaux de Loomis (⁴).

Tableau 1

Numéro de la raie (Wood et Ribaud)	Nombre d'onde (Loomis)	Nombre d'onde Réf. (³)	Identification
6	18 306 . 82	18 306 . 830	26 - 0 P(81)
5	18 306 . 97	18 306 . 954	25 - 0 P(30)
		18 307 . 002	28 - 0 P(130)
4	18 307 . 32	18 307 . 323	27 - 0 P(109)
3	18 307 . 50	18 307 . 507	27 - 0 R(33)
2	18 302 . 76	18 307 . 720	28 - 1 P(46)
			28 - 0 R(133)
		18 307 . 797	25 - 0 P(29)
1	18 307 . 95	18 307 . 962	26 - 0 R(84)

On voit donc en particulier que la raie n° 4 est une raie simple de $J'' = 109$. L'inéquation (2) donne dans ce cas :

$$|g'_J(v' = 27) - g''_J(v'' = 0)| < 0.6$$

L'interpolation de nos résultats (cf. courbe 6) donne $g'_J(v' = 27) = -0.15$. Etant donné l'estimation que nous faisons de $g''_J(v'' = 0)$, le résultat déduit des mesures de Wood et Ribaud n'est pas en désaccord avec nos expériences.

2.2. Observation du balayage magnétique

Il s'agit d'une expérience que nous avons réalisée et qui est très analogue à la précédente ; elle profite de l'existence de lasers très monochromatiques. Le principe est d'exciter la fluorescence avec un laser de profil spectral étroit devant la largeur Doppler de la raie et d'enregistrer l'intensité de fluorescence en fonction du champ magnétique. En pratique, nous avons réalisé cette expérience avec un laser monomode à Argon ionisé fonctionnant sur l'aile de la raie 5145 Å et excitant ⁽⁵⁾ ainsi la transition 58 - 1 R(98).

La figure 1 représente la variation d'intensité de la lumière de fluorescence en fonction du champ magnétique ; le laser est polarisé linéairement en σ et le mode est centré par rapport à la raie d'absorption en champ nul. On détecte la totalité de la lumière de fluorescence émise dans la direction du champ magnétique. On a vérifié que l'effet n'était pas dû à la prédissociation magnétique (cf. chapitre 5) ; on supprime l'effet de balayage magnétique en utilisant le laser en multimode ; la variation d'intensité de la fluorescence observée est alors beaucoup plus faible.

On peut chercher à déduire de cette figure un ordre de grandeur de la différence des facteurs de Landé de rotation des niveaux inférieur et supérieur de la transition. Une théorie extrêmement simplifiée, négligeant l'effet Zeeman quadratique, la structure hyperfine et les spins nucléaires donne la dépendance en champ de l'intensité de fluorescence sous une forme simple :

$$J = \sum_{M=-J}^{+J} (J^2 + M^2)^2 e^{-\alpha^2 M^2/J^2} \quad (3)$$

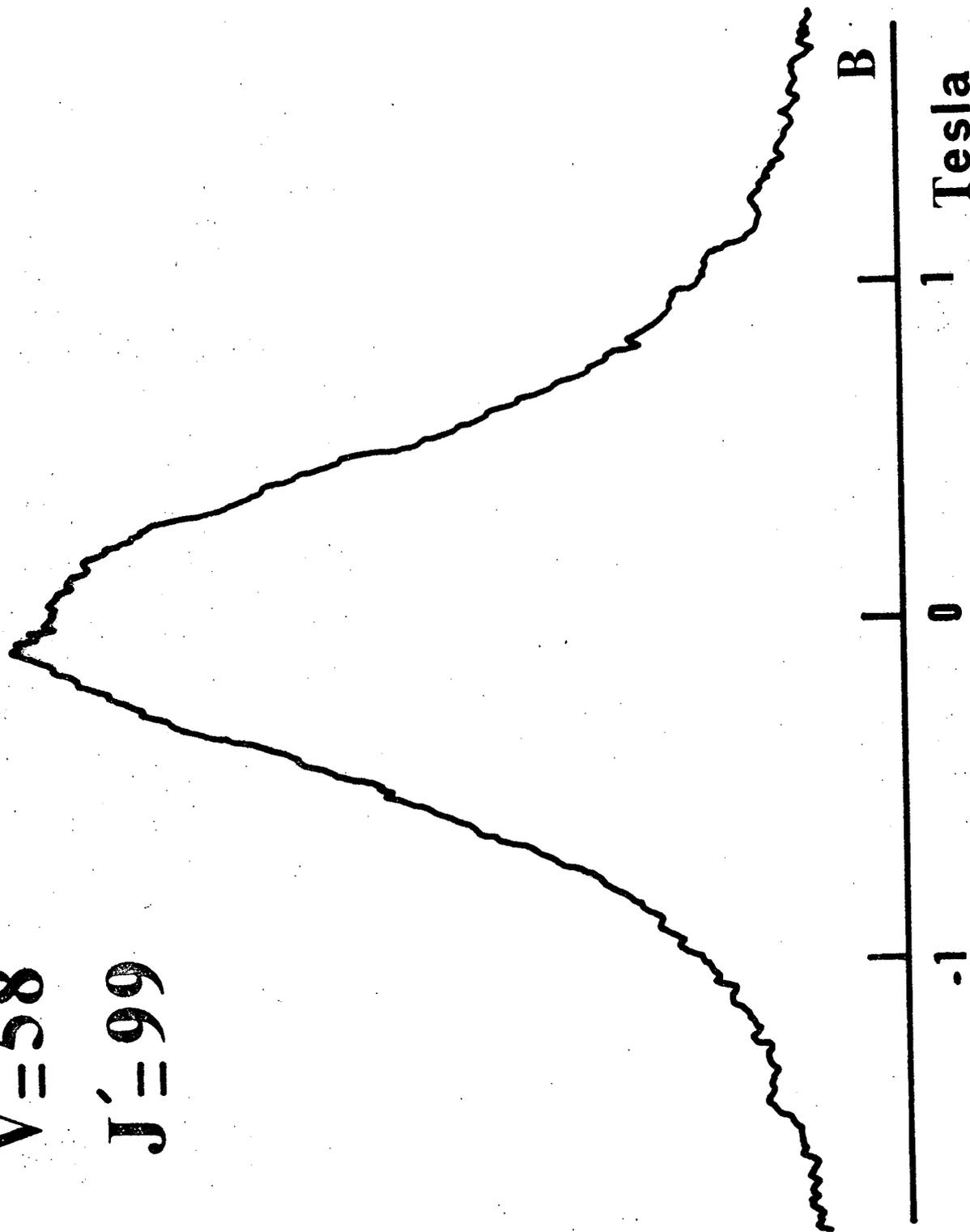
$V' = 58$ $J' = 99$ 

Figure 1 - Variation d'intensité de fluorescence provenant du niveau $v' = 58$ $J' = 99$, en fonction du champ magnétique.

$$\text{avec } \alpha^2 = \left(\frac{(g'_J - g''_J) \mu_n B J}{\nu_L} \right)^2 \frac{M_{I_2} c^2}{2kT}$$

où ν_L est la fréquence du laser, M_{I_2} la masse de la molécule I_2 , T la température, k la constante de Boltzmann et c la vitesse de la lumière.

De l'étude de la figure 1, on peut tirer une valeur de $\frac{\alpha}{B}$

$$\frac{\alpha}{B} = 2,1$$

ce qui donne

$$|g'_J(v' = 58) - g''_J(v'' = 1)| \approx 0.8$$

Cet ordre de grandeur est en accord avec la valeur interpolée (cf. courbe 6) de $g'_J(v' = 58)$ qui est de l'ordre de $g'_J = -1.2$. Cependant l'accord n'est pas très bon. Ceci n'a rien d'étonnant car la structure hyperfine a une largeur comparable à l'effet Doppler ; la négliger est donc une mauvaise approximation et on vérifie aisément que l'erreur causée par cette approximation est du bon sens pour expliquer la divergence entre ces deux valeurs de g'_J .

Remarquons que dans un champ de 20 000 Gauss, la raie d'absorption 58 - 1 R(98) a une largeur voisine de 3.5 GHz ; à la précision dont disposaient Wood et Ribaud (¹), l'effet Zeeman de cette raie aurait été clairement visible, s'ils avaient disposé d'une source à cette longueur d'onde

2.3. Effet Faraday

La mise en évidence d'effet Faraday dans la vapeur d'iode moléculaire est due à Righi (⁶) et à Wood (⁷). Une étude plus précise a été faite par Wood et Ribaud (^{1,8}). A notre connaissance aucune expérience significative n'a été faite depuis ; nous allons présenter ici cet effet et discuter certaines interprétations qui en ont été données (^{9,10}).

L'effet Faraday est l'apparition de polarisation rotatoire due à l'application d'un champ magnétique selon l'axe de propagation de la lumière

La différence d'indice Δn pour les polarisations circulaires droite et gauche est la somme de trois termes (^{9,10}) dont nous allons donner rapidement l'origine physique ainsi que la dépendance du Δn correspondant en la différence de fréquence $\Delta\nu$, fréquence de la lumière moins fréquence de la raie d'absorption. Nous suivons les notations des références (^{9,10}) auxquelles on pourra se reporter.

Terme A :

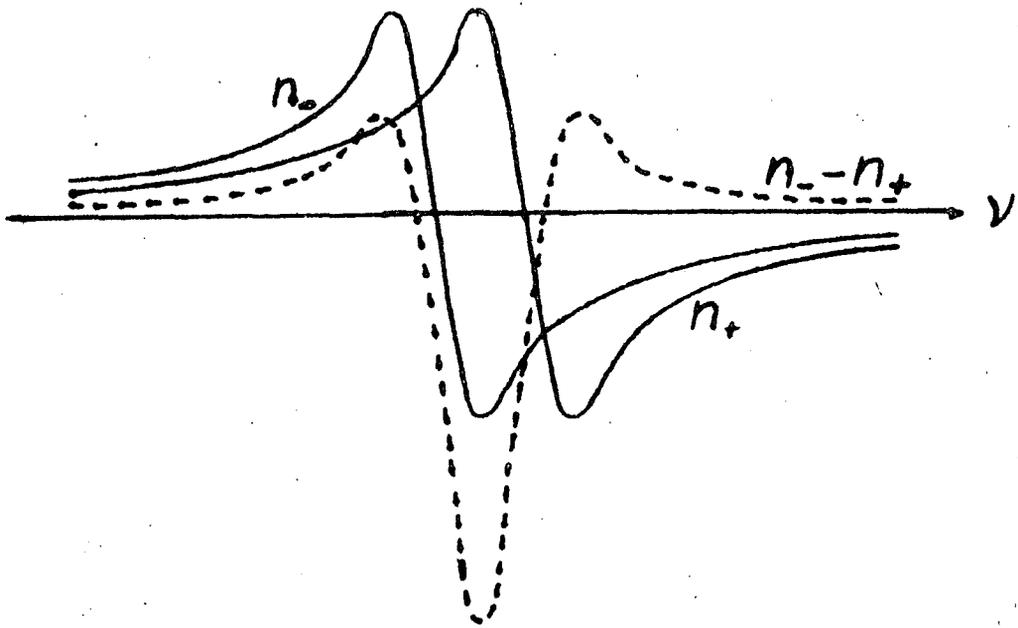
Ce terme est dû au déplacement des composantes σ^+ et σ^- de la raie d'absorption dû à l'effet Zeeman, ces composantes gardant même intensité. Δn_A est une fonction paire de $\Delta\nu$. Ce terme est le terme diamagnétique habituel.

Terme B :

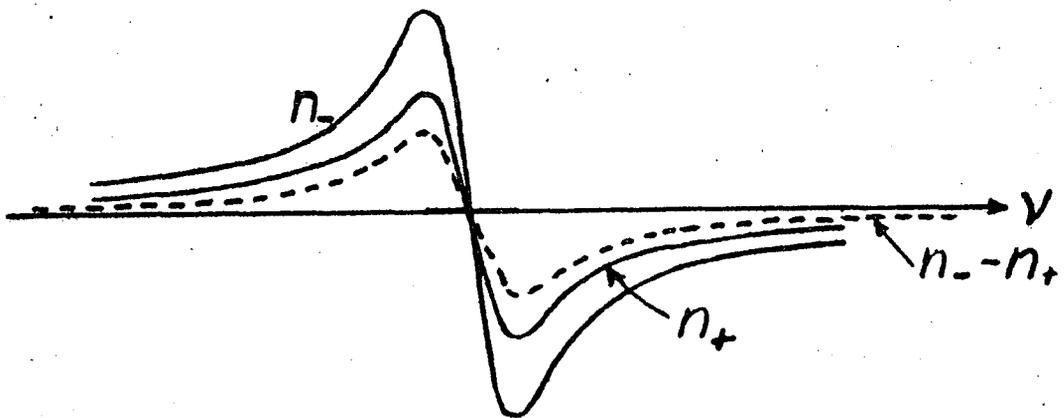
L'origine de ce terme est dans la variation des probabilités d'absorption en σ^+ et en σ^- sous l'influence du champ magnétique ; cette variation des forces de raies est due au mélange des fonctions d'onde que créent les termes non diagonaux du Hamiltonien Zeeman. Δn est une fonction impaire de $\Delta\nu$. Ce terme est diamagnétique et habituellement oublié ou négligé.

Terme C :

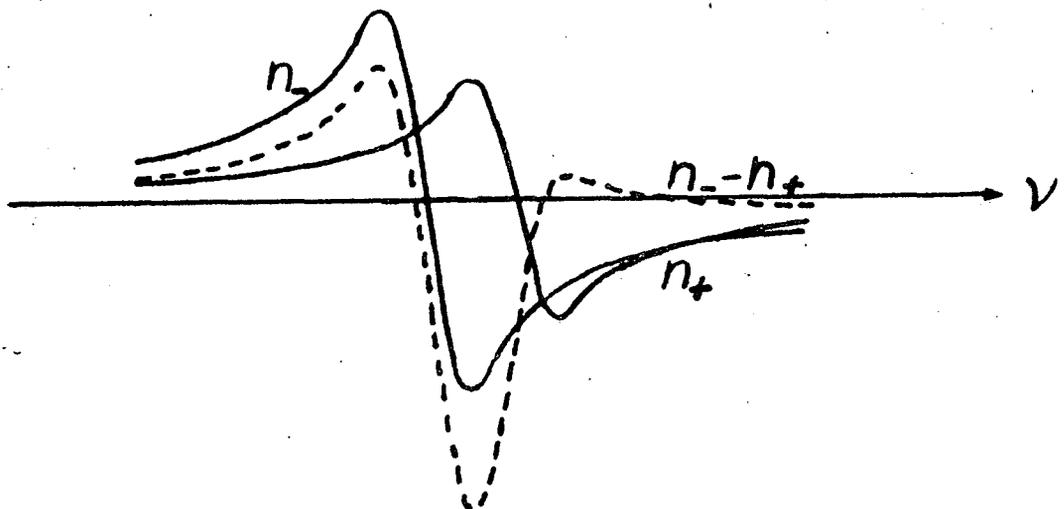
L'origine de cet effet dans l'existence de différences de population entre les sous niveaux Zeeman de l'état fondamental. Ceci se produit si l'écart Zeeman de cet état n'est pas négligeable devant kT , ou si la vapeur est soumise à un effet de pompage optique (¹¹). La dépendance en de Δn est complexe. Ce terme C est un effet paramagnétique. La figure 2 représente dans ces 3 cas n_+ , n_- et Δn en fonction de $\Delta\nu$.



a



b



c

Figure 2 - Cette figure représente dans les cas a, b, et c décrits dans le texte les variations en fonction de la fréquence de n_+ , n_- et $\Delta n = n_- - n_+$

Cas de la transition B - X

Le facteur de Landé de l'état $X^1\Sigma_g^+ v'' J''$ (avec v'' faible) est sûrement beaucoup trop faible pour que l'effet paramagnétique puisse jouer un rôle important, et aux intensités lumineuses utilisées (1) les effets de pompage optique sont négligeables.

Le terme important est certainement le terme A, qui donne un effet Faraday de même valeur de chaque côté de la raie d'absorption. Les légères asymétries observées par Wood et Ribaud (1,8) sont probablement des effets de la proximité des raies voisines ainsi que l'affirment ces auteurs et non des conséquences du terme B comme le propose T. Carroll (10) (Nous reviendrons sur ce point au chapitre 6 car si l'affirmation de Carroll était exacte, cela aurait des conséquences sur les expériences décrites dans ce chapitre).

On peut aisément démontrer que l'effet Faraday est de signe opposé sur les raies R et P ; le tableau I de ce chapitre et les résultats (1,8) montrent que les rotations sur les raies P sont de même signe que la rotation observée au voisinage des raies D du sodium, dans la vapeur de sodium. On vérifie aisément alors que ceci correspond à $g'_J > g''_J$, alors que nos mesures donnent $g'_J < 0$ et nos estimations $g''_J \approx 0$ donc $g'_J < g''_J$. Cette incohérence ne peut s'expliquer que par une erreur de Wood et Ribaud, nos mesures ayant été vérifiées de nombreuses fois et par diverses méthodes.

Par ailleurs, les rotations observées (8) avec $B = 18\ 000$ Gauss, un parcours de 2,5 cm et une pression d'iode de 100 torrs environ sont de 8 à 15°. On vérifie, en utilisant les relations de Kramers Kronig et des hypothèses raisonnables sur les coefficients d'absorption, que les rotations mesurées sont en accord avec les valeurs calculées utilisant les valeurs interpolées des facteurs de Landé (cf. courbe 6).

3. MESURES SPECTROSCOPIQUES SANS EFFET DOPPLER

Bien que des études sur jet moléculaire soient envisageables, la seule technique utilisée jusqu'à maintenant a été l'absorption saturée. Nous allons en préciser quelques propriétés avant d'aborder l'interprétation des résultats.

3.1. Quelques propriétés de l'absorption saturée

La technique d'absorption saturée est bien connue et les résultats obtenus grâce à elle sont abondants. Des études détaillées de la forme de raie ont été faites (par exemple (¹²), une revue de ces études est donnée par (¹³)). Cependant la présence d'un champ magnétique modifie notablement la forme du signal par deux effets autres que la simple décomposition Zeeman de la raie. Ces effets sont les suivants.

a) *Les croisements Doppler ou "crossovers"*

C'est le signal qui apparaît à la fréquence moyenne des fréquences de deux transitions ayant un niveau commun (¹⁴). Or quand on applique un champ magnétique la raie $\epsilon''F'' \leftrightarrow \epsilon'F'$ se décompose en $(2F_{\min} + 1)$ composantes (F_{\min} : le plus petit de F' et F'') si la polarisation du faisceau sonde est incohérente Π , σ^+ , σ^- . Aucun crossover ne doit apparaître dans ce cas. Mais si la polarisation est cohérente, il y aura en général 3 fois plus de composantes Zeeman et un grand nombre de crossovers. Ceux-ci peuvent jouer un rôle non négligeable dans la forme de raie.

b) *L'effet Faraday saturé*

Si les faisceaux lumineux se propagent selon la direction du champ magnétique, il y aura rotation Faraday et cette rotation de la polarisation du faisceau sonde est sensible à la présence du faisceau saturant.

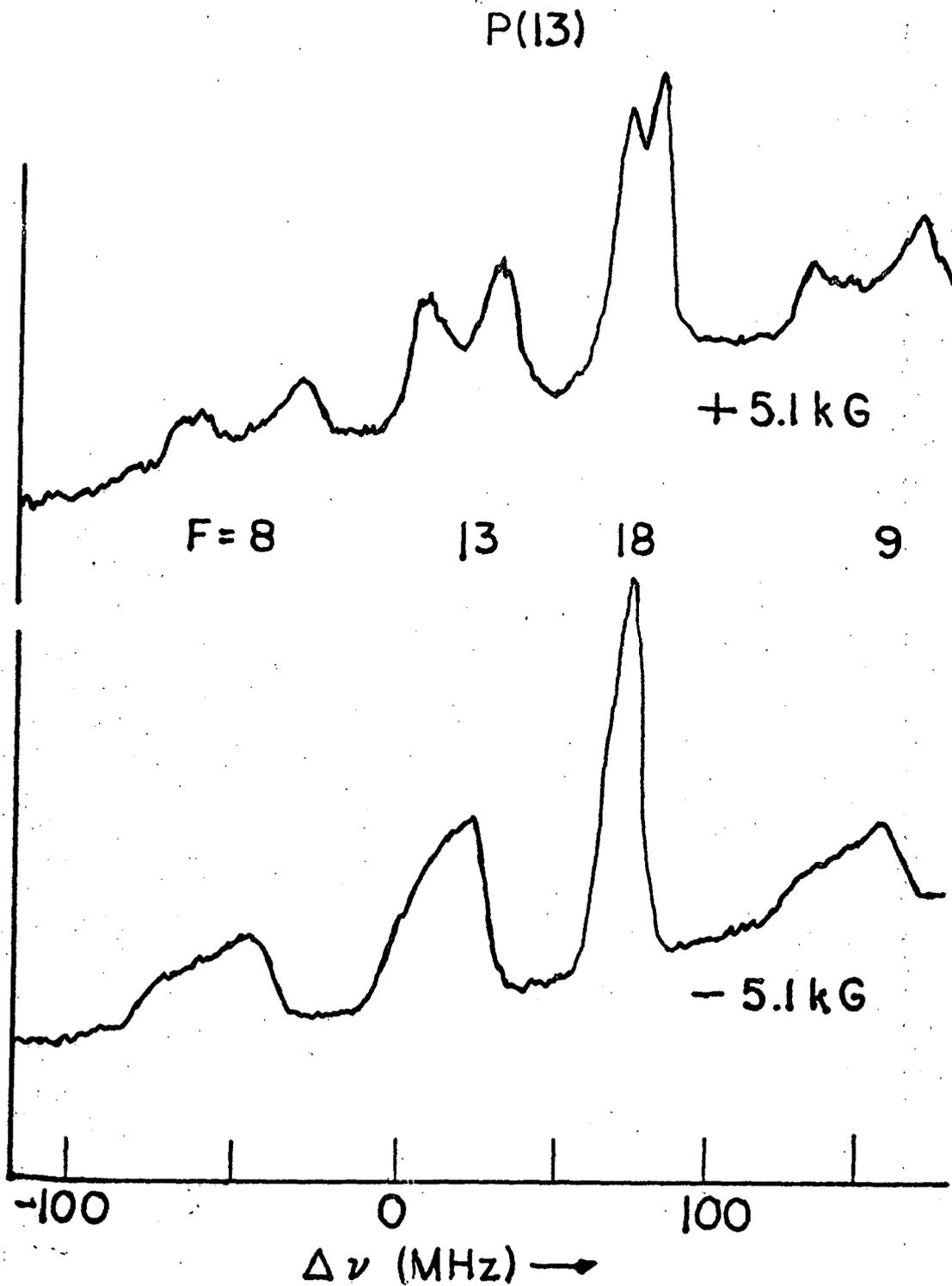


Figure 3 - Reproduction de la figure 6-11 de la référence 15. Le spectre d'absorption saturée est enregistré avec un faisceau sonde polarisé en σ linéaire se propageant selon le champ magnétique. La différence entre les deux signaux enregistrés pour des valeurs opposées du champ magnétique provient de l'effet Faraday saturé.

Il peut donc apparaître un effet Faraday saturé qui semble avoir été mis en évidence involontairement par Sorem (¹⁵). La figure 3 reproduit la figure 6.11 de la référence (¹⁵). On vérifie les caractéristiques attendues de l'effet Faraday saturé qui doit changer de signe avec le sens du champ magnétique tout comme l'effet Faraday normal ; le signal est une fonction paire de l'écart à la résonance $\Delta\nu$ ce qui est aussi en accord avec l'hypothèse que le terme A est prépondérant. Il est par ailleurs tout à fait possible de détecter l'effet Faraday saturé sur un montage d'absorption saturée à condition que le montage contienne un élément polarisant bien placé. (Dans l'expérience de Sorem ce peut avoir été une lame séparatrice ?) Enfin les relations de Kramers Kronig permettent de comparer l'importance de cet effet au signal d'absorption saturée.

3.2. Résultats de M.S. Sorem

M.S. Sorem a observé les raies d'absorption saturée de l'iode dans des champs magnétiques de quelques kiloGauss avec les lasers à Argon et Krypton ionisés. Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de A.L. Schawlow.

Dans son analyse des résultats (¹⁵), Sorem donne les valeurs de $g_{\epsilon, F'}$ et $g_{\epsilon, F''}$ et leur différence pour chaque raie. En fait seule la différence est fiable car la sensibilité aux valeurs individuelles $g_{\epsilon, F'}$ et $g_{\epsilon, F''}$ est faible car F est en général grand devant 1. Ceci est d'ailleurs prouvé par le tableau 6.1 de la référence (¹⁵) qui donne ces résultats : les valeurs de facteurs de Landé $g_{\epsilon, F'}$ et $g_{\epsilon, F''}$ sont très imprécises. Nous ne commenterons que les différences.

On sait que le facteurs de Landé hyperfin s'écrit :

$$g_{\epsilon F} = a_{\epsilon F} g_J + (1 - a_{\epsilon F}) g_I (1 - \sigma) \quad (4)$$

avec
$$a_{\epsilon F} = [F(F+1) + J(J+1) - \langle I(I+1) \rangle_{\epsilon F}] / 2F(F+1)$$

$$\text{et } \langle I(I+1) \rangle_{\epsilon F} = \sum_I |\alpha(I\epsilon JF)|^2 I(I+1)$$

Deux cas se présentent :

$$a) |g_J J| \gg |g_I (1-\sigma) I| \quad \text{et} \quad J \gg I$$

Alors on peut remplacer $g_{\epsilon F}$ par g_J avec une bonne approximation. On s'attend donc à ce que la mesure de $g_{\epsilon'F'}$ - $g_{\epsilon''F''}$ soit indépendante de la composante hyperfine et soit voisine de g'_J - g''_J .

Ce cas est réalisé dans les études de Sorem ; nous donnons les caractéristiques de ces niveaux, les résultats de Sorem ainsi que nos valeurs de g'_J dans le tableau 2.

Tableau 2

Laser	λ Å	Transition	J'	$(g'_J - g''_J)_{\text{Sorem}}$	g'_J notre mesure
Kr ⁺	5682	21 - 1 P(117)	116	- 0.10 ± 0.01	- 0.08 ± 0.015
Kr ⁺	5208	40 - 0 R(76)	77	- 0.22 ± 0.02	- 0.31 ± 0.02

Etant donné la très faible valeur espérée pour g''_J , l'accord entre les résultats de Sorem et les nôtres n'est pas très bon mais le désaccord reste dans des limites admissibles.

$$b) |g_J J| \lesssim |g_I (1-\sigma) I|$$

Dans ce cas un calcul exact est nécessaire ; ce cas est celui de la transition 43 - 0 P(13) excitée par la raie $\lambda = 5145$ Å du laser à Argon ionisé. Sorem ne donne les résultats que pour le triplet de raies $F = J, J \pm 5$ (qui est le même triplet que nous avons étudié, sur d'autres niveaux de vibration rotation, au chapitre 5). Le tableau 3 donne les caractéristiques des transitions de structure hyperfine et les coefficients $a_{\epsilon'F'}$ et $a_{\epsilon''F''}$ de l'équation 4 pour chaque transition.

Tableau 3

F'	F''	$g_{\epsilon'F'} - g_{\epsilon''F''}$	$a_{\epsilon'F'}$	$a_{\epsilon''F''}$
7	8	- 0.45	1.62	1.56
12	13	- 0.20	0.98	0.98
17	18	- 0.05	0.71	0.72

Comme pour une transition donnée $a_{\epsilon'F'}$ et $a_{\epsilon''F''}$ sont très voisins, on peut écrire :

$$g_{\epsilon'F'} - g_{\epsilon''F''} \approx a_{\epsilon'F'} (g'_J - g''_J) + (1 - a_{\epsilon'F'}) (-g_I \sigma') \quad (5)$$

(On a négligé la correction diamagnétique σ'' de l'état fondamental). On voit donc la forte variation des coefficients $a_{\epsilon F}$ d'une transition à une autre et l'existence d'une correction diamagnétique considérable dans l'état excité contribuant à disperser les quantités $g_{\epsilon'F'} - g_{\epsilon''F''}$. On peut chercher les trois équations (5) déduites du tableau 3. On obtient :

$$g'_J - g''_J = - 0.19 \pm 0.05$$

$$(-g_I \sigma') = 0.17 \pm 0.15$$

Ces résultats ne sont pas en bon accord avec nos valeurs sur ce niveau ($g'_J = - 0.4 \pm 0.1$ et $(-g_I \sigma')$ estimé (³²) à 0.4) ; les signes sont cependant exacts. Il faut probablement comprendre ces divergences comme résultant des problèmes évoqués au début de ce paragraphe.

Mise en évidence de l'effet Zeeman quadratique

Un dernier résultat obtenu par Sorem et non interprété par lui est la mise en évidence d'effet Zeeman quadratique. Le terme en $A_2 T_O^2 B^2$ du Hamiltonien (équation 1) crée un déplacement du niveau F, M_F proportionne

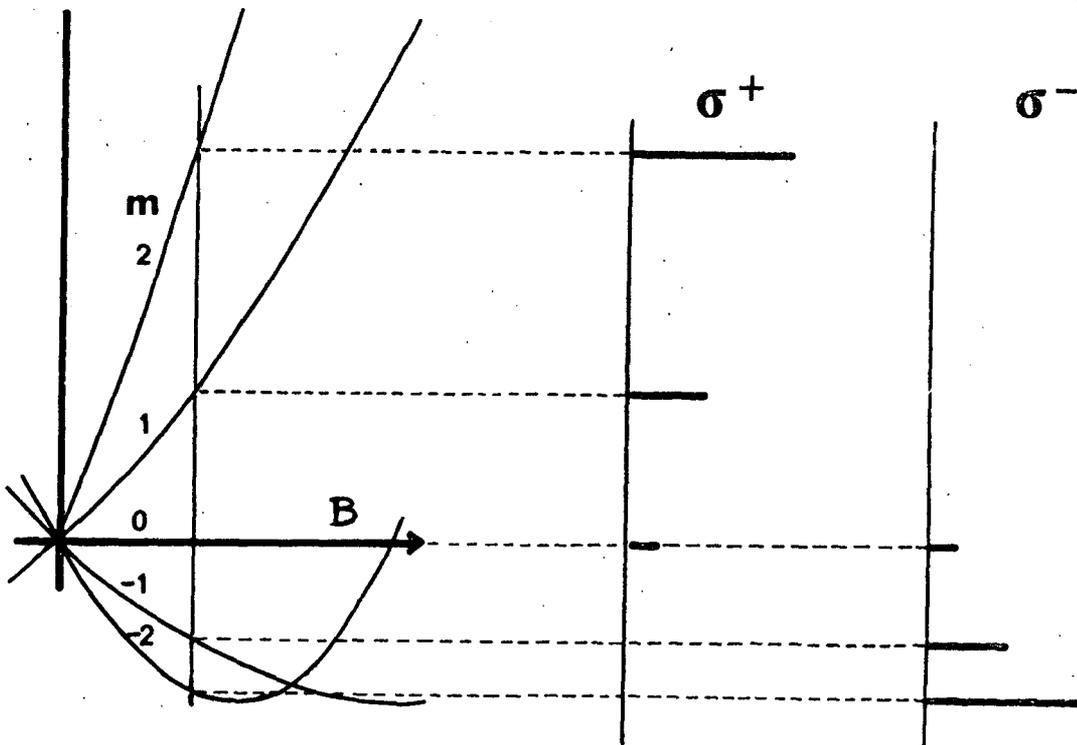
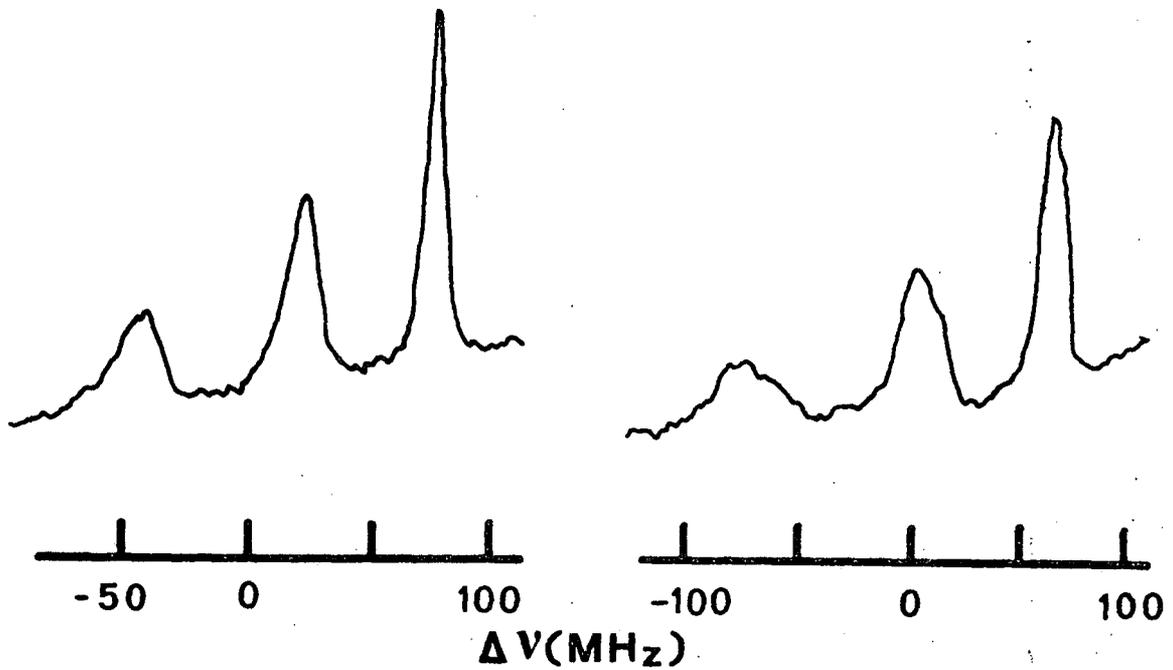


Figure 4 - Mise en évidence d'effet Zeeman quadratique :

- le haut de la figure reproduit deux spectres obtenus avec un faisceau sonde polarisé circulairement et des valeurs opposées du champ magnétique ($B = \pm 5,1$ kGauss) (Figure 6-9 de la référence 15)
- le bas de cette figure montre les effets du déplacement Zeeman quadratique sur les positions des niveaux et donc sur les composantes σ^+ et σ^- d'une raie dans le cas d'une transition $J''=1 - J'=2$. On a négligé l'effet Zeeman du niveau $J''=1$ ainsi que les déplacements d'ensemble du spectre.

à $(3M_F^2 - F(F+1)) B^2$; rajouté au terme Zeeman linéaire et quand il lui est comparable, il donne des diagrammes Zeeman très asymétriques et donc des formes de raies très différentes pour les ondes sondes σ^+ et σ^- . La figure 4 illustre d'une part la théorie de la forme de raie et d'autre part montre les résultats expérimentaux de Sorem. Nous ne chercherons pas à étudier le phénomène en détail mais on remarquera deux choses :

- la mise en évidence a été faite sur la transition 43 - 0 P(13) donc sur un niveau de J' faible J' = 12 ; on verra que l'on s'attend à ce que cette mise en évidence soit plus aisée sur les niveaux de J' faible.
- des asymétries très notables apparaissent pour des champs de l'ordre de 5 kGauss.

3.3. Résultats de A. Brillet

A. Brillet a étudié l'absorption saturée avec le laser He Ne ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) sur l'iode. Les raies observées sont les composantes hyperfines de la transition 11 - 5 R(127). Un champ de 1000 Gauss a été utilisé.

La figure VI 12 de sa thèse (¹³) montre la dérivée seconde par rapport à la fréquence du laser des raies e, f, g, h de ce spectre (c'est-à-dire F - J = - 2, - 1, 1, 2).

En admettant que ces raies restent des courbes de Lorentz quand le champ varie, il est facile d'effectuer le dépouillement. On obtient la largeur totale à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ en fonction du champ :

B (Gauss)	0	500	1000
$\Delta\nu_{1/2}$ (MHz)	6	8	13

$\Delta\nu_{1/2}$ est sensiblement indépendant de la raie. Comme J est grand et $|F - J| <$

ce résultat n'est pas étonnant. On obtient donc :

$$|g'_J (v' = 11) - g''_J (v'' = 5)| \approx 0.065$$

en admettant que la largeur pour $B = 1000$ Gauss est essentiellement la largeur Zeeman et que celle-ci est donnée par $\Delta\nu_{1/2} = 2(g'_J - g''_J) \mu_n B J$. Il est difficile de chiffrer la marge d'erreur étant donné le nombre d'approximations effectuées dans ce dépouillement, mais le résultat est en bon accord avec notre mesure par effet Hanle :

$$g'_J (v' = 11) = -0.045 \pm 0.020$$

et l'estimation de g''_J par les faibles valeurs de v'' .

3.4. Conclusion sur l'absorption saturée

On peut dire que la technique de l'absorption saturée est très bien adaptée à l'étude de ce problème ; en particulier, elle semble plus efficace que la technique de résonance en lumière modulée pour l'étude de l'effet Zeeman quadratique. On peut cependant s'étonner de l'aspect décevant des résultats cités ici. C'est essentiellement, pour ceux de Sorem, dû au fait qu'il n'a pas su correctement interpréter les résultats de mesures et utiliser alors au mieux les résultats de ses expériences. Le résultat de Brillet est probablement plus précis et c'est notre analyse qui est insuffisante pour en utiliser la précision.

4. BATTEMENTS QUANTIQUES

Il est inutile de rappeler ici la théorie des battements quantiques ; introduits par Alexandrov (¹⁶), ils ont connu un net regain d'intérêt depuis d'apparition de lasers à colorants en impulsions courtes (¹⁷). Paisner et Wallenstein (¹⁸) ont utilisé cette méthode avec succès dans le cas de l'iode moléculaire pour en étudier l'effet Zeeman.

Leur expérience n'a malheureusement pas été accompagnée d'une identification soignée des transitions excitées. Seule la longueur d'onde a été mesurée. Nous avons ainsi montré (^{19,20}) que les mesures attribuées par eux au niveau $v' = 62$ $J' = 27$ correspondaient en fait au niveau $v' = 6$ $J' = 40$ et étaient en bon accord avec nos résultats ; les deux transitions d'absorption menant à ces niveaux sont extrêmement voisines.

Sur les huit autres mesures, une seule faite avec la longueur d'onde $\lambda = 5208,3 \text{ \AA}$ est identifiée par Paisner et al. comme correspondant à la transition $40 - 0 R(76)$ qui est aussi excitée par le laser à Krypton ionisé. Sur cette raie cette mesure et la notre sont en bon accord :

	Paisner et al	Notre mesure
g'_J	$- 0,28 \pm 0,02$	$- 0,31 \pm 0,02$

Pour les autres mesures, la seule information est la longueur d'onde du laser donnée avec une définition numérique de $0,1 \text{ \AA}$ et une précision annoncée dans le texte égale à $0,15 \text{ cm}^{-1}$ ce qui semble peu vraisemblable car $0,1 \text{ \AA}$ équivaut à $0,4 \text{ cm}^{-1}$ dans cette zone du spectre.

Dans le tableau 4 nous avons donné pour chaque mesure la valeur du nombre d'onde dans le vide et les identifications possibles dans une zone de $0,2 \text{ cm}^{-1}$ de part et d'autre. Nous avons éliminé les quelques raies avec $v'' \geq 1$ qui pourraient figurer dans ce tableau essentiellement pour des raisons d'intensité. Les astérisques sont en regard de ce qui nous semble

Tableau 4

Longueur d'onde λ Å	Nombre d'onde dans le vide cm^{-1}	Identifications possibles $v'' = 0$ $v' \text{ P ou R}(J'')$	g_J	$\langle E_v \rangle$ cm^{-1}
5039.2	19 838.90	56 P(12)	- 1.2	4211
		57 R(32) *	± 0.1	
		58 R(42)		
		58 P(41) *		
5040.0	19 835.75	56 R(18)	- 1.5	4254
		57 R(34)	± 0.1	
		60 P(55) *		
		62 P(63)		
		63 P(66)		
5055.1	19 776.50	54 P(30)	- 1.1	4181
		55 P(43) *	± 0.1	
		56 P(52)		
		57 P(60) *		
		59 P(69)		
5072.6	19 708.28	51 P(22) *	- 0.94	4086
		52 P(41) *	± 0.07	
		53 P(53) *		
		59 P(86)		
5089.4	19 643.22	49 R(28) *	- 0.83	4067
		54 P(81) *	± 0.07	
5102.2	19 593.94	48 R(40) *	- 0.63	3997
		50 P(66) *	± 0.05	
		52 P(82)		
		53 P(83)		
5178.3	19 306.00	41 P(44) *	- 0.31	3705
		42 R(68)	± 0.02	

les meilleures identifications ; ce choix est basé sur des critères d'intensité de la raie d'absorption et d'accord des valeurs du nombre d'onde. La dernière colonne donne une valeur moyenne de l'énergie de vibration moyennée sur les meilleures identifications. Ces valeurs seront utilisées dans la courbe de la figure 6 qui donne les facteurs de Landé de rotation en fonction de l'énergie de vibration.

5. CONCLUSION

Il y a une cohérence satisfaisante entre les diverses déterminations du magnétisme de l'état $B^3\Pi_{O_u}^+$ de l'iode. La seule incohérence notable est dans le signe du résultat de l'effet Faraday.

D'autre part il apparait que les expériences de spectroscopie optique, sans effet Doppler, peuvent sur des points particuliers être des compléments intéressants des expériences de spectroscopie Hertzienne utilisant les méthodes du pompage optique.

DEUXIEME PARTIE

1. INTRODUCTION

Après un bref rappel des formules théoriques nécessaires, nous déduisons de ces formules des relations approchées entre les différents paramètres mesurables. Une récapitulation générale des résultats expérimentaux permet ensuite de vérifier la validité de ces relations approchées. Enfin un calcul ab initio très simple est proposé pour l'évaluation des facteurs de Landé de rotation.

2. RAPPEL DES FORMULES THEORIQUES. RELATIONS APPROCHEES

2.1. Le facteur de Landé de rotation.

Il a été calculé au chapitre I. Dans le cas particulier d'un état 0^+_u les seuls états perturbateurs contribuant au facteur de Landé sont les états 1_u .

$$g_J = g_r + g_E \quad (6)$$

avec
$$g_r = \frac{Z_A M_P}{M_A}$$

et
$$g_E = -\frac{M_P}{m} \frac{\sum_{v'v'} \langle 0^+_{u,v} | \frac{\hbar^2}{\mu_{AB} R_{AB}^2} (T_{-1}^l(L) + T_{-1}^l(S)) | v', 1_u, v' \rangle \langle v', 1_u, v' | E_{0^+_{u,v}, J} - E_{v', 1_u, v', J}}$$

$$g_L T_{+1}^l(L) + g_S T_{+1}^l(S) | 0^+_{u,v} \rangle \quad (7)$$

Si la sommation est limitée aux états excités des électrons de valence, le terme g_r doit être remplacé par $g'_r = \frac{z_v M_D}{2M_A}$ où z_v est le nombre total d'électrons de valence de la molécule.

$$\text{Pour l'iode } I_2, z_v = 10 \text{ et } g'_r = \frac{10}{254} = 0.04$$

2.2. Correction diamagnétique nucléaire

C'est le terme $(-g_I \sigma_E)$ de l'équation (75) du chapitre I ; cette forme n'est valable que si $I \ll J$ ainsi qu'il a été montré au chapitre I. Dans ce cas seuls les états $1u$ contribuent et l'on a :

$$(-g_I \sigma_E) = \frac{M_D}{m} \sum_{v', v''} \frac{h_1(A, 0_u^+, v; v', 1u, v'') \langle v' | 1u, v'' | g_L T_{+1}^1(L) + g_S T_{+1}^1(S) | 0_u^+, v \rangle}{E_{0_u^+, v, J} - E_{v', 1u, v'', J}} \quad (8)$$

Le terme de correction diamagnétique nucléaire diagonale sera négligé car trop petit ($\sigma_D \approx \sigma_{D.A.} \approx 5.10^{-3}$).

2.3. Constante hyperfine C_E

C'est le terme tiré de la population V de \mathcal{H}_{hfs} dans l'équation (53) obtenu avec les termes $k = 1$ de \mathcal{H}_{hfs} . Sa contribution au Hamiltonien hyperfin effectif est $C_E \vec{I} \cdot \vec{J}$ et il n'existe pas de terme direct de ce type dans un état $\Omega = 0$. La valeur de C_E est tirée de la thèse de M. Broyer ⁽²¹⁾.

$$C_E = + \sum_{v', v''} \frac{h_1(A, 0_u^+, v; v', 1u, v'') \langle v' | 1u, v'' | \frac{\hbar^2}{\mu_{AB} R_{AB}^2} (T_1^1(L) + T_1^1(S)) | 0_u^+, v \rangle}{E_{0_u^+, v, J} - E_{v', 1u, v'', J}} \quad (9)$$

Ce terme lui aussi n'est dû qu'aux perturbations par les états $1u$.

2.4. Relations approchées entre ces termes

Elles apparaissent assez clairement vue la forme des termes, mais il faut pour les écrire quelques hypothèses simplificatrices ⁽²¹⁾.

La première de ces hypothèses consiste à supposer la variation avec la distance internucléaire des éléments de matrice électroniques assez lente. On peut alors écrire de manière approchée :

$$\begin{aligned}
 h_1(A, O_{u,v}^+ ; v' |u, v') &= \langle v | v' \rangle h_1(A, O_{u,v}^+ |u) \\
 \langle O_{u,v}^+ | g_L T_{-1}^1(L) + g_S T_{-1}^1(S) | v' |u, v' \rangle &= \langle v | v' \rangle \langle O_{u,v}^+ | g_L T_{-1}^1(L) + g_S T_{-1}^1(S) | v' |u \rangle \\
 \langle O_{u,v}^+ | \frac{\hbar^2}{2 \mu_{AB} R_{AB}} (T_{-1}^1(L) + T_{-1}^1(S)) | v' |u, v' \rangle &\approx 2B_v \langle v | v' \rangle \times \langle O_{u,v}^+ | T_{-1}^1(L) + T_{-1}^1(S) | v' |u \rangle
 \end{aligned} \tag{10}$$

la troisième ligne étant une approximation plus grossière que les deux premières ⁽²¹⁾. La deuxième hypothèse est d'admettre qu'un seul état $|u\rangle$ joue un rôle important dans g_E , C_E et σ_E , et que c'est le même état dans les 3 cas. On constate alors la mise en facteur de la somme

$$\sum_{v'} \frac{|\langle v | v' \rangle|^2}{E_{O_{u,v}^+} - E_{v' |u, v'}} \quad \text{dans ces 3 termes.}$$

On peut donc en faisant des rapports éliminer cette somme et obtenir les relations approchées suivantes :

$$\frac{g_E}{(-g_I \sigma_E) B_v} = C_1 \approx 60 \text{ cm (si } B_v \text{ est mesuré en cm}^{-1}\text{)} \tag{11}$$

$$\frac{g_E}{C_E} = C_2 \approx -2.10^{-3} \text{ (kHz)}^{-1} \text{ (si } C_E \text{ est mesuré en kHz)} \tag{12}$$

C_1 et C_2 sont des constantes et leurs évaluations numériques proviennent d'estimations assez grossières des différents termes électroniques ⁽²¹⁾.

2.5. Hamiltonien Zeeman quadratique

On peut chercher à comparer le terme Zeeman quadratique au terme Zeeman linéaire. Le seul problème vient de ce que dans un état 0_u^+ , le terme Zeeman quadratique a son origine non seulement dans les perturbations par les états $1u$, ^{aussi} mais dans les perturbations par les états 0_u^- . Notre comparaison sera donc grossière et valable seulement si l'effet des états 0_u^- n'est pas prépondérant.

Sans entrer dans les détails, on peut écrire formellement :

$$\mathcal{H}_{Z.Q.} \approx \frac{|\langle 0_u^+ | \mathcal{H}_{Z.E.} | 1u \rangle|^2}{E_{0_u^+} - E_{1u}}$$

$$\mathcal{H}_{Z.L.} \approx \frac{\langle 0_u^+ | \mathcal{H}_{Z.E.} | 1u \rangle \langle 1u | V | 0_u^+ \rangle}{E_{0_u^+} - E_{1u}} + \text{Complexe conjugué}$$

Ce qui donne en ordre de grandeur la relation suivante :

$$\frac{\mathcal{H}_{Z.Q.}}{\mathcal{H}_{Z.L.}} \approx \frac{\langle 0_u^+ | \mathcal{H}_{Z.E.} | 1u \rangle}{2 \langle 0_u^+ | V | 1u \rangle}$$

La mise en évidence de $\mathcal{H}_{Z.Q.}$ nécessite que ce rapport soit voisin de 1 ; comme les éléments de matrice de V sont linéaires en J nombre quantique de rotation, il est naturel que la mise en évidence de $\mathcal{H}_{Z.Q.}$ soit plus aisée sur les niveaux de J' faible.

Par ailleurs, un élément de matrice de $\mathcal{H}_{Z.E.}$ vaut environ 10^4 MHz pour 5 kGauss et pour le niveau $v' = 43$ $J' = 12$ un élément de matrice de V est de l'ordre de $7 \cdot 10^3$ MHz. On voit donc que ces valeurs donnent bien en ordre de grandeur $\mathcal{H}_{Z.L.} \sim \mathcal{H}_{Z.Q.}$ dans un champ de 5 kGauss. L'ensemble de ces résultats justifie les observations rapportées dans le § 3.2. de la première partie de ce chapitre.

3. RÉCAPITULATION ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

3.1. Valeurs expérimentales

L'ensemble des résultats obtenus sur le facteur de Landé de rotation, la correction diamagnétique nucléaire et la constante hyperfine C_E sont regroupés dans le tableau 5.

Il faut préciser que les valeurs de g_J et $(-g_I \sigma_E)$ proviennent des mesures décrites au chapitre 2 et dans la thèse de M. Broyer (^{20,21}). Les valeurs de Paisner et al (¹⁸) seront utilisées simplement pour le tracé de la figure 6 représentant les variations de g_J .

La constante hyperfine mesurée n'est pas C_E exactement mais la différence $C'_E(B^3\Pi_{ou}^+, v', J') - C''_E(X^1\Sigma_g^+, v'', J'')$ car ces valeurs sont déduites de mesures de spectroscopie optique sans effet Doppler. On peut cependant estimer que pour les niveaux concernés C''_E doit être faible et à peu près constant. Les valeurs de $(C'_E - C''_E)$ sont tirées de l'article de Levenson et Schawlow (²²), des travaux d'Ezekiel et al (²³) et des interprétations de Landsberg (²³), des résultats de Steudel et al (²⁴). A ces valeurs obtenues sur l'iode $^{127}\text{I}_2$, on peut rajouter quelques mesures faites sur l'iode $^{129}\text{I}_2$ par Levenson (²²) et qui peuvent être comparées à celle de l'iode 127 à condition de calculer dans chaque cas $G = \frac{C'_E - C''_E}{g_I}$ ($g_I = 1.12$ pour ^{127}I et $g_I = 0.748$ pour ^{129}I). Le tableau 6 regroupe ces quatre résultats dont l'assignation en vibration est maintenant sûre (²⁵). Dans tous les cas, on a donné l'énergie de vibration E_v , du niveau v' ; elle est tirée des références (^{2,25}).

Tableau 5

ν'	6	11	14	17	18	21	32	40	43	62	64	67	70
$E_{\nu'}$, cm^{-1}	785	1341	1655	1952	2047	2321	3173	3634	3773	4283	4306	4334	4354
$-g_J$	0.036 ± 0.020	0.045 ± 0.020	0.040 ± 0.020	0.070 ± 0.017	0.055 ± 0.007	0.080 ± 0.015	0.21 ± 0.03	0.31 ± 0.02	0.4 ± 0.1	1.82 ± 0.06	2.7 ± 0.3	3.6 ± 0.6	5.45 ± 0.15
$(g_I \sigma_E)$										3.65 ± 0.4	7.5 ± 1.7	18.8 ± 2.5	
$C'_E - C''_E$ kHz	21.6 ± 1.0	28.8 ± 0.1			40 ± 1.5	49 ± 4	45 ± 30	152 ± 6	187 ± 0.5	944 ± 18			
$10^3 \frac{g_E}{C_E}$	1.66 ± 1.0	1.56 ± 0.7			1.37 ± 0.25	1.63 ± 0.4		2.06 ± 0.2	2.14 ± 0.5	1.93 ± 0.2			
g_E										41.5 ± 4	36 ± 9		41 ± 6
$(-g_I \sigma_E) B_{\nu'}$													

Tableau 6

$C'_E - C''_E$ dans l'iode $^{129}\text{I}_2$

v'	$E_{v'}$ (cm^{-1})	$(C'_E - C''_E)$ (kHz)
17	1940	27 ± 9
40	3617	98 ± 3
50	4016	244 ± 2
52	4075	265 ± 3

La quantité $E_{v'}$ est l'énergie vibrationnelle du niveau v' .

3.2. Interprétation des résultats

La première propriété est la cohérence des signes ; sur les expressions de g_E , $(-g_I \sigma_E)$ et C_E il apparaît clairement que si C_E et $(-g_I \sigma_E)$ sont du même signe, g_E doit être de signe opposé. C'est bien le cas

$$g_E < 0, \quad \text{et} \quad C_E > 0 \quad (-g_I \sigma_E) > 0$$

La deuxième propriété importante est que les relations approchées (11) et (12) sont assez bien vérifiées ; d'une part les rapports calculés dans les deux dernières lignes du Tableau 5 sont assez bien constants, et la valeur de ces constantes est bien en accord avec les prévisions grossières effectuées.

On remarque enfin que le module de ces trois quantités augmente très rapidement quand on s'approche de la limite de dissociation. Cette variation peut être sensiblement représentée par une hyperbole $C / (E_D - E_{v'})$ où E_D est l'énergie de la limite de dissociation ($E_D = 4381.29 \text{ cm}^{-1}$ d'après la référence ⁽²⁶⁾) pour g_E ^(27,21), $(-g_I \sigma_E)$ et C_E ⁽²²⁾.

Afin de tester plus précisément ce comportement et de pouvoir couvrir toutes les valeurs expérimentales, nous représentons en coordonnées logarithmiques $G = (C'_E - C''_E) / g_I$ et g_J en fonction de $(E_D - E_{v'})$ sur les figures 5 et 6. On peut noter au passage que les valeurs de g_J varient d'un

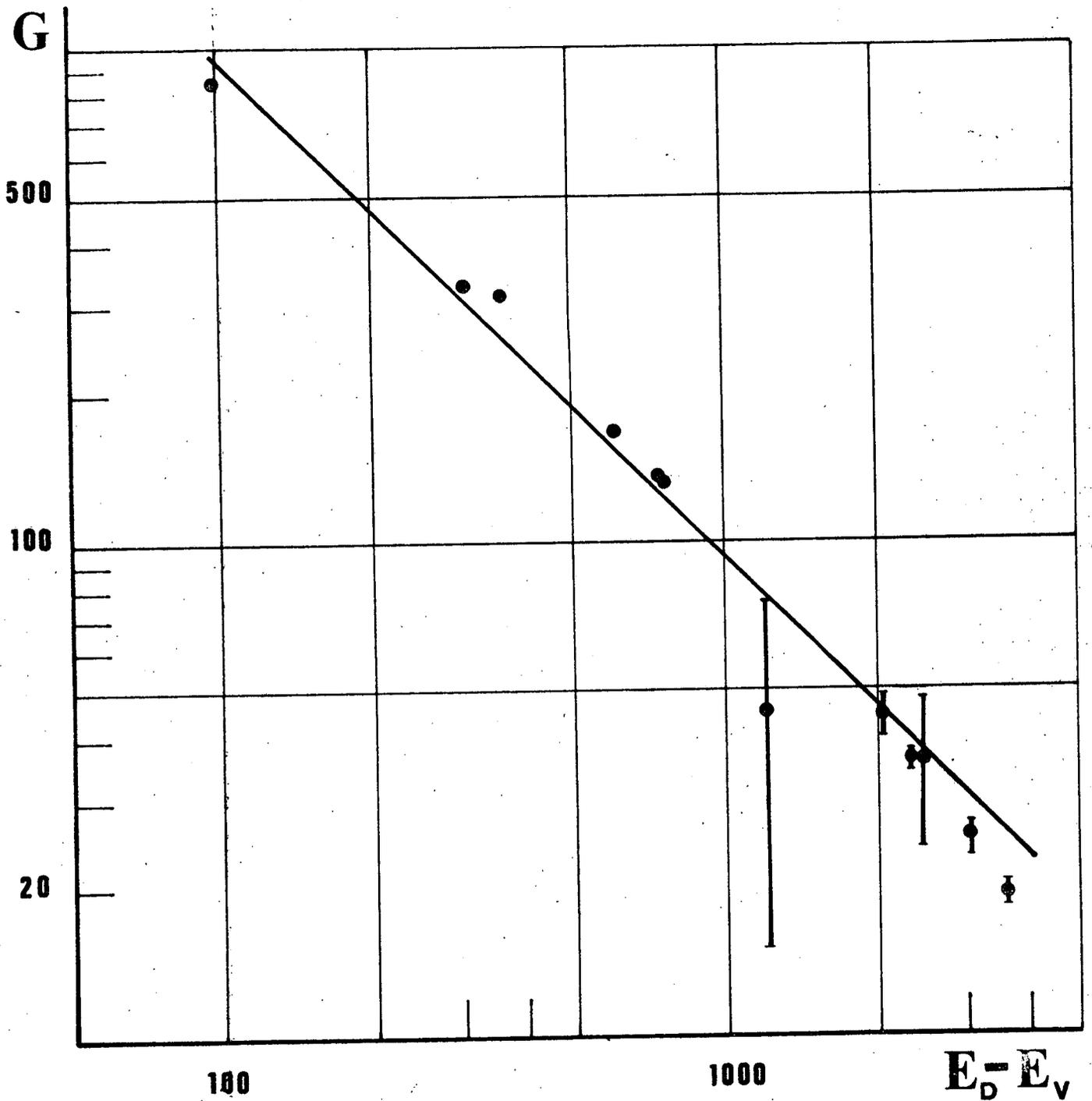


Figure 5 - Variation de $G = (C'_E - C''_E)/g_I$ (kHz) en fonction de la distance à la limite de dissociation ($E_D - E_V$) mesurée en cm^{-1} . Les coordonnées sont logarithmiques et la droite tracée est de pente -1 ; on voit qu'elle représente bien mais pas exactement la variation de G .

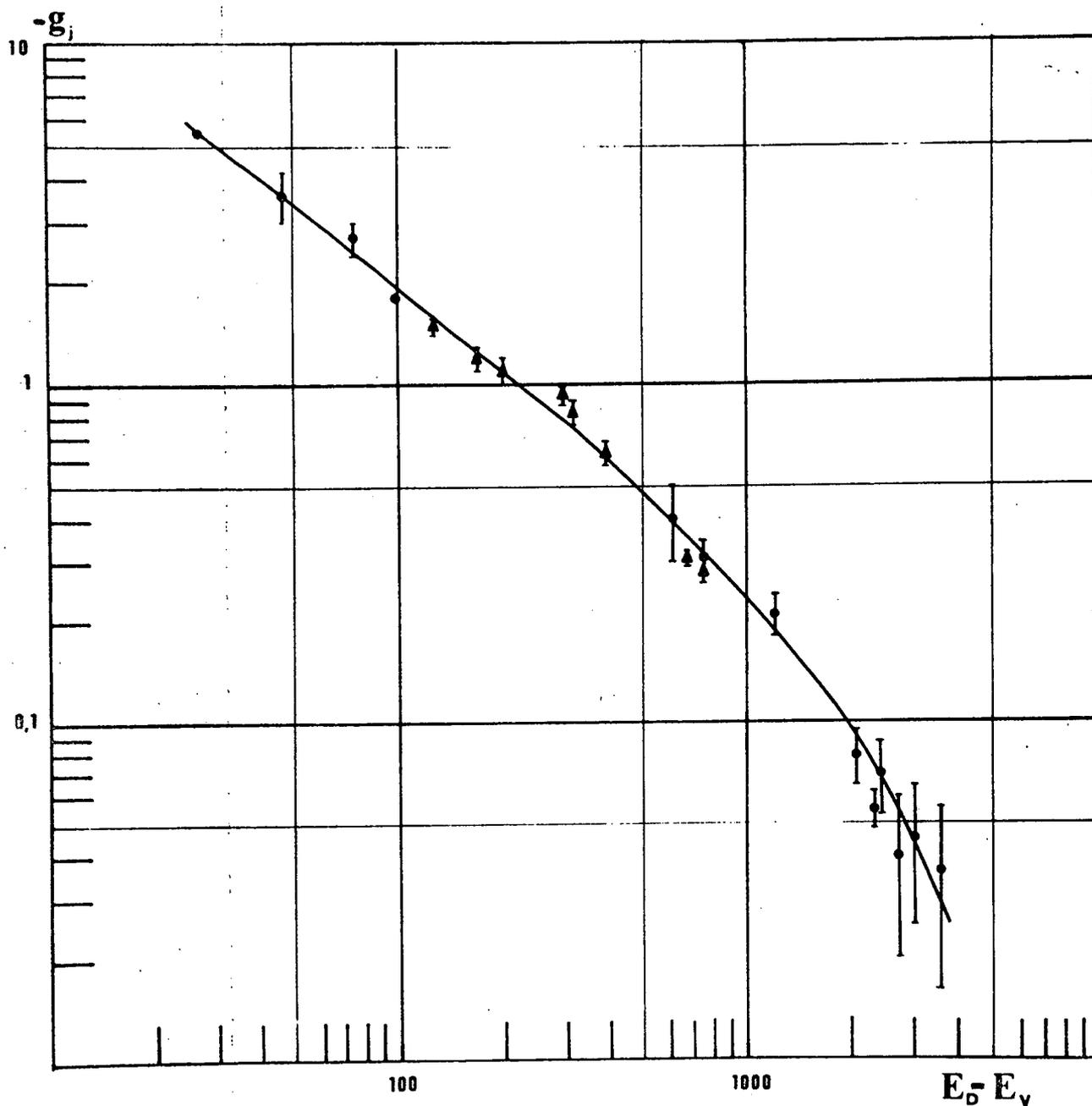


Figure 6 - Variation de $-g_J$ en fonction de la distance à la limite de dissociation ($E_D - E_v$) mesurée en cm^{-1} . Les coordonnées sont logarithmiques et la courbe est une interpolation des résultats expérimentaux (● nos mesures ; ▲ mesures de Paisner et al. (18)).

facteur voisin de 150 entre les niveaux $v' = 6$ et $v' = 70$. Il apparait clairement sur les figures 5 et 6 que la variation hyperbolique n'est pas exacte. Nous allons exposer dans le paragraphe suivant les raisons de cela pour g_J ; il faut cependant remarquer que la dépendance hyperbolique reste une bonne approximation. Cela est dû au fait que l'état $B^3\Pi_o^+u$ est perturbé par des états lu ayant même limite de dissociation ; cela est possible car deux états lu peuvent être formés avec deux atomes dans les états $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$, qui sont les produits de dissociation de l'état $B^3\Pi_o^+u$. La figure 7 représente l'état B et les états lu qui peuvent lui être couplés. Nous allons évaluer ceci plus en détail.

4. CALCUL AB INITIO DES FACTEURS DE LANDE DE ROTATION PRES DE LA LIMITE DE

DISSOCIATION DE L'ETAT B

Pour calculer g_J nous allons appliquer les formules 6 et 7 de la deuxième partie de ce chapitre.

On peut écrire g_E sous la forme suivante :

$$g_E(v) = \sum_{v'v''} \frac{\langle v | A_1(r) | v' \rangle \langle v' | A_2(r) | v \rangle}{E_{O_u^+, v', J} - E_{v' lu, v', J}} \quad (13)$$

avec

$$\begin{cases} A_1(r) = \frac{\hbar^2}{\mu_{AB} r^2} \langle O_u^+ | T_{-1}^1(L) + T_{-1}^1(S) | v', lu \rangle \\ A_2(r) = -\frac{M_P}{m} \langle v' lu | g_L T_1^1(L) + g_S T_1^1(S) | O_u^+ \rangle \end{cases} \quad (14)$$

r désigne la distance internucléaire ($r = R_{BA}$).

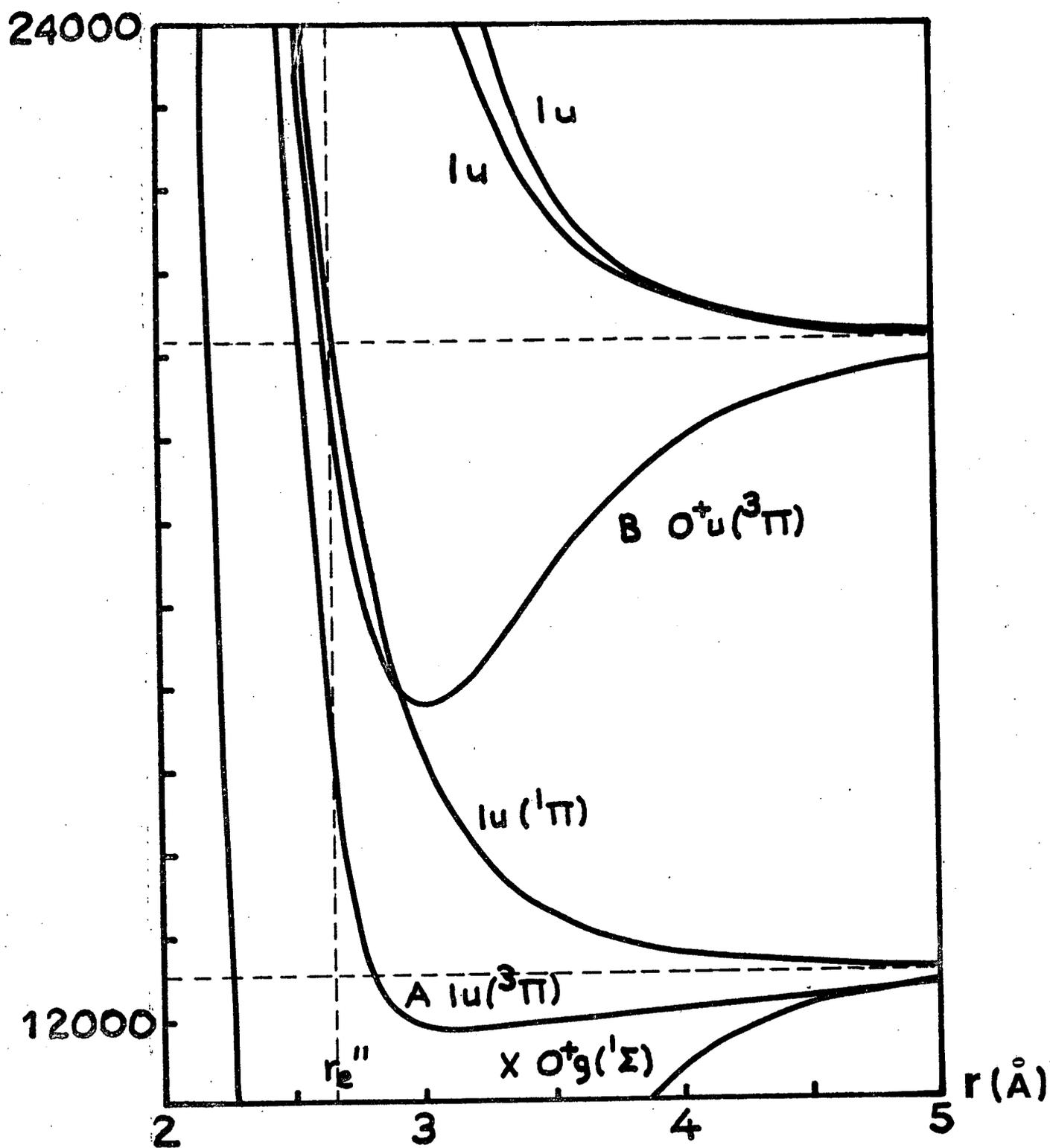


Figure 7 - Courbes de potentiels de l'état $B \ ^3\Pi_0^+$ et des états $1u$ situés à proximité (^{28,33})

Il faut donc résoudre deux problèmes :

- évaluation des éléments de matrice électroniques ;
- intégration sur la variable radiale r et sommation sur v' .

Nous allons utiliser les résultats du chapitre 4 afin de résoudre d'abord le deuxième problème ce qui simplifiera alors le premier.

4.1. Intégration sur la variable radiale et sommation sur v'

L'équation (47) du chapitre 4 permet d'écrire l'équation (13) sous la forme :

$$g_E(v) = \left[\sum_{v'} \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{A_1(r) A_2(r) dr}{[U_{O_u^+, J}(r) - U_{v', l_u}(r)] v(r)} \right] / \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{dr}{v(r)} \quad (15)$$

où $v(r)$ est la vitesse classique dans le puits de potentiel de l'état $B^3 \Pi_{O_u^+}$ avec l'énergie $E_{v, J}$

$$\frac{1}{2} m v(r)^2 = E_{v, J} - U_{O_u^+, J}(r) \quad (16)$$

$U_{A, J}$ est le potentiel de l'état A, y compris l'énergie de rotation $\frac{\hbar^2}{2 \mu_{AB} r^2} (J(J+1))$. On remarque donc que la quantité $U_{O_u^+, J}(r) - U_{v', l_u}(r)$ est indépendante de J. Ceci explique le choix des énergies vibrationnelles E_v et non des énergies de vibration rotation dans le tracé des figures 5 et 6.

On remarque que la formule (15) est finalement une moyenne classique de la perturbation, cette moyenne faisant intervenir la zone autour du point r proportionnellement au temps dt passé : $dt = dr / v(r)$. Comme $v(r)$ s'annule aux deux points de rebroussement R_{\min} et R_{\max} , l'essentiel de ces intégrales provient des zones voisines des points de rebroussement. On peut donc envisager de remplacer le calcul exact des intégrales

$\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{dr}{v(r)} f(r)$ par la moyenne pondérée des valeurs de $f(r)$ aux deux points de rebroussement. Un choix assez simple pour les poids est de prendre des poids proportionnels au temps passé entre le point d'équilibre et le point de rebroussement considéré.

$$P_{\min} = 2 \left(\int_{R_{\min}}^{R_{\text{eq}}} \frac{dr}{v(r)} \right) / T \quad (17)$$

$$P_{\max} = 2 \left(\int_{R_{\text{eq}}}^{R_{\max}} \frac{dr}{v(r)} \right) / T$$

On a ainsi

$$P_{\min} + P_{\max} = 1$$

T désigne la période du mouvement : $T = \frac{2\pi}{\omega} = 2 \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{dr}{v(r)}$

Pour évaluer ces poids en fonction du nombre de vibration, on peut utiliser le modèle suivant ; on admet que l'aile interne de l'état B est suffisamment voisine d'une parabole ; on sait alors que le temps passé à parcourir l'aile interne est indépendant de l'amplitude d'oscillation (Galilée). On peut donc écrire :

$$\int_{R_{\min}}^{R_{\text{eq}}} \frac{dr}{v(r)} = \frac{T_e}{4} = \frac{\pi}{2\omega_e} \quad (18)$$

où T_e et ω_e désignent la période et la pulsation de l'oscillation pour les petites amplitudes ; on déduit alors aisément :

$$P_{\min}(v) = \frac{\omega_v}{2\omega_e} \quad \text{et} \quad P_{\max}(v) = 1 - P_{\min} \quad (19)$$

(Ce modèle revient à admettre que l'anharmonicité est totalement due à l'aile externe du potentiel, ce qui est souvent une bonne approximation). La figure 8 donne la variation avec v de $P_{\min}(v)$ et $P_{\max}(v)$ donné par les formules (19).

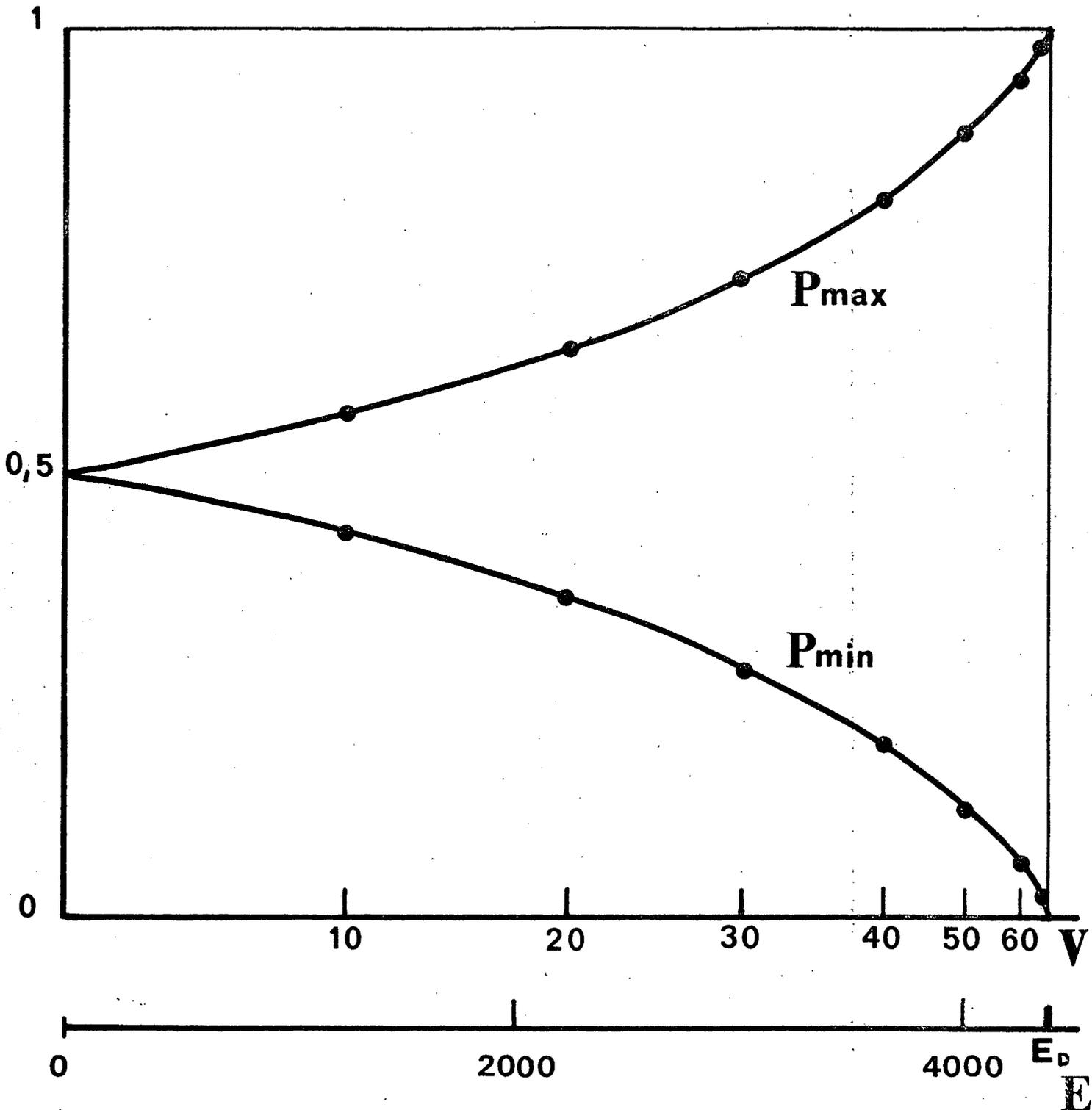


Figure 8 : Valeurs de P_{\min} et P_{\max} définis dans le texte en fonction de v . L'échelle des abscisses a été choisie linéaire en énergie vibrationnelle.

On peut donc écrire :

$$g_E(v) = \sum_{v'} \left[\frac{\omega_v}{2\omega_e} \left(\frac{A_1 A_2}{U_{O_u}^+ - U_{v',lu}} \right)_{r=R_{\min}} + \left(1 - \frac{\omega_v}{2\omega_e}\right) \left(\frac{A_1 A_2}{U_{O_u}^+ - U_{v',lu}} \right)_{r=R_{\max}} \right] \quad (20)$$

Si l'on s'approche suffisamment de la limite de dissociation de l'état B, le deuxième terme de cette somme devient largement prépondérant ; en effet son poids P_{\max} tend vers 1 et le dénominateur d'énergie est petit pour les deux états lu qui partagent la limite de dissociation de l'état B. L'évaluation ab initio de ce dénominateur d'énergie est le seul point que nous n'ayons pas résolu ; un calcul ab initio est possible (²⁸), mais nos efforts pour correspondre avec les auteurs russes de cet article, afin d'obtenir des précisions numériques, sont restés sans réponse. Il semble, d'après les courbes données dans cet article (²⁸), que dans la zone $r > 4.5 \text{ \AA}$, on puisse admettre que les potentiels de ces états lu sont presque plats :

$$U_{v',lu} = E_D$$

Par ailleurs, le problème de l'évaluation des éléments de matrice électronique s'est grandement simplifié ; il suffit en effet de les évaluer dans la zone des grandes distances internucléaires et cette zone se prête bien à l'approximation des fonctions d'onde moléculaires par des combinaisons correctement symétrisées de fonctions d'onde atomiques.

4.2. Evaluation des éléments de matrice électronique

Nous voulons évaluer les fonctions d'onde des états O_u^+ et lu formés à partir de deux atomes d'iode, un dans l'état $^2P_{1/2}$ et l'autre dans l'état $^2P_{3/2}$. On suit les principes énoncés dans la référence (²⁸). L'état de nombre quantique Ω et de parité électronique w s'écrit :

$$|\Omega_w\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|j m_j\rangle_a |j' m'_j\rangle_b \pm |j' m'_j\rangle_a |j m_j\rangle_b \right] \quad (21)$$

avec $\Omega = m_j + m'_j$ et $w = \pm (-1)^n w_1 w_2$; w_1 et w_2 sont les parités atomiques et n est le nombre d'électrons de valence atomiques ($n = 5$).

$|s l w_j m_j\rangle_a$ est la fonction d'onde atomique de l'atome a ; s et l sont omis car fixes ($s = 1/2$, $l = 1$) et $w_1 = w_2$ sont donc omis aussi.

Si l'état est de $\Omega = 0$, il faut de plus qu'il ait une parité σ_v définie (σ_v symétrie plane par un plan contenant l'axe internucléaire). On vérifie que :

$$\sigma_v |s l w_1 j m_j\rangle_a = w_1 (-1)^{j+3m_j} |s l w_1 j, -m_j\rangle_a$$

Muni de ces renseignements, on forme aisément la fonction d'onde de l'état 0^+_u :

$$|0^+_u\rangle = \frac{1}{2} \left[\begin{aligned} &| \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle_a | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle_b + | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle_a | \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle_b + | \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle_a | \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle_b \\ &+ | \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle_a | \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle_b \end{aligned} \right] \quad (22)$$

Pour les états 1_u , on peut former deux états de $\Omega = +1$:

$$\left\{ \begin{aligned} |1_u^I\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[| \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle_a | \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle_b + | \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle_a | \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle_b \right] \\ |1_u^{II}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[| \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle_a | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle_b + | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle_a | \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle_b \right] \end{aligned} \right. \quad (23)$$

et deux états $\Omega = -1$, obtenus en changeant tous les m_j de signe dans les équations (23). On sait que l'on doit former des états $\frac{1}{\sqrt{2}} [|\Omega M_J\rangle \pm |-\Omega M_J\rangle]$ l'appendice 2 montre qu'il suffit de faire le calcul des éléments de matrice avec $|\Omega M_J\rangle$ et de multiplier le résultats par $\sqrt{2}$.

L'évaluation à proprement parler des éléments de matrice est fastidieuse mais simple ; on remarque que

$T_q^1(L) = T_q^1(l_a) + T_q^1(l_b) +$ des termes du type de ceux considérés au § 5.4. du chapitre 1 et négligés ici

$$T_q^1(S) = T_q^1(s_a) + T_q^1(s_b)$$

On vérifie par ailleurs que :

$$\begin{aligned} \langle s \ 1 \ j \ m_j \mid T_q^1(l) \mid s \ 1 \ j \ m'_j \rangle &= (-1)^{j-m_j} \begin{pmatrix} j & 1 & j \\ -m_j & q & m'_j \end{pmatrix} \times (-1)^{j+s+1+l} \\ &(2j+1) \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ j & s & j \end{matrix} \right\} \sqrt{1(1+1)(21+1)} \end{aligned} \quad (24)$$

et une expression analogue pour $T_q^1(s)$.

Le résultat final est :

$$\begin{aligned} \langle 0^+_{\ u} \mid g_L T_q^1(\vec{L}) + g_S T_q^1(S) \mid 1u \rangle' &= \frac{8 g_L + g_S}{6} \sqrt{2} \\ \langle 0^+_{\ u} \mid g_L T_q^1(\vec{L}) + g_S T_q^1(S) \mid 1u \rangle'' &= \frac{(2g_L + g_S) \sqrt{3}}{6} \sqrt{2} \end{aligned} \quad (25)$$

(Le facteur $\sqrt{2}$ provient de la symétrisation $\Omega, -\Omega$).

Les termes nécessaires au calcul de A_1 et A_2 sont obtenus avec

$$\begin{aligned} g_L = g_S = 1 & \quad \text{pour } A_1 \\ g_L = 1 \quad g_S = 2 & \quad \text{pour } A_2 \end{aligned}$$

On peut vérifier la validité de ces dernières valeurs de g_L et g_S dans le cas de l'iode atomique, c'est-à-dire en fait la validité du couplage L S. L'état $^2P_{1/2}$ a un facteur de Landé mesuré $g_J = 0,673$ (29) ; le calcul avec $g_L = 1$, $g_S = 2$ donne $g_J = 2/3$. L'accord est donc bon.

On peut noter que les fonctions d'onde des états $1u$ réels sont probablement des combinaisons linéaires de $|1u\rangle'$ et $|1u\rangle''$; comme nous supposons le même dénominateur d'énergie, ceci est, d'après les règles de somme, sans importance.

4.3. Résultats du calcul

On obtient donc tous calculs faits :

$$g_E = - \frac{M_P}{m} P_{\max} \frac{h^2}{\mu_{AB} R_{\max}^2} \frac{7}{E_D - E_V} \quad (M_P : \text{masse du proton}) \quad (26)$$

Soit numériquement :

$$g_E = - \left(\frac{R_{eq}}{R_{\max}} \right)^2 P_{\max} \frac{14 \times 1836 B_e}{E_D - E_V} \quad (27)$$

Applications numériques :

$$B_e = 0.029 \text{ cm}^{-1} \quad R_e = 3.03 \text{ \AA} \quad \omega_e = 126 \text{ cm}^{-1}$$

On obtient le tableau 7 ; les valeurs de ω_V et de R_{\max} sont celles de Tellinghuisen (2,30).

Tableau 7

v'	40	62	70
$\omega_V \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	49,5	13	5,4
P_{\max}	0,80	0,95	0,98
$R_{\max} \text{ (\AA)}$	4,33	5,95	7,35
$E_D - E_{V'} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	748	99	27
g_E calculé	- 0,39	- 1,85	- 4,6
g_J mesuré	- 0,31 $\pm 0,02$	- 1,82 $\pm 0,06$	- 5,45 $\pm 0,15$

L'accord est vraiment excellent et un peu inespéré étant donné le nombre des approximations faites.

On peut remarquer que la formule (27) se prête à une approximation supplémentaire valable près de la limite de dissociation. En effet, pour les grandes distances internucléaires, le potentiel de l'état B peut s'écrire approximativement :

$$U_{O^+u} = E_D - \frac{C}{r^n} \quad (28)$$

n peut être tiré de considérations théoriques (²⁸) et vérifié expérimentalement (^{26,31}). Sa valeur est $n = 5$. On peut alors écrire :

$$E_D - E_v = \frac{C}{R_{\max}^5}$$

et éliminer R_{\max} de l'équation (27)

$$g_E \propto (E_D - E_v)^{-1 + 2/5} = (E_D - E_v)^{-0.6} \quad (29)$$

La forme (29) est valable dans la zone où (28) est valable et où de plus P_{\max} peut être considéré comme constant et égal à 1. L'intérêt de l'équation (29) est d'expliquer que g_E croisse moins vite que la variation hyperbolique annoncée, mais la différence est surestimée. Expérimentalement on aurait plutôt $g_E \propto (E_D - E_v)^{-0.8}$. Cela peut être dû à ce que l'équation $U_{v^+u} = E_D$ n'est pas une très bonne approximation des potentiels de ces états dans cette région.

4.4. Evaluation de g_j pour les niveaux de v' faible

La plupart des approximations invoquées ci-dessus sont alors mauvaises et on ne peut guère faire autre chose qu'une discussion qualitative.

Pour les deux états $1u$ considérés jusqu'à maintenant, le dénominateur d'énergie s'élève notablement au-dessus de $E_D - E_v$, et donc la perturbation sera réduite ; mais en même temps P_{\max} et P_{\min} seront comparables et les évaluations des éléments de matrice électronique seront moins faciles (il faudrait avoir les fonctions d'onde).

Enfin deux niveaux $1u$ inférieurs (qui sont tracés sur la figure 7) peuvent jouer un rôle ; l'un d'eux coupe l'état B et sera étudié en détail dans les chapitres 5 et 6 ; on montrera que sa contribution à g_E doit être faible. Pour l'autre sa position inférieure fait que l'on s'attend à ce que sa contribution à g_E soit positive.

En dernier lieu, g'_r n'est plus négligeable, et c'est aussi un terme positif. Tout ceci suggère que pour les niveaux de faible valeur de v' , le facteur de Landé de rotation g_J doit être plus près de 0 que les estimations utilisant seulement les états $|1u\rangle'$ et $|1u\rangle''$ étudiés ci-dessus. Une évaluation très grossière de leur contribution serait

$$g_E \approx - \frac{14 B_e}{E_{1u}(R_{eq}) - E_v} \left(\frac{M}{m} \right)$$

$E_{1u}(R_{eq})$ est l'énergie moyenne des deux états $1u$ pour l'abscisse du minimum de l'état B. D'après ⁽²⁸⁾

$$E_{1u}(R_{eq}) \approx E_D + 6000 \text{ cm}^{-1}$$

Cette formule appliquée pour le niveau $v' = 6$ donne

$$g_E = - 0.078$$

La valeur de g_J observée sur le niveau $v' = 6$ est plus faible en module, en accord avec la discussion ci-dessus.

4.5. Evaluations des autres constantes

Il ne serait pas impossible d'essayer des calculs analogues pour C_E et $(-g_I \sigma_E)$; l'intervention des interactions hyperfines les rendrait plus compliqués. Nous ne les envisagerons donc pas ici.

5. CONCLUSION

Les résultats de cette partie illustrent la précision des mesures des paramètres magnétiques de l'état B. L'aspect régulier des courbes des figures (5) et (6) le prouve clairement.

La très forte variation de ces quantités avec le nombre quantique de vibration a pu être corrélée à la théorie et de plus une évaluation ab initio de g_J a été faite. La précision de cette évaluation est bonne, démontre que même dans un cas de couplage intermédiaire entre les cas de Hund (c) et (e) (²¹) et pour une molécule à 106 électrons, on peut avoir une bonne compréhension des choses.

Ce résultat est en fait très général : près des limites de dissociation, des états moléculaires de symétrie différentes se rapprochent et des Hamiltoniens de perturbation faibles et aux conséquences souvent négligeables jouent alors des rôles fondamentaux car les niveaux qu'ils couplent sont voisins. Ce que nous avons observé dans l'iode sera sûrement observé dans beaucoup d'autres cas.

CHAPITRE IV

Méthodes semiclassiques appliquées aux fonctions d'onde vibrationnelles

1. INTRODUCTION

L'étude des prédissociations, effectuée dans les chapitres 5 et 6, fait apparaître des quantités du type :

$$|\langle \alpha_{1,v_1} | A(r) | \alpha_{2,v_2} \rangle|^2 \quad (1)$$

D'autre part, le calcul de perturbation au second ordre développé dans le chapitre I et appliqué à la recherche d'un hamiltonien effectif utilise des expressions plus compliquées :

$$\sum_{v_1} \frac{|\langle \alpha_{2,v_2} | A(r) | \alpha_{1,v_1} \rangle|^2}{E_{\alpha_{2,v_2}} - E_{\alpha_{1,v_1}}} \quad (2)$$

Dans ces deux expressions, $A(r)$ est l'élément de matrice de l'opérateur A pris entre les fonctions d'onde des états électroniques α_1 et α_2 , pour la valeur r de la distance internucléaire. v_1 et v_2 désignent des niveaux de vibration du spectre discret ou continu des états α_1 et α_2 .

Enfin la durée de vie radiative d'un état excité fait intervenir la sommation suivante :

$$\frac{1}{\tau_{\alpha_2 v_2}} \propto \sum_{\alpha_1 v_1} (E_{\alpha_2, v_2} - E_{\alpha_1, v_1})^3 |\langle \alpha_1, v_1 | A(r) | \alpha_2, v_2 \rangle|^2 \quad (3)$$

L'évaluation numérique des quantités 1,2,3 présuppose la connaissance des courbes de potentiel des états α_1 et α_2 , et l'intégration numérique de l'équation de Schrödinger. Les intégrales nécessaires sont alors calculées de manière numérique ainsi que la sommation sur v_1 dans les formules (2) et (3).

Un tel calcul représente donc un travail assez considérable, compliqué de surcroît par le fait que la courbe de potentiel est souvent ignorée pour l'un au moins des états ; le but du calcul est en effet souvent de préciser l'allure de cette courbe à partir de la mesure expérimentale de quantités du type (1) ou (2). Si la réalisation de calculs du type (1) est assez fréquente ⁽¹⁾, le calcul numérique pour les expériences données en (2) et (3) est plus rare ⁽²⁾, et ceci à cause de leur plus grande complexité

Il apparaît donc que, malgré la puissance des ordinateurs modernes, des expressions approchées de ces quantités seraient très utiles ne serait-ce que pour permettre une discussion qualitative de ce genre d'expressions. Landau et Lifchitz ⁽³⁾, puis Child ^(4,5) ont développé des calculs semi classiques de certaines de ces quantités. Nous allons exposer ici le principe de ces calculs et montrer la grande simplicité de leur contenu physique ; nous étendrons ensuite aux expressions du type (3) la méthode

utilisée pour les expressions du type (2). Les interprétations physiques des formules obtenues seront données et on insistera sur l'aspect "limite classique" des résultats.

Enfin nous présenterons la méthode d'inversion développée par Child (5). Cette méthode permet, quand on connaît la valeur de l'expression (1) pour toutes les énergies vibrationnelles de calculer la courbe de potentiel de l'état créant la prédissociation simplement par une quadrature.

Ce chapitre est donc essentiellement consacré à une présentation synthétique de résultats démontrés par des auteurs antérieurs. Il nous a cependant paru utile de les présenter, ne serait-ce que parce qu'il sera fait appel à eux et à leur signification physique en divers endroits de ce mémoire.

2. CALCUL APPROCHÉ DES FONCTIONS D'ONDE MOLECULAIRES

2.1. Equation de Schrödinger pour le mouvement radial

Dans l'approximation de Born Oppenheimer (6), présentée dans le chapitre I, la fonction d'onde moléculaire apparaît comme le produit de la fonction d'onde électronique dépendant paramétriquement de la distance inter-nucléaire, par la fonction d'onde nucléaire. Celle-ci est fonction propre du hamiltonien nucléaire donné par

$$\mathcal{H}_N + E_e(R_{BA}) = \frac{\vec{P}_{BA}^2}{2\mu_{AB}} + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{BA}} + E_e(R_{BA}) \quad (4)$$

$E_e(R_{BA})$ est l'énergie de l'état électronique considéré ; P_{BA} est l'impulsion conjuguée du vecteur internucléaire R_{BA} . μ_{AB} est la masse réduite des noyaux $U_e(R_{BA}) = (Z_A Z_B e^2) / 4\pi\epsilon_0 R_{BA} + E_e(R_{BA})$ est le potentiel de l'état électronique.

En coordonnées sphériques, le terme d'énergie cinétique s'écrit (7)

$$\frac{\vec{P}_{BA}^2}{2\mu_{AB}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \vec{R}^2 \quad (5)$$

$\hbar^2 \vec{R}^2$ est le carré du moment cinétique orbital des noyaux ; (μ et r sont mis à la place de μ_{AB} et R_{AB} afin d'alléger les notations).

On décompose en général la fonction d'onde nucléaire sous la forme

$$\psi_N(\vec{r}) = \frac{\psi_v(r)}{r} \cdot \psi_{rot} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right) \quad (6)$$

La fonction d'onde moléculaire totale est en général choisie fonction propre du moment cinétique total $\vec{J}^2 = (\vec{R} + \vec{L} + \vec{S})^2$ et on obtient comme équation aux valeurs propres E_v et vecteurs propres ψ_v , l'équation suivante

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} \psi_v(r) + [U_e(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1)] \psi_v(r) = E_v \psi_v(r) \quad (7)$$

Cette équation est obtenue de la même façon que dans l'étude de l'atome d'hydrogène lorsqu'on recherche l'équation satisfaite par la fonction d'onde radiale. Cette équation est, on le sait, totalement analogue à une équation de Schrödinger à une dimension avec deux différences mineures :

- r est toujours positif
- comme r est une coordonnée sphérique, l'élément d'intégration est $r^2 dr$; un produit scalaire entre deux états v et v' fait intervenir

$$\langle v | v' \rangle = \int_0^\infty r^2 dr \frac{\psi_v(r)^*}{r} \frac{\psi_{v'}(r)}{r} = \int_0^\infty dr \psi_v^*(r) \psi_{v'}(r)$$

ce qui ramène effectivement le problème à celui d'un mouvement à une dimension.

2.2. Solution W.K.B. de l'équation de Schrödinger

Cette méthode est bien connue ; on la trouvera exposée en détail dans le tome Mécanique Quantique de Landau et Lifchitz (3). Posons

$$U_J(r) = U_e(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1) \quad ;$$

$U_J(r)$ joue le rôle du potentiel dans l'équation 7. L'impulsion classique associée au mouvement de la particule est $p(r)$:

$$p(r)^2 = 2\mu (E - U_J(r)) \quad (8)$$

Dans la zone où l'équation 8 a une solution réelle positive $p(r)$, la fonction d'onde W.K.B. s'écrit :

$$\psi_v(r) = \frac{C}{\sqrt{p(r)}} \sin \left(\Phi(r) + \frac{\pi}{4} \right) \quad (9)$$

avec

$$\Phi(r) = \frac{1}{\hbar} \int_a^r p(r') dr' \quad (10)$$

et
$$p(r) = \sqrt{2\mu (E - U_J(r))}$$

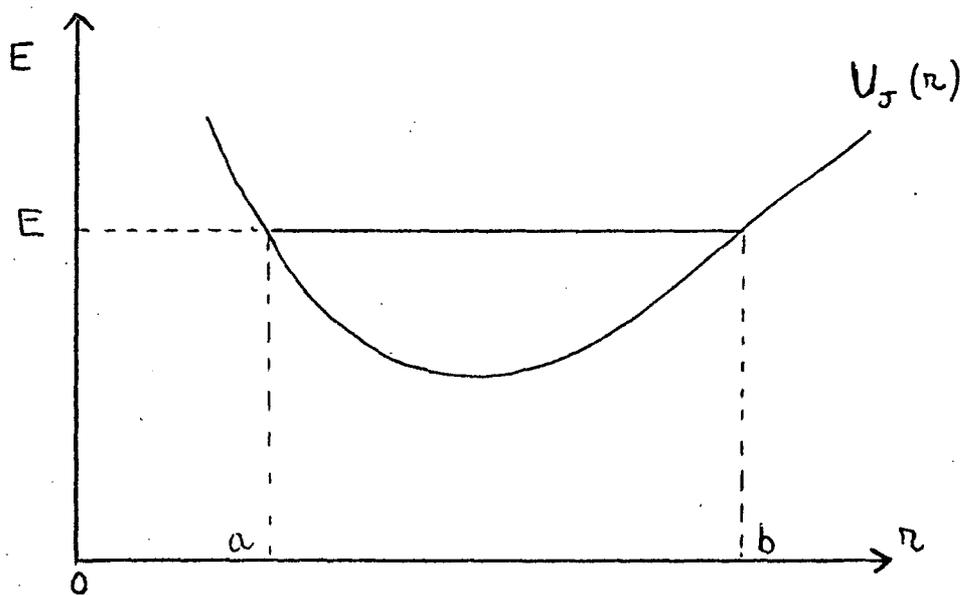
a est le point de rebroussement du mouvement classique avec l'énergie E de plus faible abscisse ($p(a) = 0$). A l'évidence la fonction d'onde définie

par l'équation (9) diverge en a et en tout autre point où $p(r) = 0$. (Nous supposons qu'il n'existe pas plusieurs zones disjointes où l'équation 8 ait ses racines réelles ; c'est-à-dire que nous n'envisageons pas les problèmes reliés à l'effet tunnel). Dans les zones avoisinant les points de rebroussement classiques, la fonction d'onde sera approximée par une autre méthode exposée au § 2.3.

Si l'état d'énergie E est lié (cas représenté par la figure 1), il existe un deuxième point de rebroussement, d'abscisse b . La fonction d'onde W.K.B. doit en approchant ce point avoir la bonne phase. Cette condition donne la quantification de l'énergie des états liés et s'écrit :

$$\frac{1}{\hbar} \int_a^b p(r) dr = (n + \frac{1}{2}) \pi \quad (11)$$

- Figure 1 -



S'il n'existe pas de point b , c'est-à-dire si le mouvement classique n'est pas limité à droite, la condition (11) disparaît et les états forment un continuum.

On peut ainsi écrire la fonction d'onde W.K.B. dans les zones classiquement interdites $r < a$ ou $r > b$. Dans ces zones on définit $p(r)$ par :

$$p(r) = \sqrt{2\mu (U_j(r) - E)} \quad (12)$$

$$\text{et } \psi_v(r) = \frac{C}{2\sqrt{p(r)}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \left| \int_a^r p(r) dr \right| \right] \quad (13)$$

pour $r < a$. Pour $r > b$, il suffit de remplacer a par b dans l'équation (13). Cette solution donnée dans la référence 3 est indispensable dans les problèmes d'effet tunnel que nous ne considérons pas ici. Bien sur, l'expression 13 n'est valable qu'assez loin du point de rebroussement où elle diverge ; nous n'utiliserons pas cette expression, mais il est évidemment des cas où elle est très utile.

Normalisation de ces fonctions d'onde :

Il faut distinguer deux cas :

$$- \text{l'état est lié } \int_0^{\infty} |\psi_v(r)|^2 dr = 1 \quad (14)$$

- l'état fait partie d'un continuum ; on orthonormalise au sens des distributions :

$$\int_0^{\infty} \psi_E^*(r) \psi_{E'}(r) dr = \delta(E - E') \quad (15)$$

où ψ_E et $\psi_{E'}$ sont les fonctions d'onde correspondant aux énergies E et E' et δ est la distribution de Dirac.

L'équation 14 s'exprime simplement ; on limite l'intégrale à la zone classiquement accessible $a - b$; l'erreur ainsi commise est petite sauf pour les premiers niveaux de vibration et on remplace dans l'expression de $|\psi_v(r)|^2$ le terme en $\sin^2 \left[\Phi(r) + \frac{\pi}{4} \right]$ par sa valeur moyennée sur quelques oscillations soit $1/2$. On obtient ainsi la constante de normalisation C_L pour les états liés et discrets :

$$|C_L|^2 = \frac{2 \mu \omega}{\pi} \quad (16)$$

où ω est la pulsation de l'oscillation classique pour l'énergie E .
L'équation 15 est équivalente (cf. référence 3, § 21) à l'équation 17

$$\frac{p(r)}{\mu} |\psi_e(r)|^2 = \frac{p(r)}{\mu} |\psi_s(r)|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar} \quad (17)$$

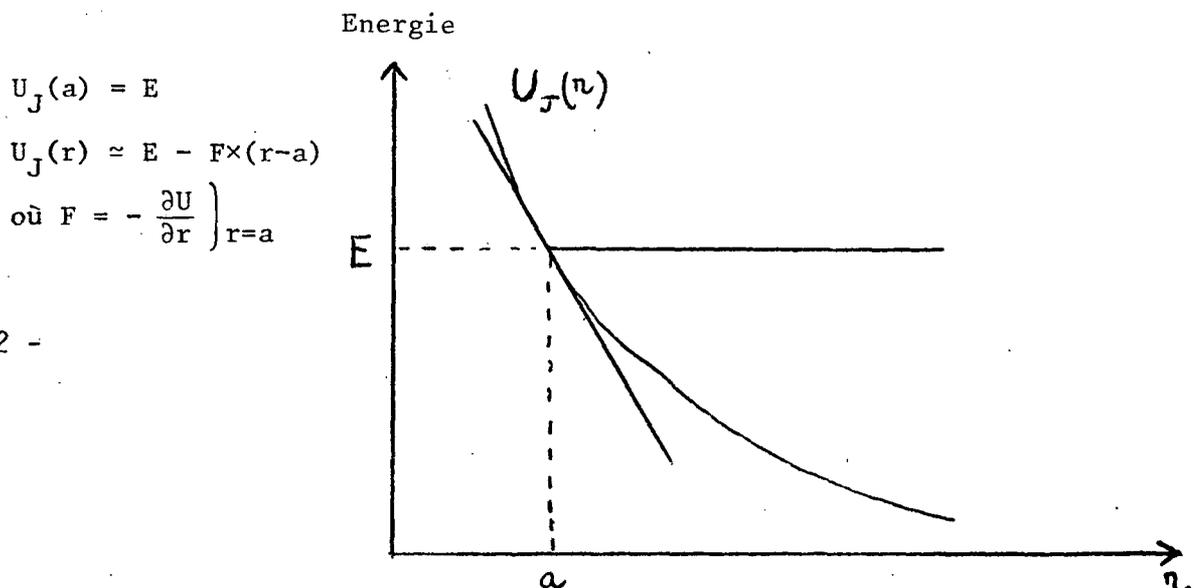
où ψ_e et ψ_s sont les composantes onde entrante et onde sortante de la fonction d'onde $\psi_v(r)$. On déduit alors aisément la constante de normalisation C_c des états du continuum :

$$|C_c|^2 = \frac{2\mu}{\pi\hbar} \quad (18)$$

Les phases de C_L et C_c sont bien sûr arbitraires ; chaque fois que nous aurons à les expliciter, nous prendrons ces constantes réelles positives. Le rapport $|C_L/C_c|^2 = \hbar\omega$ est un résultat général ; en effet on peut représenter un continuum réel par des états discrets en quantifiant dans une boîte de taille suffisante ; cette équation exprime la conservation de la densité d'état entre un continuum réel et une telle approximation d'un continuum.

2.3. Solution par les fonctions d'Airy.

Dans la zone des points de rebroussement classique, la solution W.K.B. diverge. Une bonne approximation de la fonction d'onde peut être obtenue en remplaçant localement le potentiel par son approximation linéaire locale. La figure 2 illustre cette approximation.



- Figure 2 -

La fonction d'onde, dans un tel potentiel s'obtient aisément en représentation impulsion :

$$\left\{ \frac{p^2}{2\mu} + [E - F(r-a)] \right\} \psi(p) = E \psi(p)$$

soit en utilisant le fait que l'opérateur r vaut $i\hbar \frac{d}{dp}$ dans cette représentation :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(p)}{\partial p} = \left(a + \frac{p^2}{2\mu F} \right) \psi(p) \quad (19)$$

ce qui s'intègre immédiatement :

$$\psi(p) = D \exp - \frac{i}{\hbar} \left(ap + \frac{p^3}{6\mu F} \right) \quad (20)$$

où D est une constante de normalisation. Si l'état considéré est réellement dans un continuum, on obtient la valeur D par la méthode exposée plus haut :

$$|D_c|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar |F|} \quad (21)$$

Si l'état considéré est en fait lié, la fonction d'onde donnée par l'équation 20 après passage en représentation position n'est valable que dans la petite zone, autour du point de rebroussement a , où le développement linéaire du potentiel est valable. On vérifie que le coefficient de normalisation de la fonction $\psi(p)$ est alors :

$$|D_L|^2 = \frac{\omega}{2\pi |F|} \quad (22)$$

On peut être intéressé par l'aspect de la fonction d'onde dans la représentation position ; on l'obtient sous la forme :

$$\psi(r) = D' \text{Ai}(-\varepsilon \xi) \quad (23)$$

où Ai désigne la fonction d'Airy définie par (^{4,5,8})

$$\text{Ai}(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \cos \left(\frac{u^3}{3} + ut \right) du$$

$$\varepsilon = F/|F| \quad \text{et} \quad \xi = (r - a) \left(\frac{2\mu|F|}{\hbar} \right)^{1/3}$$

On obtient de plus les valeurs des coefficients de normalisation :

$$|D'_C|^2 = \left[\frac{2\mu}{\hbar^2 \sqrt{|F|}} \right]^{2/3} \quad \text{et} \quad |D'_L|^2 = \hbar \omega |D'_C|^2$$

3. CALCUL DES INTEGRALES SUR LA VARIABLE r

Toutes les expériences citées dans l'introduction de ce chapitre nécessitent le calcul de la quantité

$$\mathcal{J} = \langle \alpha_1, v_1 | A(r) | \alpha_2, v_2 \rangle = \int_0^\infty \psi_1(r)^* A(r) \psi_2(r) dr \quad (24)$$

$\psi_1(r)$ et $\psi_2(r)$ étant les fonctions d'onde radiales des états $|\alpha_1, v_1\rangle$ et $|\alpha_2, v_2\rangle$. Comme on peut le juger sur l'expression (9), ces fonctions d'onde comportent en général une partie rapidement oscillante avec l'abscisse r , d'où il résulte que l'intégrale \mathcal{J} sera quasiment nulle, sauf s'il existe un point où la phase de l'oscillation du produit des deux fonctions d'onde est stationnaire. L'intégration va passer par la recherche de ce point de phase stationnaire et utilisera les méthodes classiques développées dans la théorie de la diffraction de Fresnel.

3.1. Utilisation des fonctions d'onde W.K.B.

Cette approche sera justifiée si le point de phase stationnaire est loin des points de rebroussement du mouvement classique. Soient $U_1(r)$ et $U_2(r)$ les potentiels correspondant à ψ_1 et ψ_2 , d'énergies respectives E_1 et E_2 . Alors avec les notations du § 2.2. :

$$\mathcal{J} = \int_0^{\infty} C_1^* C_2 \frac{A(r)}{\sqrt{p_1(r) p_2(r)}} \sin \left[\phi_1(r) + \frac{\pi}{4} \right] \sin \left[\phi_2(r) + \frac{\pi}{4} \right] dr$$

soit encore

$$\mathcal{J} = \int_0^{\infty} \frac{C_1^* C_2}{2} \cdot \frac{A(r)}{\sqrt{p_1(r) p_2(r)}} \left\{ \cos \left[\phi_1(r) - \phi_2(r) \right] - \cos \left[\phi_1(r) + \phi_2(r) + \frac{\pi}{2} \right] \right\} dr \quad (25)$$

La point de phase stationnaire vérifie l'une des équations :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[\phi_1(r) - \phi_2(r) \right] = 0 \quad \frac{\partial}{\partial r} \left[\phi_1(r) + \phi_2(r) \right] = 0$$

soit encore

$$p_1(r) = p_2(r) \quad (26a)$$

$$p_1(r) = -p_2(r) \quad (26b)$$

D'après la définition de $p(r)$ (équation 12), $p(r)$ est positif et l'équation 26b équivaut à $p_1(r) = p_2(r) = 0$. Le point de phase stationnaire est un point de rebroussement commun aux deux niveaux. C'est un cas exclu par les hypothèses de validité des fonctions d'onde W.K.B.

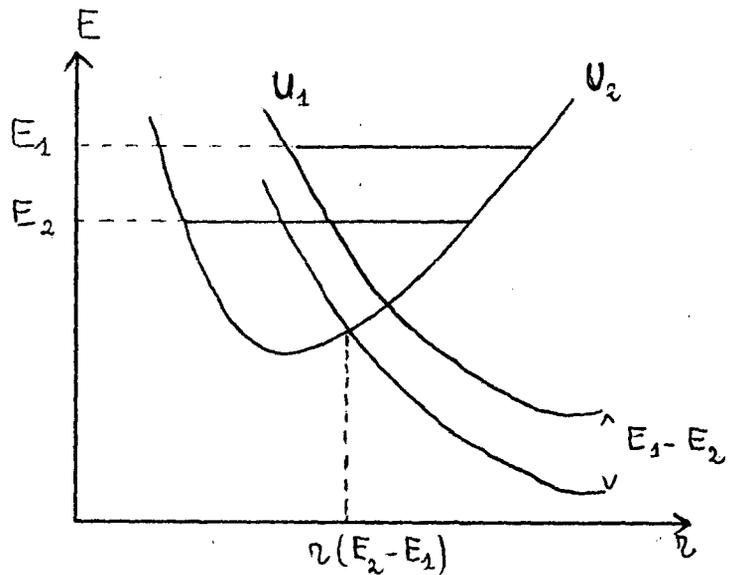
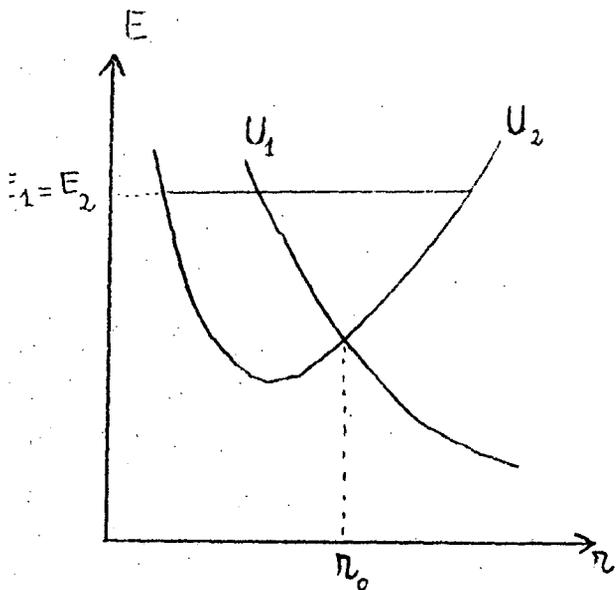
Le cas intéressant est donné par l'équation 26a

$$p_1(r) = p_2(r) \quad \text{soit} \quad E_1 - U_1(r) = E_2 - U_2(r)$$

Si $E_1 = E_2$, cette équation devient donc $U_1(r) = U_2(r)$; elle définit le (ou les) point de croisement entre les courbes de potentiels U_1 et U_2 .

Si $E_1 \neq E_2$, cette équation définit les points de pseudo croisements (^{9,10}) $r(E_2 - E_1)$ dont la construction est donnée dans la figure 3.

- Figure 3 -

Cas $E_1 = E_2$ Point de croisementCas $E_1 \neq E_2$ Point de pseudo-croisement

Le seul terme important dans l'équation 25 est le terme en $\cos [\phi_1(r) - \phi_2(r)]$. On développe la phase de ce terme autour du point de phase stationnaire que nous noterons R :

$$\phi_1(r) - \phi_2(r) \approx \phi_1(R) - \phi_2(R) + \frac{\mu(F_1 - F_2)R}{2 \hbar p(R)} (r - R)^2 \quad (27)$$

avec $F_{iF} = - \left. \frac{\partial U_i}{\partial r} \right|_{r=R}$

L'intégrale 25 peut alors être évaluée approximativement par :

$$J \approx \frac{C_1^* C_2}{2} \frac{A(R)}{p(R)} \int_0^\infty \cos \left[\phi_1(R) - \phi_2(R) + \frac{\mu(F_1 - F_2)R}{2 \hbar p(R)} (r - R)^2 \right] dr \quad (28)$$

On a sorti de l'intégrale le coefficient $A(r) [p_1(r)p_2(r)]^{-1/2}$ en lui fixant sa valeur au point de phase stationnaire. L'intégrale 28 (prolongée de $-\infty$ à $+\infty$, ce qui est une bonne approximation en général) est une intégrale de Fresnel ⁽⁸⁾.

Le résultat final est donc :

$$J = C_1^* C_2 \left[\frac{\pi}{2} \frac{\hbar}{\mu p(R)} \frac{1}{|F_{1R} - F_{2R}|} \right]^{1/2} A(R) \sin \left(\phi + \frac{\pi}{4} \right) \quad (29)$$

$$\text{où} \quad p(R) = p_1(R) = p_2(R) \quad (30)$$

$$\text{et} \quad \phi = \phi_2(R) - \phi_1(R) \quad \text{si} \quad F_1 > F_2 \quad (31)$$

$$\phi = \phi_1(R) - \phi_2(R) \quad \text{si} \quad F_2 > F_1$$

Suivant les cas, les valeurs de C_1 et C_2 sont fournies par les formules (6 et 18. Nous allons donner un exemple, ci-dessous.

3.2. Application au cas d'une prédissociation

On montre (cf. chapitre 5) que la probabilité de prédissociation par unité de temps est donnée par :

$$\gamma_p = \frac{2\pi}{\hbar} |J|^2 \quad (32)$$

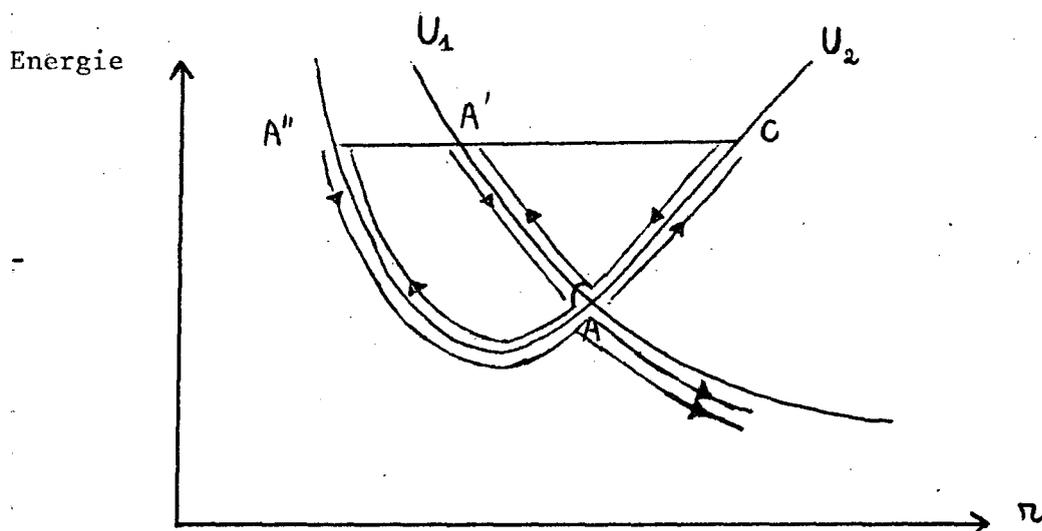
où J est l'intégrale calculée entre l'état lié prédissocié et l'état du continuum de même énergie ; A est alors l'opérateur créant le couplage entre ces deux états électroniques. Si l'on fait $A = 1$, la quantité J^2 est la densité de Franck Condon pour la prédissociation. En utilisant les résultats et les notations du paragraphe précédent, et les valeurs des constantes de normalisation on obtient :

$$\gamma_p = 4 \frac{\mu \omega_2}{\hbar p(R)} \cdot \frac{A(R)^2}{|F_1 - F_2|_R} \sin^2 \left(\phi + \frac{\pi}{4} \right) \quad (33)$$

(L'état lié est l'état $|\alpha_2 v_2\rangle$; c'est l'état $|\alpha_1 v_1\rangle$ qui fait partie d'un continuum).

Cette expression analogue à celle de la référence 5 en diffère par un facteur π dû à une erreur de normalisation commise par Child et corrigée dans ses publications plus récentes (¹⁰). La définition de ϕ dans ces articles diffère parfois de la nôtre apparemment ; la relation 11 permet de montrer que ces définitions sont en fait équivalentes.

L'expression 33 mérite d'être commentée. La quantité γ_p est la probabilité de transition, par unité de temps, de l'état lié $\alpha_2 v_2$ vers l'état dissociatif de même énergie $\alpha_1 v_1$. La figure 4 représente les potentiels et schématise les évolutions des ondes au cours d'une oscillation dans le puits de l'état 2.



- Figure 4 -

Considérons un paquet d'ondes partant de C ; en arrivant en A il aura une amplitude de probabilité ϵ de passer dans l'état 1 et d'aller en suivant la courbe U_1 se réfléchir en A' ; l'essentiel du paquet d'ondes continue sur la courbe U_2 , se réfléchit en A'' et revient en A où de nouveau il aura une amplitude de probabilité ϵ' de passer sur la courbe 2. La probabilité de transition est donc obtenue par l'interférence des deux amplitudes ϵ et ϵ' , de modules égaux mais qui présentent entre elles, en plus du déphasage lié

à la différence des trajets AA'B et AA''B un déphasage spécifique dû au croisement. Le calcul du module de ε et ε' a été fait pour la première fois par Zener (¹¹) et Landau (^{12,3}). On obtient dans le cas où $|\varepsilon|^2 \ll 1$

$$|\varepsilon|^2 = |\varepsilon'|^2 = \frac{2\pi \mu A(R)^2}{\hbar |F_2 - F_1|_R p(R)}$$

L'évaluation du déphasage spécifique est plus délicate et on pourra consulter à ce sujet les références 13, 14, 15. On montre finalement que :

$$|\varepsilon + \varepsilon'|^2 = 4 |\varepsilon|^2 \sin^2 \left(\phi + \frac{\pi}{4} \right)$$

où ϕ , défini par l'équation 31, est le déphasage entre les trajets AA' et AA'' . Ce calcul donne la probabilité de dissociation pour une période d'oscillation dans le potentiel U_2 avec l'énergie E, soit une durée $2\pi/\omega_2$. La probabilité d'oscillation par unité de temps vaut donc :

$$\gamma_p = \frac{\omega_2}{2\pi} \times 4 |\varepsilon|^2 \sin^2 \left(\phi + \frac{\pi}{4} \right)$$

dont on vérifie aisément l'identité parfaite avec la formule 33. Cette analyse permet donc de donner à chaque terme de cette formule une interprétation physique simple :

- le facteur ω_2 provient de ce que la probabilité de transition est proportionnelle au nombre de fois où l'on franchit le croisement
- le facteur $\sin^2 \left(\phi + \frac{\pi}{4} \right)$ provient d'un effet d'interférence entre les deux chemins possibles de dissociation
- on peut enfin interpréter les facteurs intervenant dans $|\varepsilon|^2$:

Il est en effet naturel que $|\varepsilon|^2$ soit proportionnel au carré de l'élément de matrice de couplage $A(R)$ et il est normal que la probabilité de transition décroisse avec la vitesse de passage sur le croisement de niveau $p(R)/\mu$ et avec la différence des pentes des deux courbes $(F_2 - F_1)_R$; cela explique la présence de ces facteurs au dénominateur de $|\varepsilon|^2$.

Un dernier point, qu'il est intéressant d'aborder, est l'ordre de grandeur des densités de Franck Condon c'est-à-dire la valeur de \mathcal{J}^2 avec $A(r) = 1$. Cette quantité a la dimension de l'inverse d'une énergie. On sait bien dans le cas des facteurs de Franck Condon (cas où ψ_1 et ψ_2 sont des fonctions d'états liés), la valeur maximum du facteur de Franck Condon est obtenue si $\psi_1 = \psi_2$ et cette valeur est $\left| \int \psi_1 \psi_2 dr \right|^2 = 1$. Dans le cas d'une densité de Franck Condon, le maximum sera atteint si dans la zone où la fonction ψ_2 de l'état lié a des valeurs notables, la fonction d'onde ψ_1 du continuum lui est proportionnelle ; cela nécessite que les deux potentiels U_1 et U_2 soient égaux dans cette zone ; (cette égalité ne peut pas s'étendre à tout l'espace car l'état ψ_1 s'étend jusqu'à l'infini et a donc une énergie supérieure à la limite de $U_1(r)$ pour r tendant vers l'infini). Dans ce cas on voit donc, d'après les équations 17 et 18 que

$$|\mathcal{J}|^2 = \left| \int \psi_1 \psi_2 dr \right|^2 \approx \frac{1}{\hbar\omega_2}$$

Ceci est la valeur maximale pour une densité de Franck Condon ; les valeurs minimales sont bien évidemment nulles pour les densités de Franck Condon comme pour les facteurs de Franck Condon.

3.3. Qualité des approximations

La formule 29 est approchée ; elle ne sera une bonne approximation du résultat exact que si les points suivants sont vérifiés :

a) Existence d'un point de phase stationnaire, ce qui permet de négliger le terme ne présentant pas de point de phase stationnaire.

b) Validité de la fonction d'onde W.K.B. dans la zone proche de ce point.

c) Validité du développement quadratique en $(r - R)$ de la phase

Dans le cas où le point a n'est pas vérifié, il est possible d'utiliser des méthodes plus sophistiquées ; ou bien il faut recourir à l'intégration numérique. Notons, au passage, que s'il existe plusieurs points de phase stationnaire, il faut effectuer, dans la formule 29 une sommation sur ces points.

Dans le cas où le point b n'est pas vérifié, il faut utiliser les fonctions d'onde calculées en 2.3. , ce qui sera fait dans le paragraphe suivant.

Enfin le point c mérite une étude particulière :

- le développement de la phase $\phi(r)$ au second ordre en $(r-R)$ doit être valable sur une variation de phase de l'ordre de π pour que l'approximation des équations 28 et 29 soit correcte ; il faut donc que ce développement soit valable jusqu'à ce que

$$\frac{\mu |F_1 - F_2|_R}{2 \hbar p(R)} (r - R)^2 \approx \pi \quad (34)$$

Ceci est certainement impossible si $F_1(R) = F_2(R)$ c'est-à-dire si le point R est racine double de l'équation 26a ; il y a alors coalescence de deux points de phase stationnaire. Nous ne considérerons pas ce cas qui peut se traiter en poussant le développement de la phase au 3ème ordre ; l'intégrale fait apparaître une fonction d'Airy.

L'équation 34 s'écrit si $F_1(R) \neq F_2(R)$

$$|r - R| \approx \left(\frac{2\pi \hbar p(R)}{\mu |F_1 - F_2|} \right)^{1/2} \quad (35)$$

La condition c impose donc que dans la zone définie par l'équation 35, les potentiels $U_1(r)$ et $U_2(r)$ soient assez voisins de leur tangente en $r = R$. La qualité de l'approximation va donc dépendre de l'aspect des potentiels et de la largeur de la zone définie par (35).

3.4. Utilisation des fonctions d'Airy

L'usage des fonctions d'onde établies au paragraphe 2.3. s'impose chaque fois que le point de phase stationnaire défini par l'équation 26a n'est pas dans une zone où la solution W.K.B. est applicable.

L'intégrale à évaluer est celle de l'équation 29

$$\mathcal{J} = \int_0^{\infty} \psi_1^*(r) A(r) \psi_2(r) dr$$

Ici encore, la contribution essentielle viendra des environs du point de croisement (ou pseudo croisement) $r = R$. On peut sortir $A(r)$ de l'intégrale en lui fixant sa valeur au point $r = R$; on peut aussi prolonger l'intégration de $-\infty$ à $+\infty$

$$\mathcal{J} \approx A(R) \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1^*(r) \psi_2(r) dr$$

Cette expression contient alors le produit scalaire de deux fonctions d'onde un tel produit scalaire peut être calculé sur les fonctions d'onde écrites en représentation p , ce qui simplifie le calcul :

$$\mathcal{J} \approx A(R) \int_{-\infty}^{+\infty} dp \psi_1^*(p) \psi_2(p) \quad (35)$$

ce qui donne après quelques manipulations algébriques :

$$\mathcal{J} = d_1^* d_2 A(R) \left(\frac{2\mu}{E^*} \right)^{1/4} \left(\hbar \left| F_1 - F_2 \right|_R \right)^{-1/2} A_1 \left(- \frac{E_1 - U_1(R)}{E^*} \right) \quad (36)$$

$$\text{avec } E^* = \left(\left| \frac{F_1 - F_2}{F_1 + F_2} \right|_R \cdot \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu}} \right)^{2/3} \quad (37)$$

$d_i = D_i \times (2\pi \hbar |F_i|)^{1/2}$ où D_i est le coefficient de normalisation donné par l'équation 21 ou 22 suivant le cas.

Rappelons que par définition de R , $E_1 - U_1(R) = E_2 - U_2(R)$. L'expression 36 est en accord avec le résultat de Child donné dans la référence 10, et diffère de celui de la référence 5, antérieure dans laquelle il doit y avoir eu une erreur de normalisation.

3.5. Formule d'interpolation

Child (¹⁰) propose une formule d'interpolation regroupant les formules 29 et 36. La démonstration de cette formule est basée sur une approximation uniforme des fonctions d'onde par des fonctions d'Airy proposée par Miller (⁹) en particulier. L'intérêt de cette méthode est d'améliorer la qualité des résultats pour les petites valeurs des nombres quantiques (par exemple à l'évidence ni la fonction d'onde W.K.B., ni les fonctions d'onde proposées au § 2.3. ne peuvent être de bonnes approximations pour le niveau $v = 0$ d'un oscillateur harmonique).

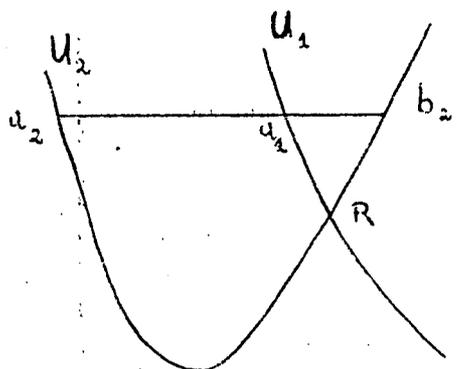
Nous ne cherchons pas donner de détails mais nous citons ici la formule d'interpolation dans le cas particulier du couplage état lié - continuum

$$\mathcal{J} = A(R) \left(\frac{2\mu \omega_2}{p(R) |F_1 - F_2|_R} \right)^{1/2} \zeta^{1/4} A_1(-\zeta) \quad (38)$$

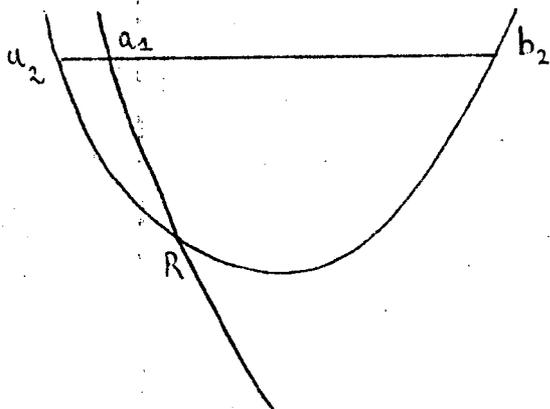
avec $\zeta = \left(\frac{3}{2} \phi \right)^{2/3} \quad (39)$

ϕ est défini de manière voisine de notre définition 31 mais à l'évidence il n'est plus possible de définir ϕ à 2π près ; il faut donc une règle plus précise qui est explicitée dans l'article de Child (¹⁰) et que nous illustrons par la figure 5 qui distingue les cas C^+ et C^- .

- Figure 5 -

Cas C⁺

$$\phi = \phi_2(b_2) - \phi_2(R) + \phi_1(R) \quad (40a)$$

Cas C⁻

$$\phi = \phi_2(R) - \phi_1(R) \quad (40b)$$

ϕ_1 étant défini lui-même par l'équation 10.

On peut aisément grâce aux équivalents de la fonction d'Airy, retrouver l'équation 29 pour les grandes valeurs de ζ . On retrouve l'équation 36, pour les petites valeurs de ζ , en calculant ζ en approximant les potentiels par leurs tangentes.

4. PREDISOCIATION - INVERSION DU PROBLEME

Le phénomène de prédissociation sera étudié en détail dans les chapitres 5 et 6. Nous allons discuter ici seulement le problème suivant : La probabilité de prédissociation est donnée par la formule 32

$$\gamma_p = \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{J}|^2$$

où l'intégrale \mathcal{J} est calculée entre les états liés ψ_2 et du continuum ψ_1 de même énergie. Le problème inverse est le suivant : connaissant la courbe de potentiel de l'état lié $U_2(r)$ et la dépendance vibrationnelle de la quantité γ_p , peut-on reconstituer le potentiel $U_1(r)$ de l'état perturbateur ?

Child a montré qu'il existe une solution relativement simple à ce problème. Le principe de cette solution est très voisin de celui de la méthode Rydberg-Klein-Rees qui permet de calculer la courbe de potentiel d'un niveau lié connaissant son spectre de vibration rotation. Nous allons expliciter le calcul de Child.

Les mesures de la probabilité de prédissociation vont être représentées en utilisant la formule 29, 36 ou 38 pour le calcul de \mathcal{J} . Dans tous les cas, du caractère oscillant de la dépendance vibrationnelle de la probabilité de prédissociation, il est possible de tirer la phase ϕ en fonction de l'énergie vibrationnelle E . Nous supposons que l'on est par exemple dans le cas C^- (cf. figure 5). , défini par (40-b) et (10), est une fonction de l'énergie E :

$$\phi(E) = \frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} \left(\int_{a_2(E)}^R [E - U_2(r)]^{1/2} dr - \int_{a_1(E)}^R [E - U_1(r)]^{1/2} dr \right) \quad (41)$$

On vérifie aisément que ceci implique

$$\frac{\partial \phi(E)}{\partial E} = -\frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2}} \left(\int_{a_2(E)}^R [E - U_2(r)]^{-1/2} dr - \int_{a_1(E)}^R [E - U_1(r)]^{-1/2} dr \right) \quad (42)$$

soit encore en posant $E_0 = U_1(R) = U_2(R)$ et en décrivant les branches internes des potentiels $U_1(r)$ et $U_2(r)$ par les fonctions $r_1(U)$ et $r_2(U)$

$$\frac{\partial \phi(E)}{\partial E} = \sqrt{\frac{\mu}{2}} \frac{1}{\hbar} \int_{E_0}^E \left(\frac{dr_2}{dU} - \frac{dr_1}{dU} \right) (E - U)^{-1/2} dU$$

On calcule alors l'intégrale

$$\int_{E_0}^W \frac{\partial \phi / \partial E}{\sqrt{W-E}} dE = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2}} \int_{E_0}^W dE \int_{E_0}^E dU \left(\frac{dr_2}{dU} - \frac{dr_1}{dU} \right) \frac{1}{\sqrt{(E-V)(W-E)}}$$

En changeant l'ordre des intégrations, on obtient immédiatement le résultat

$$r_1(W) - r_2(W) = \frac{\hbar}{\pi} \left(\frac{2}{\mu} \right)^{1/2} \int_{E_0}^W \frac{\partial \phi / \partial E}{\sqrt{W-E}} dE \quad (43)$$

L'équation 43 permet donc de calculer la courbe de potentiel de l'état créant la prédissociation si l'on connaît celle de l'état prédissocié. Cette méthode a été appliquée par Child à deux cas (^{5,16}) et les résultats ont reproduit de manière satisfaisante les courbes de potentiel obtenues par la méthode d'essais et d'erreurs. L'intérêt de la méthode exposée ci-dessus réside à la fois dans sa facilité numérique et aussi dans le fait qu'elle permet une intuition physique raisonnable du potentiel de l'état inconnu.

5. SOMMATION DU TYPE PERTURBATION OU DUREE DE VIE

Nous avons déjà dit que si les calculs du type prédissociation (1) sont très fréquemment effectués, les calculs de perturbation de durée de vie qui nécessitent une sommation supplémentaire sont rarement abordés numériquement. Dans ce cas, les formules semi classiques, si elles permettent effectivement une simplification du problème, sont très utiles.

Les sommations des équations 2 et 3 peuvent se regrouper sous les formes :

$$S(\alpha_2, \nu_2) = \sum_{\alpha_1 \nu_1} (E_{\alpha_2 \nu_2} - E_{\alpha_1 \nu_1})^q |\langle \alpha_1 \nu_1 | A(r) | \alpha_2 \nu_2 \rangle|^2 \quad (44a)$$

$$\text{ou} \quad S(\alpha_2, \nu_2) = \sum_{\alpha_1} \int dE_{\alpha_1 \nu_1} (E_{\alpha_1 \nu_1} - E_{\alpha_2 \nu_2})^q |\langle \alpha_1 \nu_1 | A(r) | \alpha_2 \nu_2 \rangle|^2 \quad (44b)$$

L'expression 44a est valable si les niveaux $\alpha_2 \nu_2$ sont discrets et (44b) s'ils forment un continuum. Dans le cas général, l'expression sera mixte comprenant une sommation et une intégration. L'exposant q vaut 3 pour un calcul de durée de vie, et -1 dans un calcul de perturbation.

En utilisant l'expression 29 pour la quantité $\langle \alpha_1 \nu_1 | A(r) | \alpha_2 \nu_2 \rangle$ l'équation 44b devient :

$$S(\alpha_2, \nu_2) = \sum_{\alpha_1} \int_{U \min}^{\infty} dE_1 (E_{\alpha_1 \nu_1} - E_1)^q \frac{2}{\pi} \omega_1 \frac{\mu A(R)^2 \sin^2[\phi(R) + \frac{\pi}{4}]}{p(R) |F_1(R) - F_2(R)|} \quad (45)$$

Comme R est une fonction de E par l'intermédiaire de la relation (26a)

$$E_1 - U_1(R) = E_{\alpha_2 \nu_2} - U_2(R)$$

On peut remplacer l'intégration sur E_1 par une intégration sur R

$$dE_1 = [F_2(R) - F_1(R)] dR \quad (46)$$

Dans le cas simple où E_1 est une fonction monotone de R , on obtient

$$S(\alpha_2, v_2) = \sum_{\alpha_1} \frac{\omega_2}{\pi} \int_{a_2}^{b_2} dR [U_2(R) - U_1(R)]^q \frac{A(R)^2}{v(R)} 2 \sin^2 \left[\phi(R) + \frac{\pi}{4} \right]$$

Si l'on se place dans le cadre de la limite classique, $\sin^2 \left[\phi(R) + \frac{\pi}{4} \right]$ est une fonction rapidement oscillante de valeur moyenne $1/2$; par ailleurs, comme dans l'établissement de l'équation 16 on peut interpréter

$$\frac{\pi}{\omega_2} = \int_{a_2}^{b_2} \frac{dR}{v(R)}$$

Le résultat final est donc :

$$S(\alpha_2, v_2) = \sum_{\alpha_1} \frac{\int_{a_2}^{b_2} dR [U_2(R) - U_1(R)]^q A(R)^2 v(R)^{-1}}{\int_{a_2}^{b_2} dR v(R)^{-1}} \quad (47)$$

où $v(R)$ est la vitesse du mouvement classique dans le puits de potentiel $U_2(R)$ avec l'énergie E ; a et b sont les abscisses des points de rebroussements de ce mouvement classique.

Si E_1 n'est pas une fonction monotone de R , il faut considérer chaque segment sur lequel cette fonction est monotone et on obtient encore le résultat (47). Il y a un léger problème pour les points où $F_1(R) = F_2(R)$; l'évaluation de l'équation (29) est fautive mais la divergence qu'elle implique est éliminée par le changement de variable (46).

L'évaluation de (44a) est aussi aisée ; d'après l'équation 46, la normalisation de la fonction d'onde de l'état lié $\alpha_1 v_1$ fait apparaître le facteur ω_1 en plus :

$$S(\alpha_2 v_2) = \sum_{\alpha_1} \sum_{v_1} \hbar \omega_1(v_1) (E_{\alpha_2 v_2} - E_{\alpha_1 v_1})^q \frac{\omega_2}{\pi} \frac{A(R)^2 2 \sin^2 \left[\phi(R) + \frac{\pi}{4} \right]}{v(R) |F_1(R) - F_2(R)|}$$

Si l'on remplace la sommation sur v_1 par une intégration sur E_1 , le terme $\hbar \omega_1(v_1)$ représente justement l'élément d'intégration dE_1 nécessaire, et on retrouve l'équation 47. Il ne sera bien sûr possible de remplacer la sommation sur v_1 par une intégration que dans le cas où la variation est régulière avec v_1 . En particulier, si $q = -1$, il ne faut pas que le dénominateur $(E_{\alpha_2 v_2} - E_{\alpha_1 v_1})$ soit très petit pour un niveau $\alpha_1 v_1$ particulier.

On voit donc que la formule 47 est une moyenne classique de la formule de perturbation ou de durée de vie appliquée pour chaque valeur de la distance internucléaire ; la pondération de l'élément dr étant proportionnelle au temps $dt = dr/v(r)$ que le mouvement classique met à franchir cet espace. Cette formule, que l'on peut être tenter d'écrire à priori, est donc d'interprétation et d'usage très simples. Il ne semble pas possible de l'inverser, comme il a été possible de le faire pour les formules de prédissociation.

6. CONCLUSION

Tout d'abord, l'usage des formules de ce chapitre nécessite un système cohérent d'unités, et les systèmes classiques sont rarement utilisés par les molécularistes qui préfèrent mesurer l'énergie d'un niveau excité en cm^{-1} plutôt qu'en Joules ! L'appendice 6 donne les formules essentielles de ce chapitre traduites dans un système incohérent mais pratique.

Par ailleurs, diverses applications des équations de ce chapitre apparaîtront dans ce mémoire. Nous avons préféré les laisser à l'endroit où elles sont utilisées plutôt que de les regrouper ici ce qui aurait rendu la lecture de ce chapitre très lourde.

Enfin il est peut-être bon d'insister sur les raisons pour lesquelles nous avons présenté ce chapitre. Il a pu en effet apparaître au lecteur que notre contribution était extrêmement modeste, et se limite à avoir vérifié les calculs de Child et de Landau et Lifchitz, en en donnant une discussion physique un peu plus poussée sur certains points, et avoir étendu la gamme d'application de la formule 47 démontrée par Child dans un cas particulier. Il nous a semblé important de montrer l'efficacité des méthodes semi classiques et leur grande valeur en tant que méthode simple d'évaluation de certaines quantités. Bien sûr, chaque fois que les données expérimentales seront très précises, un calcul numérique exact sera nécessaire. Mais l'interprétation physique d'un tel calcul passe par l'utilisation de méthodes semi classiques du type de celles présentées ici.

CHAPITRE V

Prédissociation naturelle de l'état B $^3\Pi_0^+_{\text{u}}$ de I_2 1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous étudions la prédissociation naturelle de l'état B $^3\Pi_0^+_{\text{u}}$ de l'iode. Cette étude sera complétée par celle du chapitre 6 qui étudie la prédissociation magnétique de cet état. Les aspects théoriques de ces deux chapitres ont de nombreux points communs et ce sont plutôt des considérations de techniques expérimentales qui ont conduit à cette division en deux chapitres.

Dans le présent chapitre, après un rappel de quelques idées générales sur la durée de vie radiative d'un état moléculaire, nous présentons le phénomène de prédissociation et les manières d'en prévoir la probabilité. Nous rappelons alors les premiers résultats obtenus sur la prédissociation naturelle de l'état B $^3\Pi_0^+_{\text{u}}$ de l'iode moléculaire ; nous les discutons à la lumière des expériences de M. Broyer ^(1,2,3). Nous montrons alors la nécessité

d'expériences complémentaires permettant la mesure de la durée de vie de sous-niveaux hyperfins excités séparément. C'est à la description et aux résultats de ces expériences que le reste de ce chapitre est consacré.

2. DUREE DE VIE D'UN ETAT MOLECULAIRE EXCITE.

Trois processus contribuent en général à la durée de vie d'un état moléculaire excité ; ce sont :

- l'émission radiative,
- la prédissociation, c'est-à-dire la possibilité pour la molécule excitée de se dissocier en fragments (deux atomes dans le cas d'une molécule diatomique),
- les effets des collisions.

Seuls les deux premiers processus seront étudiés ci-dessous ; le troisième est moins fondamental car il s'annule avec la densité du gaz ; il a par ailleurs été étudié du point de vue de ses symétries dans le chapitre 2

2.1. Probabilité d'émission radiative d'un état moléculaire excité

Notons B, v', J' l'état moléculaire excité et $\Gamma_{\text{rad}}(B, v', J')$ sa probabilité d'émission radiative. On sait que

$$\Gamma_{\text{rad}}(B, v', J') = \sum_{f''v''J''} A(B, v', J' ; f''v''J'') \quad (1)$$

où $f'' v'' J''$ parcourt tous les états de vibration rotation (y compris les continuums) de tous les états électroniques f'' à condition que l'énergie $E_{f''v''J''}$ soit inférieure à $E_{Bv'J'}$. A est le coefficient d'Einstein de la transition considérée.

En général on se limite aux transitions dipolaires électriques dont les règles de sélection sont les suivantes (dans une base de cas de Hund a)

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \qquad \Delta S = \Delta\Sigma = 0$$

$$\Delta\Omega = \Delta\Lambda$$

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$+ \longleftrightarrow - \quad , \quad + \longleftrightarrow + \quad \text{et} \quad - \longleftrightarrow -$$

où, \pm désigne la parité totale (\longleftrightarrow signifie interdiction).

Si de plus la molécule diatomique est homonucléaire :

$$u \longleftrightarrow g \qquad u \longleftrightarrow u \qquad g \longleftrightarrow g$$

$$s \longleftrightarrow s \qquad a \longleftrightarrow a \qquad s \longleftrightarrow a$$

Nous n'avons cependant pas introduit explicitement les spins nucléaires dans la relation 1 ni dans les règles de sélection car ils ne sont pas du tout affectés par les transitions dipolaires électriques.

Le coefficient d'Einstein A est donné par la formule (4) :

$$A(Bv'J'; f''v''J'') = \frac{64\pi^4}{3h} \sigma_{Bv'J' f''v''J''}^3 \frac{S_{J'J''}}{2J+1} |\langle Bv' | D(r) | f''v'' \rangle|^2 \quad (2)$$

où $\sigma_{Bv'J' f''v''J''}$ est le nombre d'onde de la transition $Bv'J' - f''v''J''$

et $\langle Bv' | D(r) | f''v'' \rangle$ est l'élément de matrice du dipole électrique entre les

états $|Bv' \rangle$ et $|f''v'' \rangle$; $S_{J'J''}$ est le coefficient de Hönl-London de la transition considérée et on montre que (^{4,40})

$$\sum_{J''} S_{J'J''} = 2J' + 1 \quad (3)$$

On distingue en général les spectres électroniques $f'' \neq B$, et les spectres de vibration $f'' = B$ mais $v'' \neq v$ et de rotation $f'' = B$ et $v'' = v$. Notons que ces deux derniers spectres sont interdits dans les molécules homonucléaires par la règle de sélection $u \leftrightarrow g$; de toutes manières, leur contribution à $\Gamma_{\text{rad}}(Bv'J')$ est faible à cause du facteur σ^3 (sauf bien sûr s'ils sont les seuls autorisés, ce qui peut arriver si B est l'état fondamental ou s'il est électroniquement métastable). Nous ne considérerons dorénavant que les contributions à Γ_{rad} provenant des spectres électroniques.

On peut vérifier que $\Gamma_{\text{rad}}(Bv'J')$ dépend peu de J' et varie lentement avec v' . En effet on peut effectuer la sommation sur J'' dans l'équation 1 car le nombre d'onde σ dépend peu de J'' à J' fixé ($J' - J'' = 0, \pm 1$). Grâce à l'équation 3 on obtient :

$$\Gamma_{\text{rad}}(Bv'J') \approx \sum_{f''v''} \frac{64\pi^4}{3h} \sigma_{Bv'J'f''v''J'}^3 |\langle Bv' | D(r) | f''v'' \rangle|^2 \quad (4)$$

Il est alors possible d'appliquer la formule (47) du chapitre 4, ce qui donne

$$\Gamma_{\text{rad}}(Bv'J') = \int \frac{dr}{v(r)} \gamma_{BJ'}(r) / \int \frac{dr}{v(r)} \quad (5)$$

où $v(r)$ est la vitesse du mouvement classique dans le puits de potentiel de l'état B avec l'énergie $E_{Bv'J'}$

$$\frac{1}{2} m v(r)^2 = E_{Bv'J'} - U_{BJ'}(r) \quad (6)$$

et

$$\gamma_{BJ'} = \sum_{f''} \frac{64\pi^4}{3h} |U_{BJ'}(r) - U_{f''J'}(r)|^3 |\langle B|D(r)|f'' \rangle|^2 \quad (7)$$

$U_{A,J'}(r)$ est le potentiel, mesuré en nombre d'onde, de l'état A ($A = B, f''$) y compris l'énergie de rotation $\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}r^2} J(J+1)$.

On constate alors que $\gamma_{B,J'}$ est indépendant de J' puisque l'on a :

$$U_{BJ'}(r) - U_{f''J'}(r) = U_{B,J'=0}(r) - U_{f'',J'=0}(r)$$

$\gamma_B(r)$ est en fait la probabilité d'émission radiative qu'aurait la molécule si la distance internucléaire était fixée à la valeur r ; $\Gamma_{\text{rad}}(Bv'J')$ apparaît donc comme la moyenne de $\gamma_B(r)$ sur les valeurs accessibles de r , l'élément dr étant pondéré proportionnellement au temps passé $dt = dr/v(r)$.

On voit donc que la dépendance de $\Gamma_{\text{rad}}(Bv'J')$ en v' et en J' sont dues à la variations avec v' et J' des valeurs accessibles de la distance internucléaire et à la variation des poids relatifs de ces diverses zones. On s'attend donc à ce que les variations avec v' et J' soient lentes et régulières et ne soient fortes que si $\gamma_B(r)$ a, lui-même, de fortes variations avec r .

Ce calcul ne peut cependant pas s'appliquer au cas où des perturbations locales par un état électronique stable affectent l'état B. Ces perturbations peuvent créer des modifications importantes des propriétés des états perturbés et en particulier des variations locales et très fortes de la probabilité d'émission radiative.

2.2. Prédissociation d'un état moléculaire excité

2.2.1. Généralités

Le phénomène de prédissociation correspond à l'existence d'un couplage entre les niveaux discrets de vibration rotation d'un état électronique

excité et les niveaux du continuum d'un autre état électronique ayant la même énergie. La figure 1 illustre cette situation. La conséquence directe de ce couplage est que les niveaux discrets de vibration rotation deviennent instables et peuvent relaxer par dissociation de la molécule sous la forme de fragments atomiques. Cette nouvelle voie de desexcitation réduit donc la durée de vie de ces niveaux et contribue à leur largeur naturelle.

La prédissociation d'un état moléculaire est donc en principe possible dès que son énergie est supérieure à la première limite de dissociation de la molécule ; c'est un phénomène tout à fait analogue à l'autoionisation atomique qui est autorisée dès que l'énergie de l'état atomique excède la première limite d'ionisation de l'atome.

Le hamiltonien de couplage créant la prédissociation est formé des termes non diagonalisés dans la base de Born Oppenheimer ; ces termes sont nombreux et ont été envisagés ainsi que les règles de sélection correspondantes dans le paragraphe 3.5 du chapitre 1. On parlera de prédissociation naturelle lorsque celle-ci n'est pas due à des champs extérieurs, et de prédissociation induite dans le cas contraire. On doit cependant préciser que le seul cas bien connu de prédissociation induite est la prédissociation magnétique de l'iode dans l'état $B^3\Pi_{0+u}$ (cf. chapitre 6).

Les travaux de M. Broyer sur l'iode moléculaire (^{1,3}) ont montré que le hamiltonien de rotation et le hamiltonien hyperfin contribuaient tous deux à la prédissociation naturelle de l'état $B^3\Pi_{0+u}$. C'est la première fois qu'une prédissociation d'origine hyperfine est observée.

Nous allons calculer ci-dessous la probabilité de prédissociation naturelle en supposant dans un premier temps que la contribution du hamiltonien hyperfin au terme de couplage est négligeable (c'est-à-dire en ne considérant, dans le cas de l'état $B^3\Pi_{0+u}$ de l'iode, que le hamiltonien de rotation).

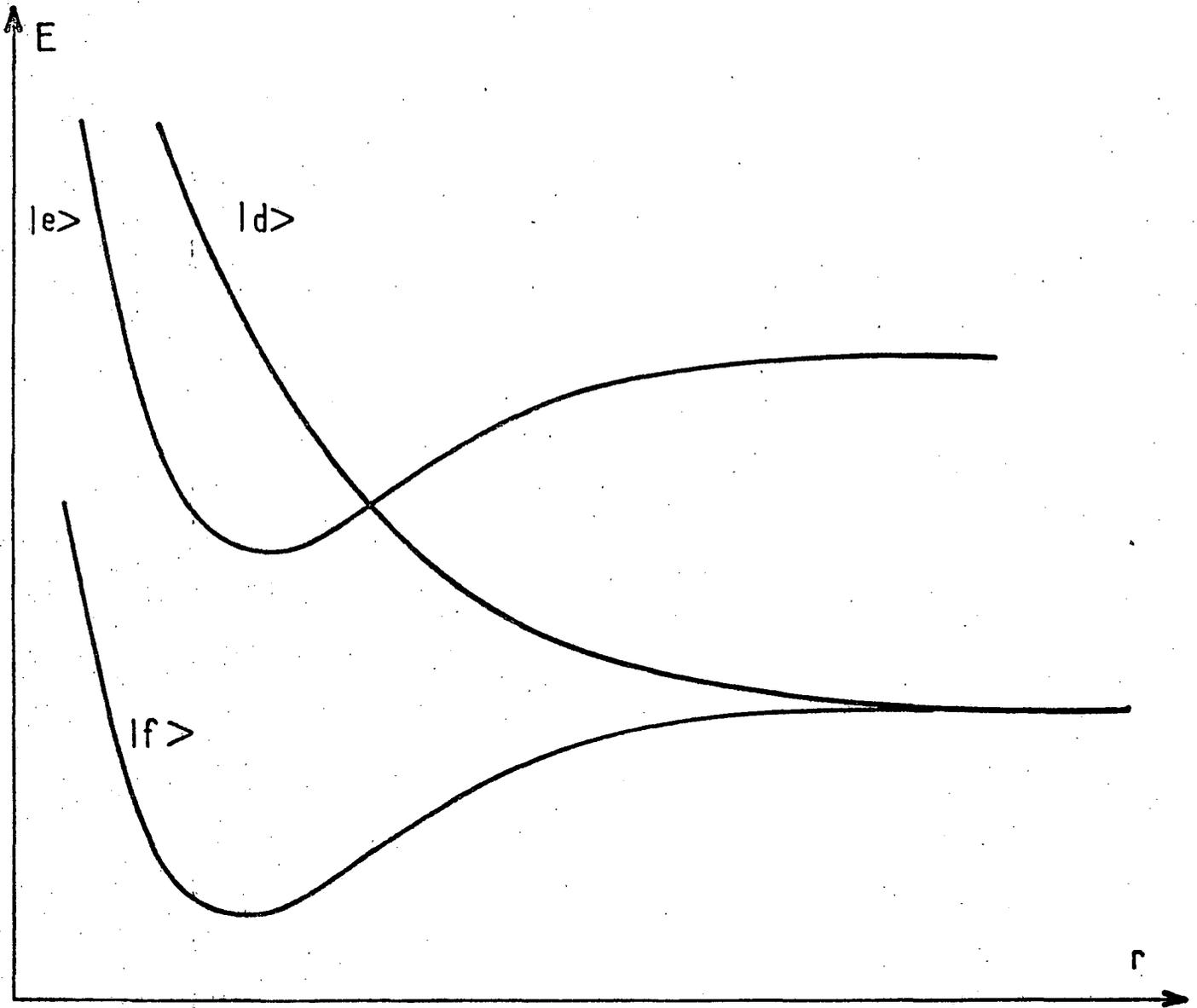


Figure 1 - Schéma de principe de prédissociation moléculaire. Si le hamiltonien couple l'état $|e\rangle$ à l'état dissociatif $|f\rangle$, les niveaux discrets de l'état $|e\rangle$ seront prédissociés.

2.2.2. Probabilité de prédissociation. Cas d'une prédissociation naturelle non hyperfine.

Il suffit d'utiliser les résultats du problème du couplage état discret continuum, problème connu depuis longtemps ⁽⁵⁾ et très bien résolu ⁽⁶⁾. Si l'on note $|Bv'J'\rangle$ l'état discret et $|d E J\rangle$ l'état dissociatif d'énergie E , la probabilité de transition par unité de temps est donnée par la formule de la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma_{\text{pred}}(B, v', J') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle B v' J' | \overset{\text{de couplage}}{U} | d E J \rangle|^2 \quad (8)$$

où $\overset{\text{de couplage}}{U}$ désigne le hamiltonien; $E = E_{Bv'J'}$. Les règles de sélection, données en détail dans le paragraphe 3.5 du chapitre 1 s'écrivent dans une base de cas c :

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0 & \Delta \Omega &= 0, \pm 1 \\ + \leftarrow / \rightarrow - & & & (\pm \text{ parité totale}) \end{aligned}$$

et si la molécule est homonucléaire

$$u \leftarrow / \rightarrow g \quad s \leftarrow / \rightarrow a$$

Il est normal que $J = J'$, car le moment cinétique total de la molécule isolée est un bon nombre quantique. On déduit de même que les nombres quantiques magnétiques M et M' des états couplés sont égaux et que le résultat est indépendant de M ; c'est pourquoi nous l'avons omis.

On a supposé ici les fonctions d'onde du continuum normalisées comme au chapitre 4 :

$$\langle d E J | d E' J \rangle = \delta(E - E')$$

Enfin comme $\overset{\text{de couplage}}{U}$, par hypothèse, n'agit pas sur les spins nucléaires nous les avons omis.

L'équation 8 mérite un rapide commentaire ; l'intégration sur la variable radiale fait apparaître une intégrale de Franck Condon, dont l'étude générale a été faite dans le chapitre 4 ; cette étude permet de prévoir un comportement oscillant avec le nombre quantique de vibration v' ; par ailleurs l'élément de matrice de \mathcal{U} peut dépendre notablement du nombre quantique de rotation J' . On s'attend donc à ce que la probabilité de prédissociation soit une fonction à variations rapides de v et de J . Cette propriété est caractéristique du phénomène de prédissociation, et si la durée de vie d'un état moléculaire présente des variations rapides avec v et J , on peut souvent les attribuer à une prédissociation.

Cependant ainsi qu'on l'a vu à la fin du paragraphe 2.1., la probabilité d'émission radiative peut elle aussi présenter, dans le cas de perturbations locales, de rapides variations avec v et J . Ces deux phénomènes se distingueront assez aisément, en particulier par le fait que la prédissociation réduit le rendement de fluorescence et produit des fragments atomiques, ce qu'une perturbation locale par un état stable ne fait pas.

Conditions de validité de l'équation 8.

La référence 5 discute dans le cas général les conditions de validité de l'équation 8. Nous allons les expliciter dans le cas particulier de la prédissociation moléculaire.

La première condition est que la fonction $\Gamma(E)$ définie par

$$\Gamma(E) = \left| \langle B v' J' | \mathcal{U} | d E J' \rangle \right|^2$$

n'ait pas de variations sensibles sur la largeur $h\Gamma_{\text{pred}}$. Comme les variations de $\Gamma(E)$ sont essentiellement dues aux intégrales de recouvrement vibrationnel, on s'attend à ce que la distance caractéristique pour les variations de $\Gamma(E)$ soit le quantum de vibration $h\omega_e$. Cette première condition s'écrit donc :

$$\Gamma_{\text{pred}} \ll \omega_e \quad (9)$$

La deuxième condition est que la distance en énergie δE séparant les divers états discrets couplés au même état du continuum soit grande devant $h \Gamma_{\text{pred}}$:

$$\delta E \gg h \Gamma_{\text{pred}} \quad (10)$$

Dans le cas présent, les états couplés au même état $|d E j\rangle$ sont les états successifs de vibration de l'état B avec la même valeur J' .

$$\delta E \approx h \omega_e$$

Dans ce cas, la deuxième condition se ramène à la première.

2.2.3. Ordre de grandeur des prédissociations. Prédissociations faibles et fortes

L'équation 8 donnant Γ_{pred} peut être mise sous la forme approximative suivante :

$$\Gamma_{\text{pred}} \approx \frac{2\pi}{h} |\langle B J' | \hat{U} | d J' \rangle|^2 |\langle v | E \rangle|^2 \quad (11)$$

en supposant que l'élément de matrice électronique a une faible dépendance en la distance internucléaire.

D'après le chapitre 4, on sait que la limite supérieure de $|\langle v | E \rangle|^2$ est de l'ordre de $1/h\omega_e$. Si l'élément de matrice de \hat{U} est fort (c'est-à-dire si \hat{U} est un terme important : terme vibrationnel H_V ou spin orbite H_{SO}) et si l'intégrale de Franck Condon approche de sa valeur maximale, alors

$$\Gamma_{\text{pred}} \approx \omega_e$$

L'inégalité 9 n'est pas vérifiée ; le calcul en terme de prédissociation n'est pas valable et il faut reconsidérer le problème autrement. On constatera souvent que le couplage créé dans ces conditions un fort anticroisement des courbes de potentiels moléculaires des états B et d.

Dans les autres cas où $\Gamma_{\text{pred}} \ll \omega_e$, le calcul ci-dessus est valable et les niveaux de l'état B gardent certains aspects de niveaux discrets. Des considérations expérimentales permettent la classification suivante :

- a) $\Gamma_{\text{pred}} \gtrsim \Delta\omega_D$ où $\Delta\omega_D$ est la largeur Doppler des transitions observées. On parlera alors de prédissociations fortes. Une telle prédissociation sera visible sur le spectre d'absorption et c'est ainsi qu'ont été observées les premières prédissociations naturelles (4). Par ailleurs le rapport de branchement de la fluorescence $\Gamma_{\text{rad}} / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{pred}})$ est extrêmement petit et l'intensité de la fluorescence sera extrêmement faible.
- b) $\Delta\omega_D \gg \Gamma_{\text{pred}} \gtrsim \Gamma_{\text{rad}}$. On parlera alors de prédissociations faibles. Une prédissociation de ce type est indétectable sur le spectre d'absorption, sauf si l'on élimine l'effet Doppler, mais les propriétés de fluorescence sont affectées. Le rapport de branchement de la fluorescence est notablement différent de 1, mais n'est pas négligeable. La prédissociation pourra s'observer sur les mesures de durées de vie $\tau = (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{pred}})^{-1}$.
- c) $\Gamma_{\text{pred}} \ll \Gamma_{\text{rad}}$. Ce cas est celui des prédissociations très faibles ; inaccessible aux mesures jusqu'à des temps récents, il peut cependant être étudié dans les cas favorables grâce aux effets d'interférence entre prédissociation que nous avons mis en évidence (7,8). On a ainsi pu accéder à $\Gamma_{\text{pred}} \approx 10^{-3} \Gamma_{\text{rad}}$ (cf chapitre 6).

Enfin, il faut mentionner la relative rareté apparente des cas de prédissociation ; les seules considérations énergétiques (niveau supérieur

à la première limite de dissociation) sont peu restrictives ; mais les règles de sélection des hamiltoniens d'une part interdisent un certain nombre de prédissociations et d'autre part les intégrales de Franck Condon ne prennent de valeurs notables que dans des cas bien particuliers (cf. chapitre 4).

2.2.4. Cas des prédissociations faibles ; prédissociations hyperfines.

En effet, si les éléments de matrice électroniques des autres termes de couplage sont faibles, il n'y a pas de raison de négliger la contribution du hamiltonien hyperfin au hamiltonien de couplage. Les sous-niveaux hyperfins de l'état $B v' J'$ sont les états propres du hamiltonien hyperfin $|B v' J' \epsilon' F' \rangle$ dont la définition a été donnée dans le chapitre 2 paragraphe 6. La probabilité de prédissociation s'écrit alors :

$$\Gamma_{\text{pred}}(B v' J' \epsilon' F') = \frac{2\pi}{h} \sum_{J I} |\langle B v' J' \epsilon' F' | \mathcal{V} | d E J I F \rangle|^2 \quad (12)$$

avec $E = E_{Bv'J'}$ (il est inutile d'envisager les variations des parties électronique ou vibrationnelle des fonctions d'onde du continuum quand E varie de quantités qui sont de l'ordre de la structure hyperfine).

$F = F'$ car la molécule est isolée ; de même $M_F = M'_F$ et Γ_{pred} est indépendant de M'_F d'où l'omission de M'_F dans la formule 12. De manière générale, les règles de sélection du hamiltonien hyperfin sont moins strictes que pour les autres termes de \mathcal{V} ; nous les préciserons dans le cas particulier de l'iode.

La validité de la formule 12 nécessite les vérifications qui avaient mené aux inégalités 9 et 10. L'inégalité 9 est inchangée, mais l'inégalité 10 doit être reconsidérée. En effet deux sous-niveaux hyperfins

$|B v' J' \epsilon_1 F' \rangle$ et $|B v' J' \epsilon_2 F' \rangle$ peuvent être couplés au même état $|d' E J I F' \rangle$; on a donc

$$\delta E = \text{Ecart hyperfin} = \delta E_{\text{hfs}}$$

L'inégalité 10 est donc remplacé par

$$\delta E_{\text{hfs}} \gg \Gamma_{\text{pred}}$$

Cette inégalité sera toujours assez largement vérifiée dans le cas de l'état B de l'iode, où les écarts hyperfins entre niveaux de même F' mais de ϵ différents sont de l'ordre de quelques dizaines de MHz et Γ_{pred} n'excède jamais 1 MHz. Remarquons que si $\delta E_{\text{hfs}} < \Gamma_{\text{pred}}$, ceci signifie que la structure hyperfine n'est plus résolue et la durée de vie d'un sous niveau hyperfin individuel n'a plus beaucoup de sens. Ce cas nécessiterait l'introduction de cohérences hyperfines; il ne sera pas étudié ici.

La conséquence la plus remarquable de la formule 12 est que la probabilité de prédissociation, donc la durée de vie n'est plus la même pour les différents sous-niveaux hyperfins de l'état de vibration rotation B v' J'. Ce phénomène est très caractéristique de la prédissociation hyperfine.

3. LA PREDISSOCIATION NATURELLE DE L'ETAT B $^3\Pi_{0^+u}$ DE L'IODE.

RAPPEL DES RESULTATS ANTERIEURS

3.1. Premières mises en évidence

Ce n'est qu'en 1967 que l'hypothèse d'une prédissociation naturelle de l'état B $^3\Pi_{0^+u}$ de l'iode a été émise par Chutjian et al (9) pour expli-

quer les variations assez fortes des durées de vie mesurées pour un certain nombre de niveaux de l'état B. Des mesures de coefficient d'absorption ⁽¹⁰⁾ confirmèrent cette hypothèse : la valeur du coefficient d'absorption donne le coefficient d'Einstein de la transition de vibration rotation considérée ; par un calcul d'intégrales de Franck Condon et moyennant diverses hypothèses, il est possible de déduire la valeur de Γ_{rad} pour le niveau excité ; le désaccord entre Γ_{rad} ainsi obtenu et l'inverse de la durée de vie est dû à la prédissociation. Ces travaux aboutirent à l'identification de l'état dissociatif créant la prédissociation comme étant l'état $^1\Pi_{1u}$ et à une première estimation de sa courbe de potentiel déduite de la dépendance vibrationnelle de la prédissociation ⁽¹¹⁾.

D'autres expériences ^(12,13), mettant en évidence les atomes d'iode formés par excitation optique de la molécule dans la zone du spectre discret de la transition B-X ont fourni des preuves qualitatives de la prédissociation naturelle de l'état B.

Brewer et Tellinghuisen ont utilisé une méthode de fluorescence atomique pour détecter les atomes d'iode formés par photodissociation de la molécule et ils ont ainsi pu évaluer avec une assez bonne précision le rendement quantique de photodissociation en fonction de la longueur d'onde excitatrice ⁽¹⁴⁾. Ces mesures ont été complétées d'une part par la résolution du spectre d'absorption visible en ses composantes discrètes (transition B $^3\Pi_{0+u} \leftarrow X$) et continues (A $^3\Pi_{1u} \leftarrow X$ et $^1\Pi_{1u} \leftarrow X$) ⁽¹⁵⁾ et d'autre part par les mesures des durées de vie, en fonction des niveaux de vibration, faites par Capelle et al ⁽¹⁶⁾. De l'ensemble de ces mesures Tellinghuisen a pu déduire ⁽¹⁷⁾ une évaluation assez précise de la dépendance vibrationnelle de la prédissociation et obtenir une confirmation de la position de l'état $1u$, déjà connue grâce aux résultats de ⁽¹⁵⁾ ainsi qu'un ordre de grandeur des coefficients de prédissociation.

Nous allons présenter la théorie de cette prédissociation telle qu'elle ressort de cette publication ⁽¹⁷⁾.

3.2. Théorie de la prédissociation naturelle de l'état B ($^3\Pi_{0^+u}$) (Chutjian 1969 et Tellinghuisen 1972)

La prédissociation naturelle de l'état B $^3\Pi_{0^+u}$ est nécessairement due à un état de symétrie u, de valeur de Ω inférieure ou égale à 1 en module. Les seuls états vérifiant ces propriétés et dont la courbe de potentiel est telle qu'elle n'exclut pas l'existence d'intégrales de Franck Condon importantes sont les états 0^+u , $A^3\Pi_{1u}$ et $^1\Pi_{1u}$. La figure 2 donne les courbes de potentiel de ces états d'après Tellinghuisen (¹⁵) et Mulliken (⁴¹).

Il est facile de vérifier que la prédissociation naturelle d'un état 0^+u est interdite avec un état 0^-u (⁷) et la bonne connaissance de l'état $^3\Pi_{1u}$ permet de montrer que les intégrales de Franck Condon de prédissociation sont négligeables (¹⁷). Le seul candidat restant est donc l'état $^1\Pi_{1u}$ qui coupe l'état B vers les premières valeurs de v.

Le fait que l'état $^1\Pi_{1u}$ soit noté comme un état singulet et l'état B $^3\Pi_{0^+u}$ comme un état de triplet ne doit pas nous troubler car le cas de couplage de l'iode est le cas c et le mélange singulet triplet est assez fort. Le hamiltonien de couplage est donc soit les termes spin rotation et orbite rotation, soit la partie non diagonale du hamiltonien de rotation. Seul ce dernier terme est important (cf. chapitre I § 3.5 et aussi référence 1) ; on a donc :

$$V = v = - \frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}r^2} [J_+ (L_- + S_-) + J_- (L_+ + S_+)] \quad (13)$$

Nous parlerons de prédissociation gyroscopique (par opposition avec le terme prédissociation rotationnelle qui désigne le phénomène de passage par effet tunnel à travers la barrière rotationnelle due au terme $\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}r^2} J(J+1)$).

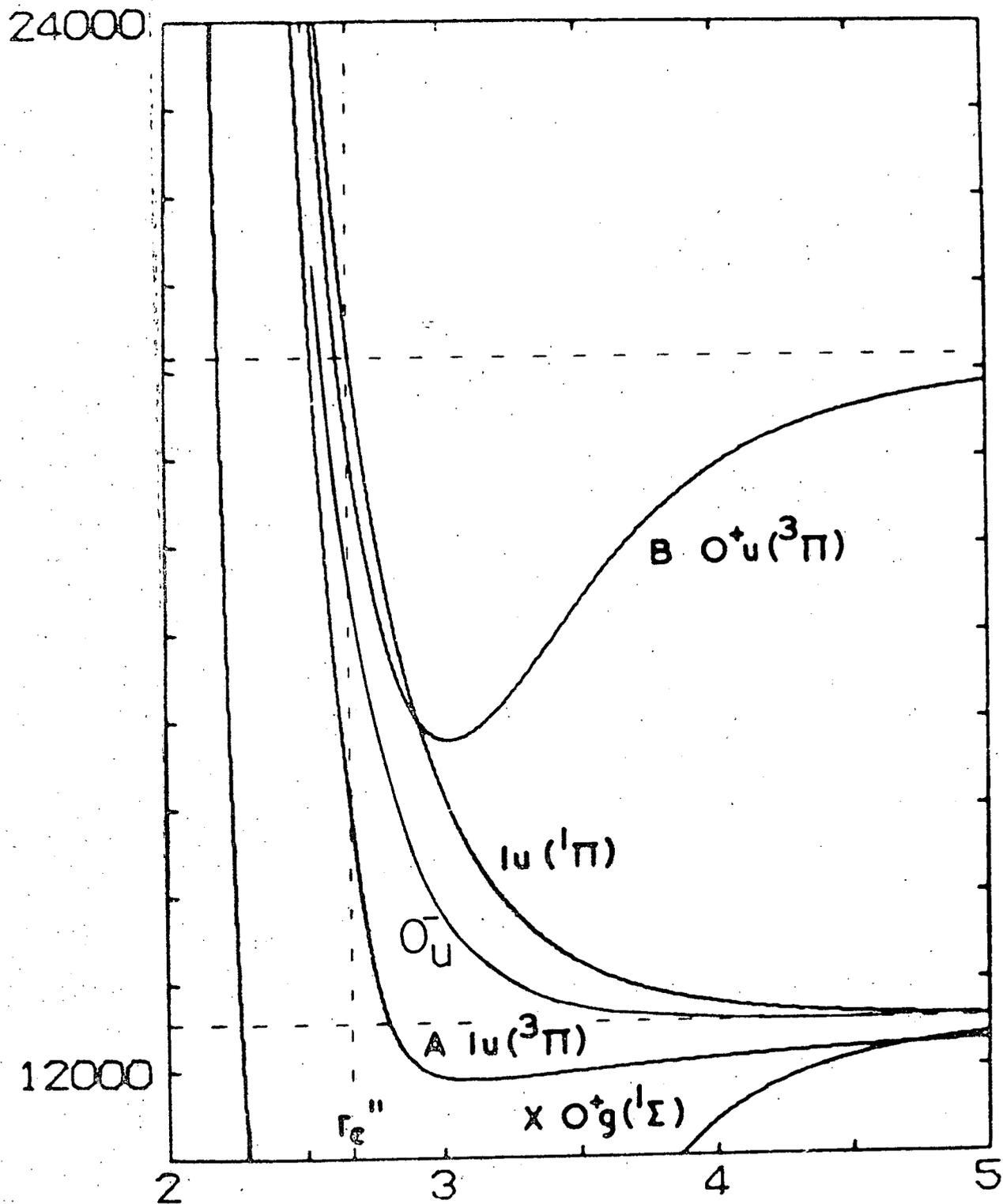


Figure 2 - Cette figure représente les courbes de potentiel des états électroniques de l'iode importants dans le problème de prédissociation naturelle de l'état $B \ ^3\Pi_{0_u}^+$. (Les unités sont le cm^{-1} en ordonnée et l'Å en abscisse).

La probabilité de prédissociation s'écrit

$$\Gamma_{\text{pred}} = \frac{2\pi}{h} \left| \langle B \ ^3\Pi_0^+ , v J | \hat{U} | ^1\Pi_{1u} , E , J \rangle \right|^2 \quad (14)$$

soit après tout calcul et en utilisant l'équation 56 du chapitre 1 :

$$\Gamma_{\text{pred}} = k_v J(J+1) \quad (15)$$

avec

$$k_v = |C_v|^2$$

et

$$C_v = \sqrt{\frac{2\pi}{h}} \langle 0^+_{1u} , v | \frac{h^2}{\sqrt{2} \mu_{AB} r^2} (T_{-1}^1(L) + T_{-1}^1(S)) | 1u , E \rangle \quad (16)$$

La figure 3 donne la courbe représentant k_v en fonction de l'énergie vibrationnelle d'après les résultats de Tellinghuisen (^{17,18}). L'interprétation de l'oscillation est assez évidente à la lumière des calculs du chapitre 4 et la relative lenteur de cette oscillation est due à la proximité des branches internes des potentiels des états $^1\Pi_{1u}$ et $B \ ^3\Pi_0^+$.

Enfin l'ordre de grandeur des valeurs de k_v déduites par Tellinghuisen de ses mesures est 1700 s^{-1} pour le maximum vers $v' = 6$ et 450 s^{-1} pour le maximum vers $v' = 25$.

3.3. Critiques de cette théorie. Nos résultats.

La critique la plus fondamentale est que la variation rapide avec J prévue par l'équation 15 n'a en fait jamais été observée par les auteurs des références 9 à 17. Aucune de ces mesures n'est en effet sélective en nombre de rotation et la seule dépendance observable est la dépendance vibrationnelle.

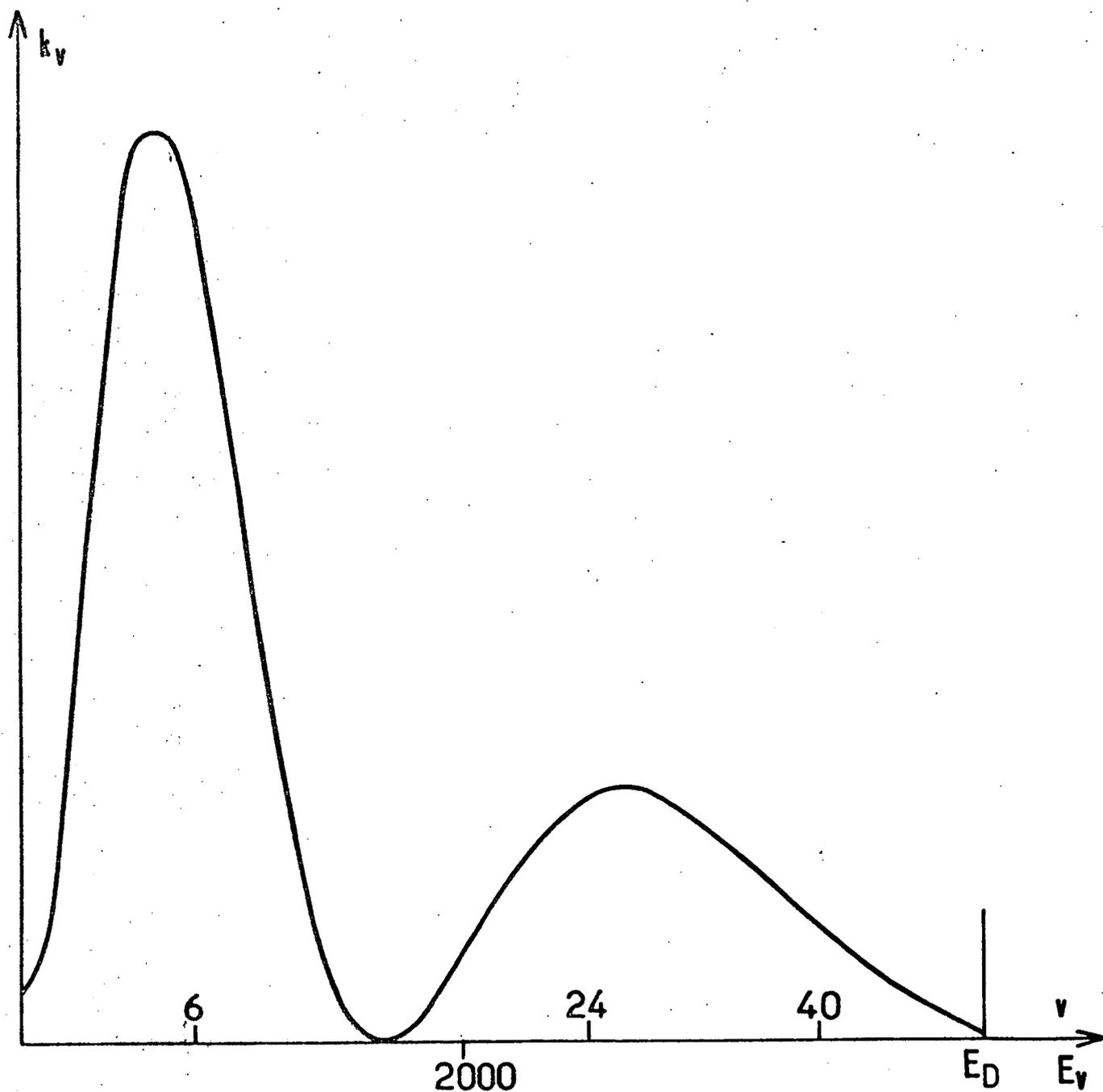


Figure 3 - Courbe donnant les variations du coefficient de prédissociation gyroscopique $k_v = C_v^2$ en fonction de l'énergie vibrationnelle E_v mesurée en cm^{-1} (d'après Tellinghuisen).

Or la dépendance en J prévue est forte et particulièrement caractéristique ; ainsi pour le niveau $v' = 21$ $J' = 116$ étudié dans notre thèse de 3ème cycle (7), Tellinghuisen estime (17) $\Gamma_{\text{rad}} = 6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ et $k_v = 200$ à 400 s^{-1} donc $\Gamma_{\text{pred}} = 3$ à $6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, soit 5 à 10 fois Γ_{rad} . Le rendement de fluorescence serait donc de 10 à 17 %, ce qui est faible. Par ailleurs la durée de vie ne vaudrait que 0,15 à 0,3 μs en contradiction avec les mesures (7,19) $\tau = 0,69 \mu\text{s}$.

Les résultats de l'étude de la prédissociation magnétique ont fourni une preuve directe de la surestimation des coefficients k_v . En effet nous avons prouvé que la prédissociation magnétique était due au même état $^1\Pi_{\text{u}}$ et qu'un effet d'interférence entre les deux prédissociations crée une polarisation circulaire de la lumière de fluorescence (7,20). La mesure de ce taux de polarisation a fourni une mesure directe du rapport $k_v J(J+1)/\Gamma_{\text{rad}}$. Ce phénomène sera analysé en détail dans le chapitre 6 et nous citons seulement les résultats obtenus alors (8). Sur les quelques niveaux accessibles grâce aux lasers à krypton ionisé et hélium néon, les valeurs de k_v ainsi évaluées sont environ 7 à 10 fois plus petites que celles proposées par Tellinghuisen (17).

3.4. Expériences de M. Broyer

Cette situation suggérait la nécessité de mesurer les durées de vie de niveaux de vibration rotation isolés en utilisant une excitation sélective. On pourrait ainsi connaître la variation avec v et J de la durée de vie τ . Cette mesure a été réalisée par M. Broyer et a pleinement confirmé nos résultats pour les valeurs de k_v (1,2). Mais elle a de plus permis la mise en évidence d'une prédissociation hyperfine (3) ; nous reviendrons sur ce point après la présentation de la théorie de la prédissociation hyperfine.

4. PREDISSOCIATION HYPERFINE DE L'ETAT B $^3\Pi_{0^+u}$ DE L'IODE : THEORIE, ORDRES

DE GRANDEUR ET PREMIERS RESULTATS

4.1. Hamiltonien de couplage \mathcal{V} .

Il faut considérer en principe tous les termes du hamiltonien pouvant coupler l'état B $^3\Pi_{0^+u}$ à l'état $^1\Pi_{1u}$. On prendra donc :

$$\mathcal{V} = V + \mathcal{H}_{\text{hfs}} \quad (17)$$

où V est donné par l'équation 13 et \mathcal{H}_{hfs} est le hamiltonien de structure hyperfine. On sait que ((1,21) et chapitre 1 §5)

$$\mathcal{H}_{\text{hfs}} = \sum_{k,X} \mathcal{H}_k(X) + \mathcal{H}_{\text{hfs}}(A,B) \quad (18)$$

Il est logique de négliger ici les termes $\mathcal{H}_{\text{hfs}}(A,B)$ dont les éléments de matrice entre états électroniques sont petits (21). Malgré la tendance au couplage c, la nature singulet triplet n'est pas totalement dépourvue de sens et on s'attend donc à une prépondérance des termes ayant comme règle de sélection $\Delta S = \pm 1$ sur ceux ayant $\Delta S = 0$ comme règle de sélection. Les seuls termes de ce genre sont l'interaction de contact de Fermi et l'interaction magnétique spins électroniques spins nucléaires, toutes deux contenues dans les termes $k = 1$ du hamiltonien hyperfin. Le terme $k = 2$, quadrupolaire électrique, n'agit que sur les variables orbitales des électrons et semble donc moins important.

En ordre de grandeur, on s'attend à ce qu'un élément de matrice de V soit à peu près égal à 10^3 J (MHz) et celui de \mathcal{H}_{hfs} à 10^3 MHz. Un tel rapport rendrait la prédissociation hyperfine totalement négligeable dans la plupart des expériences.

En fait, les très faibles valeurs observées pour k_v (8) ne s'expli-

quent que par une faiblesse accidentelle des éléments de matrice de V et on s'attend à ce que l'égalité des éléments de matrice de V et de \mathcal{H}_{hfs} ait lieu pour J de l'ordre de 100.

4.2. Probabilité de prédissociation

Nous ne traiterons en détail que le cas particulier où l'on peut négliger la contribution au hamiltonien de couplage des termes quadrupolaires électriques du hamiltonien hyperfin ($k=2$).

Dans ce cas la probabilité de prédissociation s'écrit donc :

$$\Gamma_{\text{pred}}(B^3\Pi_{0^+u}, v J \in F) = \frac{2\pi}{h} \sum_{I'J'} |\langle 0^+_{u,v J \in F} | V + H_{\text{MD}} | 1u, E J' I' F \rangle|^2 \quad (19)$$

avec V donné par l'équation 13 et

$$H_{\text{MD}} = \mathcal{H}_1(A) + \mathcal{H}_1(B)$$

L'énergie E est égale à celle du niveau $B^3\Pi_{0^+u} v J$; $E = E_{BvJ}$. On sait que l'état hyperfin s'écrit :

$$|0^+_{u,v J \in F}\rangle = \sum_I \alpha(I \in J F) |0^+_{u,v J I F}\rangle$$

Le développement de Γ_{pred} fait donc apparaître des termes du genre

$$\langle 0^+_{u,v J I F} | H_{\text{MD}} | 1u E J' I' F \rangle$$

On sait que la règle de sélection de $\mathcal{H}_1(X)$ est $I - I' = 0, \pm 1$; on prouve alors aisément que la règle de sélection de H_{MD} est

$I = I'$ si les deux états ont même parité électronique $u - g$
 $|I - I'| = 1$ si les deux ont des parités électroniques $u - g$
différentes

On obtient donc

$$\Gamma_{\text{pred}}(B \ ^3\Pi_0^+ u, v J \in F) = \sum_I |\alpha(I \in J F)|^2 \Gamma_{IJF} \quad (21)$$

avec

$$\Gamma_{IJF} = \frac{2\pi}{h} \sum_{J'} |\langle 0^+ u, v J I F | V + H_{MD} | u, E J' I F \rangle|^2 \quad (22)$$

Le développement d'un terme de ce genre fait apparaître :

- un terme faisant intervenir V deux fois : c'est le terme de prédissociation gyroscopique pure
- un terme faisant intervenir H_{MD} deux fois : c'est le terme de prédissociation hyperfine pure
- un terme croisé, faisant intervenir V et H_{MD} ; c'est le terme d'interférence entre les deux prédissociations.

L'analogie avec le calcul de perturbation développé dans le chapitre 1, paragraphe 5, est évidente. On peut alors utiliser les résultats des références 1 et 21 ou les méthodes de l'appendice 3. On obtient donc :

$$\Gamma_{IJF} = C_v^2 J(J+1) + a_v^2 \left[\frac{1}{3} \vec{I}^2 + \frac{3(\vec{I}\vec{J})^2 + \frac{3}{2} \vec{I} \vec{J} - \vec{I}^2 \vec{J}^2}{(2J-1)(2J+3)} \right] - a_v C_v \sqrt{2} \vec{I} \vec{J} \quad (23)$$

avec $2 \vec{I} \vec{J} = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)$ $\vec{I}^2 = I(I+1)$ et $\vec{J}^2 = J(J+1)$

et les définitions suivantes

$$C_v = \sqrt{\frac{2\pi}{h}} \langle 0^+ u, v | \frac{h^2}{\sqrt{2}\mu_{AB} r^2} | T_{-1}^1(\vec{L}) + T_{-1}^1(\vec{S}) | | u, E \rangle \quad (24)$$

déjà donnée (équation 16)

$$a_v = \sqrt{\frac{2\pi}{h}} f_1(A, l_u, E ; 0^+_{u,v}) \left[I_A (I_A + 1) (2I_A + 1) \right]^{-1/2}$$

où $f_1(A, l_u, E ; 0^+_{u,v})$ a été défini dans le paragraphe 5 du chapitre 1.

La dépendance de a_v^2 avec v est essentiellement due au facteur de Franck Condon ; elle est donc sensiblement la même que celle de $C_v^2 = k_v$ qui est représentée sur la figure 3.

Une forme approchée de Γ_{IJF} , valable si I et J peuvent être traités comme des vecteurs classiques, c'est-à-dire si I et J sont grands devant 1, peut être obtenue :

$$\begin{aligned} \Gamma_{IJF} &\approx C_v^2 \vec{J}^2 + \frac{a_v^2}{4} \left[\vec{I}^2 + \left(\frac{\vec{I} \cdot \vec{J}}{J} \right)^2 \right] - a_v C_v \sqrt{2} \vec{I} \cdot \vec{J} \\ &\approx \left[C_v - \frac{a_v}{\sqrt{2}} \frac{\vec{I} \cdot \vec{J}}{J^2} \right]^2 \vec{J}^2 + a_v^2 \frac{\vec{I}^2 \vec{J}^2 - (\vec{I} \cdot \vec{J})^2}{4 J^2} \end{aligned}$$

Sur cette dernière forme, on vérifie aisément que Γ_{IJF} , donc Γ_{pred} , sont toujours positifs et que Γ_{IJF} s'annule si les deux conditions suivantes sont vérifiées simultanément :

$$\begin{cases} C_v \sqrt{2} J^2 = a_v \vec{I} \cdot \vec{J} \\ \vec{I}^2 \vec{J}^2 = (\vec{I} \cdot \vec{J})^2 \end{cases}$$

Ceci est en particulier possible pour les niveaux de F maximum ou minimum pour lesquels la deuxième condition qui exprime le parallélisme des directions de \vec{I} et \vec{J} est vérifiée ; la vérification de la première condition fixe la valeur correspondante de J

$$J = \left| \frac{a_v I}{C_v \sqrt{2}} \right|$$

Pour un niveau pour lequel $\Gamma_{\text{pred}}(v \in J F)$ s'annule, il y aura interférence destructive totale entre les deux prédissociations.

La conséquence la plus remarquable de la prédissociation hyperfine est bien sûr de dépendre notablement du niveau hyperfin considéré. Cette dépendance est accrue par le terme d'interférence entre prédissociations gyroscopique et hyperfine. La figure 4 montre le type de dépendance que l'on peut avoir selon que le terme d'interférence entre prédissociations gyroscopique et hyperfine est négligé ou pas. On peut remarquer d'ailleurs que si J est faible, seul le terme de prédissociation hyperfine est important et la probabilité de prédissociation est une fonction sensiblement paire de $F - J$, comme dans le cas où le terme d'interférence entre prédissociations est négligé.

Le cas général où la contribution du hamiltonien quadrupolaire électrique à \mathcal{V} n'est plus négligeable a été traité par M. Broyer (Appendice V-A de sa thèse ⁽¹⁾). La complexité de l'expression obtenue rend difficile une visualisation simple de la dépendance de la prédissociation en $J \in F$. La forme générale est bien sûr la somme de 3 termes carrés et de 3 termes croisés ou termes d'interférence et la probabilité de prédissociation dépend non plus de deux coefficients C_V et a_V , mais de trois coefficients C_V , a_V et q_V ⁽¹⁾.

Le terme d'interférence prédissociation gyroscopique - prédissociation hyperfine dipolaire magnétique garde la forme qu'il a dans l'équation 23 ; il est donc linéaire en $\vec{I} \cdot \vec{J}$ et change de signe quand on passe de $F = J+I$ à $F = J-I$.

Au contraire le terme d'interférence prédissociation gyroscopique - prédissociation hyperfine quadrupolaire a la symétrie de $(\vec{I} \cdot \vec{J})^2$ car l'état B est un état de $\Omega = 0$ ^(1,21) ; ce terme aura donc sensiblement la même valeur pour les niveaux $F = J \pm I$. Enfin le terme d'interférence entre prédissociations hyperfines quadrupolaire électrique et dipolaire magnétique a

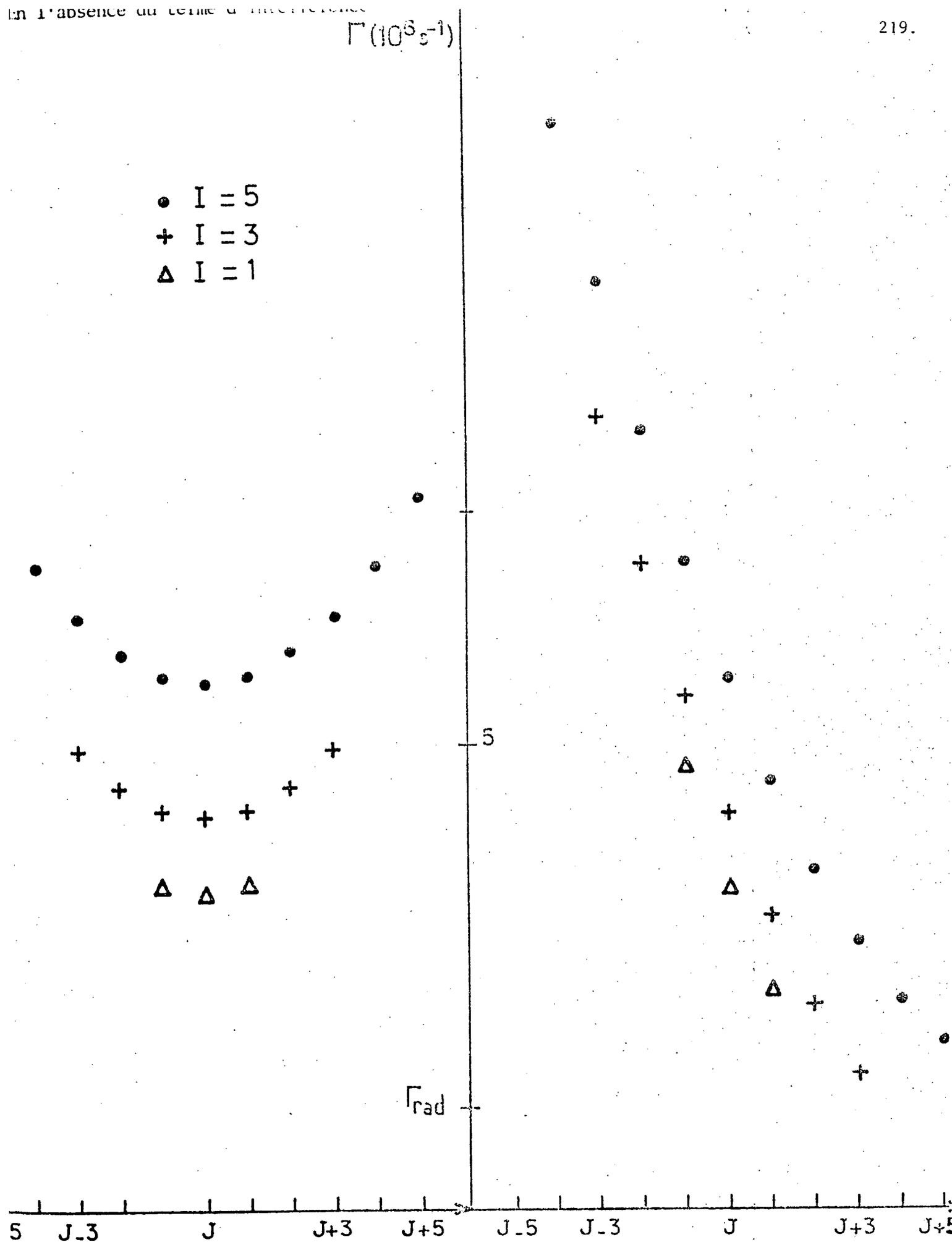


Figure 4 - Probabilité de décroissance de $\Gamma = \Gamma_{rad} + \Gamma_{pred}$ des sous-niveaux hyperfins du niveau $v' = 7$ $J' = 88$ calculées avec ou sans le terme d'interférence entre pré-dissociations hyperfine et gyroscopique. Les valeurs de F sont indiquées en abscis

sensiblement la dépendance de certains termes directs de la prédissociation quadrupolaire électrique et a aussi sensiblement les mêmes valeurs sur les niveaux de même valeur de $|F - J|$.

4.3. Premiers résultats sur la prédissociation hyperfine

Les expériences de mesure de durée de vie avaient permis de vérifier la formule (2)

$$\Gamma(v, J) = \Gamma_{\text{rad}}(v) + k_v J(J+1)$$

Cependant ces mesures effectuées sur des niveaux dont la prédissociation n'est pas très forte donnaient à $\Gamma_{\text{rad}}(v)$ une assez forte variation avec l'énergie de vibration. La figure 5 montre cette variation et on remarque que cette dépendance en v retrace d'assez près la variation des facteurs de Franck Condon. On peut donc attribuer à une prédissociation hyperfine cette variation, la véritable valeur de Γ_{rad} étant inférieure ; la figure 5 représente aussi les valeurs de $\Gamma_{\text{rad}}(v)$ obtenues par Tellinghuisen (17) et qui sont bien inférieures et ne présentent aucune oscillation en fonction de v .

Par ailleurs l'expérience de M. Broyer (1,2) ne permettait pas la mesure de la durée de vie d'un sous-niveau hyperfin, car la mesure de durée de vie était faite sur une vapeur et la structure hyperfine est masquée par la largeur Doppler des raies.

Cependant la durée de vie des niveaux moyenne ortho et para n'est pas la même. On vérifie aisément que les probabilités de prédissociation moyennées sur les sous-niveaux hyperfins ne sont pas les mêmes sur les niveaux ortho et para :

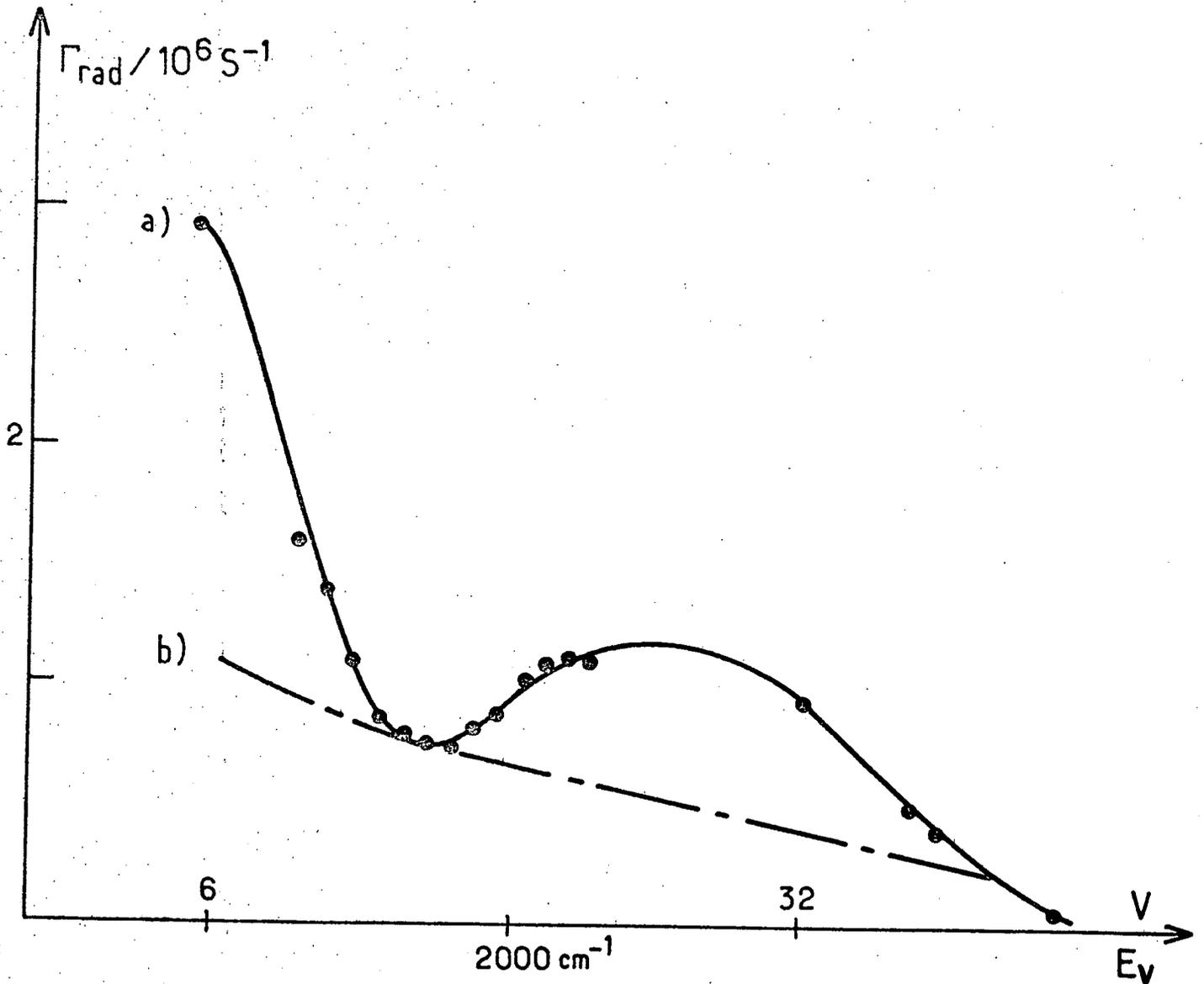


Figure 5 - Courbes donnant la probabilité de décroissance radiative Γ_{rad} . La courbe (a) a été obtenue par Broyer et la courbe (b) par Tellinghuisen. La valeur de Γ_{rad} est donnée approximativement par la courbe (b) tandis que la courbe (a) contient en plus de Γ_{rad} les termes de prédissociation hyperfine.

$$\langle \Gamma_{\text{pred}} \rangle = C_v^2 J(J + 1) + 6,8 a_v^2 \quad \text{niveau ortho}$$

$$\langle \Gamma_{\text{pred}} \rangle = C_v^2 J(J + 1) + 4,7 a_v^2 \quad \text{niveau para}$$

Cette différence a été aisément mise en évidence sur les niveaux les plus prédissociés qui ont été étudiés, c'est-à-dire les niveaux de nombre de vibration faible $v' = 7, 8, 9$ et 10 (^{1,3}). La figure 6 montre la très nette différence entre les durées de vie des niveaux ortho et para sur le niveau de vibration $v'=7$ où l'effet est le plus fort. Des mesures effectuées sur ces niveaux, il a été possible de déduire des valeurs des divers coefficients Γ_{rad} , a_v^2 et C_v^2 , par une étude détaillée des courbes de décroissance de la lumière de fluorescence ; la méthode est décrite dans la référence 1. Le tableau 1 donne les valeurs de ces paramètres ainsi que le rapport a_v^2/C_v^2 pour les niveaux $v' = 7, 8, 9$ et 10 .

Tableau 1

v	Γ_{rad} (10^6 s^{-1})	C_v^2 (s^{-1})	a_v^2 (10^3 s^{-1})	a_v^2/C_v^2
7	$1,1 \pm 0,2$	280 ± 80	320 ± 80	$\sim 1,1 \cdot 10^3$
8	$1,05 \pm 0,2$	210 ± 60	210 ± 60	$\sim 1, \cdot 10^3$
9	$1,0 \pm 0,2$	160 ± 40	140 ± 50	$\sim 0,9 \cdot 10^3$
10	$0,9 \pm 0,2$	110 ± 30	90 ± 40	$\sim 0,8 \cdot 10^3$

On constate que le rapport a_v^2/C_v^2 est sensiblement constant et voisin de 10^3 d'après ces mesures, ainsi qu'on l'espère puisque a_v^2 et C_v^2 sont tous deux proportionnels à la densité de Franck Condon de prédissociation.

Par ailleurs, en présence d'une prédissociation hyperfine, la

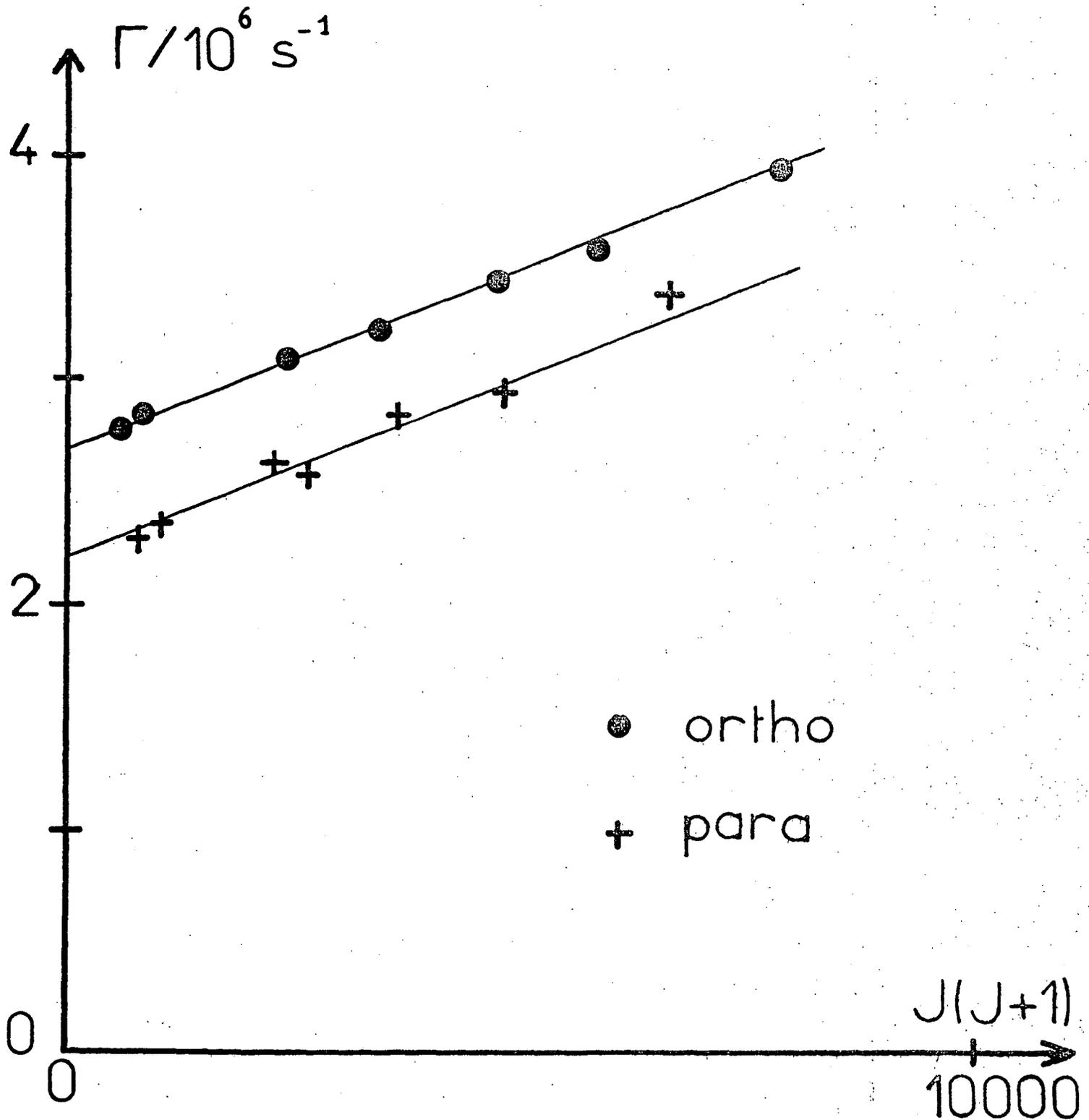


Figure 6 - Inverses des durées de vie des niveaux de rotation en fonction de $J(J+1)$ sur le niveau $v' = 7$. La très nette différence entre la durée de vie des niveaux ortho et para est due à la prédissociation hyperfine. La croissance de Γ avec J est due à la prédissociation gyroscopique.

décroissance de la fluorescence d'un niveau de vibration rotation de l'état $B \ ^3\Pi_{0_u}$, après une excitation en impulsion, ne doit plus être exponentielle mais être la somme de 15 ou 21 décroissances exponentielles de durées de vie différentes. La différence avec une décroissance purement exponentielle doit être d'autant plus grande que les durées de vie des différents niveaux hyperfins sont plus dispersées. Cet effet a été observé et est bien représenté par les calculs. On constate que cet effet est plus important sur les niveaux de nombre de rotation J élevé, ce qui prouve que le terme d'interférence entre prédissociation accroît la dispersion des durées de vie ainsi que le montre la figure 4.

Enfin en conclusion de ces premières expériences, il apparaît que les durées de vie des différents sous-niveaux hyperfins d'un niveau de vibration rotation donné peuvent facilement varier d'un facteur 5 d'un sous-niveau à un autre. Une dispersion aussi forte doit être facile à mettre en évidence.

L'intérêt d'une mise en évidence directe de la prédissociation hyperfine nous a semblé assez grand pour justifier la réalisation d'une expérience dans ce but ; en effet la prédissociation hyperfine décrite ici est le premier exemple d'une telle prédissociation et les preuves de son existence, quoique totalement convaincantes à notre avis, restaient indirectes. D'autre part, certains points tels que le signe du produit $a_{\nu} C_{\nu}$ restaient inconnus et enfin seuls quatre niveaux très prédissociés avaient été étudiés. En même temps qu'une preuve directe, une telle expérience pourrait peut-être apporter une description plus complète de cette prédissociation.

5. METHODES DE MESURE DIRECTE DE LA PREDISOCIATION HYPERFINE

5.1. Généralités

Une méthode de mesure directe doit permettre de mesurer les durées de vie des sous-niveaux hyperfins d'un niveau de vibration rotation donné, ou du moins de comparer ces durées de vie entre elles. Or la largeur totale de la structure hyperfine de l'iode est de l'ordre de la largeur Doppler des transitions optiques d'excitation ou de détection. Il nous faut donc une méthode pour éliminer l'effet Doppler dans cette mesure de durée de vie. On peut penser à utiliser l'absorption saturée, la fluorescence vers l'arrière, ou un jet moléculaire.

5.2. L'absorption saturée

Cette technique bien connue a été largement utilisée sur l'iode moléculaire afin de mesurer des structures hyperfines ou de stabiliser des lasers. Normalement la largeur des raies d'absorption saturée doit être la largeur naturelle de la transition si l'on travaille avec un faible taux de saturation, mais comme le signal disparaît en même temps, cela n'est sûrement pas facile à observer. De plus comme la durée de vie de l'état excité est souvent voisine de 1 μ s, la largeur naturelle sera de l'ordre de 0,2 MHz ce qui est nettement inférieur au "jitter" en fréquence de la plupart des lasers monomodes. Dans le cas de l'iode, cette largeur naturelle est presque atteinte dans les expériences récentes de Camy et al (²²), faites avec un laser à Argon ionisé hautement stabilisé.

Il est aussi possible d'observer un effet de la durée de vie du niveau sur l'intensité du signal d'absorption saturée ; en effet le taux de saturation dépend de la durée de vie et le signal dépend du taux de

saturation. Malheureusement cette dépendance n'est simple que pour les faibles taux de saturation. Cette méthode a été employée par Ducasse et Couillaud qui ont ainsi pu mettre en évidence qualitativement la prédissociation hyperfine (²³). Nous ne pensons cependant pas que cette expérience puisse être rendue quantitative sans des efforts considérables ; nous comparerons nos résultats expérimentaux aux leurs.

5.3. La fluorescence vers l'arrière

La théorie de l'effet d'affinement correspondant est aisée et la première observation a été faite dans l'iode moléculaire (²⁴).

Le principe de l'expérience est le suivant : un laser monomode est utilisé pour exciter la fluorescence ; pour chaque transition hyperfine c'est une classe de vitesse différente qui est en résonance avec le laser ; la fluorescence, émise selon la direction du faisceau laser et se propageant en sens contraire, n'est pas élargie Doppler mais seulement déplacée en fréquence. Pour étudier un niveau hyperfin isolément, il faut résoudre sur cette fluorescence la structure hyperfine.

Nous avons éliminé cette méthode pour deux raisons :

- les difficultés techniques

Il faut en effet sélectionner avec un monochromateur une raie de fluorescence et l'analyser ensuite avec un Fabry Pérot. Etant donné qu'une raie de l'iode a 15 ou 21 composantes hyperfines intenses, il faut de plus un Fabry Perot de grande finesse.

- les difficultés théoriques

Dans une telle expérience, les intensités de raies n'ont pas de signification simple car elles dépendent de l'écart à la résonance du laser excitateur. La seule mesure réalisable aurait donc été une mesure de durée de vie.

5.4. Utilisation d'un jet moléculaire

L'utilisation d'un jet moléculaire pour éliminer l'effet Doppler est bien connue et a déjà été utilisée dans le cas de l'iode par Ezekiel et al (25). C'est la méthode que nous avons adoptée ; elle présente l'avantage de permettre plusieurs types de mesures :

- On peut comparer les intensités de fluorescence sur les diverses raies de la structure hyperfine. Ces intensités sont proportionnelles aux produits de facteurs aisément calculables par le rendement de fluorescence $\Gamma_{\text{rad}} / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{pred}})$; il y aura donc une relation assez directe entre les rapports d'intensité et les rapports de rendement de fluorescence.

- Il est possible de réaliser de réelles mesures de durée de vie soit par la méthode des déphasages, soit par l'observation de la décroissance exponentielle de la fluorescence après excitation en impulsion. Nous avons appliqué la méthode des déphasages, mieux adaptée quand la source d'excitation est un laser monomode continu.

6. CONSTRUCTION D'UN JET MOLECULAIRE

Nous avons décidé de réaliser un jet par effusion ; en effet il semble que les jets supersoniques sont plus intenses (⁴⁰) mais les problèmes spécifiques que pose leur réalisation nous a fait préférer la technique plus simple du jet par effusion thermique.

6.1. Spécifications recherchées

Le jet doit avoir deux propriétés essentielles :

- il doit avoir un taux de collimation suffisant pour permettre une résolution correcte de la structure hyperfine ,
- il doit donner dans ces conditions le signal de fluorescence le plus intense possible.

Nous allons montrer que ces deux conditions permettent de fixer la plupart des paramètres géométriques du jet et la pression d'iode dans la source du jet. Nous déduirons du calcul les caractéristiques que doit posséder le banc de pompage. Enfin nous estimerons le signal de fluorescence le plus intense possible.

6.2. Quelques propriétés générales des jets moléculaires effusifs.

Nous considérons un jet produit par effusion thermique de molécules issues d'une source à la température T et dans lequel la densité moléculaire est n . On peut régler indépendamment T et n par l'usage du principe de la paroi froide de Watt. L'effusion a lieu à travers une surface a_1 ; le débit, en molécules par seconde, émis dans l'angle solide $d\Omega$ est (²⁶) :

$$D(d\Omega) = n a_1 \bar{v}_v \frac{d\Omega}{4\pi} \cos \theta \quad (27)$$

où \bar{v}_v est la vitesse moyenne dans la vapeur $\bar{v}_v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

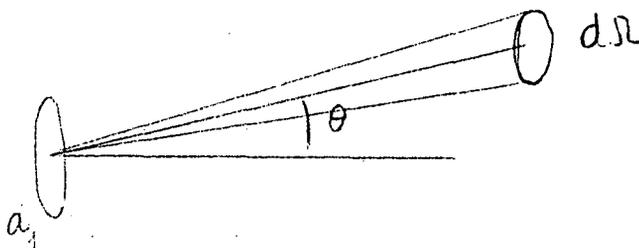
Les autres paramètres sont définis par la figure 7.

(La forme numérique de l'équation 27 est

$$D(d\Omega) = 1,10 \cdot 10^{22} \cos \theta d\Omega(\text{sr}) \frac{a_1(\text{cm}^2) p(\text{torr})}{\sqrt{M(\text{g}) T(^{\circ}\text{K})}}$$

le débit D ($d\Omega$) étant exprimé en molécules par s. p est la pression dans la source $p = n k T$ et M est la masse molaire de la vapeur).

Figure 7



Si le jet est limité par une deuxième ouverture de surface a_2 située à la distance l de la première et centrée sur la normale à la surface a_1 , l'angle solide $d\Omega$ vaut :

$$d\Omega = a_2 / l^2$$

et le débit du jet vaut $D = \frac{n \bar{v} a_1 a_2}{4 \pi l^2}$

La géométrie la mieux adaptée pour avoir une bonne collimation est celle où les ouvertures a_1 et a_2 sont des fentes parallèles de largeurs ϵ_1 et ϵ_2 et de hauteurs h_1 et h_2 . La figure 8 illustre la géométrie de l'expérience. Le débit s'écrit alors :

$$D = \frac{n \bar{v} h_1 h_2 \epsilon_1 \epsilon_2}{4 \pi l^2} \quad (28)$$

La condition pour que le jet soit effusif est que le libre parcours moyen Λ dans la source soit un peu supérieur à ϵ_1 (²⁶). On peut imposer par exemple :

$$\Lambda = 2 \epsilon_1$$

On sait que $\Lambda = 1 / (n \sigma \sqrt{2})$ où σ est la section efficace cinétique (ce qui peut aussi se mettre sous la forme pratique : $p \Lambda = \frac{kT}{\sigma \sqrt{2}}$). on a donc une relation entre n et ϵ_1

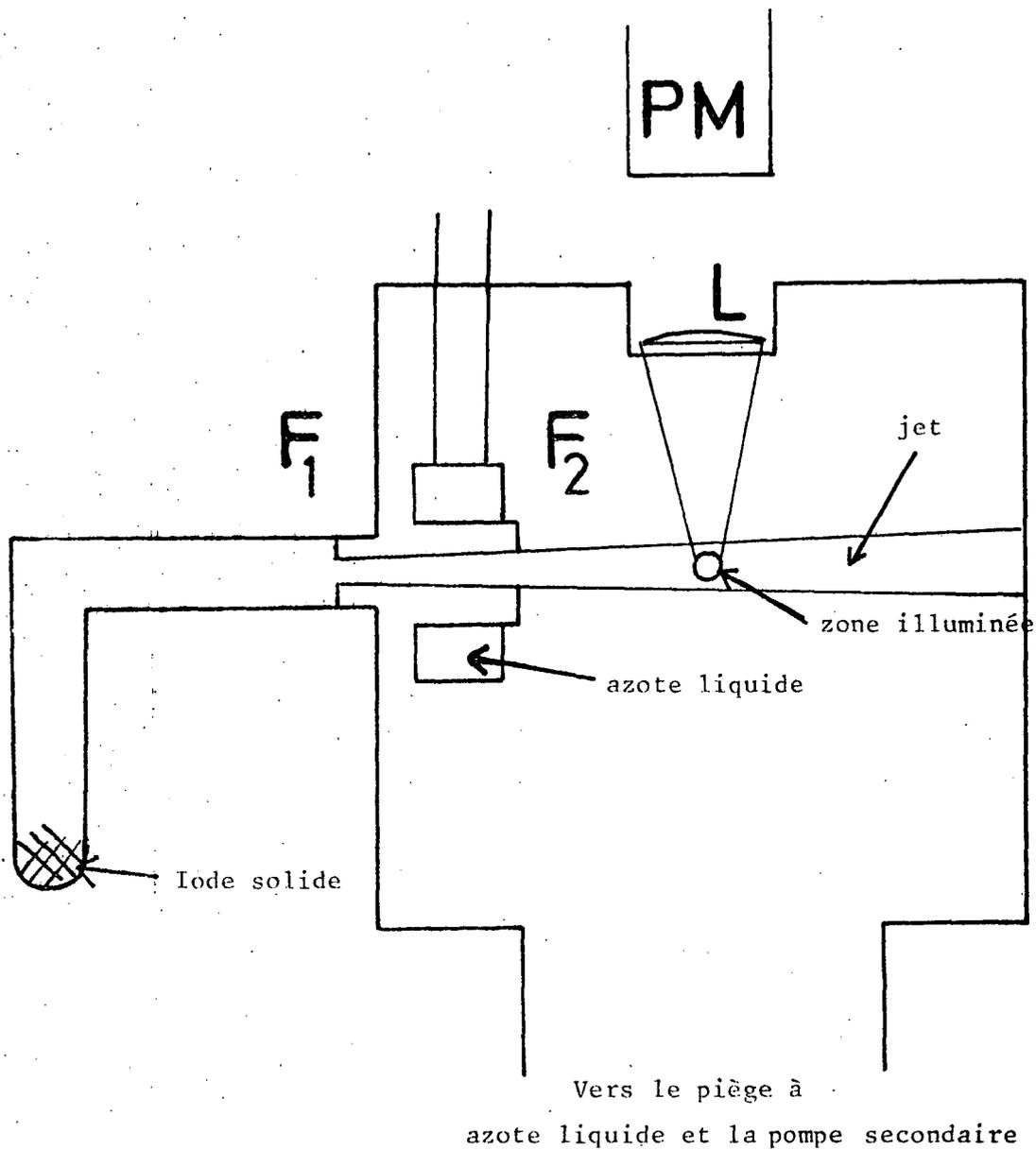


Figure 8 - Schéma de l'expérience approximativement à l'échelle 1/2.

(F₁, F₂ : fentes de collimation du jet , P.M. : photomultiplicateur,
L : lentille).

$$n \sigma \varepsilon_1 = \frac{1}{2\sqrt{2}} \quad (29)$$

Enfin la largeur Doppler résiduelle est due à trois causes :

- la valeur finie du taux de collimation $K = \frac{\lambda}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$
- l'imperfection dans la perpendicularité du jet et du faisceau laser
- la divergence du faisceau laser.

En général, le dernier terme est négligeable devant le premier et le deuxième terme peut être annulé par un réglage convenable. La première cause est donc la plus fondamentale ; sa contribution à la largeur Doppler résiduelle $\nu_{D.R.}$ est de l'ordre de :

$$\Delta\nu_{D.R.} = \nu_L \frac{1}{2K} \frac{\bar{v}_j}{c} = \frac{1}{2K} \frac{\bar{v}_j}{\lambda}$$

où ν_L est la fréquence du laser, λ sa longueur d'onde et \bar{v}_j la vitesse moyenne sur le jet :

$$\bar{v}_j = \sqrt{\frac{9\pi}{8} \frac{RT}{M}}$$

Pour obtenir un effet Doppler résiduel de l'ordre de 5 MHz, il faut que

$$K \approx 32 \quad (\lambda = 5900 \text{ \AA})$$

Une telle valeur de l'effet Doppler résiduelle semble satisfaisante car le "jitter" en fréquence du laser lui est supérieur.

6.3. Optimisation du signal de fluorescence

La première constatation est que le signal de fluorescence sera limité par le débit de molécules dans le jet ; en effet après une excitation

optique, la molécule retombe en général dans un état différent de l'état initial et ne peut donc pas resservir.

Il faut donc optimiser le débit D en respectant la constance du taux de collimation K et l'équation 29. On obtient aisément que

$$D = \frac{\bar{v}_v h_1 h_2}{8\pi\sqrt{2} \sigma K^2} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)^2} \quad (30)$$

A ϵ_1 fixé, le maximum de D est obtenu pour

$$\epsilon_1 = \epsilon_2$$

et ce maximum vaut :

$$D = \frac{\bar{v}_v h_1 h_2}{32\pi\sqrt{2} \sigma K^2} \times \frac{1}{\epsilon_1} \quad (31)$$

On voit donc que le débit du jet va croître si ϵ_1 décroît (en maintenant les relations $\epsilon_1 = \epsilon_2$, $\Lambda = 2\epsilon_1$ et $\ell = 2K\epsilon_1$). Dans ces conditions on vérifie que l'émission de la source, intégrée dans un demi espace est indépendante de ϵ_1 mais le débit du jet croît car l'angle sous lequel est vue la deuxième fente croît comme $1/\epsilon_2 = 1/\epsilon_1$. Ce sont des limites essentiellement pratiques qui fixeront la valeur de ϵ_1 .

Le choix des valeurs de h_1 et h_2 ne peut pas être traité de même, car augmenter le débit ne servira que dans la mesure où les molécules sont illuminées et excitées. On peut explorer la dépendance en h_1 de l'intensité de fluorescence émise dans tout l'espace en supposant que $h_1 = h_2 = h$, et que le diamètre du faisceau laser est égal à h . On peut montrer que l'intensité de fluorescence est à puissance fixée du laser une fonction croissante de h . Cependant des raisons pratiques limitent fortement h :

- le réglage du parallélisme des fentes sera d'autant plus difficile que h sera plus grand,
- le débit global de la source croît linéairement avec h et le problème de vide devient plus délicat et coûteux à résoudre si h croît,
- la zone émettant la fluorescence aura un diamètre égal à h et afin de maintenir l'efficacité de collection de la fluorescence, il faudra augmenter les focales de l'optique de détection à ouverture numérique constante.

Nous avons donc choisi les valeurs suivantes : $h_1 = 8$ mm, $h_2 = 10$ mm ; ces valeurs sont suffisantes pour couvrir notre faisceau laser dont le diamètre est voisin de 5 mm. Le tableau 2 résume les principales propriétés du jet ainsi réalisé.

Tableau 2

Principaux paramètres du jet

Largeur des fentes	$\epsilon_1 = \epsilon_2$	0,7 mm
Distance entre les fentes	l	56 mm
Hauteurs des fentes	h_1	8 mm
	h_2	10 mm
Taux de collimation	$K = l/(\epsilon_1 + \epsilon_2)$	39
Section efficace cinétique	$I_2 - I_1 \quad \sigma$	62 \AA^2
Valeur du produit	$p \Lambda$ p en torr, Λ libre parcours moyen	0,032 Torr.mm
Pression d'iode dans la source	p	30 mTorr
Libre parcours moyen dans la source	Λ_s	1,1 mm
Vitesses moyennes dans la vapeur	v_v	158 m/s
	sur le jet v_j	186 m/s

Tableau 2 (suite)

Débit dans le jet D	$1,5 \cdot 10^{14}$ molécule/s
Débit global de la source	$4,2 \cdot 10^{17}$ molécule/s
	$6 \cdot 10^{-3}$ l.Torr/s
	180 μ g/s soit :
	15 g/24 h

Certaines des relations écrites dans le texte ne sont pas exactement vérifiées (par exemple $\Lambda/\varepsilon_1 = 1,5$ au lieu de 2). Cela est dû au fait que ces valeurs adoptées dans la réalisation pratique se sont révélées satisfaisantes.

6.4. Calcul de l'appareillage à vide

Afin d'assurer la propagation correcte du jet, il faut maintenir un vide tel que le libre parcours moyen soit au moins de l'ordre du mètre ; en fait ainsi que le montre la figure 8, le jet rencontre le faisceau laser à 5 cm environ de la deuxième fente et cette valeur est surabondante. Ceci fixe la pression résiduelle dans l'enceinte à une valeur

$$p_e \leq 3 \cdot 10^{-5} \text{ Torr.}$$

Comme la source débite $6 \cdot 10^{-3}$ l.Torr/s, la vitesse de pompage disponible au niveau de la zone d'émission du jet doit être de l'ordre de 200 l/s au moins. Une telle valeur n'est aisément réalisable (²⁷) que si l'on utilise un pompage cryogénique dans la zone même où est émise la vapeur. Un piégeage à l'azote liquide est réalisé dans la zone même qui entoure le jet entre les deux fentes (cf. figure 8) ; cela fournit une grosse fraction de la vitesse de pompage.

Par ailleurs, comme nous craignons l'action chimique de l'iode sur l'huile de la pompe secondaire, un piège à azote liquide a été placé sur la colonne de pompage au-dessus de la vanne et juste au-dessous de la cellule d'expérience et relié à elle par un tuyau de forte conductance (environ 1 000 l/s) ; ceci contribue à donner une très forte vitesse de pompage pour l'iode et permet d'éviter toute contamination de la pompe secondaire par de l'iode.

En effet, il est possible grâce à cette disposition d'isoler totalement la partie contenant l'iode en dehors des expériences. On peut alors procéder à l'évacuation de l'iode par un pompage primaire ; un petit piège refroidi à l'azote liquide est interposé avant la pompe primaire et il arrête l'iode qui ainsi ne pollue pas la pompe primaire, ce piège est ensuite démonté et nettoyé à l'alcool. On peut aussi isoler simplement la cellule en vide statique ; la source du jet est maintenue à la température de l'azote liquide et l'iode rentre alors dans la source du jet ; un tel recyclage a permis de faire fonctionner le jet avec quelques grammes d'iode sans avoir à le recharger pendant 10 jours.

Nous avons vérifié par le calcul que le tuyau qui contient l'iode et dont une extrémité est plongée dans un mélange eau glace (ce qui maintient $T = 0^{\circ}\text{C}$ et $p = 30 \text{ mTorr}$), ou dans l'azote liquide entre les périodes d'expériences, a une conductance suffisante pour ne pas limiter le débit du jet.

L'ensemble de ce système a fonctionné correctement ; le banc de pompage ainsi construit avec du matériel Varian N.R.C. série VHS 600 a assuré un vide limite de l'ordre de $5 \cdot 10^{-8}$ Torr au cours des essais et 2 à $3 \cdot 10^{-7}$ Torr au cours du fonctionnement du jet. Aucune dégradation notable des performances n'a été observée, ce qui prouve l'efficacité (ou l'inutilité !) de nos précautions contre la contamination par l'iode.

6.5. Estimation du signal de fluorescence

6.5.1. Fonction de partition

Il nous faut calculer la fraction des molécules situées dans l'état quantique $X \sum_g v'' J'' \epsilon'' F''$. Pour cela il nous faut évaluer la fonction de partition Z :

$$Z = \sum_{v'' J'' \epsilon'' F''} (2F''+1) e^{-E(v'', J'', \epsilon'', F'')/kT} \quad (32)$$

et la fraction cherchée s'écrit simplement

$$p(v'' J'' \epsilon'' F'') = (2F''+1) e^{-E(v'', J'', \epsilon'', F'')/kT} / Z$$

On peut approximer l'équation définissant Z par :

$$Z \approx 18 \sum_{v'', J''} (2J''+1) e^{-E(v'', J'')/kT}$$

où 18 est la moyenne des nombres de niveaux hyperfins par niveau de rotation (15 pour les états para et 21 pour les états ortho). Si l'on se limite à définir $E(v'', J'')$ par les premiers termes :

$$E(v'', J'') = \omega_e (v'' + \frac{1}{2}) + B_e J'' (J''+1)$$

on peut aisément calculer Z si $B_e \ll kT$

$$Z = 18 \frac{kT}{B_e} \frac{e^{-\omega_e/2kT}}{1 - e^{-\omega_e/kT}} \quad (33)$$

On obtient dans le cas de l'iode, pour $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$

$$Z \approx 9,4 \times 10^4$$

On vérifie aisément ⁽⁴⁾ que le niveau le plus peuplé est le niveau $v''=0$, $J'' = \sqrt{kT/2B_e} - 1/2 \approx 52$ et la population d'un sous-niveau hyperfin de ce niveau est égale à la fraction

$$p(0,52; \epsilon'' F'') = 4,1 \times 10^{-4} \times \frac{2F''+1}{2J''+1} \quad \text{de la population totale.}$$

Par ailleurs cette fraction est divisée par un facteur voisin de e quand on passe de v'' à $v''+1$.

6.5.2. Calcul du signal de fluorescence

Le nombre N_E de molécules excitées par seconde est le produit du débit de molécules dans le bon état quantique $\times v'' J'' \epsilon'' F''$ par le rendement d'excitation. Le débit de molécules dans le bon état quantique est simplement le produit du débit total du jet D par la fraction $p(v'' J'' \epsilon'' F'')$ calculée ci-dessus.

$$N_E = D \times p(v'' J'' \epsilon'' F'') \times \rho_E$$

ρ_E tient compte du fait que la totalité du jet n'est pas éclairé et que d'autre part toutes les molécules éclairées ne sont pas excitées. En fait avec une puissance laser de quelques milliwatts sur un diamètre de 5 mm, la probabilité de transition à résonance est de l'ordre de 10^4 à 10^5 s^{-1} pour une valeur typique de facteur de Franck Condon de la transition d'excitation de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} ⁽²⁸⁾ (cf. appendice 4). Comme le temps de traversée du faisceau laser par les molécules du jet est de l'ordre de 30 μs , une fraction très notable des molécules éclairées est excitée. Nous admettons donc que les valeurs habituelles de ρ_E sont dans la gamme 0,1 à 0,3.

La figure 8 montre le dispositif de détection de la fluorescence ; la lumière est collectée par une lentille de focale $f = 40 \text{ mm}$ et de diamètre utile 29 mm, placée à 50 mm environ de la zone fluorescente ; la lumière ainsi

collectée est focalisée sur la cathode d'un photomultiplicateur EMI 9658 R. L'angle solide de collection de la lumière vaut sensiblement

$$\frac{\Delta\Omega}{4\pi} = 4 \times 10^{-2}$$

La lumière de fluorescence est filtrée par un filtre Wratten qui élimine la quasi totalité de la lumière parasite du laser et laisse passer les grandes longueurs d'onde. Dans toute la zone spectrale transmise par le filtre, le rendement quantique du photomultiplicateur est inférieure à 8 % et devient négligeable au-delà de 9000 Å ; comme une fraction notable de la lumière de fluorescence doit être émise au-delà de 9000 Å, nous estimons le rendement quantique moyen, pour la lumière de fluorescence de l'iode, de d'ensemble filtre + photomultiplicateur à 3 %.

Pour connaître le rendement de détection, c'est-à-dire la probabilité de détecter un photon pour une molécule excitée, il faut introduire le rendement quantique de fluorescence $\Gamma_{\text{rad}} / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{pred}})$ dont les valeurs doivent varier de 0,1 à 1 d'après nos estimations. Nous prendrons 0,3 comme valeur typique. Le rendement de détection ρ_D est donc le produit de ces trois facteurs : efficacité de collection $4 \cdot 10^{-2}$; rendement quantique du filtre + PM : $3 \cdot 10^{-2}$; et rendement de fluorescence 0,3 ; soit :

$$\rho_D = 3,6 \times 10^{-4}$$

Le nombre N_p de photons détectés par seconde doit valoir :

$$N_p = D \times p(v'' J'' \epsilon'' F'') \times \rho_E \times \rho_D \quad (34)$$

Soit pour le niveau $v'' = 1$ $J'' = 60$ $p(1,60, \epsilon'', F'') \approx 1,5 \cdot 10^{-4}$

$$\rho_E = 0,3 \quad \rho_D = 3,6 \cdot 10^{-4} \quad D = 1,5 \cdot 10^{14} \text{ molécules/s}$$

$$N_p = 2 \cdot 10^6 \text{ photons détectés par seconde.}$$

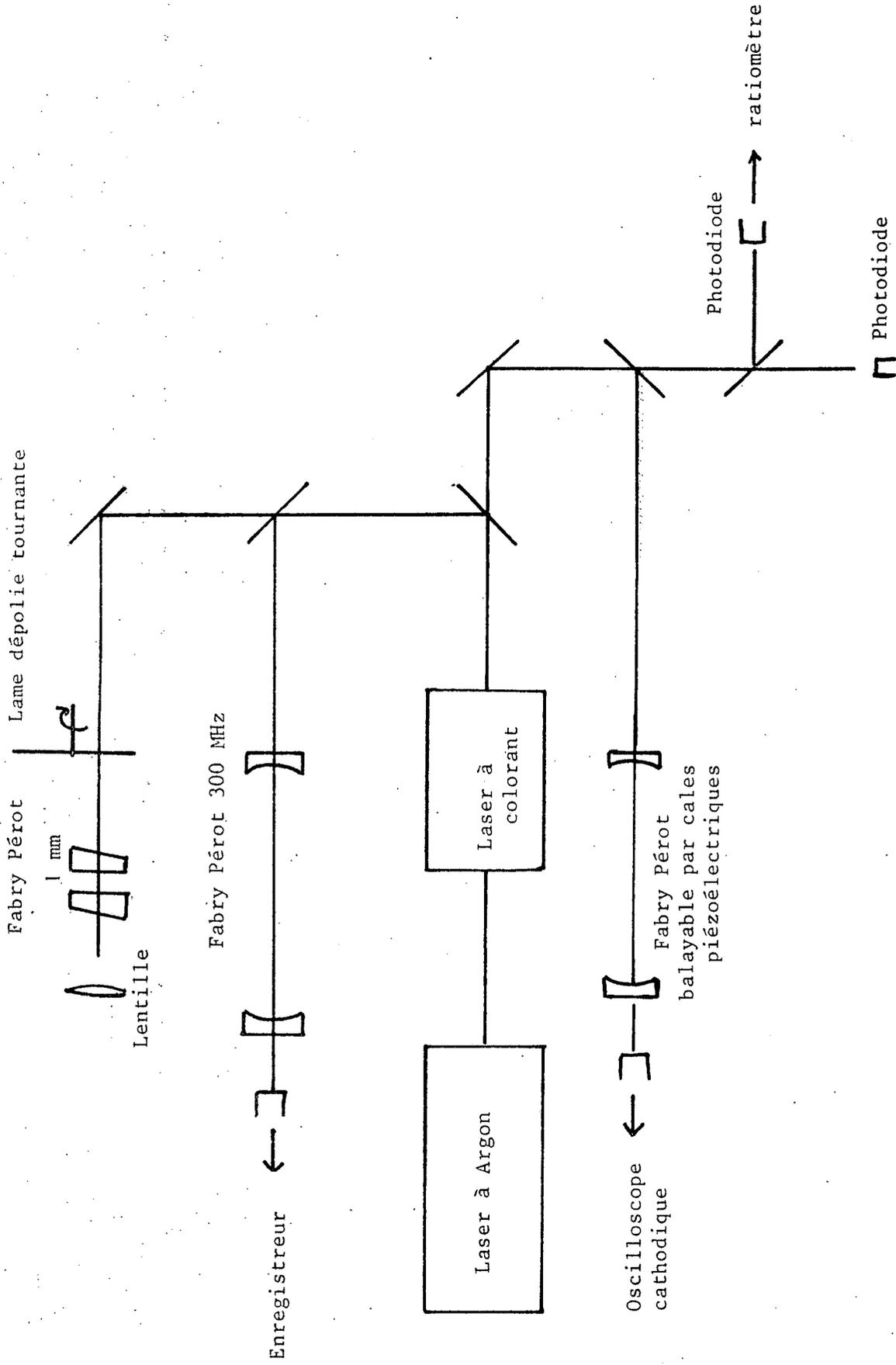


Figure 9 - Schéma du laser

Nous comparerons ce calcul aux résultats expérimentaux dans le § 8. Il est important de noter qu'entre le débit global du jet le nombre de photons détectés il y a un facteur voisin de 10^8 dont un facteur 10^4 provient de la dispersion de la population moléculaire sur les différents niveaux thermiquement peuplés et l'autre facteur 10^4 provient essentiellement de l'efficacité de collection et de détection.

7 - DESCRIPTION DU LASER A COLORANT - PROBLEMES D'IDENTIFICATION DE NIVEAUX

7.1. Le laser à colorant

Le laser utilisé doit avoir un profil spectral aussi étroit que possible. Nous avons utilisé un laser à colorant commercial (Spectra Physics modèle 580). Il s'agit d'un laser monomode fonctionnant avec la Rhodamine 6G en solution dans le méthanol. Pompé par un laser à Argon ionisé émettant environ 1,5 Watt sur la raie verte 5145 \AA , ce laser à colorant peut fonctionner en monomode entre 5600 \AA et 6100 \AA avec une puissance maximum de 30 à 50 mWatt. En pratique nous avons toujours réglé la puissance du laser de pompe un peu au-dessus du seuil du laser à colorant et le faisceau émis par le laser à colorant avait une puissance de 5 à 10 mWatt.

La figure 9 représente le schéma expérimental du laser. Une fraction du faisceau est utilisée pour éclairer trois Fabry Pérot. Un Fabry Pérot confocal, balayable par cales piézoélectriques permet de vérifier le fonctionnement monomode du laser. Un deuxième Fabry Pérot confocal stable sert à obtenir des pics de calibration tous les 300 MHz. Enfin un Fabry Pérot plan, étalonné, sert à la mesure du nombre d'onde. Un asservissement très simple et décrit dans les documentations Spectra Physics permet d'empêcher les sauts de mode du laser.

7.2. Problèmes d'identification des niveaux excités

Le spectre d'absorption visible de l'iode est très dense ; il y a souvent plus de 5 raies intenses par cm^{-1} (32). Au moment de ce travail, les meilleures constantes du système B - X étaient celles de Wei et Tellinghuisen (29) ; ces constantes sont suffisantes pour prédire les nombres d'ondes des raies d'absorption à $\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ près si le nombre de rotation est inférieur à 125. Cette précision, assez aisée à réaliser sur la mesure de la longueur d'onde du laser, est insuffisante pour assurer l'identification de la raie d'absorption. L'étude du spectre de fluorescence permet de compléter cette mesure et de connaître sans erreur les nombres quantiques de la transition excitée. Nous allons donner quelques détails sur ces mesures.

• *Mesure de la longueur d'onde*

Nous utilisons un monochromateur à réseau, de marque SPEX, de 75 cm de focale. Il a un pouvoir de résolution de l'ordre de 20 000 et l'erreur sur la longueur d'onde est d'environ $\delta\lambda = \pm 0,75 \text{ \AA}$; cette erreur est essentiellement due à une erreur périodique de la lecture, de période 50 Å et d'amplitude un peu supérieure à 1 Å ; cette erreur n'est pas assez stable pour pouvoir être corrigée. L'appareil étant régulièrement calibré avec des raies spectrales, le nombre d'onde est connu à $\pm 2,5 \text{ cm}^{-1}$ près, après cette mesure.

Cette première est affinée par le Fabry Pérot plan mentionné plus haut. Ce Fabry Pérot, fabriqué par Microphysics, est formé de miroirs multi-diélectriques adhésés optiquement sur 3 cales de silice, d'épaisseur 1 mm. Son intervalle entre ordre est 5 cm^{-1} . Il est du type de ceux utilisés par Biraben dans sa thèse de 3ème cycle (30) et se révèle extrêmement stable, les plus grosses dérives étant essentiellement dues aux effets de variation de pression atmosphérique.

Pour l'utiliser, nous avons projeté les anneaux avec une lentille de focale 2 m, le Fabry Pérot étant éclairé par un faisceau laser diffusé par une lame dépolie tournante ; la rotation de la lame élimine, en le moyennant, le phénomène de "speckle". Calibré régulièrement avec les raies du laser à Krypton ionisé et la raie $\lambda = 6\ 328\ \text{\AA}$ du laser Hélium Néon, ce Fabry Pérot a assuré une précision de l'ordre de $0,1\ \text{cm}^{-1}$ sur la mesure du nombre d'onde.

Pour obtenir le nombre d'onde, il faut mesurer l'ordre du Fabry Pérot. La partie entière est donnée, sans ambiguïté, grâce à la mesure de longueur d'onde faite avec le monochromateur et l'excédent fractionnaire est déterminé à partir de la mesure des diamètres des deux premiers anneaux.

Ce système peut sembler compliqué ; il se révèle très pratique. En particulier, la projection des anneaux de Fabry Pérot permet de visualiser tout changement de longueur d'onde du laser, ou un éventuel fonctionnement bimode.

- *Etude du spectre de fluorescence*

Ce spectre est enregistré sur la lumière de fluorescence émise par une cellule d'iode placée devant le monochromateur Spex décrit ci-dessus. Nous avons montré dans notre thèse de 3ème cycle toutes les informations que l'on peut tirer de l'étude d'un spectre de fluorescence (^{7,31}). La nature monomode du laser fait que le plus souvent le spectre n'est formé que d'une série de doublets formés d'une raie R et d'une raie P ; chaque doublet correspondant à la retombée sur un niveau de vibration différent de l'état fondamental. La figure 10 montre un tel spectre.

La largeur d'un doublet P-R du spectre est mesurée ; cette largeur vaut $\Delta\nu = B_{v,J'}(4J'+2)$ et sa mesure donne la valeur de J' avec une erreur de l'ordre de 5 à 10 unités, erreur due à la mauvaise linéarité du balayage du monochromateur.

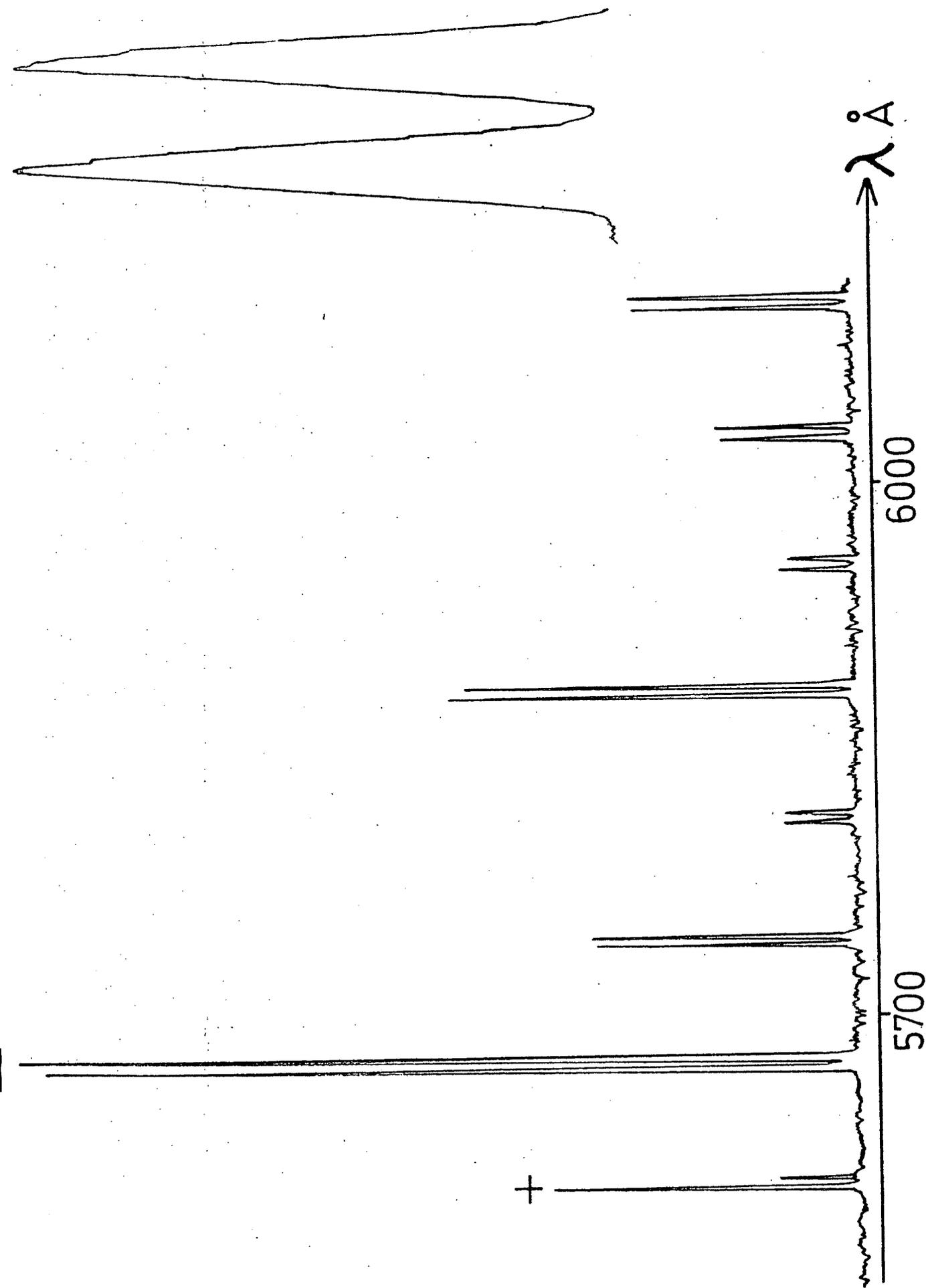


Figure 10 - Exemple de spectre de fluorescence excité par un laser à colorant. La transition d'absorption est $21 - 0 R(108)$. La raie marquée (+) est la raie laser ; un des doublets enregistré plus lentement est montré dans la partie droite de la figure.

La raie laser coïncide avec une des raies d'un doublet de fluorescence ; cette coïncidence permet de savoir si la raie d'absorption est P ou R. Le nombre de doublets de longueur d'onde inférieure à celle de la raie laser donne une minoration du nombre quantique v'' de l'état inférieur de la transition d'absorption. Enfin les variations d'intensité des doublets de fluorescence retracent les variations des facteurs de Franck Condon de fluorescence et donnent une information complémentaire.

De plus, dans ces expériences, l'étude du spectre hyperfin permet l'identification immédiate de la parité du nombre de rotation J puisque cette parité fixe la nature ortho ou para de l'état et donc le nombre de composantes hyperfines intenses (21 ou 15 respectivement).

L'ensemble de ces mesures fait qu'aucune ambiguïté n'est à craindre pour les valeurs de J inférieures à 140. Au-delà, la mauvaise connaissance des nombres d'onde fait apparaître certaines ambiguïtés ; grâce aux nouvelles valeurs des constantes, bien meilleures (³²) ce ne sera plus un problème dans l'avenir.

8 - EXPERIENCES SUR LE JET MOLECULAIRE

8.1. Montage expérimental

Nous avons décrit dans les paragraphes 6 et 7 les principaux éléments du montage expérimental. La figure 11 donne un schéma d'ensemble de ce montage qui a été utilisé de trois manières légèrement différentes.

Le faisceau laser peut être continu ou modulé à basse fréquence (80 Hz environ) par une roue dentée. Le photomultiplicateur qui détecte la

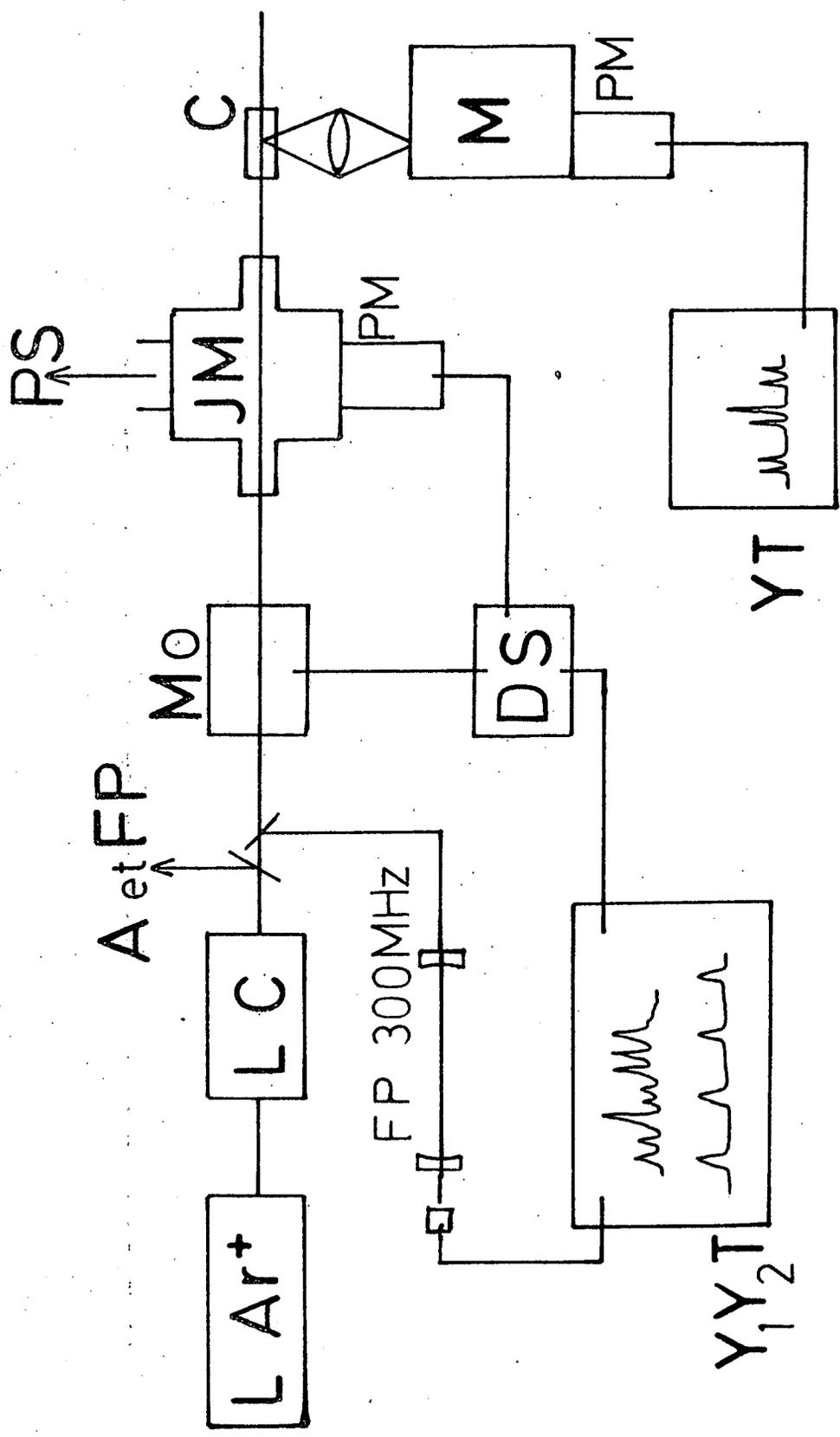


Figure 11 - Schéma d'ensemble du montage - (A : asservissement du Laser ; C : cellule d'iode ; D.S. : détection synchrone ; F.P. : Fabry Pérot ; J.M. : jet moléculaire ; L. Ar⁺ : laser à argon ionisé ; L.C. Laser à colorant ; M. : monochromateur ; Mo. : modulateur ; P.M. : photomultiplicateur ; P.S. : pompe secondaire Y₁ Y₂ T et Y T : enregistreurs).

fluorescence émise par le jet est utilisé avec une impédance de charge de 1 M Ω et alimenté sous une tension de 1000 à 1100 Volts , ce qui lui assure un gain en courant de l'ordre de 10^6 . La tension aux bornes de l'impédance de charge est enregistrée directement si le laser n'est pas modulé ou bien sa modulation est détectée par un amplificateur synchrone P.A.R. si le laser est modulé.

Enfin dans les mesures de durée de vie par la méthode des déphasages, le modulateur utilisé était un défecteur acousto-optique Isomet dont l'électronique de commande était alimentée par un synthétiseur Schlumberger. Dans ces expériences, le photomultiplicateur était chargé par une résistance de 1 k Ω et le signal était amplifié puis détecté par une détection synchrone Brook Deal modèle 411.

Dans tous les cas, le signal a été enregistré sur papier par un enregistreur bicourbe dont l'autre voie enregistrerait les pics de transmission du Fabry Pérot stable de 300 MHz entre ordres. Sur ces enregistrements l'abscisse était une fonction linéaire du temps.

8.2. Performances du système.

Nous avons aisément obtenus de nombreux spectres hyperfins en balayant le mode du laser à colorant.

L'intensité du signal enregistré sur les raies les plus intenses a été de l'ordre de 200 mV, ce qui correspond à un courant de photocathode de $2 \cdot 10^{-13}$ A et à un nombre de photons détectés par seconde supérieur à 10^6 . Ce nombre est en accord raisonnable avec les estimations du paragraphe 6.4. Par ailleurs un tel signal, enregistré avec une constante de temps de l'ordre de la seconde a fourni un bon rapport signal sur bruit, limité en général

par les fluctuations de puissance et de fréquence du laser et non par la statistique de photons.

La largeur des raies de structure hyperfine a été voisine de 15 MHz. Nous avons vérifié que cela était dû aux fluctuations de fréquence du laser et non à l'effet Doppler résiduel sur le jet ; dans ce but nous avons pratiqué divers réglages et variations de paramètres du jet qui n'ont pas réussi à faire décroître la largeur de raie. Par ailleurs, cette valeur est en accord avec les autres déterminations de la largeur spectrale de ce laser mesurée au laboratoire.

8.3. Quelques résultats sur la structure hyperfine de l'iode.

Le hamiltonien hyperfin de l'iode est bien connu (^{33,1}) et a été introduit dans le chapitre 2. Les seuls termes importants à la précision de nos mesures sont le terme dipolaire magnétique et le terme quadrupolaire électrique :

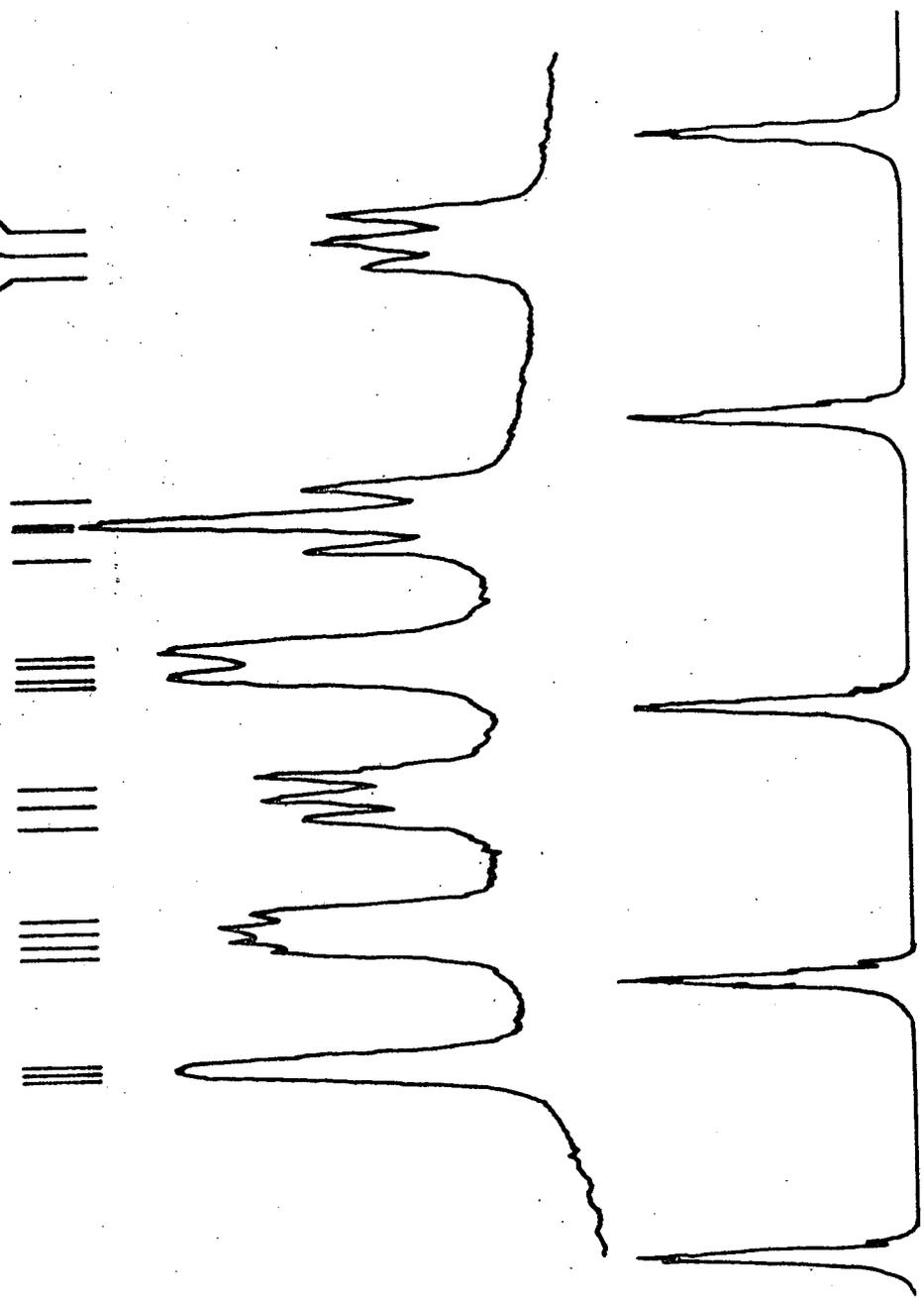
$$\mathcal{H}_{\text{hfs}} = -e Q q \sum_{X=A,B} \frac{3(\vec{I}_X \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2} \vec{I}_X \cdot \vec{J} - \vec{I}_X^2 \vec{J}^2}{(2J+3)(2J-1) 2I_X (2I_X-1)} + C_E (\vec{I}_A + \vec{I}_B) \cdot \vec{J} \quad (35)$$

Les états propres sont les états $|J \in F\rangle = \sum_I \alpha(I \in J F) |J I F\rangle$.

La grande similitude des hamiltoniens dans l'état excité et dans l'état fondamental fait que les règles de sélection approchées $\Delta F = \Delta J$, $\Delta \epsilon = 0$ apparaissent (³³). Comme il y a 15 ou 21 niveaux de structure hyperfine suivant la nature para ou ortho, il y a 15 ou 21 raies intenses dans la structure hyperfine d'un niveau. Ces raies se disposent en six groupes :

- 3 singulets et 3 quadruplets si l'état est para
- 3 triplets et 3 quadruplets si l'état est ortho.

50-5 F-J



← 300 MHz →

Figure 12 - Spectre hyperfin enregistré sur la transition 16-0 R(105). La courbe inférieure donne les pics de transmission du Fabry Pérot de 300 MHz entre ordres. Les valeurs de F-J ne sont indiquées que pour le triplet que nous étudions dans la suite.

Des modèles simples (^{33,34}) valables dans la limite des grandes valeurs de J expliquent ces regroupements et prévoient la largeur de ces groupes de raies (cette prévision est d'ailleurs fautive dans le modèle de la référence 33^{*}). Ces largeurs ont un comportement du type $\frac{\alpha}{J} \Delta e q Q + \beta J \Delta C_E$ où Δ désigne la différence des constantes entre l'état excité et l'état fondamental. La figure 12 représente un exemple de spectre hyperfin enregistré ; on a placé les positions théoriques des raies en utilisant des valeurs des constantes hyperfines déduites de la référence 33. L'accord est bon.

En pratique, le pouvoir de résolution de notre expérience ne permet pas de résoudre les quadruplets si $J > 30$ et le seul triplet que l'on résolve toujours est celui correspondant à $F = J - 5, J, J + 5$. C'est ce triplet que nous avons étudié dans toutes nos expériences ; cela nous a poussé à ne pas étudier de niveaux para car les triplets y sont remplacés par des singulets.

Quelques mesures de C_E

Nous avons cherché à déduire de nos expériences quelques mesures de C_E . Pour cela on a mesuré la distance entre les raies $F = J + 5$ et $F = J - 5$ du triplet décrit ci-dessus. Cette distance vaut :

$$\Delta\nu = \frac{3}{2} \frac{\Delta e q Q}{2J+1} + 10 \Delta C_E J \quad (36)$$

Comme $\Delta e q Q$ est bien connu et varie peu avec ν (³³) ($\Delta e q Q \approx -1930$ MHz), nous avons tracé les variations avec J de la quantité $\Delta\nu - \frac{3}{2} \frac{\Delta e q Q}{2J+1}$ pour le niveau $\nu' = 22$ sur la figure 13.

Les points ainsi obtenus sont assez bien alignés ; l'incertitude expérimentale vaut environ ± 5 MHz.

* L'aspect erroné de ce modèle a été remarqué par A. Ducassé et B. Couillaud, car ce modèle n'expliquait pas leurs résultats expérimentaux ; nous avons vérifié par le calcul que le modèle n'était pas en accord avec les résultats du calcul exact.

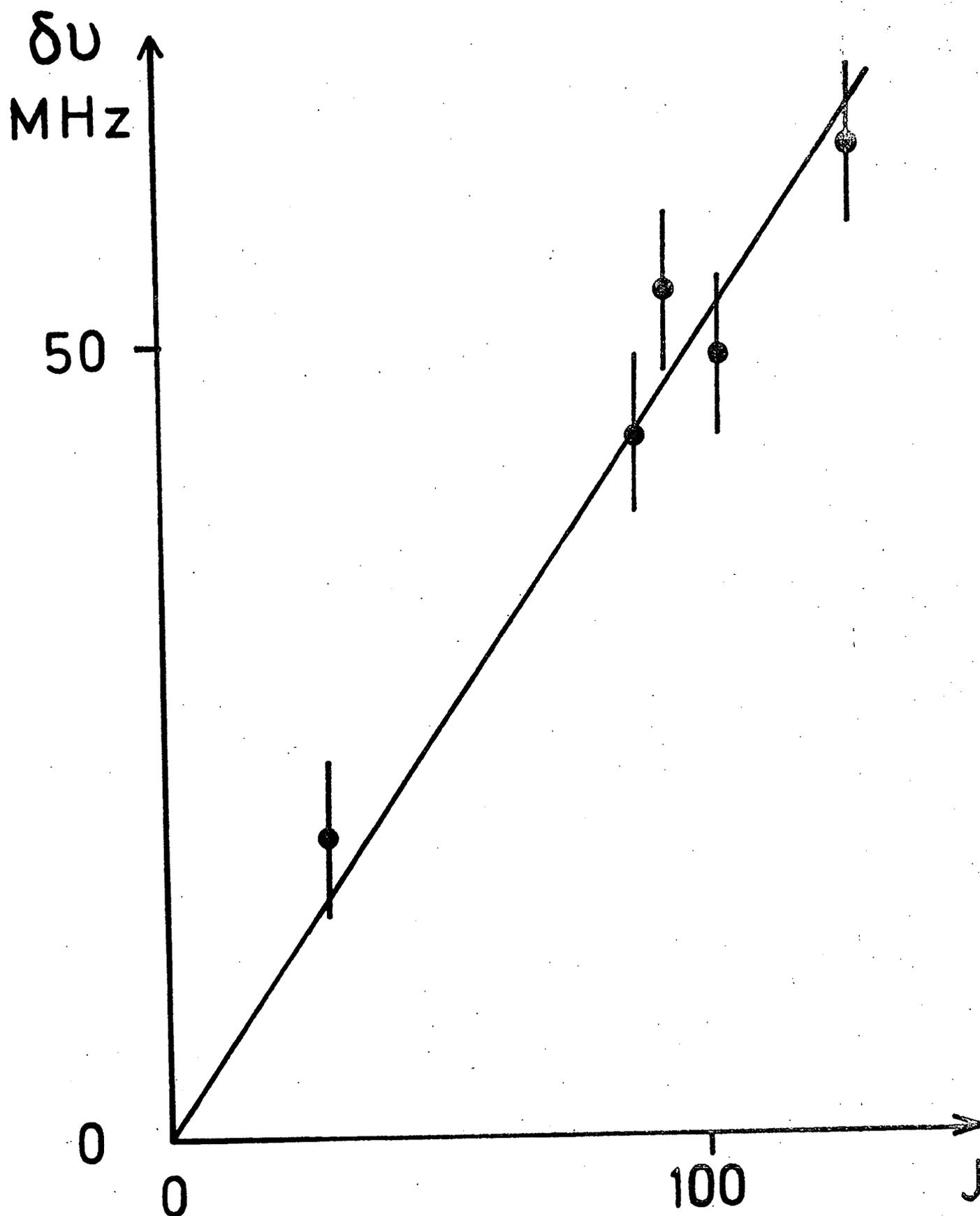


Figure 13 - Variation de $\delta\nu = \Delta\nu - \frac{3}{2} \frac{\Delta e q Q}{2J + 1}$ sur le niveau $v' = 22$ en fonction du nombre de rotation J .

Le tableau 3 regroupe les valeurs de ΔC_E ainsi mesurées avec en regard celles obtenues à partir de l'interpolation des résultats regroupés dans le chapitre 3.

Tableau 3

ν'	$\Delta C_E = C'_E - C''_E$ <i>notre mesure</i>	kHz <i>valeur interpolée</i>
23	57 ± 5	52
22	50 ± 5	50
21	49 ± 5	48

8.4. Mesures d'intensité de raies. Mise en évidence de la prédissociation

8.4.1. Théorie des intensités de raies

On peut utiliser le formalisme du chapitre 2 et les valeurs des coefficients de Hönl-London introduits au début du présent chapitre, pour calculer les intensités de raie. L'expression obtenue est très volumineuse si l'on désire lui garder toute sa généralité.

Cependant notre laser était polarisé linéairement et la totalité de la lumière de fluorescence émise dans la direction du vecteur polarisation du laser incident était détectée. Dans une géométrie de ce type les seuls signaux détectables sont ceux de population et d'alignement. En pratique ces derniers sont petits et si on les néglige l'expression des intensités des raies se simplifie notablement.

L'intensité de fluorescence est alors simplement proportionnelle au produit du poids statistique $(2F'+1)$ du niveau excité par le rendement de fluorescence $\Gamma_{\text{rad}} / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{pred}})$.

On peut donc écrire :

$$J(J' \epsilon' F') = d' (2F' + 1) \Gamma_{\text{rad}} / [\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{pred}}(J' \epsilon' F')] \quad (37)$$

où d' est un facteur de détection qui ne dépend pas du sous-niveau hyperfin.

On peut remarquer que cette théorie ne s'applique pas si le laser est assez intense pour vider totalement l'état fondamental de la transition d'absorption pendant le temps d'interaction des molécules avec le faisceau (cf. § 6.5.2. de ce chapitre). Mais dans ce cas c'est la population totale de l'état $X \sum_g^+ v'' J'' \epsilon'' F''$ qui a été transférée dans l'état excité ; cette population est proportionnelle à $(2F'' + 1)$ et le signal de fluorescence sera donc proportionnel au produit du rendement de fluorescence par $(2F'' + 1)$ et vaudra donc :

$$J(J' \epsilon' F') = d'' (2F''+1) \Gamma_{\text{rad}} / [\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{pred}}(J' \epsilon' F')] \quad (38)$$

Comme F'' est en général grand devant 1, et $F' - F'' = J' - J''$ pour les raies étudiées, cette formule-ci ne se différencie pas notablement de la formule 37. Nous utiliserons la formule 37 pour l'interprétation des résultats.

8.4.2. Résultats expérimentaux.

Dès les premiers enregistrements de spectres hyperfins, il est apparu que les intensités n'étaient pas proportionnelles aux poids statistiques $(2F' + 1)$ et que l'écart à cette proportionnalité varie rapidement avec v et J .

La figure 14 montre les intensités relatives des raies du triplet $F = J+5, J, J-5$ dans 4 cas. Sur le niveau $v' = 15$ la prédissociation est faible et les rapports d'intensités sont assez voisins des rapports des poids statistiques. Au contraire sur le niveau $v'=20$, la prédissociation est forte et les rapports d'intensité sont très différents des rapports de poids statistiques.

Pour les nombres de rotation J' faibles, le terme dominant dans la probabilité de prédissociation est le terme hyperfin pur en a_v^2 ; ainsi que le montre la figure 4, ce terme donne des probabilités de prédissociation voisines pour les niveaux $F' = J'+5$ et $F' = J'-5$, et notablement plus fortes que celle du niveau $F' = J'$.

Pour les grandes valeurs de J' , le terme d'interférence entre prédissociations gyroscopique et hyperfines devient important ; alors si $a_v C_v < 0$, les taux de prédissociations se rangent dans l'ordre suivant :

$$\Gamma_{\text{pred}}(F'=J'-5) < \Gamma_{\text{pred}}(F'=J') < \Gamma_{\text{pred}}(F'=J'+5)$$

(cf. figure 4). Ceci est bien en accord avec l'observation expérimentale

$$J(F'=J'-5) > J(F'=J') > J(F'=J'+5)$$

faite sur les niveaux de J' élevé (J' de l'ordre de 100).

On voit donc qu'il y a un bon accord entre la théorie simplifiée développée dans le § 4.2 et négligeant la contribution à la prédissociation du hamiltonien quadrupolaire et les constatations qualitatives faites sur nos expériences.

Nous avons étudié 50 niveaux de vibration rotation couvrant les niveaux de vibration de $v'=9$ à $v'=22$. Pour chaque transition étudiée, nous avons mesuré les rapports d'intensités $J(F' = J'+5) / J(F'=J)$ et $J(F'=J-5) / J(F'=J)$. L'interprétation numérique de ces résultats est donnée dans le paragraphe 9. On peut constater que ces rapports d'intensité dénotent une faible prédissociation sur les niveaux $v'=14$ et 15 et ceci est en accord

20-1 R(29)

15-0 R(29)



20-1 P(121)

15-0 R(121)



Figure 14 - Quelques triplets $F = J+5, J, J-5$ (de la gauche vers la droite) pris dans les bandes 15-0 et 20-1. Les effets de prédissociation quasiment négligeables pour les niveaux $v' = 15$, expliquent les grandes variations d'intensité pour les niveaux $v' = 20$.

avec la dépendance vibrationnelle de la prédissociation représentée sur la figure 3.

La gamme spectrale limitée de notre laser ne nous a pas permis d'explorer d'autres valeurs du nombre de vibration v' .

8.4.3. Comparaisons avec les expériences analogues

a) Expériences d'absorption saturée.

Les expériences de Ducasse et Couillaud (²³) ont mis en évidence la prédissociation hyperfine sur l'intensité des signaux d'absorption saturée. Dans la limite des très faibles taux de saturation, leurs signaux devraient être analogues aux nôtres. Ceci n'est pas le cas ainsi que le montre la figure 15a qui permet de comparer un signal extrait de cette publication sur le niveau $v' = 11$ et un signal obtenu par nous sur le même niveau de vibration (dans les deux cas, il s'agit de l'intensité du triplet $F=J+5$, J , $J-5$). Les rapports d'intensité obtenus en absorption saturée semblent indiquer l'absence de prédissociation alors que celle-ci est importante sur ce niveau ; ceci s'explique bien si l'on admet que le taux de saturation n'était pas négligeable dans les expériences de Ducasse et Couillaud. Il faut admirer au passage la superbe qualité des spectres qu'ils ont obtenus.

La figure 15b permet de comparer les intensités observées en absorption saturée par Hänsch et al (³⁵) avec les intensités observées en fluorescence sur le même niveau excité par la même transition $21-1 P(117)$. Bien sûr, l'expérience de Hänsch avait été faite en cherchant le meilleur signal possible et non un bas de taux de saturation ; cependant la très forte différence des signaux nous a semblé intéressante.

11-1 P(25)

11-3 R(51)

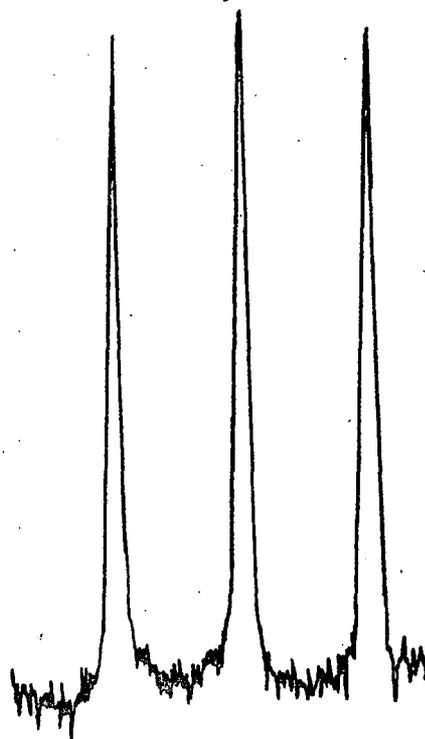
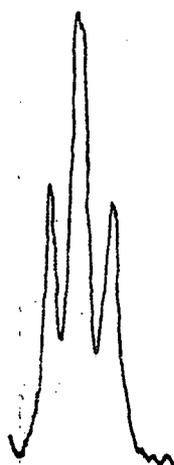


Figure 15 a

Figure 15 b

21-1 P(117)

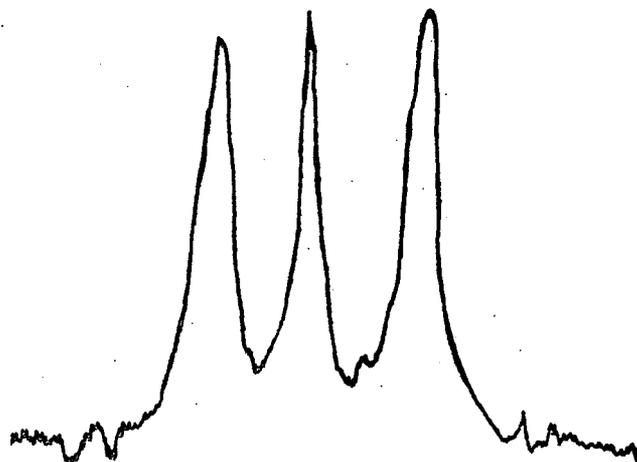
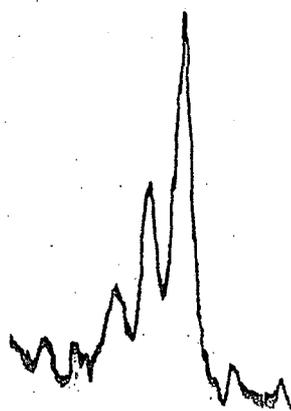


Figure 15 - Ces quatre fractions de spectres représentent toujours le triplet $F = J + 5, J - 5$ (de la gauche vers la droite) ; la partie gauche de la figure correspond à nos résultats et la partie droite à ceux de Ducasse et Couillaud (11-3 R(51) et Hänsch (21-1 P(117)). Alors que dans les deux cas nos mesures mettent en évidence une prédissociation hyperfine, celle-ci n'apparaît pas dans les mesures faites par absorption saturée.

b) Expériences sur un jet moléculaire

Avant notre travail, Ezekiel a publié (³⁶) un spectre hyperfin des transitions excitées par un laser à argon ionisé fonctionnant à 5 145 Å. Les intensités sont anormales et nettement révélatrices d'une prédissociation hyperfine : elles n'ont pas été discutées par Ezekiel.

Peu après nos mesures, Steudel et son groupe (³⁷) ont obtenu des spectres hyperfins avec une expérience analogue à la nôtre. Grâce aux explications que leur a fourni M. Broyer au cours du Congrès E.G.A.S. 1977, ils ont pu interpréter les intensités de raies. Leurs résultats qui ne concernent que le niveau $v' = 18$ seront comparés aux nôtres dans le paragraphe 9.1.

8.5. Mesures de durée de vie par la méthode des déphasages

Le but de ces mesures est de confirmer que les effets observés sur les intensités de fluorescence sont bien des effets de durée de vie ; nous avons donc réalisé ces mesures sur deux niveaux seulement :

$$v' = 19 \quad J' = 84 \quad \text{et} \quad J' = 120$$

excités par les transitions 1-19 P(85) et 1-19 R(119).

La méthode utilisée consiste à enregistrer plusieurs spectres hyperfins avec des réglages différents de déphaseur de la détection synchrone sans toucher à aucun autre réglage de l'électronique. La figure 16 montre quelques courbes ainsi obtenues avec une constante de temps de 1 s et une fréquence de modulation de 100 kHz. L'aspect inhabituel de certains spectres, pour lesquels certaines raies apparaissent avec un signe et d'autres avec le signe opposé, correspond simplement à des réglages de phase tels que le signal soit nul pour une phase intermédiaire entre les phases de modulation des diverses raies.

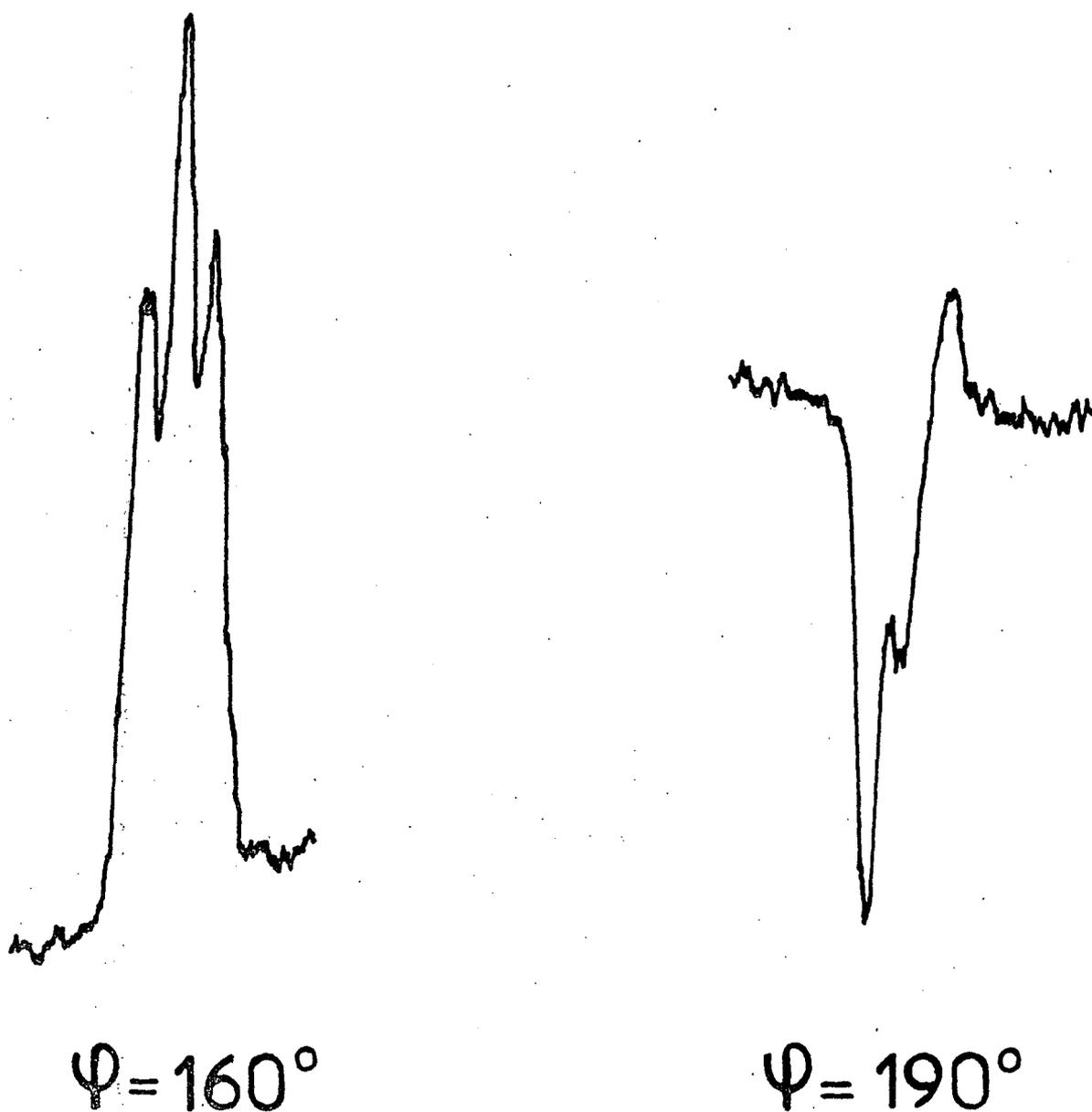


Figure 16 - Deux enregistrements réalisés avec des réglages de phase différents des raies du triplet $F = J-5, J, J+5$ (dans cet ordre de la droite vers la gauche) sur la transition 19-1 P(85). La fréquence de modulation est 100 KHz et la constante de temps 1 s.

Le dépouillement consiste alors à déterminer par interpolation la phase pour laquelle le signal de chaque raie s'annule.

La phase de modulation a été mesurée seulement dans le cas de l'expérience sur le niveau $v'=19$ $J'=84$; pour la déterminer, on a diffusé le faisceau laser de manière à créer un signal d'intensité analogue aux signaux de fluorescence, et ce sans toucher aux réglages de la détection synchrone ou à la tension du photomultiplicateur. Le filtre Wratten n'a pas été enlevé au cours de cette mesure ; cette valeur de phase peut donc être faussée si la fluorescence du filtre a une durée de vie non négligeable devant les durées de vie des états excités de l'iode.

Le tableau 4 regroupe les mesures de phase effectuées sur les raies du triplet $F = J$, $J \pm 5$ sur ces deux niveaux. Seules les différences de phases à l'intérieur d'une même ligne sont significatives.

Tableau 4

Niveau	Phases (en °)				
	J	$F = J - 5$	$F = J$	$F = J + 5$	Laser
v'					
19	84	176	184	197,5	203
19	120	162	177	192	

Les erreurs sur les phases sont de l'ordre de $\pm 1^\circ$.

On sait que le déphasage $\Delta\varphi$ entre la modulation de la lumière de fluorescence et celle du laser est donné par

$$\text{tg } \Delta\varphi = \omega \tau \quad (39)$$

où τ est la durée de vie du niveau excité et ω la pulsation de la modulation

(ici $\omega = 2\pi \times 10^5 \text{ s}^{-1}$). On voit que les déphasages $\Delta\phi$ varient de manière considérable en valeur relative ; les durées de vie ont donc de très fortes variations relatives ; la durée de vie la plus longue est celle du niveau $F = J - 5$ et la plus courte celle du niveau $F = J + 5$, en bon accord avec les déductions faites des mesures d'intensité décrites dans le paragraphe 8.4.

9. INTERPRETATION DES RESULTATS

9.1. Interprétation des mesures d'intensité.

Nous avons utilisé la formule 37 du paragraphe 8.4.1. pour calculer les intensités de raies. La probabilité de prédissociation a été évaluée par les formules 21 et 23 du paragraphe 4.2.

Les coefficients $\alpha(I \in J F)$ nécessaires à ce calcul ont été obtenus par diagonalisation du hamiltonien hyperfin en utilisant les valeurs suivantes des constantes hyperfines (^{33,36})

$$\text{eq } Q' = - 500 \text{ MHz} \qquad C'_E = 30 \text{ kHz}$$

Le calcul permet alors de calculer les valeurs théoriques des rapports d'intensité $I(F = J \pm 5) / I(F = J)$ en fonction des deux paramètres sans dimension $a_v^2 / \Gamma_{\text{rad}}$ et $C_v^2 / \Gamma_{\text{rad}}$, et du signe de $a_v C_v$ qui est évidemment négatif d'après les expériences.

Pour chaque niveau de vibration, nous avons cherché à déterminer les valeurs de ces paramètres qui représentent le mieux les données expérimentales ; nous avons minimisé l'écart quadratique moyen entre les valeurs expérimentales et théoriques.

La figure 17 permet une comparaison des résultats expérimentaux avec les prévisions théoriques pour les valeurs des paramètres donnant le meilleur accord, dans le cas du niveau $v'=20$. L'accord est bon

Le tableau 5 donne les valeurs de $a_v^2/\Gamma_{\text{rad}}$ et $C_v^2/\Gamma_{\text{rad}}$ ainsi obtenus pour les divers niveaux de vibration étudiés. On donne aussi la valeur du rapport a_v^2/C_v^2 , dont on s'attend à ce qu'il soit à peu près constant.

Tableau 5

Valeurs de $a_v^2/\Gamma_{\text{rad}}$, $C_v^2/\Gamma_{\text{rad}}$ et du rapport a_v^2/C_v^2 déduites des mesures d'intensités.

v'	$10^3 a_v^2/\Gamma_{\text{rad}}$	$10^6 C_v^2/\Gamma_{\text{rad}}$	a_v^2/C_v^2
9	153 ± 30		
10	125 ± 40	105 ± 35	1200 ± 300
11	66 ± 25	75 ± 20	900 ± 300
12	33 ± 12	56 ± 20	600 ± 300
13	11 ± 8	30 ± 20	300 ± 300
14	5 ± 4	4 ± 3	
15	9 ± 6	4 ± 3	
16	26 ± 15	13 ± 10	
17	43 ± 20	22 ± 10	2000 ± 1000
18	48 ± 20	25 ± 10	1900 ± 600
19	75 ± 27	45 ± 15	1700 ± 500
20	80 ± 35	52 ± 17	1400 ± 500
21	100 ± 40	70 ± 20	1400 ± 400
22	110 ± 60	84 ± 25	1250 ± 500

Nous n'avons pas donné la valeur de a_v^2/C_v^2 quand l'indétermination sur cette quantité était trop grande.

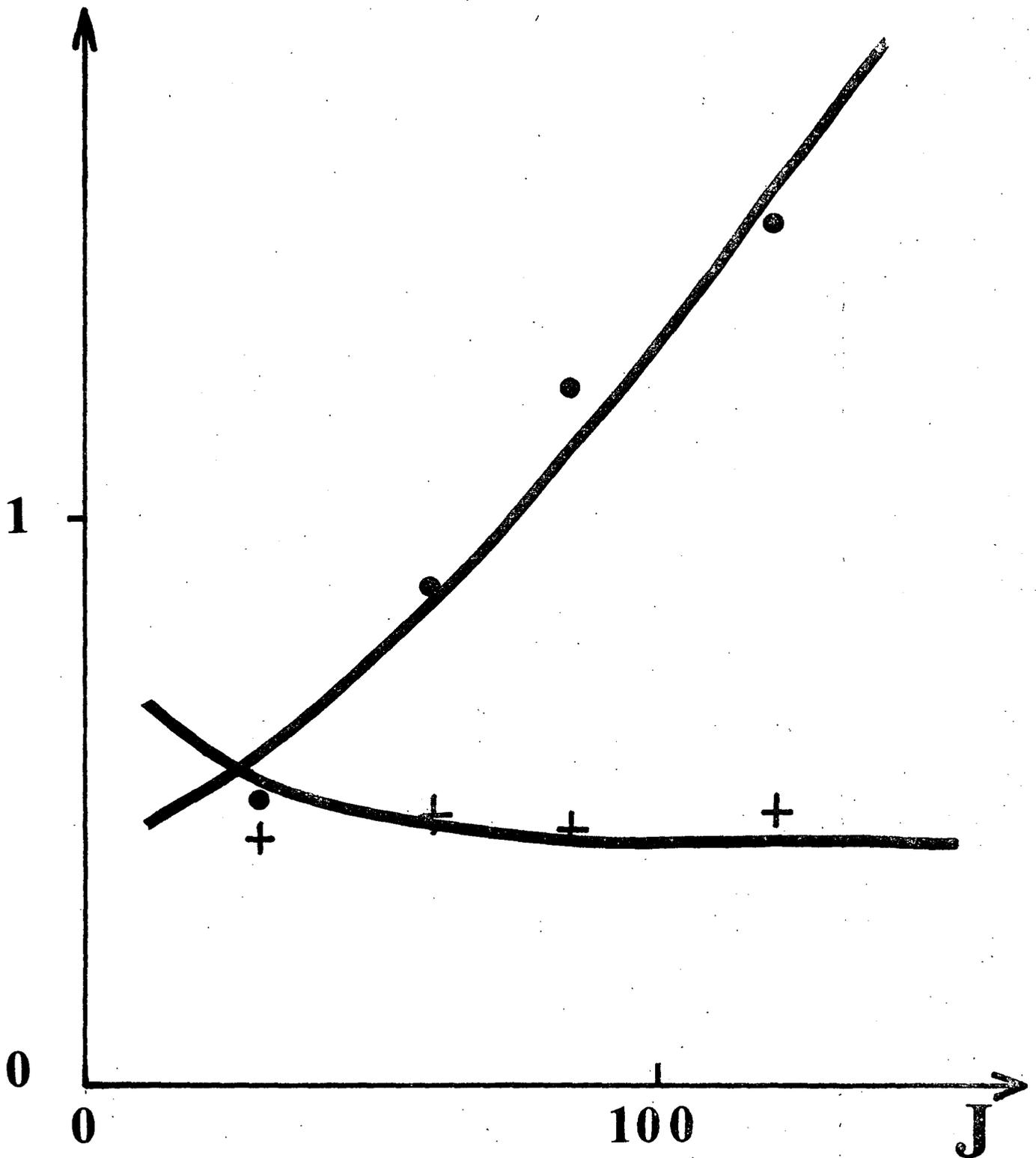


Figure 17 - Valeurs expérimentales des rapports $\mathcal{J}(F = J + 5) / \mathcal{J}(F = J)$ (+) et $\mathcal{J}(F = J - 5) / \mathcal{J}(F = J)$ (•) en fonction du nombre de rotation J sur le niveau $v' = 20$. Les courbes représentent les prévisions théoriques pour les meilleures valeurs des paramètres $a_v^2 / \Gamma_{\text{rad}}$ et $C_v^2 / \Gamma_{\text{rad}}$.

Les incertitudes assez grandes sur ces quantités pourront être attribuées à deux causes essentielles :

- la première est la précision limitée des résultats expérimentaux,
- la deuxième est la dépendance en J des quantités a_v^2 et C_v^2 .

Cette dépendance, prévue par le chapitre 4, sera étudiée en détail dans le chapitre 6 et l'appendice 6.

On peut remarquer que les valeurs du rapport a_v^2/C_v^2 varie notablement ; ceci est surtout le cas quand les quantités a_v^2 et C_v^2 sont faibles ; si l'on se limite aux niveaux $v'=10, 11$ et $19, 20, 21, 22$, le rapport a_v^2/C_v^2 reste relativement constant autour d'une valeur moyenne $a_v^2/C_v^2 = 1300$. Cette valeur est systématiquement supérieure aux valeurs obtenues par M. Broyer cependant dans les deux cas l'incertitude expérimentale est forte.

Les résultats de Steudel et al (³⁷) sur le niveau $v'=18$ sont les suivants :

$$10^3 \frac{a_{18}^2}{\Gamma_{\text{rad}}} = 19 \begin{matrix} +20 \\ -13 \end{matrix} \qquad 10^6 \frac{C_{18}^2}{\Gamma_{\text{rad}}} = 96 \begin{matrix} +94 \\ -62 \end{matrix}$$

Ces résultats sont en assez net désaccord avec les nôtres, malgré les très grandes marges d'erreur. Nous ne pouvons pas expliquer ces divergences.

On peut essayer de calculer Γ_{rad} , a_v^2 et C_v^2 grâce aux valeurs de durées de vie mesurées par M. Broyer (^{1,2}) et à la relation suivante valable dans le cas des prédissociations hyperfines pas trop fortes :

$$1/\tau_{v,J} = \Gamma_{\text{rad}}(v) + C_v^2 J(J+1) + \langle \Gamma_{\text{hf}} \rangle \qquad (40)$$

avec $\langle \Gamma_{\text{hf}} \rangle = 4,7 a_v^2$ ou $6,2 a_v^2$ suivant la nature para ou ortho du niveau. Si la prédissociation hyperfine est forte, l'importance relative des divers niveaux hyperfins dans la lumière de fluorescence varie trop pour que la relation 40 soit valable. Les résultats de ce calcul sont donnés dans le tableau 6.

Tableau 6

v'	$\Gamma_{\text{rad}}(v')$ 10^6 s^{-1}	$a_{v'}^2$ 10^3 s^{-1}	$C_{v'}^2$ s^{-1}
9	0,9 ± 0,15	138 ± 35	
10	0,82 ± 0,12	103 ± 35	86 ± 35
11	0,79 ± 0,10	52 ± 25	59 ± 20
12	0,72 ± 0,07	24 ± 10	40 ± 18
13	0,74 ± 0,05	8 ± 6	22 ± 16
14	0,74 ± 0,05	4 ± 3	3 ± 3
15	0,70 ± 0,06	6 ± 4	3 ± 3
16	0,71 ± 0,07	18 ± 11	9 ± 8
17	0,70 ± 0,08	30 ± 14	15 ± 9
18	0,81 ± 0,10	39 ± 16	20 ± 10
19	0,76 ± 0,10	57 ± 25	34 ± 15
20	0,77 ± 0,10	62 ± 28	40 ± 17
21	0,73 ± 0,15	73 ± 35	51 ± 20
22	0,72 ± 0,15	79 ± 45	60 ± 30

La valeur de $\Gamma_{\text{rad}}(v)$ a été tirée de la valeur limite pour les petites valeurs de J de $1/\tau$ et de la valeur de $a_v^2/\Gamma_{\text{rad}}$ tirée du tableau 5. On calcule alors a_v^2 et C_v^2 , en utilisant encore les valeurs du tableau 5.

La figure 18 montre les résultats ainsi obtenus en fonction de v aussi bien pour a_v^2 que pour C_v^2 et inclut les valeurs obtenues par M. Broyer sur les niveaux $v' = 7, 8, 9, 10$. On peut constater la régularité des variations de ces paramètres et le bon accord entre les déterminations sur les niveaux $v' = 9$ et 10 . Enfin la dépendance en v est bien en accord général avec la courbe donnant la dépendance vibrationnelle de k_v (figure 3).

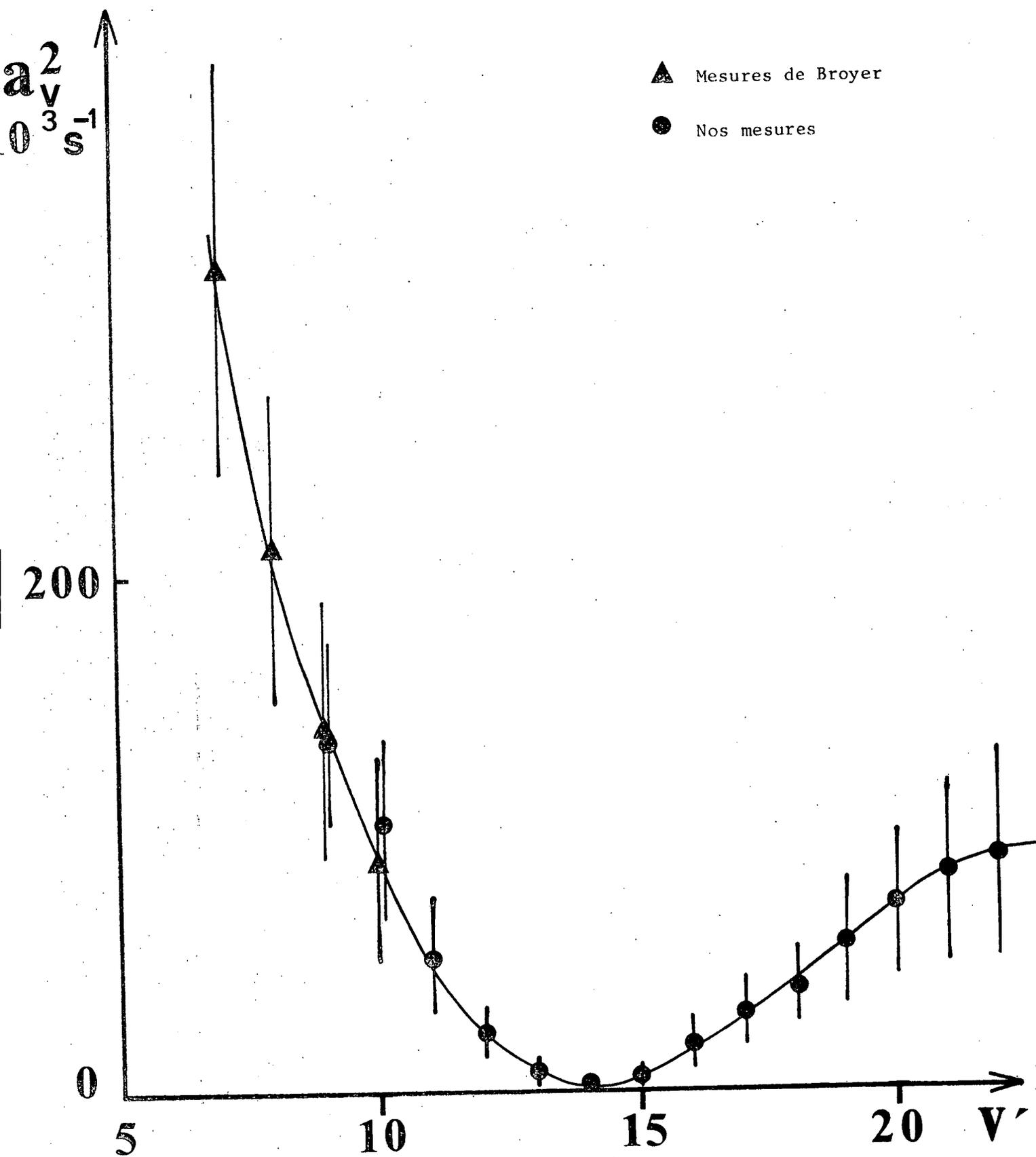


Figure 18 a - Valeurs de a_v^2 en fonction du nombre quantique de vibration

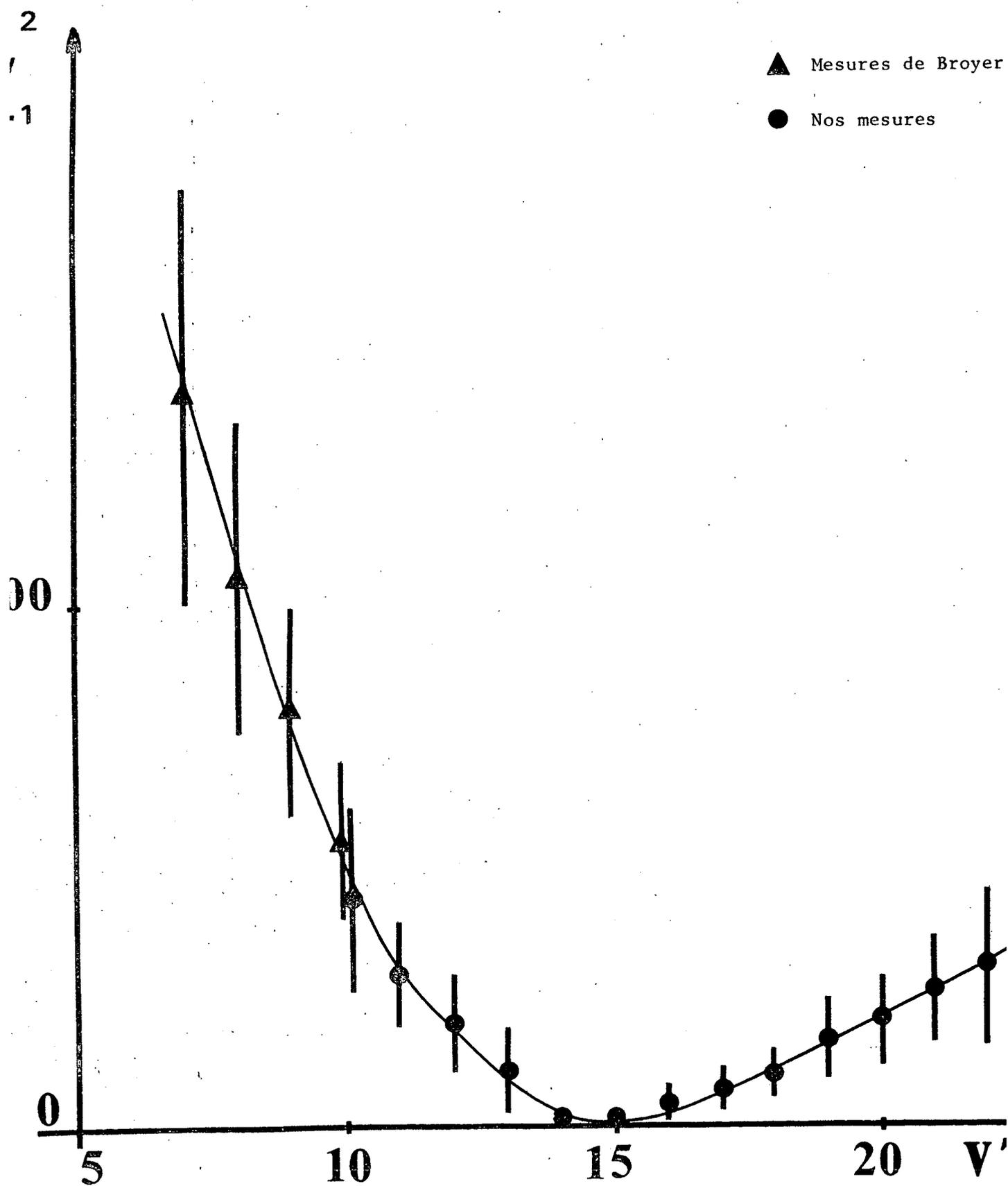


Figure 18 b. - Valeurs de C_v^2 en fonction du nombre quantique de vibration.

9.2. Interprétation des mesures faites par la méthode des déphasages

On peut tout d'abord comparer les mesures de durées de vie aux mesures d'intensités effectuées sur le même niveau. D'après la formule 37 l'intensité de fluorescence s'écrit

$$J(J' \epsilon' F') \propto (2F'+1) \tau(J' \epsilon' F')$$

où $\tau(J' \epsilon' F') = 1/[\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{pred}}(J' \epsilon' F')]$ est la durée de vie du niveau $J' \epsilon' F'$.

Le tableau 7 donne pour les raies $F = J - 5$, J , $J + 5$ du niveau $v' = 19$ $J' = 84$ les valeurs des durées de vie, les intensités, et les rapports: $\rho = J/(2F'+1) \tau(F')$ qui doivent être constants.

Tableau 7

F'	$J - 5$	J	$J + 5$
$\Delta\varphi^\circ$	27 ± 2	19 ± 2	$5,5 \pm 2$
$\tau(\mu\text{s})$	$0,81 \pm 0,07$	$0,55 \pm 0,07$	$0,15 \pm 0,05$
J	66 ± 5	52 ± 5	21 ± 3
ρ	$0,52 \pm 0,10$	$0,56 \pm 0,12$	$0,78 \pm 0,25$

Les intensités et les rapports ρ sont mesurés en unités arbitraires. La constance du rapport ρ est assez bien vérifiée ; sa valeur est très mal déterminée sur le niveau $F = J + 5$ dont la durée de vie est très imprécise.

On peut essayer d'aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats. Pour cela on peut avec les valeurs de Γ_{rad} , a_v^2 , C_v^2 , évaluer les durées de vie des sous-niveaux hyperfins, grâce à la formule 21 et les comparer aux mesures.

On obtient ainsi

$$\tau(F = J + 5) = (0,385 \begin{matrix} +0,2 \\ -0,1 \end{matrix}) \mu\text{s}$$

$$\tau(F = J - 5) = (1,04 \begin{matrix} +0,4 \\ -0,5 \end{matrix}) \mu\text{s}$$

Ces valeurs sont affectées de marges d'incertitude très considérables car les coefficients a_v^2 et C_v^2 sont assez imprécis. On remarque que les valeurs des durées de vie ne sont pas réellement incompatibles avec les valeurs du tableau 7, mais sont systématiquement plus grandes que celles du tableau 7.

On peut interpréter cette divergence comme résultant soit des mesures de durée de vie par la méthode des déphasages (en particulier la mesure de la phase de la modulation du laser est assez peu précise) soit d'une prédissociation hyperfine d'origine quadrupolaire assez faible et négligée dans nos calculs. Seules des mesures systématiques déterminant les durées de vie ou les rapports de durées de vie de tous les sous-niveaux hyperfins de chaque niveau de rotation étudié permettraient de tester ces hypothèses et de mesurer les termes de prédissociation hyperfine négligés. On peut cependant d'ores et déjà affirmer que ces termes doivent être faibles car le bon accord entre nos mesures et celles de Broyer ne pourrait s'expliquer autrement.

9.3. Profils de Fano pour les raies d'absorption de l'iode

On sait que des profils asymétriques de raies d'absorption sont observés quand on considère l'absorption vers un état discret couplé à un continuum et que l'absorption est autorisée à la fois vers le continuum et vers l'état discret.

La première observation d'un tel effet a été réalisée sur des états autoionisants de grande largeur et le théorème de l'effet a été fait par Fano (³⁸). Les cas expérimentaux étaient tels que la largeur d'autoionisation était grande devant la largeur due à l'effet Doppler. Ce n'est pas le cas dans l'iode où la largeur de prédissociation est petite ; on peut se demander cependant si, grâce à un jet hautement collimaté ou à une expérience d'absorption saturée, il est possible de mettre en évidence des profils asymétriques liés à cet effet.

La situation est apparemment favorable : l'absorption à partir de l'état $X \ ^1\Sigma_g^+$ est autorisée vers l'état B et vers l'état $^1\Pi_{1u}$ (¹⁵).

La figure 19 schématise les transitions autorisées à partir de l'état $X \ ^1\Sigma_g^+ v'' J''$. Afin de simplifier cette évaluation rapide les spins nucléaires et la prédissociation hyperfine seront négligés.

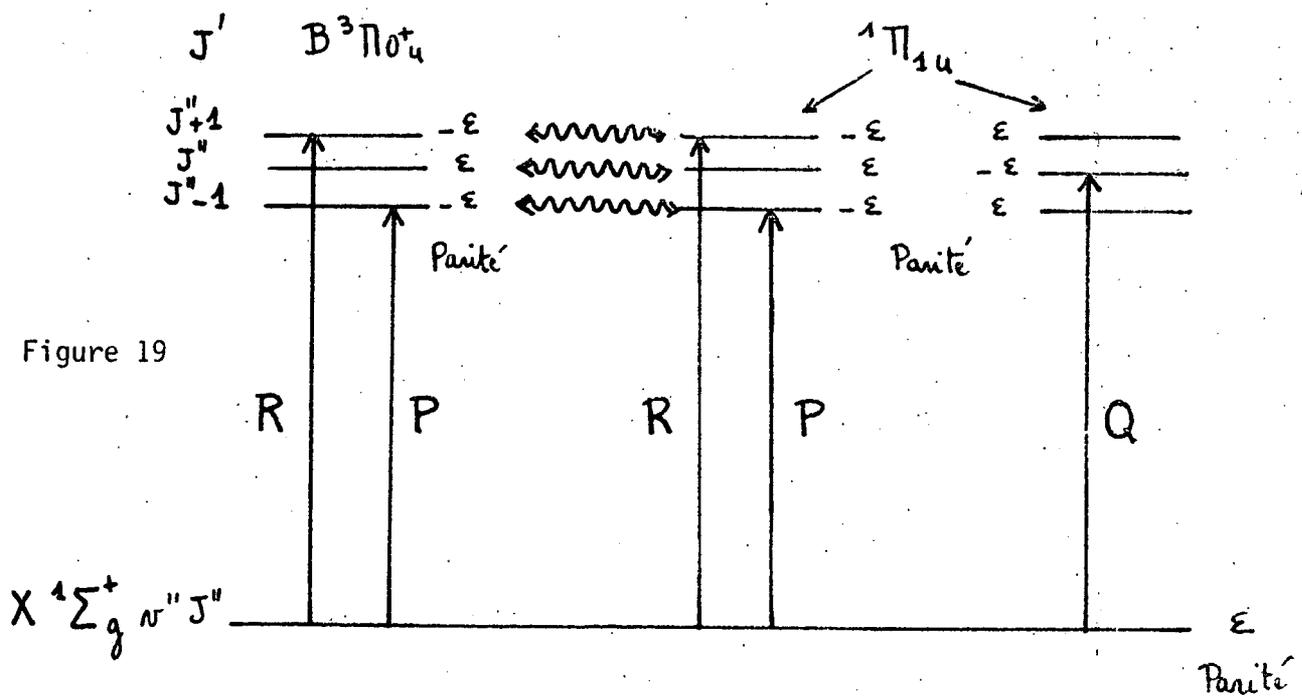


Figure 19

On voit donc que le niveau J'' est donc couplé directement à l'état ${}^1\Pi_{1u}$ $J' = J'' + 1$ ou indirectement par l'absorption vers l'état B ${}^3\Pi_{0^+u}$ $J' = J'' + 1$ puis prédissociation.

On peut alors calculer le coefficient q défini par Fano . $2/q$ mesure l'asymétrie de la raie (exactement $\frac{2q}{q^2 - 1}$ est le rapport de la partie fonction de dispersion sur fonction d'absorption dans le profil de raie).

$$\frac{\pi}{2} q^2 = \frac{|\langle B \ {}^3\Pi_{0^+u} \ v' \ J' | D | X \ {}^1\Sigma_g^+ \ v'' \ J'' \rangle|^2}{|\langle {}^1\Pi_{1u} \ E \ J' | D | X \ {}^1\Sigma_g^+ \ v'' \ J'' \rangle|^2} \quad \frac{2}{h \Gamma_{\text{pred}}}$$

On obtient alors

$$q^2 = \frac{4}{\pi h \Gamma_{\text{pred}}} \frac{S_{J'J''}(0^+u - 0^+g)}{S_{J'J''}(1u - 0^+g)} \frac{|D_{BX}|^2}{|D_{1uX}|^2} \frac{|\langle B \ v' | X \ v'' \rangle|^2}{|\langle 1u \ E | X \ v'' \rangle|^2}$$

L'évaluation des coefficients de Hönl - London est aisée (⁴⁰). Dans la limite des grandes valeurs de J $S_{J'J''}(0^+u - 0^+g) = \frac{1}{2}$ et $S_{J'J''}(1u - 0^+g) = \frac{1}{4}$ pour les raies R ou P ($J' - J'' = \pm 1$). Les valeurs des dipôles ont été mesurées par Tellinghuisen (¹⁵) et le rapport $|D_{BX}|^2 / |D_{1uX}|^2$ est voisin de 6.

Par ailleurs les potentiels de l'état B et de l'état $1u$ dans la zone des distances internucléaires accessibles dans les niveaux de v'' faible ($v'' < 3$) sont sensiblement linéaires et les intégrales de Franck Condon sont donc assez justement représentées par le principe de réflexion (⁴²). Comme les deux états B et $1u$ sont de plus sensiblement parallèles avec $V_B = V_{1u} - \delta$ avec δ de l'ordre de 1000 cm^{-1} , on peut écrire

$$|\langle B \ v' | X \ v'' \rangle|^2 = h \omega_v \left[|\langle 1u, E = E_v + \delta | X \ v'' \rangle|^2 \right]$$

Le facteur $h\omega_v$, a son origine dans la différence des normalisations des fonction d'onde d'état lié et de continuum (cf. chapitre 4). Les variations avec l'éner-

gie E de la densité de Franck Condon est lente, surtout si $v'' = 0$, car d'après le principe de réflexion elle ne s'annule que pour les valeurs extrêmes de l'énergie.

On trouve donc

$$q^2 \approx \frac{48}{\pi} \frac{\omega_{v'}}{\Gamma_{\text{pred}}} \frac{|\langle 1u, E = E_{v'} + \delta | X v'' \rangle|^2}{|\langle 1u, E = E_{v'} | X v'' \rangle|^2}$$

Si $v'' = 0$, le rapport des deux densités de Franck Condon est sûrement peu différent de 1 ; on obtient alors avec des valeurs typiques $\omega_{v'} = 100 \text{ cm}^{-1}$ et $\Gamma_{\text{pred}} = 10^6 \text{ s}^{-1}$

$$q \approx 10^4$$

L'asymétrie de la raie est de l'ordre de 10^{-4} et donc le plus souvent négligeable. On peut chercher si q peut prendre des valeurs plus petites et donc l'asymétrie être plus notable ; l'idée la plus simple est de choisir un niveau v tel que $\langle B v' | X v'' \rangle \approx 0$ sans que $|\langle 1u, E = E_{v'} | X v'' \rangle|^2$ s'annule. C'est possible sûrement si $v'' \neq 0$ car alors ces quantités sont des fonctions oscillantes et à cause de la différence d'énergie δ entre les deux potentiels ces oscillations sont déphasées. Cependant la situation sera expérimentalement délicate car rechercher $|\langle B v' | X v'' \rangle|^2 \approx 0$, c'est rechercher une raie interdite à cause d'un facteur de Franck Condon presque nul et l'étude des propriétés d'une telle raie sera difficile.

10. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de mettre en évidence de manière directe et indiscutable la prédissociation hyperfine de l'état B de l'iode. Il a été possible de vérifier le bon accord entre la théorie proposée et les résultats expérimentaux. Une étude systématique a permis de mesurer les coefficients sur une douzaine de niveaux de vibration. La dépendance vibrationnelle des coefficients ainsi mesurés est en accord avec les mesures antérieures de la dépendance vibrationnelle de la prédissociation naturelle de l'iode.

Cependant, il n'est pas encore possible de chiffrer parfaitement l'importance des termes hyperfins négligés dans le calcul de la probabilité de prédissociation. Malgré cela, nous pensons avoir montré que notre mise en évidence de la prédissociation hyperfine est plus précise et plus sensible que celles de nos concurrents. Enfin nos mesures complètent et confirment les résultats de M. Broyer.

Une discussion plus complète des résultats de ce chapitre sera donnée à la fin du chapitre 6 qui apportera des mesures complémentaires de la prédissociation naturelle de l'état B grâce aux effets d'interférence entre prédissociation magnétique et naturelle.

CHAPITRE VI

ETUDE DE LA PREDISSOCIATION MAGNETIQUE
 DE L'ETAT $B^3\Pi_{o_u}$ DE L'IODE

1. INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est de présenter l'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques que nous avons obtenus sur la prédissociation magnétique de l'état $B^3\Pi_{o_u}$ de l'iode.

La découverte expérimentale de cette prédissociation est due à Steubing ⁽¹⁾ en 1913 et l'interprétation théorique en terme de prédissociation induite par le champ magnétique a été proposée par Van Vleck ⁽²⁾. De nombreux travaux ont précisé ces premiers résultats.

La mise en évidence, effectuée au cours de notre thèse de 3ème cycle ⁽³⁾, d'un effet d'interférence entre la prédissociation magnétique et la prédissociation naturelle de l'état $B^3\Pi_{o_u}$ a complètement modifié la compréhension du problème et a créé de nouvelles possibilités expérimentales.

L'intérêt de l'étude de cette prédissociation a plusieurs causes :

- c'est un cas où on peut faire varier le couplage état discret - continuum en faisant varier le champ magnétique
- le phénomène d'interférence entre prédissociations permet une mesure très sensible de la prédissociation naturelle
- les mises en évidence de la prédissociation sont aisées : une variation du champ magnétique entraîne une variation du taux de prédissociation donc de l'intensité de la lumière de fluorescence.

Enfin une large fraction du spectre d'absorption correspondant à la transition $B \leftarrow X$ de l'iode est dans la partie jaune - rouge du visible ; c'est précisément dans cette zone que les lasers à colorants accordables ont eu très tôt les performances nécessaires à des études de séries de niveau de vibration rotation.

2. RESULTATS ANTERIEURS A NOS ETUDES. THEORIE DE VAN VLECK

2.1. Les premières observations

Elles ont été faites par Steubing en 1913 (¹) et par Wood et Ribaud en 1914 (⁴). Ces expériences consistaient en l'observation de la lumière de fluorescence de l'iode excité par la lumière d'un arc électrique ou la lumière solaire. L'application d'un champ magnétique intense (30 000 Gauss dans les expériences de Wood et Ribaud) réduisait l'intensité de fluorescence ; cette réduction très forte si la vapeur d'iode était sous basse pression (30 mTorr) devenait pratiquement insensible si la pression d'iode était forte (de l'ordre du Torr) (⁴).

Ces premiers travaux ont été suivis de plusieurs autres, dans lesquels ces expériences furent rendues quantitatives ⁽⁵⁾. En particulier, la dépendance de l'effet vis-à-vis de la longueur d'onde excitatrice fut mesurée par Turner ⁽⁶⁾.

L'idée que le phénomène observé est une prédissociation induite par le champ magnétique a été proposée par Turner ⁽⁶⁾ pour expliquer la rapide dépendance avec la longueur d'onde excitatrice de l'effet, mais c'est Van Vleck ⁽²⁾ qui en a donné une théorie précise.

2.2. Théorie de la prédissociation magnétique (Van Vleck 1932)

2.2.1. Considérations générales

La possibilité pour le champ magnétique de créer un couplage entre les niveaux discrets de l'état $B^3\Pi_{0u}^+$ et le continuum d'un autre état électronique est évidente, à condition bien sûr que les règles de sélection du Hamiltonien Zeeman soient vérifiées (Ces règles, données dans le chapitre I, sont rappelées à la fin de ce chapitre). Un tel couplage créera donc une prédissociation. Cependant comme le Hamiltonien Zeeman est un terme relativement petit dans les champs usuellement rencontrés au laboratoire (quelques Teslas), Van Vleck pensait que cette prédissociation magnétique serait masquée par la prédissociation naturelle si celle-ci est autorisée vers le même état électronique. Dans sa théorie, Van Vleck a donc cherché un état de symétrie telle que la prédissociation magnétique soit seule autorisée vers cet état. Un tel état existe et est de symétrie O_u^- ainsi que nous allons le vérifier grâce aux règles de sélection des prédissociations naturelles (non hyperfines) et magnétiques.

Règles de sélection des prédissociations naturelles non hyperfines

Ces règles de sélection, très classiques, sont données ci-dessous dans une base de cas de Hund c :

$$\begin{array}{ll} \Delta\Omega = 0, \pm 1 & \Delta J = 0 \\ + \leftrightarrow - & (+, - \text{ parité totale}) \end{array}$$

et si la molécule est homonucléaire

$$u \leftrightarrow g \qquad s \leftrightarrow a$$

(u, g parité électronique ; s, a parité d'échange des noyaux pour la fonction d'onde totale spins nucléaires exclus ; \leftrightarrow signifie l'interdiction).

Règles de sélection des prédissociations magnétiques

Ce sont celles du Hamiltonien Zeeman et elles s'expriment aisément :

$$\begin{array}{ll} \Delta\Omega = 0, \pm 1 & \Delta J = 0, \pm 1 \\ + \leftrightarrow - & \end{array}$$

et si la molécule est homonucléaire

$$u \leftrightarrow g \qquad s \leftrightarrow a$$

On voit donc que les prédissociations naturelles et magnétiques de l'état B peuvent être créées par un couplage avec un état $0_u^+, 0_u^-$ ou 1_u (\pm désignant la parité de Kronig des états de $\Omega = 0$). On peut vérifier facilement que la prédissociation naturelle est interdite avec un état 0_u^- car les règles de sélection $\Delta J = 0$ et $+ \leftrightarrow -$ ne peuvent pas être satisfaites simultanément.

On montre, en utilisant les propriétés de la symétrie plane σ_v , que la prédissociation magnétique est interdite avec un état O_u^+ (cf. appendice 1 de la référence (3)). Le résultat final est le suivant :

- si l'état dissociatif est O_u^- , seule la prédissociation magnétique est autorisée.
- si l'état dissociatif est $1u$, les prédissociations magnétique et naturelle sont toutes deux autorisées.

Le choix de Van Vleck s'est donc porté sur un état O_u^- ; en pratique l'état considéré est le ${}^3\Pi_{o-u}^-$ qui est l'autre composante de Λ -doubling de l'état ${}^3\Pi_{o-u}^+$; ces deux états doivent être assez voisins pour les petites valeurs de la distance internucléaire, mais la limite de dissociation de l'état ${}^3\Pi_{o-u}^-$ est la même que celle de l'état fondamental de la molécule.

La figure 1 donne les courbes de potentiel moléculaire des états de l'iode importants dans cette discussion telles qu'elles sont connues aujourd'hui (8, 19).

2.2.2. Probabilité de prédissociation magnétique

Celle-ci est simplement donnée par la règle d'or de Fermi ; le Hamiltonien de couplage V est pris égal au Hamiltonien Zeeman électronique \mathcal{H}_{ZE} (les autres termes \mathcal{H}_{ZC} et \mathcal{H}_{ZN} ne seront pas considérés car ils sont trop petits ou parce qu'ils n'agissent pas sur les variables électroniques).

$$\Gamma_{\text{pred}}(v, J, M_J) = \frac{2\pi}{h} \sum_{J'} |\langle B^3\Pi_{o-u}^+, v, J, M_J | \mathcal{H}_{ZE} | O_u^-, E, J', M_J \rangle|^2 \quad (1)$$

avec $E = E(B^3\Pi_{o-u}^+, v, J)$

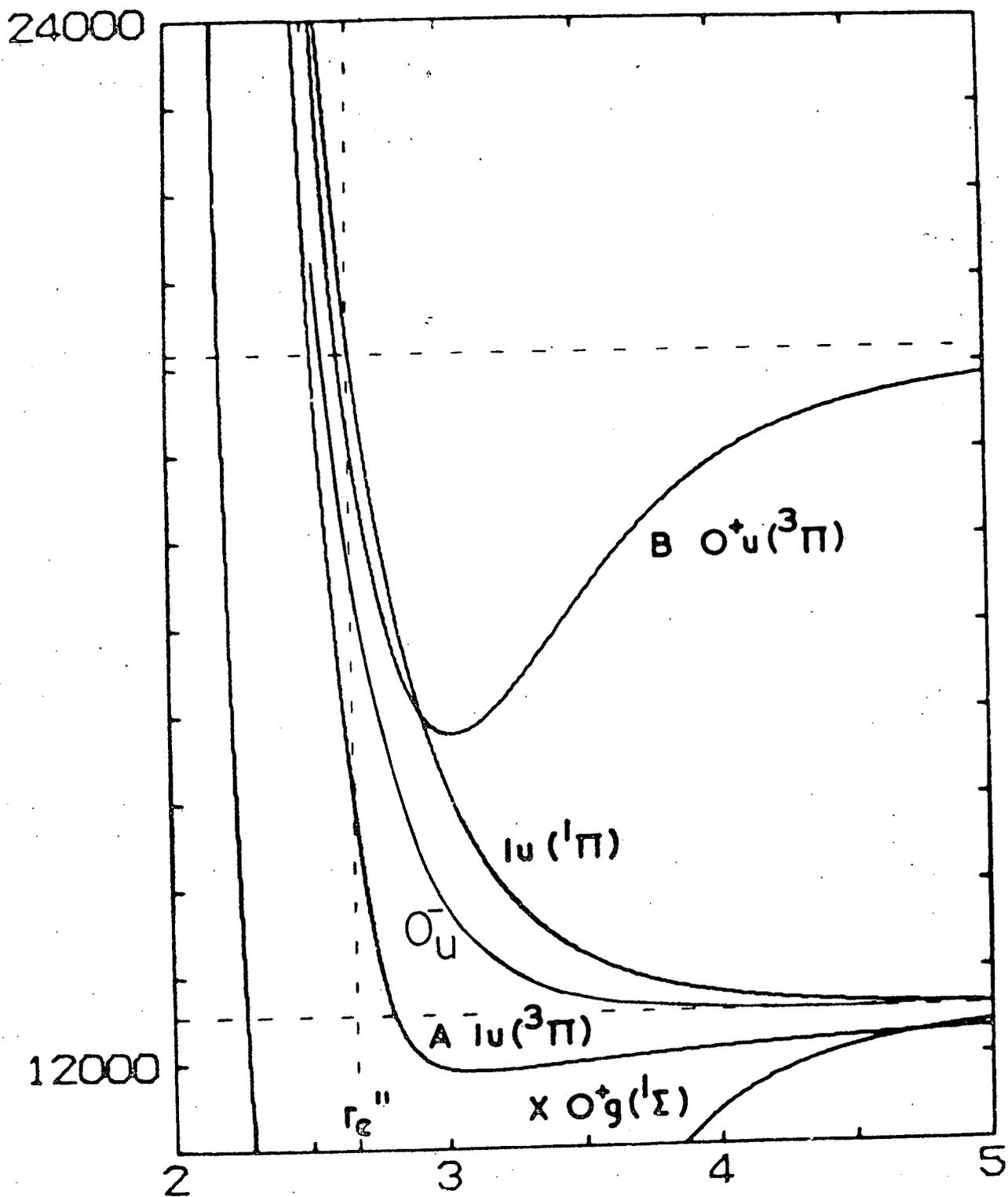


Figure 1 - Cette figure représente les courbes de potentiel des états électroniques de l'iode importants dans le problème de prédissociation naturelle de l'état $B \ ^3\Pi_{0_u}^+$. (Les unités sont le cm^{-1} en ordonnée et l'Å en abscisse).

qui sera expérimentalement toujours vérifiée dans le domaine des champs de l'ordre du Tesla où les valeurs de Γ_{pred} sont voisines de la probabilité de décroissance radiative Γ_{rad} .

La dépendance en v J M de la probabilité de dissociation Γ_{pred} s'écrit sous la forme :

$$\Gamma_{\text{pred}} = (\alpha_v B)^2 \left(\frac{J^2 - M^2}{(2J-1)(2J+1)} + \frac{(J+1)^2 - M^2}{(2J+1)(2J+3)} \right) \quad (2)$$

$$\text{où } \alpha_v = \sqrt{\frac{2\pi}{h}} \mu_B B \langle O_{u,v}^+ | g_L T_O^1(L) + g_S T_O^1(S) | O_{u,E}^- \rangle \quad (3)$$

Cette formule détaillée n'a pas été écrite par Van Vleck ⁽²⁾ mais seulement plus tard ^(3,9). Tous les auteurs qui ont suivi Van Vleck ont négligé la recherche de la mise en évidence de cette dépendance en M de Γ_{pred} et donc de la durée de vie et ils se sont contentés d'écrire, après Van Vleck

$$\Gamma_{\text{pred}} = b_v B^2 \quad (4)$$

et d'interpréter ainsi leurs résultats expérimentaux.

On peut montrer ⁽⁹⁾ que $b_v = \alpha_v^2 / 3$ en faisant la moyenne sur toutes les valeurs de M également pondérées de l'équation (2).

On peut remarquer que le rendement de fluorescence P_f sera donné par

$$P_f = \frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}} + b_v B^2} \quad (5)$$

où Γ_{rad} est la probabilité de desexcitation radiative et Γ_{coll} celle de quenching par collision. Ceci explique bien les observations de Wood et Ribaud ⁽⁴⁾ citées plus haut ; si la pression d'iode est faible $\Gamma_{\text{coll}} \ll \Gamma_{\text{rad}}$

et la variation du rendement de fluorescence due à l'application du champ sera notable ; au contraire si la pression d'iode est forte, $\Gamma_{\text{coll}} \gg \Gamma_{\text{rad}}$ et l'effet sur le rendement de fluorescence du même champ magnétique sera négligeable.

2.3. Les autres mesures

Après la publication de la théorie de Van Vleck en 1932, une série de mesures ont été effectuées par divers auteurs dont la référence (¹⁰) donne la liste. L'étude systématique de cette prédissociation a été reprise par les auteurs de cette référence (¹⁰) et des résultats de bonne qualité ont été obtenus. En particulier le comportement en $b_{\nu} B^2$ de la probabilité de prédissociation a été vérifiée et les dépendances en pression d'iode et en longueur d'onde excitatrice ont été mesurées. Cependant ces mesures, effectuées en 1969 et utilisant comme source de lumière un arc électrique filtré par un monochromateur, ne pouvaient pas étudier la prédissociation de niveaux de vibration rotation excités isolément ; le résultat de ces mesure a été la dépendance vibrationnelle de la prédissociation. De plus, comme l'excitation des niveaux de faible nombre de vibration v' est pratiquement interdite par le principe de Franck Condon à partir des niveaux thermiquement peuplés de l'état fondamental, cette étude avait été limitée aux valeurs de $v' \geq 13$.

Ces résultats ont été complétés par le travail de Chapman et Bunker (¹¹) ; ils ont étudié la prédissociation magnétique des niveaux $v' = 6$ $J' = 32$ et $v' = 11$ $J' = 128$ excités tous les deux par le laser Hélium Néon. Cette mesure précise a été complétée par une mesure des durées de vie de ces deux niveaux (¹²).

L'ensemble de ces résultats a montré que la prédissociation magnétique est très forte pour le niveau $v' = 6$, s'annule pour $v' = 14$ et

présente un deuxième maximum vers $v' = 25$. La courbe de variation de b_v obtenue par Chapman et Bunker (¹¹) est représentée par la figure 3. La valeur maximale de b_v est voisine de $5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-2}$. Comme les durées de vie sont de l'ordre de la microseconde, l'application d'un champ magnétique de 1 Tesla divise la durée de vie par un facteur de l'ordre de 2 sur les niveaux les plus prédissociés.

On remarque tout de suite la très forte ressemblance de cette courbe avec celle représentant les coefficients k_v , obtenue par Tellinghuisen (figure 3 du chapitre V). De cette dépendance vibrationnelle, la courbe de potentiel de l'état O_u^- a été déduite soit par "essai et erreur" (¹¹), soit par la méthode d'inversion directe de Child (¹³) (Cette méthode est décrite dans le chapitre IV). Les deux courbes ainsi obtenues sont en bon accord et sont extrêmement voisines de celle de l'état lu donnée par Tellinghuisen (¹⁴), comme on pouvait le penser à cause de la ressemblance des dépendances vibrationnelles de k_v et b_v .

Enfin une mesure de durée de vie en fonction du champ magnétique a été faite par Capelle et Broida (¹⁵) et a permis de vérifier que la durée de vie était donnée par la formule

$$\frac{1}{\tau} = \text{cte} + b_v B^2 \quad (6)$$

Ces mesures, faites avec un laser en impulsions de spectre assez large (quelques Å), n'étaient donc pas sélectives en nombre de rotation. Elles ont simplement confirmé les résultats antérieurs dans la zone étudiée ($v' > 11$).

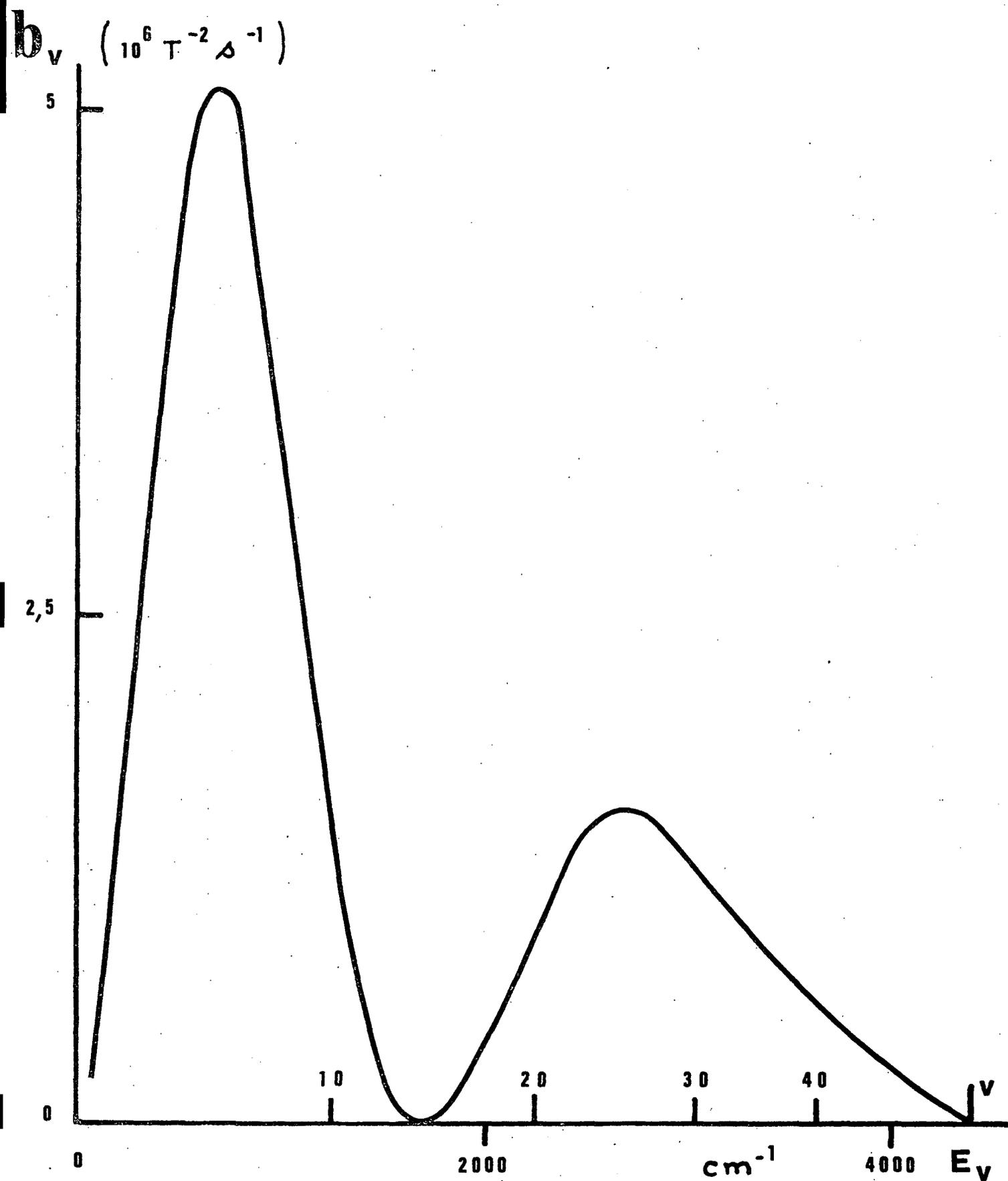


Figure 3 : Coefficient de prédissociation magnétique b_v d'après Chapman et Bunker (¹¹).
L'échelle d'abscisse est linéaire en énergie vibrationnelle.

3. RESULTATS DE NOTRE THESE DE 3EME CYLE

Au cours de ce travail (³), nous avons mis en évidence une forte orientation des molécules excitées en présence d'un champ magnétique. Cette observation a été interprétée comme une conséquence d'un effet d'interférence entre prédissociation magnétique et prédissociation naturelle. Nous allons décrire dans ce paragraphe les résultats expérimentaux ; la théorie sera présentée dans le paragraphe 4.

3.1. Observation d'une orientation des molécules excitées

Cette observation est faite dans les conditions suivantes : les molécules sont excitées par un laser polarisé linéairement et on mesure le taux de polarisation circulaire de la lumière de fluorescence émise dans la direction du champ magnétique. Ce taux, nul lorsque le champ est nul, cesse de l'être dès que l'on applique le champ magnétique. La figure 4 montre la variation de la quantité $I_{\sigma^-} - I_{\sigma^+}$ en fonction du champ magnétique pour le niveau $v' = 6$ $J' = 32$ excité par le laser Hélium Néon.

Le taux de polarisation circulaire, pour une valeur fixée du champ magnétique, a des valeurs sensiblement égales en module et de signes opposés sur les raies de fluorescence R et P issues du même niveau excité. Cette propriété est en bon accord avec la théorie de la polarisation de la lumière de fluorescence (cf. chapitre II) ; on vérifie en effet qu'à une orientation donnée de l'état excité correspond des taux de polarisation circulaire opposés sur les raies R et P (dans la limite où J' est très grand devant l'unité).

Par ailleurs le taux maximum de polarisation circulaire est une fonction décroissante de la pression d'iode (^{3,16}).

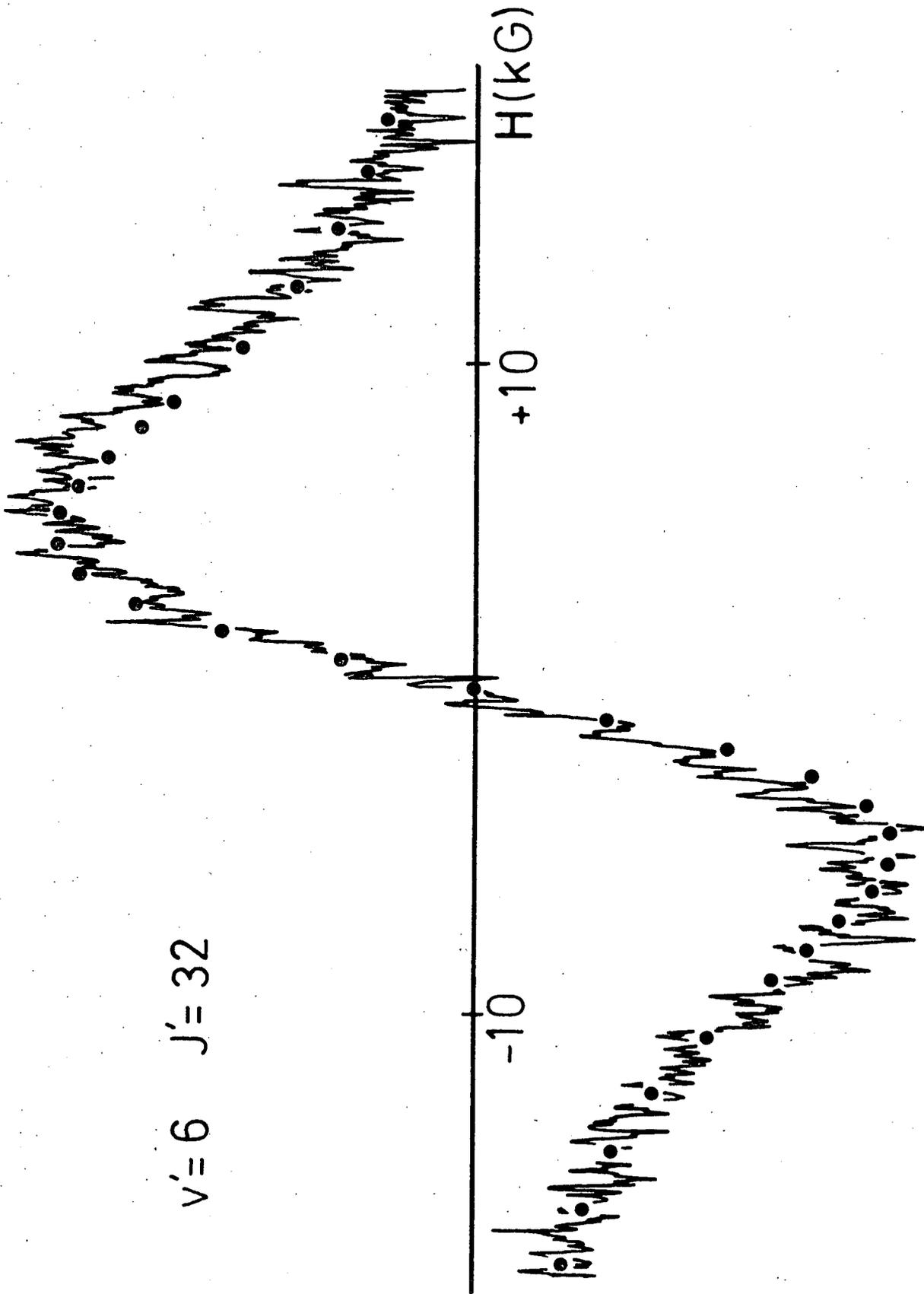
$$v' = 6 \quad J' = 32$$


Figure 4 : Courbe donnant ($I_{\sigma^-} - I_{\sigma^+}$) en fonction du champ magnétique mesurée sur la raie R(31) provenant du niveau $v' = 6 \quad J' = 32$ excité par le laser Hélium - Néon. Les points représentent le meilleur accord théorique.

3.2. Elimination expérimentale ou théorique de tous les effets connus

Un certain nombre d'effets peuvent créer une orientation dans les conditions expérimentales réalisées. Nous allons les passer en revue et indiquer, pour chaque effet, les raisons expérimentales ou théoriques qui font que cet effet ne peut pas fournir l'explication des observations.

3.2.1. *Les anticroisements de niveaux de structure hyperfine*

Cet effet a été mis en évidence et étudié en détail par J.C. Lehmann sur le Cadmium atomique (¹⁷). Dans le paragraphe 8.2. du chapitre II - 1ère Partie, nous avons montré que le signe du taux de polarisation circulaire dépend du signe de l'alignement longitudinal créé et ce signe change suivant que la polarisation du faisceau excitation est Π ou σ linéaire.

Expérimentalement ce changement de signe n'est pas observé. Par ailleurs le taux de polarisation créé par un tel effet doit se comporter comme I^2/J^2 d'après les calculs de ce même paragraphe. Dès que J est grand, cette limite est très faible et bien inférieure aux taux de polarisation observés. On peut donc dire que non seulement cet effet n'explique pas les observations mais que de plus la fraction du signal observé qui lui est due doit être négligeable.

3.2.2. *Les effets de relaxations collisionnelles anisotropes*

Il est difficile de penser que le champ magnétique pourrait affecter aussi fortement les collisions ; le Hamiltonien Zeeman, dans un champ de l'ordre du Tesla est trop petit pour pouvoir se coupler au cours de la collision (cf. chapitre II où un raisonnement analogue est tenu à propos du Hamiltonien hyperfin). De plus, expérimentalement le taux de

polarisation circulaire est maximum à basse pression et a été observé dans des conditions où l'élargissement collisionnel de l'état excité était de l'ordre de quelques pour cent de sa largeur naturelle. L'ensemble de ces considérations élimine donc toute interprétation basée sur un effet de relaxation collisionnelle anisotrope.

3.2.3. *Les effets de balayage magnétique*

Le signe du taux de polarisation circulaire créé par le balayage magnétique n'est pas le même suivant que la fréquence de la raie excitatrice est supérieure ou inférieure à la fréquence du centre de la raie d'absorption.

Expérimentalement ce changement de signe n'est pas observé, et si des effets de balayage magnétique ont pu être observés (cf. chapitre III 1ère Partie - § 2.2.) ils sont en général négligeables, dans nos conditions expérimentales, sur les niveaux étudiés ($v' < 40$). En effet sur ces niveaux les facteurs de Landé sont relativement faibles et au cours des études décrites dans ce paragraphe nous avons toujours utilisé des lasers multimodes de spectre assez large, ce qui diminue les effets de balayage magnétique.

3.2.4. *Les effets de saturation*

Les expériences ont été effectuées en général avec des niveaux d'intensité lumineuse que les expériences d'effet Hanle et les calculs (cf. appendice 4) montrent ne pas devoir créer d'effets de saturation (émission stimulée, ... etc). Par ailleurs il en est de ces effets comme des relaxations collisionnelles ; aucun mécanisme connu ne permet de prévoir un très fort taux de polarisation circulaire dans une pareille géométrie à cause d'un effet de saturation.

3.2.5. Effet du champ magnétique sur les probabilités de transition

La théorie de cet effet apparait dans des articles sur l'effet Faraday et nous allons essayer d'expliquer le sens physique de cet effet ; dans le cas de transition $B \leftarrow X$ de l'iode et nous allons montrer que cet effet joue un rôle négligeable.

Dans le paragraphe 5 du chapitre I, nous avons fait un calcul de perturbation en nous intéressant aux énergies ; nous aurions pu calculer aussi les fonctions d'onde et écrire qu'en présence d'un champ magnétique la fonction d'onde de l'état ${}^3\Pi_{0^+u}$, qui déjà en champ nul est perturbé par rapport à la fonction d'onde de Born Oppenheimer devient :

$$|{}^3\Pi_{0^+u,v,J,M}\rangle_B = |{}^3\Pi_{0^+u,v,J,M}\rangle_{B=0} + \sum_{v\Omega v'J'} \varepsilon(v,\Omega,v',J',M) |v\Omega v'J'M\rangle \quad (7)$$

avec

$$\varepsilon(v,\Omega,v',J',M) = \frac{\langle v\Omega v'J'M | \mathcal{H}_{ZE} | {}^3\Pi_{0^+u,vJM}\rangle}{E_{0^+u,v,J} - E_{v\Omega,v',J'}} \quad (8)$$

Le coefficient ε est évidemment une fonction linéaire du champ magnétique I et sera linéaire en M si $J' = J$ ce qui est possible si l'état $v\Omega$ est de symétrie $1u$. Une modification analogue de la fonction d'onde de l'état fondamental X peut être envisager, mais elle ne ferait que compliquer la présentation sans apporter de choses nouvelles.

La probabilité d'excitation optique de l'état ${}^3\Pi_{0^+u}$ fait intervenir les éléments de matrice du dipole optique entre l'état excité et l'état fondamental soit :

$$\begin{aligned} D_q^I(M'',M) &= \langle X^1\Sigma_g^+, v'' J'' M'' | D_q^I | {}^3\Pi_{0^+u,v,J,M}\rangle_B \\ D_q^I(M',M'') &= \langle X v'' J'' | | D^I | | {}^3\Pi_{0^+u,v,J}\rangle (-1)^{J''-M''} \begin{pmatrix} J'' & 1 & J \\ -M'' & q & M \end{pmatrix} \\ &+ \sum_{v\Omega v'J'} \varepsilon(v\Omega v'J'M) \langle X v'' J'' | | D^I | | v\Omega v'J'\rangle (-1)^{J''-M''} \begin{pmatrix} J'' & 1 & J \\ -M'' & q & M \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (9)$$

En champ nul, les termes en ϵ s'annulent et on vérifie aisément l'égalité :

$$|D_q^1(M'', M)| = |D_{-q}^1(-M'', -M)| \quad (10)$$

ce qui assure l'égalité des probabilités d'excitation des niveaux $+M$ et $-M$ en polarisation linéaire. Au contraire en champ non nul, si on considère les termes où $\nu\Omega J'$ désignent un état lu avec $J' = J$, pour lesquels ϵ est proportionnel au produit MB, et l'élément de matrice du dipole électrique est non nul pour la transition $\nu\Omega J \leftarrow XJ''$, il n'y a plus égalité ⁽¹⁰⁾ et les probabilités d'excitation des niveaux $+M$ et $-M$ ne seront plus égales même en polarisation linéaire. C'est la cause du terme correspondant de l'effet Faraday ⁽¹⁸⁾ (cf. chapitre III - 1ère Partie - § 2.3.). Cependant pour que cet effet soit important, il faut que l'on ait sensiblement

$$\langle X\nu''J'' || D^1 || {}^3\Pi_{o+u} \nu J \rangle \approx \epsilon(\nu\Omega\nu'J'M) \langle X\nu''J'' || D^1 || \nu lu \nu' J \rangle$$

égalité au moins valable en ordre de grandeur.

Cette condition ne semble pas remplie dans le cas de la transition B - X de l'iode :

- pour les niveaux νlu voisins de l'état B, les transitions $\nu lu \leftarrow X$ ne sont pas très fortes ⁽¹⁹⁾ ; on a à peu près égalité des ordres de grandeur de $\langle X \nu'' J'' || D^1 || {}^3\Pi_{o+u} \nu J \rangle$ et de $\langle X \nu'' J'' || D^1 || \nu lu \nu' J \rangle$ comme ϵ est très petit ($\epsilon = \mu_B / \Delta E$ est au mieux dans la gamme $10^{-3} - 10^{-4}$ pour un champ de l'ordre du Tesla)
- pour les autres niveaux lu situés très au-dessus de l'état B, il est possible que l'élément de matrice du dipole entre ces états et l'état fondamental soit un peu plus gros que $\langle X \nu'' J'' || D^1 || {}^3\Pi_{o+u} \nu J \rangle$ mais le coefficient ϵ sera très petit à cause des fortes valeurs du dénominateur d'énergie qui vaudra 10^4 à 10^5 cm^{-1} .

On peut donc considérer que cet effet ne joue aucun rôle important ni dans nos observations, ni dans l'effet Faraday de la transition $B \leftarrow X$.

4. NOTRE THEORIE DE LA PREDISOCIATION MAGNETIQUE

Dans ce paragraphe, nous allons décrire la théorie de la prédissociation magnétique telle que nous l'avons proposée (^{3,16}) avant de connaître la prédissociation hyperfine de l'état B. Cette théorie négligeant toute influence des spins nucléaires, a le double avantage d'être d'une grande simplicité et de représenter assez bien la plupart des résultats. Dans le paragraphe 5, la théorie générale tenant compte de la prédissociation hyperfine sera exposée.

4.1. L'état lu responsable des prédissociations naturelle et magnétique de l'état B

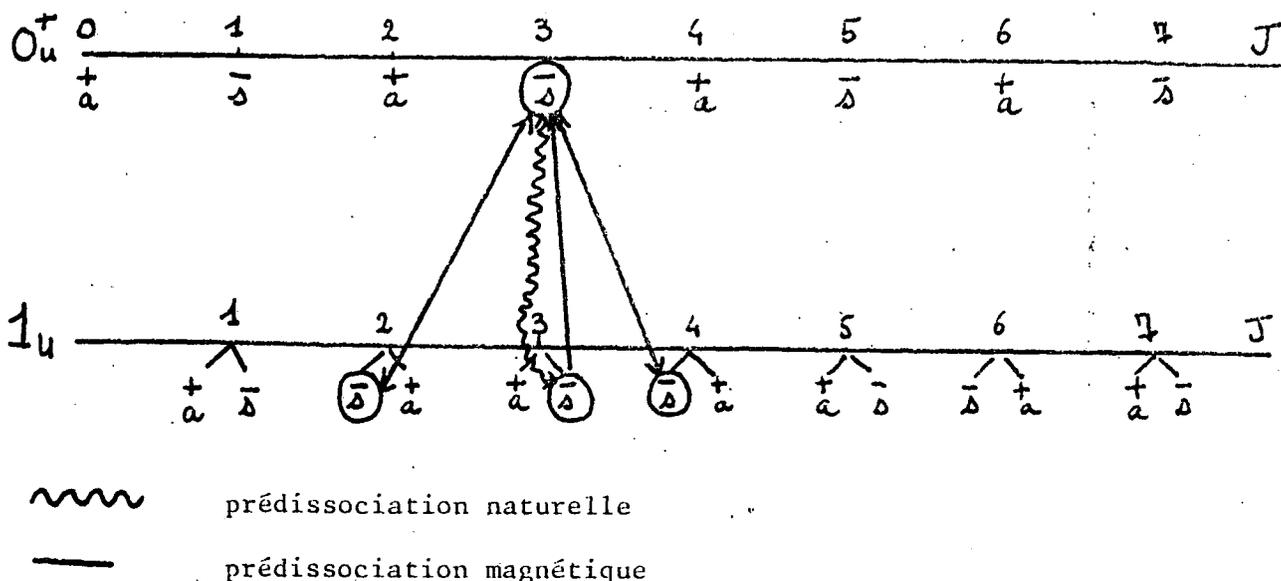
Ainsi que nous l'avons vu, les règles de sélection ne s'opposent pas à ce que la prédissociation magnétique de l'état $B^3\Pi_{0u}^+$ soit due à un état lu. Par ailleurs l'argument de Van Vleck cesse d'être valable maintenant que la prédissociation naturelle de l'état B est connue. En effet cette prédissociation est très faible, non à cause de la densité de Franck Condon qui atteint des valeurs notables mais à cause de l'élément de matrice électronique qui est très petit pour la prédissociation gyroscopique. Si l'élément de matrice électronique du Hamiltonien Zeeman entre l'état B et l'état lu n'est pas très petit, l'état lu peut créer une prédissociation magnétique notable de l'état B en accord avec les observations.

D'un autre point de vue la grande analogie des dépendances vibrationnelles des deux prédissociations et des courbes de potentiel des états responsables des deux prédissociations cesse alors d'être une coïncidence étonnante pour devenir la preuve de la qualité des résultats expérimentaux ; en effet si l'état $1u$ crée les deux prédissociations, les mesures sur la prédissociation magnétique ou sur la prédissociation naturelle doivent mener à des résultats concordants sur la dépendance vibrationnelle.

Enfin cette hypothèse est en accord avec les évaluations ab initio de Mulliken (⁸) de la position de l'état 0_u^- ; ces estimations le placent (cf. figure 1) au-dessous de la courbe de l'état B et sont en net désaccord avec la position de l'état responsable de la prédissociation magnétique déduite des mesures par Chapman et Bunker (¹¹).

La figure 5 montre les couplages possibles entre les niveaux de l'état B et ceux de l'état $1u$. Cette figure tirée de notre thèse de 3ème cycle (³) tient évidemment compte de l'existence dans l'état $1u$ de deux composantes de parités opposées pour chaque valeur de J.

Figure 5 Seuls les couplages reliant l'état $B^3\Pi_{0_u}^+$ $J = 3$ aux niveaux de l'état $1u$ ont été représentés.



4.2. Calcul de la probabilité de prédissociation. Interférence entre prédissociation magnétique et prédissociation naturelle

La probabilité de prédissociation est donnée par la règle d'or de Fermi et il est facile de vérifier que la discussion de validité est analogue à celle faite au § 2.2.2. pour la théorie de Van Vleck. On obtient donc :

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{pred}}(v, J, M) &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{J'=J-1}^{J+1} |\langle B^3 \Pi_{O^+ u, v, J, M} | \mathcal{H}_{ZE} + V | 1u, E, J', M \rangle|^2 \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left[|\langle B^3 \Pi_{O^+ u, v, J, M} | \mathcal{H}_{ZE} + V | 1u, E, J, M \rangle|^2 \right. \\ &\quad \left. + \sum_{J'=J \pm 1} |\langle B^3 \Pi_{O^+ u, v, J, M} | \mathcal{H}_{ZE} | 1u, E, J', M \rangle|^2 \right] \end{aligned} \quad (10)$$

Le développement de cette expression donne aisément :

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{pred}}(v, J, M) &= \left(\alpha_v B \frac{M}{\sqrt{2J(J+1)}} + C_v \sqrt{J(J+1)} \right)^2 \\ &\quad + (\alpha_v B)^2 \left[\frac{(J^2 - M^2)(J-1)}{(2J-1)(2J)(2J+1)} + \frac{((J+1)^2 - M^2)(J+2)}{(2J+1)(2J+2)(2J+3)} \right] \end{aligned} \quad (11)$$

avec

$$\alpha_v = \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar}} \mu_B B \langle 0^+_{u, v} | g_L T_{-1}^1(\vec{L}) + g_S T_{-1}^1(\vec{S}) | 1u, E \rangle \quad (12)$$

$$C_v = \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar}} \langle 0^+_{u, v} | \frac{\hbar^2}{\sqrt{2} \mu r^2} (T_{-1}^1(\vec{L}) + T_{-1}^1(\vec{S})) | 1u, E \rangle \quad (13)$$

Ce développement est obtenu par application directe des équations 35, 55 et 56 du chapitre I. On peut aussi utiliser un calcul du type de celui développé dans le § 5 du chapitre I, ce qui permet de classer les termes de

l'équation (11) selon leur nature tensorielle. On obtient alors la forme suivante :

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{pred}}(v, J, M) &= \sqrt{(2J+1)} \times \\ &\langle J M | C_v^2 J(J+1) J_{T_o}^0 + C_v \alpha_v B \sqrt{\frac{2}{3}} J(J+1) J_{T_o}^1 + \\ &+ \frac{1}{3} (\alpha_v B)^2 \left(J_{T_o}^0 + \sqrt{\frac{J(J+1)}{5(2J-1)(2J+3)}} J_{T_o}^2 \right) | JM \rangle \end{aligned} \quad (14)$$

dont on vérifie aisément l'identité avec l'équation (11).

Le développement de Γ_{pred} fait donc apparaître les termes de prédissociation magnétique pure en $(\alpha_v B)^2$, un terme de prédissociation gyroscopique pure en $C_v^2 J(J+1)$ et enfin un terme d'interférence entre ces deux prédissociations ; ce terme s'écrit $\alpha_v B C_v M \sqrt{2}$. Ce dernier terme donne des contributions de signes opposés pour la probabilité de prédissociation des niveaux $+M$ et $-M$ dès que le champ magnétique n'est pas nul. Donc les durées de vie des niveaux de valeurs de M opposées ne sont plus égales et si l'excitation peuple également ces niveaux, les populations, dans un état stationnaire, des niveaux $+M$ et $-M$ seront différentes et il en résultera une orientation des molécules excitées. L'existence de ce terme d'interférence est évidemment caractéristique du fait que la prédissociation naturelle et une partie de la prédissociation magnétique de l'état $B^3\Pi_{ou} + v, J, M$ sont dues au même état lu E, J, M . (Bien sûr l'interférence ne porte pas sur la prédissociation magnétique provenant des niveaux lu $E, J \pm 1, M$).

4.3. Conséquences de cette formule

4.3.1. Etude générale

De la formule (11), on déduit l'expression du terme de relaxation par prédissociation donnée dans le chapitre II, équation (21) :

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{\text{pred}} = -\frac{1}{2} \left[\Gamma_{\text{pred}}, \rho \right] + \quad (15)$$

où la matrice Γ_{pred} est diagonale dans la base $|JM\rangle$

$$\langle JM | \Gamma_{\text{pred}} | JM' \rangle = \delta_{MM'} \Gamma_{\text{pred}}(v, J, M) \quad (16)$$

(L'équation 14 ci-dessus justifie la forme opératorielle donnée à la matrice Γ_{pred} , équation (22) du chapitre II).

En tenant compte des autres termes de relaxation par émission de rayonnement et par collisions, et en admettant pour ce dernier terme l'approximation discutée dans le § 5.3. du chapitre II - 1ère Partie, on obtient pour la durée de vie de la population du niveau $BvJM$ la valeur τ_{BvJM} donnée par :

$$\frac{1}{\tau_{BvJM}} = \Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}} + \Gamma_{\text{pred}}(v, J, M)$$

et pour celle d'une cohérence entre les niveaux $BvJM$ et M' la valeur

$\tau_{BvJ, MM'}$

$$\frac{1}{\tau_{BvJ, MM'}} = \Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}} + \frac{1}{2} (\Gamma_{\text{pred}}(vJM) + \Gamma_{\text{pred}}(vJM'))$$

Il est alors facile d'étudier dans le formalisme du chapitre II les intensités de fluorescence sous excitation stationnaire en fonction des géométries d'excitation et de détection. Cette intensité s'écrit avec les notations du chapitre II :

$$J' = \sum_{MM'} \frac{\langle JM' | \mathcal{D} | JM \rangle \langle JM | \mathcal{D} | JM' \rangle}{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}} + \frac{1}{2} (\Gamma_{\text{pred}}(vJM) + \Gamma_{\text{pred}}(vJM')) + i(E_{vJM'} - E_{vJM})/\hbar}$$

L'étude des géométries permettant l'observation de l'effet Hanle a été présentée dans le chapitre II ainsi que certains résultats expérimentaux. Pour

l'étude de la prédissociation seule, il vaut mieux se limiter aux géométries qui rendent inobservables l'effet Hanle ; c'est-à-dire qu'il faut soit qu'il n'y ait pas excitation de cohérences transversales, soit que celles qui sont excitées ne soient pas détectées.

Les signaux qui semblent donc les plus intéressants sont obtenus dans les géométries suivantes :

- excitation en polarisation Π ou σ linéaire

- détection de la lumière émise selon la direction du champ magnétique : soit l'intensité totale $I_{\sigma+} + I_{\sigma-}$; soit la différence des intensités selon les deux polarisations circulaires $I_{\sigma+} - I_{\sigma-}$; soit enfin l'intensité dans l'une des deux polarisations circulaires $I_{\sigma+}$ ou $I_{\sigma-}$.

Le choix de ces géométries d'excitation repose essentiellement sur le fait qu'elles ne créent pas d'orientation de l'état excité, donc que l'orientation créée par la prédissociation apparaîtra sur fond noir (au lieu de se superposer à un signal d'orientation créé par l'excitation et variable en fonction du champ magnétique à cause de la prédissociation). Dans tous ces cas la détection n'est pas sensible aux cohérences transversales et on a donc :

$$\begin{aligned} \mathcal{J}' &= \sum_{k, k', M} g_o^k \mathcal{D}_o^{k'} \frac{\langle JM | J_o^k | JM \rangle \langle JM | J_o^{k'} | JM \rangle}{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}} + \Gamma_{\text{pred}}(v, J, M)} \\ &= \frac{1}{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}} \sum_{k, k', M} g_o^k \mathcal{D}_o^{k'} \frac{\langle JM | J_o^k | JM \rangle \langle JM | J_o^{k'} | JM \rangle}{1 + \frac{\Gamma_{\text{pred}}(v, J, M)}{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}}} \quad (18) \end{aligned}$$

On voit donc sur cette expression que les variations relatives de \mathcal{J}' ne dépendent que des paramètres suivants :

$$\frac{\alpha_v^B}{\sqrt{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}}}, \quad \frac{C_v}{\sqrt{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}}}, \quad J$$

De plus si J est grand devant 1, on peut à condition de négliger tous les termes en $1/J$, remplacer la sommation sur M par une intégration ; pour cela on écrit par exemple, en posant $x = M / J$

$$\Gamma_{\text{pred}}(v, J, M) = (C_v J)^2 + (\alpha_v B)(C_v J) \sqrt{2} x + \frac{(\alpha_v B)^2}{4} (1+x^2)$$

On vérifie alors que les variations relatives de J' ne dépendent plus que de deux paramètres :

$$\frac{\alpha_v B}{\sqrt{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}}}, \quad \frac{C_v J}{\sqrt{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}}}$$

4.3.2. Etude du taux de polarisation circulaire

La figure 6 donne la dépendance calculée de $I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}$ en fonction de $\beta = \alpha_v B / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ pour une certaine valeur du paramètre $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$. Ainsi que l'on peut s'y attendre à partir d'une étude détaillée de la forme de l'équation (18), la quantité $(I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-})$ doit varier linéairement en β pour les petites valeurs de β et décroître assez rapidement comme β^{-3} pour les grandes valeurs. Cette quantité doit donc présenter un maximum pour une certaine valeur du paramètre β , et on peut associer à ce maximum un taux de polarisation. Des raisons de commodité expérimentale nous ont mené à étudier la quantité

$$\theta = \frac{(I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-})_{\text{max}}}{(I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-})_{B=0}} \quad (\text{cette quantité peut être supérieure à 1}).$$

La variation de θ avec le paramètre $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ est essentiellement linéaire pour les faibles valeurs de ce paramètre ; la courbe de la figure 7 montre cette variation dans le cas où la polarisation excitatrice est σ linéaire ; on a alors

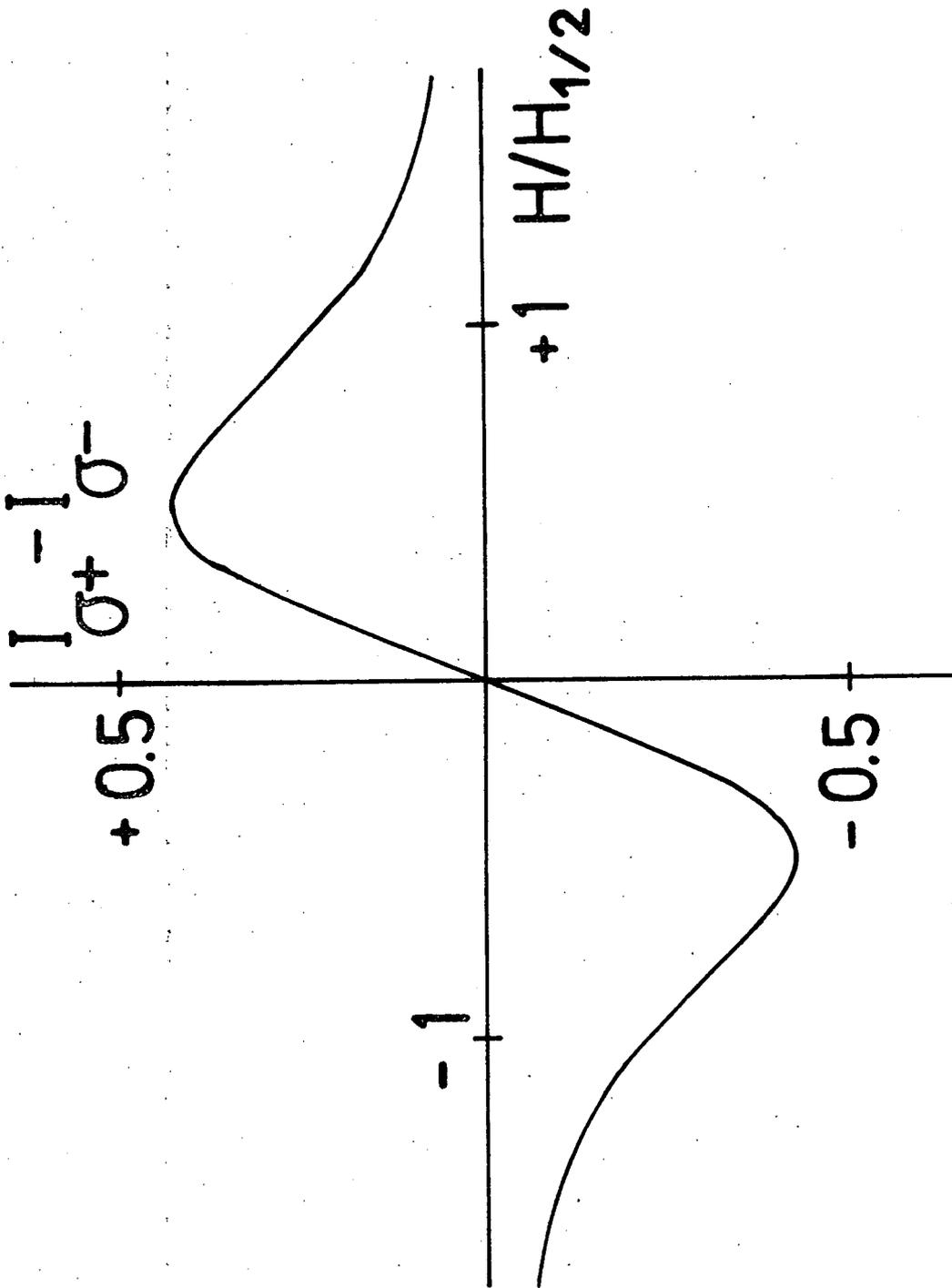


Figure 6 : Courbe théorique donnant la variation de $I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}$ dans des coordonnées réduites définies sur la figure 8. La valeur de $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ est de 0,96.

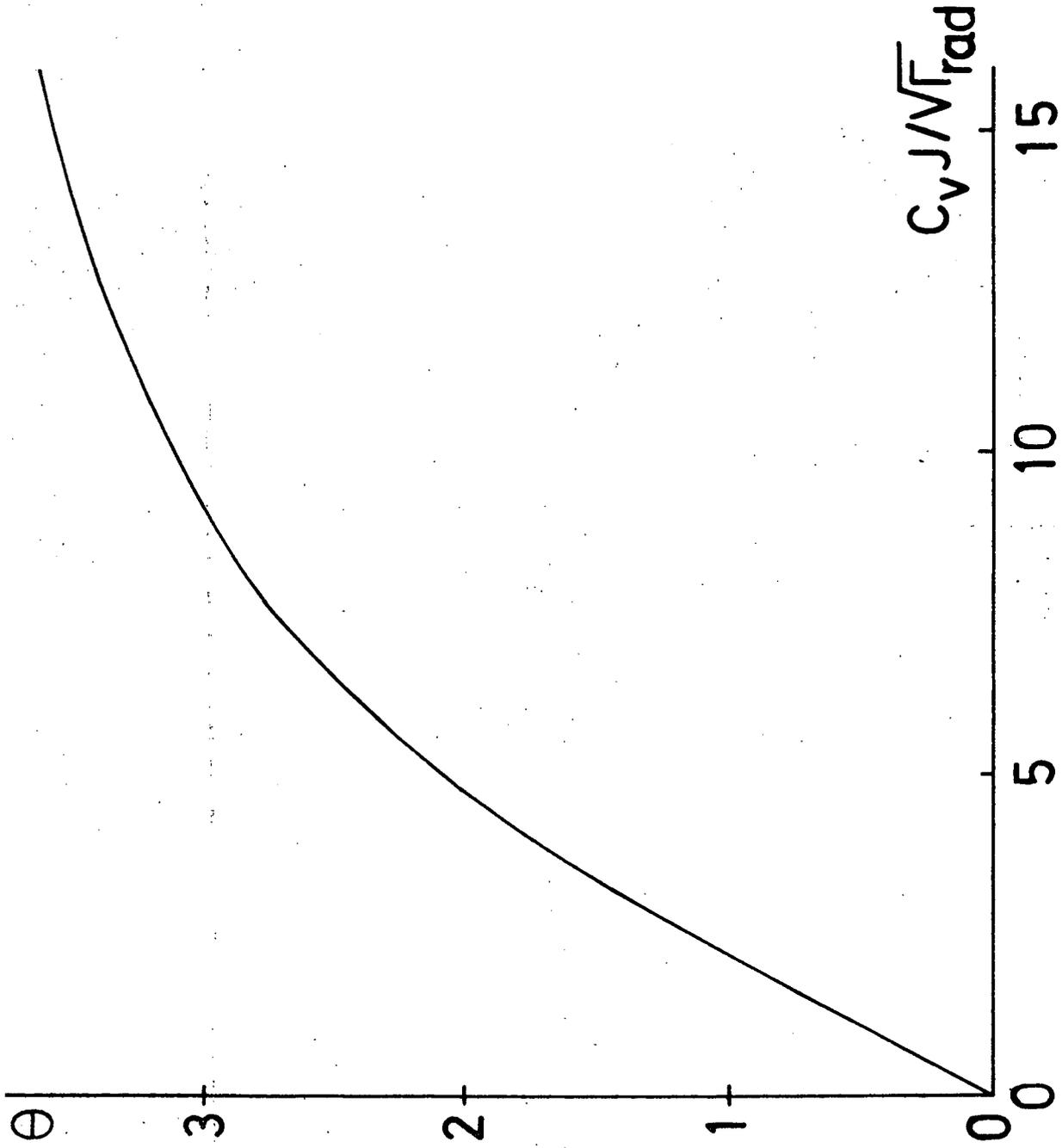


Figure 7 : Taux de polarisation circulaire θ en fonction du paramètre $C_v J / (\Gamma_{rad})^{1/2}$ (Γ_{coll} est supposé nul). Cette courbe correspond à une excitation polarisée en σ linéaire.

$$\theta_{\sigma} = 0.43 \frac{C_v J}{\sqrt{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}}} \quad \text{si} \quad \frac{C_v J}{\sqrt{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}}} \leq 3 \quad (19)$$

On voit que la valeur de θ est extrêmement sensible à la prédissociation naturelle quand celle-ci est faible ; en effet le rapport de la probabilité de prédissociation gyroscopique aux autres causes de relaxation vaut

$$\frac{C_v^2 J(J+1)}{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}}$$

et le taux de polarisation θ est proportionnel à la racine carrée de ce rapport. Ceci est un comportement classique des effets d'interférence ; l'interférence entre un effet faible (ici la prédissociation gyroscopique) et un effet fort (ici la prédissociation magnétique) permet une étude très sensible de l'effet faible. On vérifie aisément que la maximum de $I_{\sigma+} - I_{\sigma-}$ est atteint pour une valeur du champ dont l'ordre de grandeur est donné par $(\alpha_v B)^2 \approx \Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}$; ceci prouve bien que si la prédissociation gyroscopique est faible, la prédissociation magnétique lui est largement supérieure quand $I_{\sigma+} - I_{\sigma-}$ est maximum.

On peut remarquer aussi que θ n'a pas la même valeur suivant que l'excitation est faite en polarisation Π ou σ linéaire. En effet le terme d'interférence entre prédissociation est une fonction linéaire de M et a donc un effet maximum pour les niveaux de M voisin de J . Le taux θ doit donc être plus faible après une excitation Π qui peuple de manière préférentielle les niveaux de M faible qu'après une excitation σ qui peuple préférentiellement les niveaux de M fort (ces propriétés ne sont valables que si les transitions d'excitation sont R ou P). On obtient la relation numérique

$$\frac{\theta_{\Pi}}{\theta_{\sigma}} \approx 0.58 \quad \text{pour les petites valeurs de } C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$$

4.3.3. Etude des variations de l'intensité totale $I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}$ en fonction du champ magnétique

L'équation (18) permet cette étude. Les courbes ainsi obtenues dans le cas d'une excitation σ linéaire sont représentées sur la figure 8 et afin de permettre la comparaison des formes de courbes pour diverses valeurs du paramètre $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$, des coordonnées réduites sont utilisées.

Si $C_v J \ll (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ la courbe représentant $(I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-})$ en fonction du champ magnétique est très proche d'une Lorentzienne d'absorption mais si $C_v J > (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$, la forme de courbe en diffère notablement et présente même des maxima en champ non nul. L'existence de ces maxima est due à l'interférence entre prédissociation naturelle et magnétique ; si la prédissociation naturelle est forte, le gain sur le rendement de fluorescence sur les sous-niveaux pour lesquels l'interférence est destructive peut excéder la perte sur le rendement de fluorescence sur les autres sous-niveaux.

On peut aussi étudier la même quantité après une excitation Π ; on trouve que l'écart à la forme de Lorentz est plus faible qu'après une excitation σ linéaire pour la même valeur de $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$. Ceci a la même explication que la plus faible valeur de θ_{Π} .

On peut aussi s'intéresser à la largeur de la courbe en champ magnétique. La figure 9 trace la valeur du paramètre $\beta_{1/2} = \alpha_v B / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ pour laquelle l'intensité de fluorescence est égale à la moitié de sa valeur en champ nul en fonction du paramètre $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ et dans le cas d'une excitation σ .

Si il n'y avait pas d'interférence entre prédissociations naturelle et magnétique, l'approximation qui a mené aux équations (4) et (5)

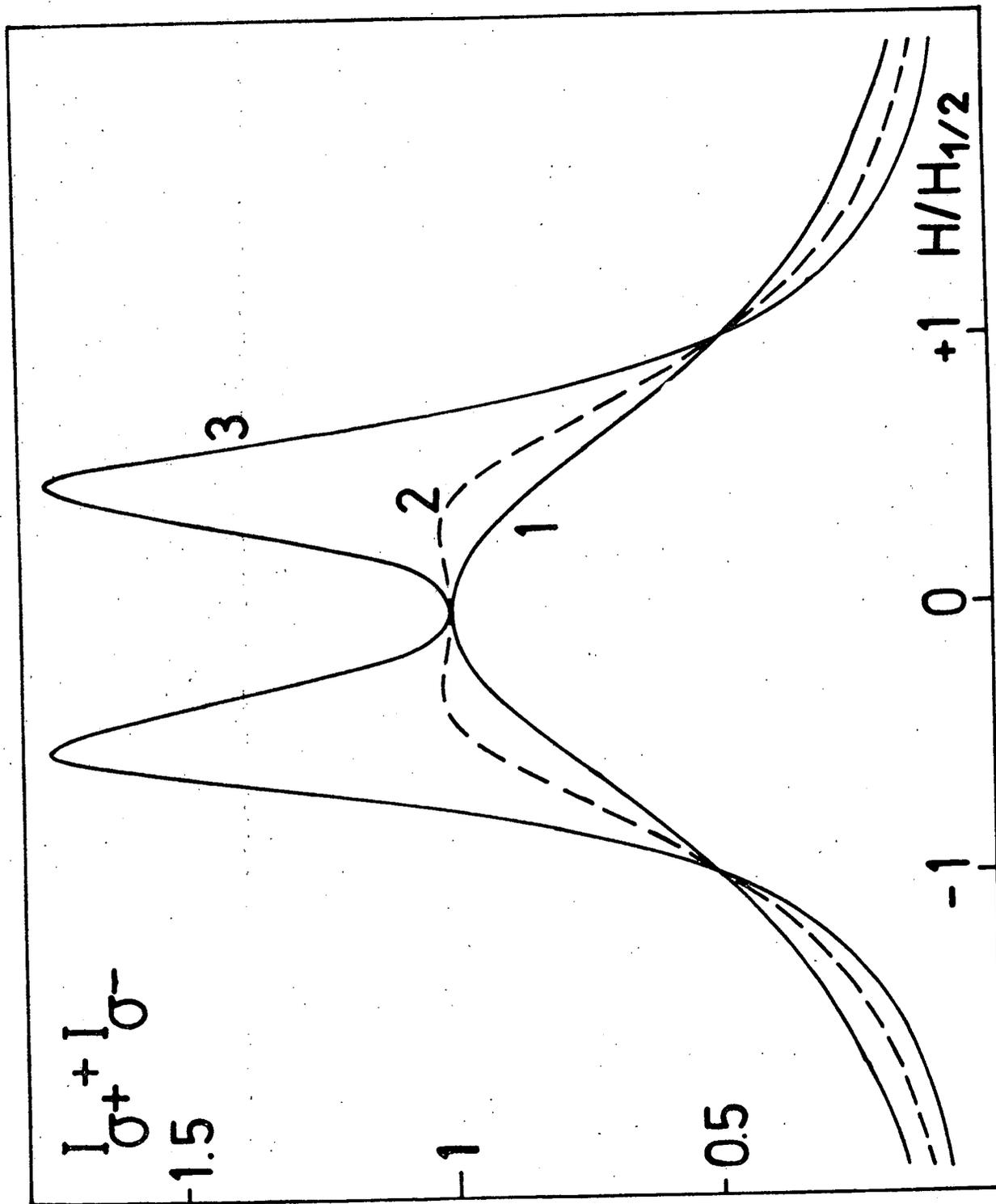


Figure 8 : Variation de l'intensité totale $I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}$ en fonction du champ magnétique dans le cas d'une excitation en polarisation σ linéaire. L'intensité de $(I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-})$ en champ nul est prise égale à 1 et $H_{1/2}$ est la valeur du champ pour lesquelles $(I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}) = 1/2$. Les valeurs de $C_V / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ sont les suivantes : courbe 1 : 0,3 courbe 2 : 1,0 courbe 3 : 2,9.

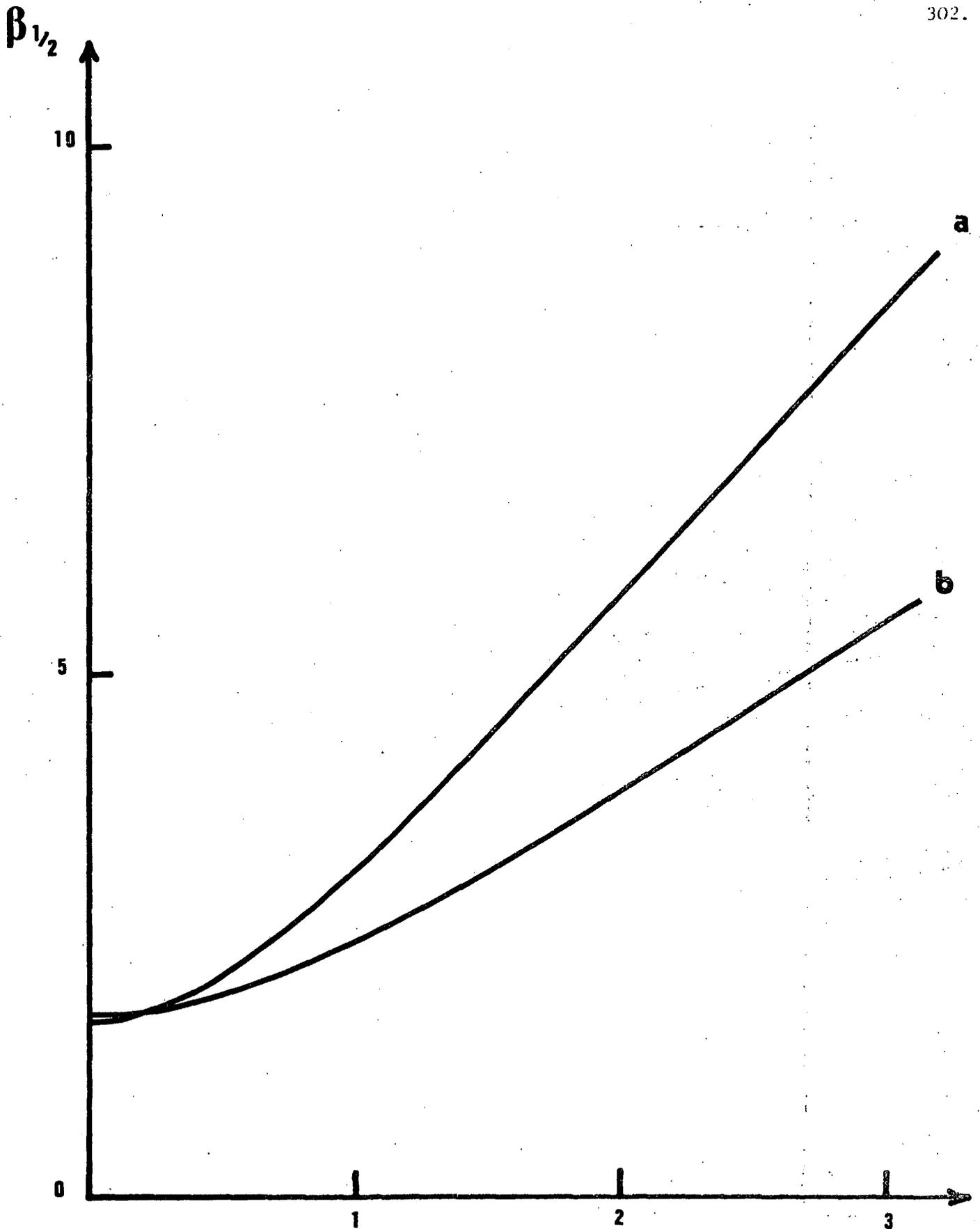


Figure 9 : Valeurs de $\beta_{1/2}$ en fonction de $C_v J / (\Gamma_{rad} + \Gamma_{coll})^{1/2}$

La courbe a est le résultat du calcul numérique exact tandis que la courbe b correspond au modèle grossier donné dans le texte. La différence entre ces deux valeurs est due essentiellement au fait que ce modèle néglige l'interférence entre prédissociations magnétique et naturelle.

serait valable et on aurait

$$\langle \Gamma_{\text{pred}} \rangle = C_v^2 J(J+1) + \frac{1}{3} (\alpha_v B)^2$$

L'intensité de fluorescence serait donnée par

$$J' = \frac{J_0}{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}} + C_v^2 J(J+1) + \frac{1}{3} (\alpha_v B)^2}$$

et la largeur à mi-hauteur $B_{1/2}$ par :

$$\frac{1}{3} (\alpha_v B_{1/2})^2 = \Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}} + C_v^2 J(J+1)$$

La variation correspondante de $\beta_{1/2}$ est tracée aussi sur la figure 9

$$\beta_{1/2} = \left(3 \left(1 + \frac{(C_v J)^2}{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}} \right) \right)^{1/2}$$

Cette formule n'est une bonne approximation que pour les faibles valeurs de $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$. On peut enfin vérifier par le calcul que la largeur à mi-hauteur est plus faible après une excitation Π qu'après une excitation σ du moins dès que la prédissociation gyroscopique est forte ; ce comportement est encore dû à la même raison qui explique la différence entre θ_{Π} et θ_{σ} .

4.3.4. Influence des natures R ou P des raies d'excitation et de détection

La plupart des calculs numériques ont été effectués dans le cas d'une excitation et d'une détection effectuées sur des raies R ($J' - J'' = +1$). En pratique, dans les géométries considérées, l'utilisation d'une raie P à l'excitation n'entraîne que de très faibles variations des résultats si $J' \gg 1$. L'utilisation d'une raie P à la détection change le signe des

signaux d'orientation par rapport à la détection sur des raies R, mais n'a pas d'autre effet si $J' \gg 1$.

On peut aisément vérifier par des arguments généraux de symétrie que :

$$I_{\sigma^+}(B) = I_{\sigma^-}(-B) \quad (21)$$

(I_{σ^\pm} se rapporte à l'axe de quantification et le signe de B est mesuré sur cet axe). On voit donc que la connaissance de l'une des deux fonctions $I_{\sigma^\pm}(B)$ donne celle de l'autre et fournit donc la valeur de θ sans qu'il faille résoudre les problèmes de calibration absolue de taux de polarisation que l'on doit résoudre avec les systèmes lame quart d'onde tournante - polariseur fixe décrits ailleurs (cf. chapitre II et (20)). Cependant la nécessité d'isoler la raie R de la raie P afin que I_{σ^\pm} soit effectivement sensible à l'orientation de l'état excité nécessite l'utilisation d'un pouvoir de résolution assez fort et limite l'intensité de fluorescence et en même temps le rapport signal sur bruit. Bien que de la connaissance de $I_{\sigma^+}(B)$ on puisse déduire grâce à la relation (21) $(I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-})_B$ il est intéressant de mesurer cette dernière quantité par une expérience spécifique :

- d'une part cela simplifie le dépouillement expérimental
- d'autre part cette mesure peut être faite sans inconvénient sur l'ensemble des raies R et P d'un doublet de fluorescence, donc avec un pouvoir de résolution plus faible et une plus forte intensité lumineuse et par conséquent un meilleur rapport signal sur bruit.

Enfin, la dépendance de Γ_{pred} avec M fait que la relaxation crée un alignement longitudinal dans l'état excité ; nous avons calculé cet alignement (16) et montré que sa dépendance en champ magnétique est sensible à la valeur de $C_V J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$. Cependant comme aucune des géométries que nous avons utilisées ne permet de voir cet alignement sur fond noir, nous ne présenterons pas cette étude plus en détail.

4.4. Vérifications expérimentales de cette théorie

Les premières vérifications expérimentales ont été obtenues sur les niveaux excités grâce aux coïncidences des raies du laser à Krypton ionisé (³) et du laser Hélium Néon (¹⁶) avec les raies d'absorption de l'iode. Ces coïncidences ne permettent pas d'explorer correctement la dépendance en J et seulement de manière très partielle celle en v.

On ne s'attend pas enfin à ce que cette théorie soit totalement satisfaisante puisqu'elle néglige la prédissociation hyperfine.

4.4.1. Etude de la polarisation circulaire

La mesure de la quantité $(I_{\sigma+} - I_{\sigma-})$ en fonction du champ magnétique a été réalisée sur plusieurs niveaux ; la figure 4 permet la comparaison de la courbe théorique et des résultats expérimentaux sur le niveau $v' = 6 \quad J' = 32$; le seul paramètre laissé ajustable dans la courbe théorique est le paramètre $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$; l'abscisse est ajustée sur les courbes $(I_{\sigma+} + I_{\sigma-}) = f(B)$. On voit que l'accord théorie-expérience est bon.

La dépendance en pression d'iode du taux de polarisation θ a été étudiée sur divers niveaux ; ainsi que le montre l'équation (19) la décroissance de θ avec la pression doit être lente :

$$\theta = \theta_{p=0} \sqrt{\frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}}} \quad (22)$$

Cette équation est sensiblement vérifiée encore que la décroissance de θ semble peut-être un peu plus lente (on prend pour Γ_{rad} la valeur déduite de la mesure de la durée de vie τ et de la relation

$$\frac{1}{\tau} = \Gamma_{\text{rad}} + k_v J(J+1)$$

k_v étant lui-même déduit de la valeur extrapolée à pression nulle de θ).

Le tableau 1 regroupe pour les niveaux ainsi étudiés la valeur de θ_{σ} extrapolée à pression nulle, les valeurs de k_v et de la probabilité de décroissance radiative Γ_{rad} ainsi déduites ; les valeurs de τ sont celles des références (12,21,23).

Tableau 1

v'	J'	θ_{σ}	$1/\tau$ 10^6 s^{-1}	k_v s^{-1}	Γ_{rad} 10^6 s^{-1}
6	32	0.13 ± 0.02	3.22 ± 0.10	250 ± 90	29 ± 0.2
11	128	0.38 ± 0.05	2.5 ± 0.2	68 ± 10	1.37 ± 0.2
17	36	0.05 ± 0.01	0.87 ± 0.03	9 ± 4	0.86 ± 0.04
18	95	0.19 ± 0.03	1.03 ± 0.04	18 ± 5	0.86 ± 0.10
21	116 et 122	0.30 ± 0.05	1.45 ± 0.04	33 ± 6	0.98 ± 0.14
40	77	0.23 ± 0.03	0.70 ± 0.02	26 ± 6	0.55 ± 0.06

Ces valeurs sont en fort désaccord avec celles de Tellinghuisen (14) qui propose $k_6 = 1990 \text{ s}^{-1}$ alors que nous donnons $k_6 = 250 \pm 90 \text{ s}^{-1}$. On peut remarquer au passage la très forte sensibilité de la méthode ; ainsi sur le niveau $v' = 17$ $J' = 36$ le taux de polarisation observé $\theta_{\sigma} \approx 0.05 \pm 0.02$ correspond à une prédissociation naturelle $\Gamma_{\text{pred}} = k_v J'(J'+1) \approx 10^4 \text{ s}^{-1}$ qui n'est que 1 % de la probabilité de décroissance radiative.

Enfin des mesures après excitation en polarisation Π ont permis de mesurer le taux de polarisation θ_{Π} sur certains de ces niveaux. Le tableau 2 donne les valeurs de θ_{Π} et θ_{σ} observées dans le mêmes conditions de

pression d'iode et leur rapport $\theta_{\Pi} / \theta_{\sigma}$. Rappelons que la valeur théorique de ce rapport est voisine de 0,58.

Tableau 2

v'	17	18	21	40
J'	36	95	116	77
θ_{Π}	0.021	0.085	0.13	0.12
θ_{σ}	0.046	0.150	0.24	0.21
$\theta_{\Pi} / \theta_{\sigma}$	0.46	0.57	0.54	0.57

L'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales de ce rapport semble satisfaisant.

4.4.2. Mesures sur l'intensité totale

En général, dans les courbes antérieures aux nôtres, les courbes de variation de l'intensité totale de fluorescence en fonction du champ magnétique ont été trouvées très voisines de courbes de Lorentz (^{10,11}). Ceci n'est pas très étonnant ; en effet les expériences de la référence (¹⁰) ont été réalisées avec une excitation non sélective et les courbes obtenues sont des moyennes ; en général les niveaux les plus prédissoeciés qui donneraient les courbes s'écartant le plus de la forme de Lorentz ont par définition des rendements de fluorescence faibles et contribuent donc peu à ces moyennes. Par ailleurs la plupart des expériences ont été faites avec des valeurs assez fortes de la pression d'iode donc de fortes valeurs de Γ_{coll}

et cela réduit la valeur du paramètre $C_V J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ qui doit être grand pour que la déviation aux courbes de Lorentz soit notable.

Dans le cas de nos expériences sur les niveaux cités dans le tableau 1, la valeur maximale de $C_V J / (\Gamma_{\text{rad}})^{1/2}$ est atteinte sur le niveau $v' = 11$ $J' = 128$ où cette quantité vaut environ 0.9. D'après la figure 8, une telle valeur laisse espérer un écart notable à la forme de Lorentz pour la courbe $(I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-})$ en fonction du champ magnétique. C'est bien ce que l'on observe, en contradiction avec les affirmations de la référence (11), mais leurs expériences avaient un très faible rapport signal sur bruit dans le cas de l'étude du niveau $v' = 11$. La figure 10 montre la variation de $(I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-})$ en fonction du champ magnétique, observée sur le niveau $v' = 11$ $J' = 128$ après une excitation. Les points sont ceux d'une courbe de Lorentz de même largeur à mi-hauteur ; ils ont été tracés afin de rendre apparente la différence entre ces deux formes de courbes.

4.4.3. Mesure directe de durée de vie

Malgré le bon accord de cette théorie et de l'expérience, il semblait nécessaire de la confirmer par une mise en évidence directe que l'orientation trouvée était bien due à ce que les durées de vie des sous-niveaux Zeeman de valeurs opposées de M étaient différentes.

Une expérience a été réalisée sur le niveau $v' = 40$ $J' = 77$ excité par le laser à Krypton ionisé ; la mesure de la durée de vie a été faite par la méthode des déphasages. Faute de pouvoir mesurer la durée de vie de sous-niveaux Zeeman excités ou détectés de manière sélective, on a choisi d'utiliser la détection des polarisations σ^+ ou σ^- sur les raies de fluorescence R ou P isolées l'une de l'autre. Le choix de la polarisation σ^+ sur la raie R permet de rendre la détection nettement plus sensible aux niveaux M positifs qu'aux niveaux de M négatifs. Cette situation s'inverse par le changement de σ^+ en σ^- ou de R en P.

$V = 11$
 $J = 128$

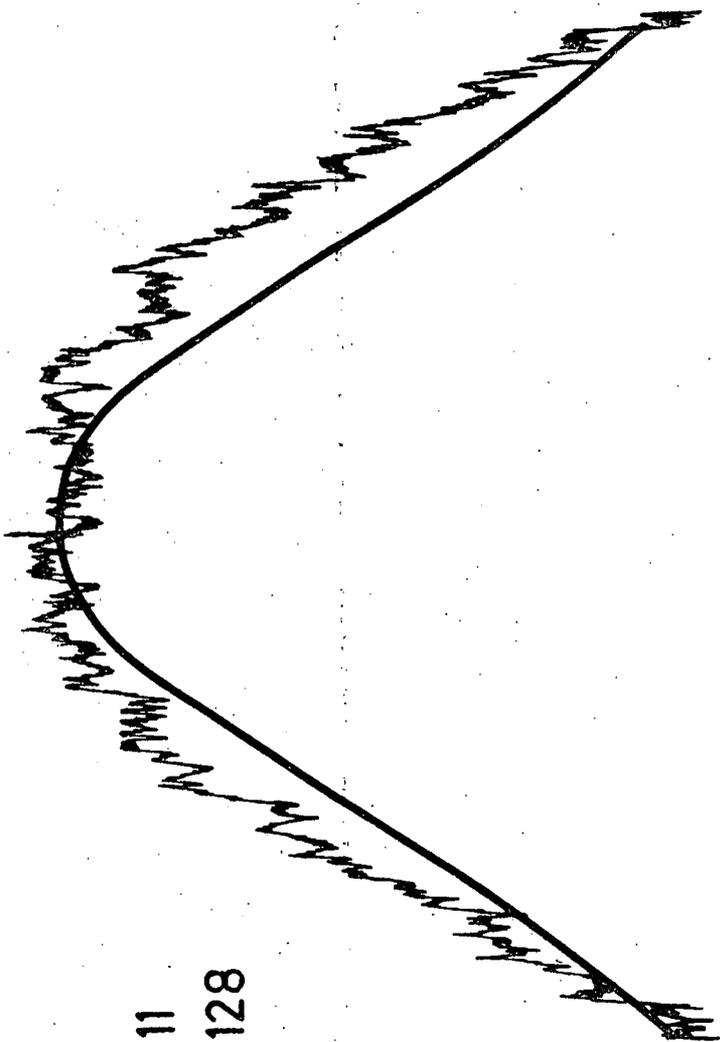


Figure 10 : La courbe expérimentale est la variation de l'intensité totale de fluorescence

$(I_{\sigma+} + I_{\sigma-})$ en fonction du champ magnétique sur le niveau $v' = 11$ $J' = 128$

excité par un laser Hélium - Néon en polarisation σ linéaire. La courbe sans bruit est une Lorentzienne de même largeur à mi-hauteur.

On a pu enregistrer les variations du déphasage de la modulation de la fluorescence quand l'excitation est modulée à 100 KHz (^{3,22}). On a ainsi vérifié que les durées de vie mesurées sur les fluorescences provenant des niveaux de M positifs et des niveaux de M négatifs étaient différentes, sauf en champ nul et que l'ordre de grandeur de la différence de durée de vie était en bon accord avec le taux de polarisation observé.

La figure 11 montre la variation du déphasage avec le champ magnétique sur chacune des deux polarisations circulaires σ^+ et σ^- . On remarque que la durée de vie passe par un maximum en champ non nul ce qui est une évidente confirmation de notre théorie d'interférence entre prédissociations.

4.4.4. Nécessité d'une étude plus complète

Si l'accord obtenu entre la théorie et l'expérience est assez satisfaisant, il ne peut être question de s'en satisfaire. En effet d'un point de vue théorique, le fait de négliger la prédissociation hyperfine ne se justifie pas car elle est d'un ordre de grandeur souvent comparable à celui de la prédissociation gyroscopique et même à celui de la probabilité de décroissance radiative Γ_{rad} . Les seules raisons qui nous ont poussé à présenter cette première théorie sont à la fois historiques (cette théorie date de 1973-1974, c'est-à-dire avant la découverte de la prédissociation hyperfine) et pédagogiques (cette théorie est d'une grande simplicité et la plupart de ses prévisions sont modifiées quantitativement mais pas qualitativement par le passage à la théorie exacte).

Par ailleurs des désaccords mineurs mais significatifs apparaissent entre la théorie et les expériences :

- la dépendance de θ avec la pression d'iode n'est pas en bon accord avec la loi donnée par l'équation 22. Un exemple de ce désaccord sera donné dans le paragraphe 7.1.

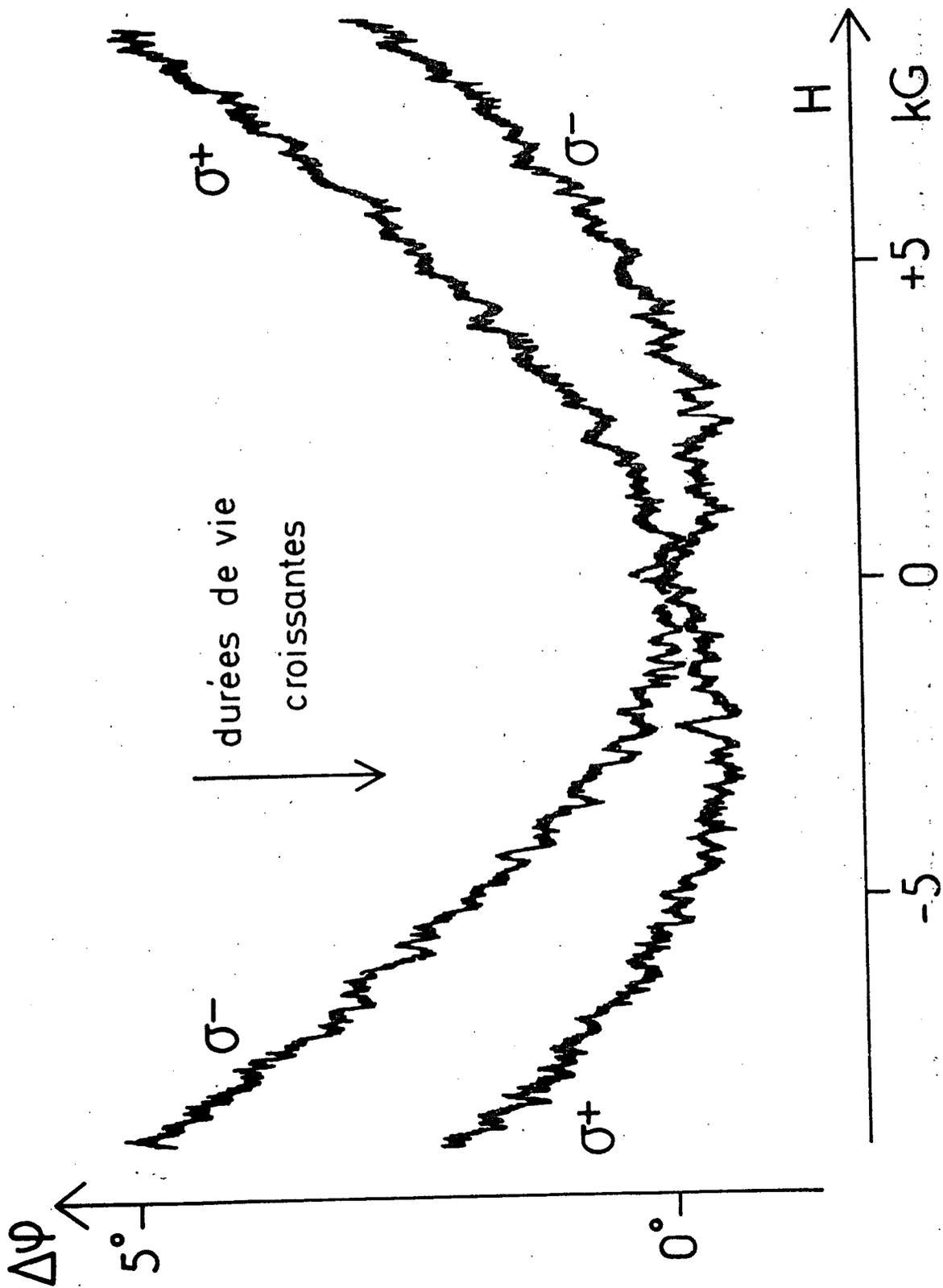


Figure 11 : Variation $\Delta\varphi$ du déphasage φ en fonction du champ magnétique. Le niveau excité est $v' = 40$ $J' = 77$ et les deux courbes correspondent à des polarisations circulaires opposées σ^+ et σ^- .

- les valeurs Γ_{rad} déduites de la valeur de θ et de mesures de durée de vie incluent nécessairement une contribution provenant de la prédissociation hyperfine ; cette contribution dépend de J ainsi que le montre le tableau 3 regroupant les premiers résultats obtenus avec un laser à colorant sur le niveau $v' = 11$.

Tableau 3

J'	70	100	115	128
θ_{T}	0.20	0.28	0.345	0.38
$1/\tau$ (10^6 s^{-1})	1.41	1.76	2.18	2.50
k_{V} (s^{-1})	50	52	64	68
Γ_{rad} (10^6 s^{-1})	1.16	1.23	1.33	1.37

Rappelons que d'après le chapitre V $\Gamma_{\text{rad}}(v' = 11) = 0.79 \pm 0.10$
 10^6 s^{-1} .

Les valeurs de $1/\tau$ sont déduites de la thèse de M. Broyer (²³) ; les valeurs de θ_{O} ont été extrapolées à pression d'iode nulle et le dépouillement utilise la même méthode que pour le tableau 1 (le rapport $C_{\text{V}} J / \sqrt{\Gamma_{\text{rad}}}$ est tiré de l'équation (19) et on écrit que $1/\tau = \Gamma_{\text{rad}} + C_{\text{V}}^2 J(J+1)$).

Enfin la possibilité d'exciter sélectivement des séries de niveaux de vibration et de rotation était manifestement la méthode qui permettrait de tester au mieux les prévisions de la théorie de la prédissociation magnétique.

Ce test ne serait cependant réellement significatif que si la théorie utilisée incluait les effets de la prédissociation hyperfine. Nous allons donc présenter cette théorie avant de la comparer à l'expérience.

5. THEORIE COMPLETE DE LA PREDISSOCIATION MAGNETIQUE, INCLUANT LES EFFETS DE LA PREDISSOCIATION HYPERFINE

5.1. Evaluation de la probabilité de prédissociation

Cette évaluation est simple du point de vue formel. Elle est donnée par la règle d'or de Fermi et s'écrit :

$$\Gamma_{\text{pred}}(v, J, F, M_F) = \frac{2\pi}{h} \sum_{J', I', F'} |\langle B v J \in F M_F | \mathcal{H}_{\text{hfs}} + \mathcal{H}_{\text{ZE}} + V | u, E, J' I' F' M_{F'} \rangle|^2 \quad (23)$$

où E désigne l'énergie du niveau BvJ.

Le Hamiltonien hyperfin \mathcal{H}_{hfs} est limité aux termes dipolaires magnétiques et quadripolaires électriques :

$$\mathcal{H}_{\text{hfs}} = \sum_{k=1}^2 \sum_{X=A,B} \mathcal{H}_k(X)$$

On voit alors que l'expression (23) est très analogue à celle qui donne le Hamiltonien effectif (chapitre I - § 5 - équation 53) et nous allons utiliser les mêmes méthodes de développement. Par ailleurs seuls les termes dépendant du champ magnétique sont à calculer, car les autres termes ont déjà été calculés dans le chapitre V et la référence (23).

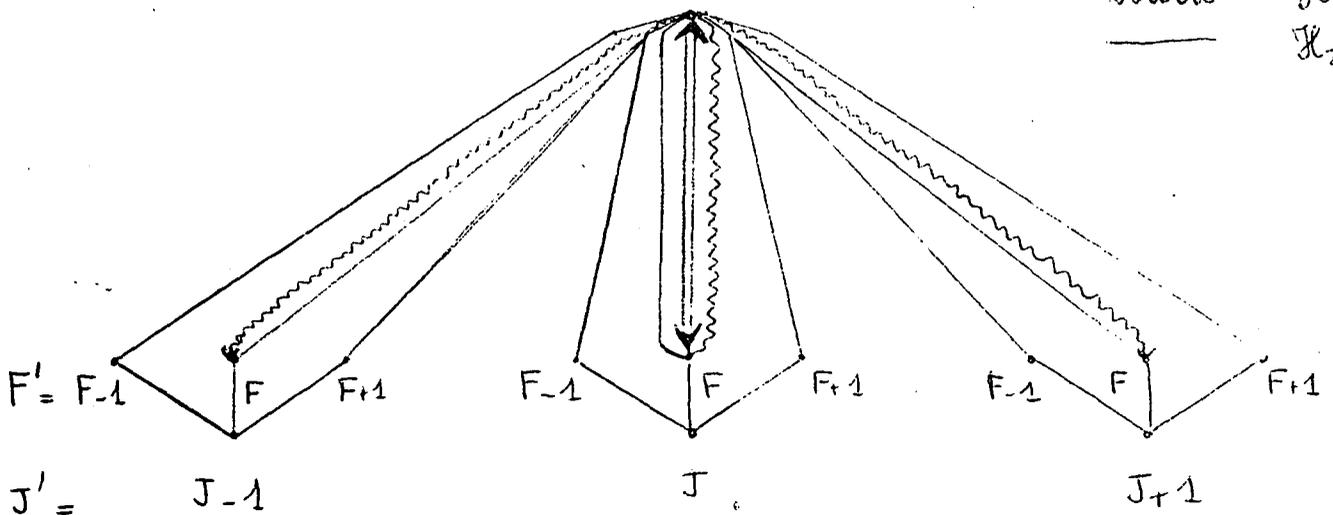
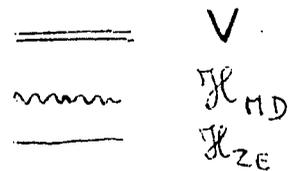
Les conditions de validité de l'équation (23) nécessitent une discussion particulière ; l'inégalité (9) du chapitre V prend toujours la

même forme $\Gamma_{\text{pred}} \ll \omega_e$ et reste donc bien vérifiée. L'analogie de l'équation (10) pose plus de problèmes : en effet le niveau $J_e F M_F$ est couplé aux niveaux $J' I' F' M_F$ du continuum ; la distance entre deux niveaux couplés au même état du continuum est donc égale à la distance entre les niveaux $J_e F M_F$ et $J_e' F' M_F$; cette distance, déjà faible en champ nul, peut être encore plus faible en champ non nul et dans certains cas elle peut être inférieure à Γ_{pred} . Alors la validité de l'équation (23) ne sera plus assurée pour ces niveaux dans la zone de champ correspondante. Cela n'est cependant pas très ennuyeux car pour une valeur donnée du champ magnétique, cet effet ne doit affecter qu'une faible fraction des nombreux sous-niveaux Zeeman hyperfins ; de plus pour les sous-niveaux pour lesquels la formule (23) n'est pas valable, la relaxation par prédissociation prend des valeurs intermédiaires entre celles calculées pour chacun des deux niveaux par l'équation (23). Bien qu'une solution exacte soit possible, nous ne chercherons pas à l'obtenir car elle serait inutilisable comme nous le verrons plus loin.

On peut visualiser les couplages qui interviennent entre l'état B et l'état lu dans l'équation 23. La figure 12 donne les couplages entre l'état $Bv J I F M_F$ et les niveaux de même parité de l'état lu, en limitant \mathcal{H}_{hfs} au terme dipolaire magnétique $\mathcal{H}_{\text{MD}} (k = 1)$.

Figure 12

$$B^3 \Pi_0^+ u \quad v \quad J I F \Pi_F$$



5.2. Développement de cette expression

On peut développer l'équation (23) sous la forme suivante, avec les notations évidentes :

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{pred}} &= \Gamma_{\text{gyro}} + \Gamma_{\text{hfs - gyro}} + \Gamma_{\text{hfs}} \\ &+ \Gamma_{\text{magn}} + \Gamma_{\text{magn - gyro}} + \Gamma_{\text{magn - hfs}} \end{aligned} \quad (24)$$

Nous devons calculer seulement les trois derniers termes ; ce calcul va être facilité grâce aux résultats du chapitre I dans lequel le couplage entre un état $\Omega = 0$ et un état de $\Omega = 1$ est envisagé.

Si on suppose que les termes importants du Hamiltonien hyperfin dans l'équation (23) se réduisent au terme dipolaire magnétique $k = 1$, on vérifie aisément que l'on a comme dans le chapitre V

$$\Gamma_{\text{pred}}(v, J, \epsilon, F, M_F) = \sum_I |\alpha(I \epsilon J F)|^2 \Gamma_{\text{pred}}(v, J, I, F, M_F) \quad (25)$$

avec

$$\Gamma_{\text{pred}}(v, J, I, F, M_F) = \frac{2\pi}{h} \sum_{J', F'} |\langle BvJIFM_F | \mathcal{H}_{\text{MD}} + \mathcal{H}_{\text{ZE}} + V | 1u, E, J', I, F', M_F \rangle|^2$$

Cette propriété est rigoureusement vraie pour les 3 termes magnétiques de l'équation (24) alors qu'elle ne l'est qu'approximativement pour les autres termes ; en effet les règles de sélection sont $\Delta I = 0$ pour V et \mathcal{H}_{ZE} ; de plus on a montré au cours du calcul de la correction diamagnétique d'un état 0_u^+ perturbé par un état $1u$ (chapitre I - § 5) que le terme d'interférence Hamiltonien quadripolaire électrique - Hamiltonien Zeeman était strictement nul. Le terme $\Gamma_{\text{magn - hfs}}$ ne contient donc que les termes $\mathcal{H}_{\text{MD}} - \mathcal{H}_{\text{ZE}}$ dans tous les cas et on vérifie aisément la propriété (25) pour ces termes.

On a donc dans tous les cas les résultats suivants :

$$\Gamma_{\text{pred - magn}}(\nu, J, \epsilon, F, M_F) = \sum_I |\alpha(I \epsilon J F)|^2 \Gamma_{\text{pred - magn}}(\nu, J, I, F, M_F)$$

où $\Gamma_{\text{pred - magn}}$ regroupe l'ensemble des 3 termes Γ_{magn} , $\Gamma_{\text{magn - gyro}}$, $\Gamma_{\text{magn - hfs}}$ et les développements de ces termes sont les suivants :

$$\Gamma_{\text{magn}}(\nu, J, I, F, M_F) = (\alpha_V B)^2 \frac{1}{3} \left[1 + \frac{2(3M_F^2 - F(F+1))}{F(F+1)} \cdot \frac{3(\vec{J} \cdot \vec{F})^2 - \frac{3}{2} \vec{J} \cdot \vec{F} - \vec{F}^2 \vec{J}^2}{(2F-1)(2F+3)(2J-1)(2J+3)} \right]$$

$$\Gamma_{\text{magn - gyro}}(\nu, J, I, F, M_F) = \sqrt{2} \alpha_V B C_V M_F \frac{\vec{F} \cdot \vec{J}}{F^2}$$

$$\Gamma_{\text{magn - hfs}}(\nu, J, I, F, M_F) = -\alpha_V B a_V M_F \frac{2}{3} \left[\frac{\vec{I} \cdot \vec{F}}{I \cdot F} + \frac{3(\vec{F} \cdot \vec{J})(\vec{J} \cdot \vec{I}) - \vec{J}^2(\vec{I} \cdot \vec{F})}{(2J-1)(2J+3)} \right]$$

(26)

avec les définitions habituelles de a_V , C_V (cf. chapitre V - équations 24 et 25)

et α_V par :

$$\alpha_V = \sqrt{\frac{2\pi}{h}} \mu_B \langle 0_{u,v}^+ | g_L T_{-1}^1(\vec{L}) + g_S T_{-1}^1(\vec{S}) | 1u, E \rangle$$

(et bien sûr :

$$2 \vec{I} \cdot \vec{J} = F^2 - J^2 - I^2 \quad ; \quad 2 \vec{I} \cdot \vec{F} = F^2 - J^2 + I^2$$

$$2 \vec{J} \cdot \vec{F} = F^2 + J^2 - I^2 \quad)$$

Le premier commentaire est alors que la durée de vie est maintenant fonction de tous les nombres quantiques ν , J , ϵ , F , M_F . Le deuxième commentaire est que l'interférence entre prédissociations magnétique et gyroscopique ainsi que l'interférence entre prédissociations magnétique et hyperfine créent toutes deux un terme linéaire en $B M_F$, dont le rôle sur

un niveau hyperfin donné va être assez semblable à celui du terme $B M_J$ qui est apparu au § 4.2. Cependant alors que le terme en $B M_F$ provenant de l'interférence entre prédissociations magnétique et gyroscopique est précédé d'un coefficient qui a le même signe pour tous les niveaux hyperfins, il n'en est pas de même du terme en $B M_F$ provenant de l'interférence entre prédissociations magnétique et hyperfine ; celui-ci s'ajoute ou se retranche au premier terme, en parfaite analogie avec la manière dont, dans le calcul du facteur de Landé des niveaux hyperfins, la contribution du magnétisme nucléaire s'ajoute ou se retranche à la contribution du magnétisme de rotation suivant le sous-niveau hyperfin considéré.

De même que pour les facteurs de Landé l'effet Hanle reste Lorentzien tant que la dispersion des facteurs de Landé n'est pas trop forte, on s'attend ici à ce que, après moyenne sur tous les sous-niveaux hyperfins d'un niveau de rotation, l'influence du terme $\Gamma_{\text{magn} - \text{hfs}}$ soit faible du moins tant que l'importance de la prédissociation hyperfine n'est pas trop grande.

Dans le cas où la prédissociation hyperfine est exprimée par la formule 23 du chapitre V (c'est-à-dire le seul terme hyperfin considéré est le terme dipolaire magnétique $\mathcal{H}_{\text{MD}}^{(c)}$) on obtient pour la probabilité de prédissociation la formule approchée suivante :

$$\Gamma_{\text{pred}}(v, J, I, F, M_F) = \left(C_v - \frac{a_v}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\vec{I} \cdot \vec{J}}{J^2} + \frac{\alpha_v}{\sqrt{2}} \frac{\vec{B} \cdot \vec{J}}{J^2} \right)^2 J^2 + a_v^2 \frac{I^2 J^2 - (\vec{I} \cdot \vec{J})^2}{4 J^2} + \alpha_v^2 \frac{B^2 J^2 - (\vec{B} \cdot \vec{J})^2}{4 J^2} \quad (27)$$

Sur cette expression, le fait que Γ_{pred} est toujours positif apparait clairement et on pourrait déterminer les conditions d'annulation de Γ_{pred} comme nous l'avions fait dans le chapitre V ; comme la durée de vie d'un sous-niveau Zeeman hyperfin est pratiquement inaccessible à la mesure, ces conditions seraient peu intéressantes.

5.3. Conséquences de ces formules

De même que dans le paragraphe 4.3., on déduit de ces formules la valeur du terme de relaxation par prédissociation

$$\frac{d\rho}{dt} \Big|_{\text{pred}} = -\frac{1}{2} \left[\Gamma_{\text{pred}}, \rho \right] +$$

avec une nouvelle valeur de la matrice Γ_{pred} ; celle-ci est diagonale dans la base $|J F M_F\rangle$; (ce résultat est seulement approximatif, ainsi que nous l'avons remarqué au cours de la discussion de validité de la formule 23). On obtient alors l'intensité de fluorescence en fonction du champ magnétique sous une forme donnée par l'équation 48 du chapitre II. Nous la réécrivons ici dans le cas particulier où les géométries d'excitation ou de détection rendent inobservables les termes d'effet Hanle et de croisements de niveaux :

$$J' = \sum_{\epsilon F M_F} \frac{\langle J \epsilon F M_F | \mathcal{E} | J \epsilon F M_F \rangle \langle J \epsilon F M_F | \mathcal{D} | J \epsilon F M_F \rangle}{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}} + \Gamma_{\text{pred}}(\nu, J, \epsilon, F, M_F)} \quad (28)$$

En admettant que la fonction d'onde en champ nul reste une bonne approximation de la fonction d'onde, on obtient :

$$J' = \sum_{II'} \sum_{\epsilon F M_F} |\alpha(I \epsilon J F)|^2 |\alpha(I' \epsilon J F)|^2 \frac{\langle J I F M_F | \mathcal{E} | J I F M_F \rangle \langle J I' F M_F | \mathcal{D} | J I' F M_F \rangle}{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}} + \Gamma_{\text{pred}}(\nu J \epsilon F M_F)} \quad (29)$$

L'évaluation de cette expression est en théorie assez aisée ; on utilise les méthodes du chapitre II pour évaluer les éléments de matrice de \mathcal{E} et on peut obtenir les coefficients $\alpha(I \epsilon J F)$ par diagonalisation du Hamiltonien hyperfin.

Cependant, dans le cas d'un niveau de $J' = 50$, il y a 21 niveaux hyperfins et au total 2121 sous-niveaux Zeeman hyperfins. La sommation sur

$\epsilon F M_F I I'$ fait intervenir au moins 11800 termes. Chacun de ces termes est une fonction Lorentzienne d'absorption du champ magnétique, centrée en champ non nul ; un tel calcul est assez volumineux*.

Dans un but de simplification, nous avons remplacé les niveaux $|J\epsilon FM_F\rangle$ par les niveaux $|JIFM_F\rangle$; étant donné le nombre de termes impliqués, il semble que ceci doit être une assez bonne approximation. On a donc étudié les variations de la quantité \mathfrak{J}'' donnée par l'équation (30) :

$$\mathfrak{J}'' = \sum_{I F M_F} \frac{\langle JIFM_F | \mathfrak{E} | JIFM_F \rangle \langle JIFM_F | \mathfrak{J} | JIFM_F \rangle}{1 + \frac{\Gamma_{\text{pred}}(v, J, I, F, M_F)}{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}}} \quad (30)$$

Les variations relatives de \mathfrak{J}'' en fonction du champ magnétique ne dépendent que des paramètres suivants :

$$\frac{C_v}{\sqrt{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}}}, \quad \frac{a_v}{\sqrt{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}}}, \quad \frac{\alpha_v B}{\sqrt{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}}}, \quad J$$

et des valeurs accessibles de I c'est-à-dire de la nature ortho ou para du niveau étudié.

Un raisonnement analogue à celui développé dans le § 4.3. permet de montrer que si $J \gg I$, les deux paramètres J et $C_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ n'interviennent que par l'intermédiaire de leur produit. Cette remarque a été vérifiée sur les résultats du programme que nous avons réalisé pour l'évaluation de \mathfrak{J}'' . Cependant, même aux très grandes valeurs de J , la nature ortho ou para de l'état continue à influencer sur les variations de \mathfrak{J}'' .

* On conçoit clairement alors que l'évaluation exacte des effets de prédis-sociations dans le cas où deux sous-niveaux Zeeman sont à une distance inférieure ou égale à Γ_{pred} serait inutilisable : il faudrait en effet diagonaliser le Hamiltonien Zeeman et hyperfin pour chaque valeur du champ afin de savoir quels sont les niveaux qui remplissent cette condition ; le volume de ces calculs serait démesuré.

Afin d'étudier les variations de \mathcal{J}'' , nous avons utilisé systématiquement cette remarque et nous avons fixé J à une valeur constante J_0 ; J_0 a été choisi égal à 50 pour les niveaux ortho et 51 pour les niveaux para, ce qui semble suffisant pour vérifier la condition $J_0 \gg I$. Cette méthode est intéressante car le calcul de \mathcal{J}'' est assez volumineux, la somme sur IFM_F comportant environ 30 J ou 42 J termes suivant la nature para ou ortho du niveau.

Puisque J est fixé, c'est en agissant sur $C_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ que l'on peut étudier les variations avec J des taux de polarisation et largeurs de courbes en champ magnétique. Deux cas se présentent :

- On veut étudier la variation avec J de ces quantités sur un niveau de vibration donné ; les valeurs réelles de $a_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ et $C_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ sont relativement indépendantes de J en première approximation ; afin d'étudier la variation avec J , on garde à $a_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ sa valeur réelle et on fait varier $C_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ dans le rapport J/J_0 .
- On veut étudier par exemple les variations du taux de polarisation θ sur un niveau de vibration rotation donné avec la pression d'iode. Sur un niveau donné a_v et C_v sont fixés et leur rapport $Y = a_v / C_v$ est indépendant de Γ_{coll} . Pour étudier les variations avec Γ_{coll} c'est donc le choix des paramètres suivants qui s'impose :

$$\frac{\alpha_v B}{\sqrt{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}}}, \quad \frac{C_v}{\sqrt{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}}}, \quad Y = a_v / C_v, \quad J$$

et la nature ortho ou para.

Cependant si on veut utiliser la remarque que J et $C_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ n'interviennent que par leur produit pour alléger les calculs par l'usage d'une valeur réduite J_0 , il faut alors modifier à la fois $x = C_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ et Y en $x_0 = x \cdot J/J_0$ et $Y_0 = Y \cdot J_0/J$.

Le paragraphe suivant va présenter certains résultats de cette étude.

5.4. Résultats numériques de l'étude des variations de J'' en fonction des divers paramètres

On pourrait reprendre de manière systématique tous les résultats obtenus dans le paragraphe 4.3. Cependant à cause de l'introduction du paramètre supplémentaire décrivant la prédissociation hyperfine, là où dans le paragraphe 4.3. nous avons présenté une courbe, nous allons devoir présenter un réseau de courbes. Pour la clarté de l'exposé nous allons essayer de simplifier au maximum les résultats présentés.

5.4.1. Taux de polarisation θ

On peut étudier les variations du taux de polarisation θ avec le nombre de rotation sur un niveau de vibration donné en supposant a_v et C_v indépendants de J . On peut aussi étudier sur un niveau de vibration rotation donné la valeur de θ en fonction de la pression ; enfin l'influence de la nature ortho ou para du niveau peut être évaluée.

Afin de ne pas compliquer nous supposons toujours que la polarisation de la lumière excitatrice est σ linéaire et que les raies d'excitation et de détection sont des raies R.

- *Variation de θ avec J*

La figure 13a représente les courbes donnant la valeur de θ en fonction de $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ dans le cas de niveaux ortho. Ces calculs ont été faits selon la première méthode décrite dans le paragraphe

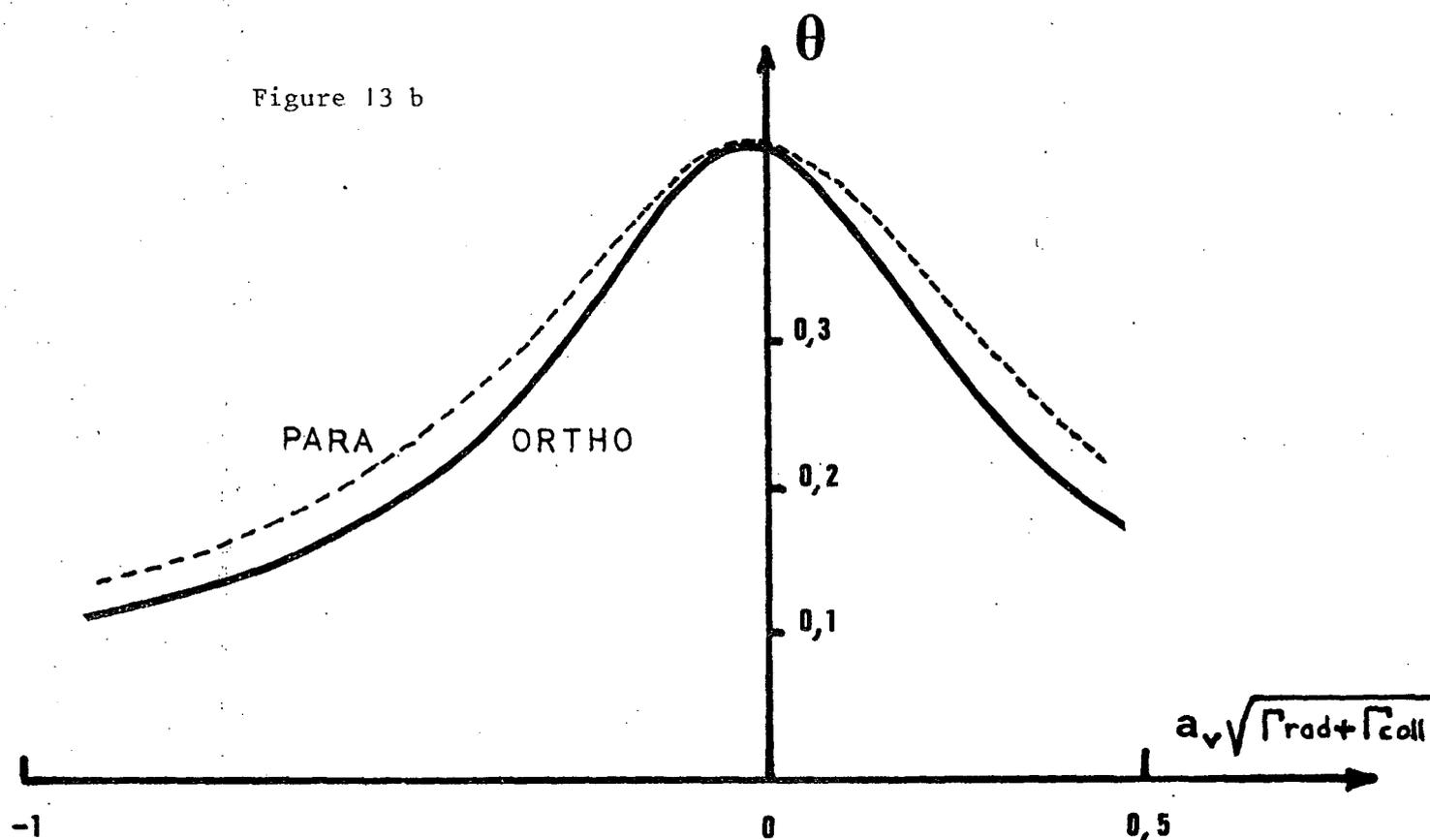
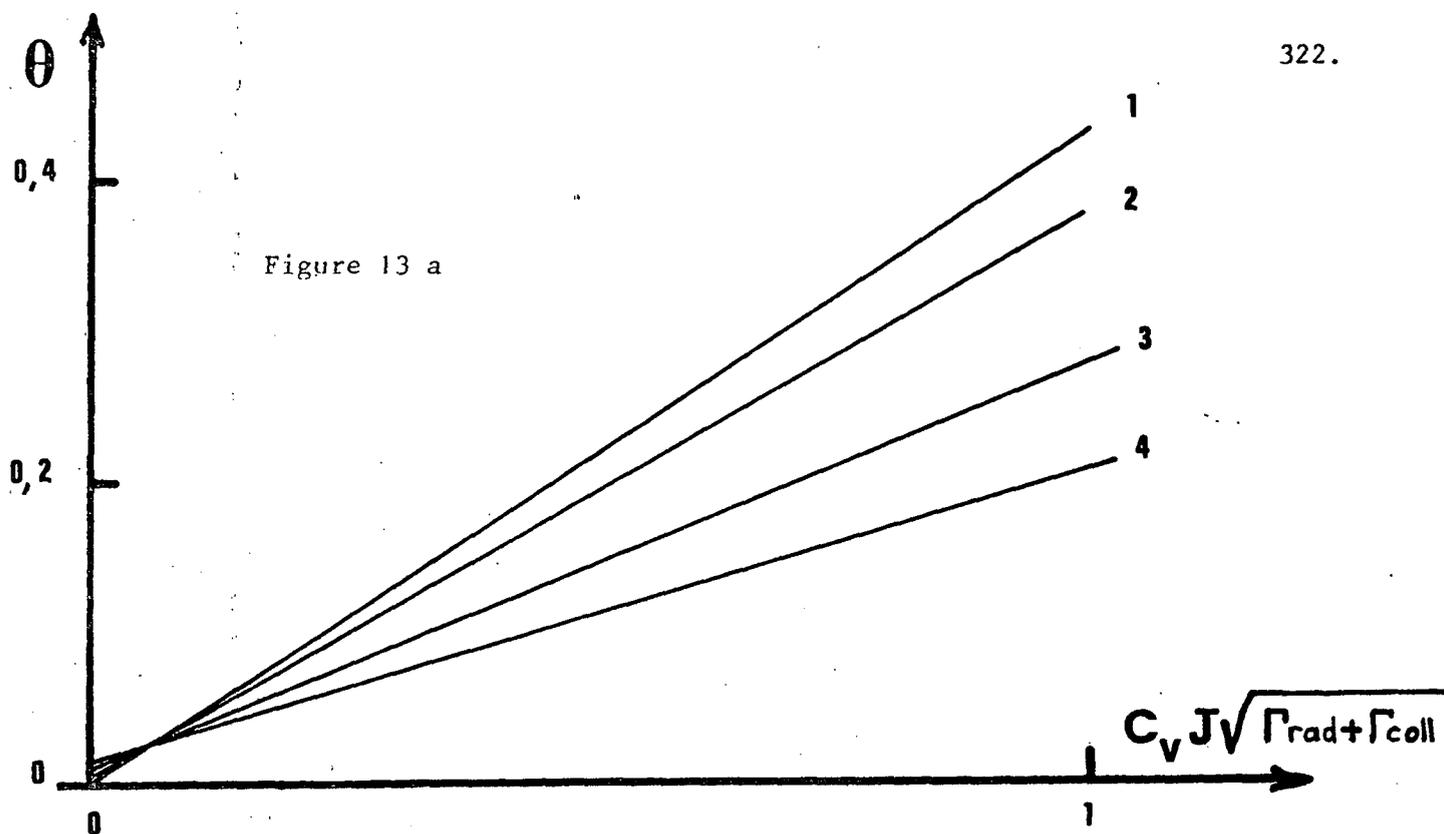


Figure 13 a - On a tracé les variations de θ avec $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ pour diverses valeurs de $a_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$. La courbe numérotée n correspond à $a_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2} = -0,15 \times (n-1)$.

Figure 13 b - Variation de θ avec $a_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})$ quand $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ vaut 1

5.3. avec une valeur réduite du nombre de rotation $J_0 = 50$. Les diverses courbes correspondent à diverses valeurs du paramètre $a_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$. On voit que dans la gamme des valeurs envisagées θ a une variation qui est bien linéaire en fonction de $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$; mais la pente dépend très notablement de $a_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$; (il apparaît aussi que θ n'est pas tout à fait nul quand $C_v J$ s'annule).

Cette dépendance de la pente de θ en fonction de $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ entraîne que les dépouillements de θ en termes de $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ en utilisant la formule (19) sont faux si la prédissociation hyperfine n'est pas négligeable et vont dans le sens d'une sous-estimation de ce paramètre. Les valeurs de $k_v = C_v^2$ déduites dans les tableaux 1 et 3 doivent être sous estimées malgré la surestimation de $(\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})$ introduite par l'usage de la formule

$$\frac{1}{\tau} = \Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}} + k_v J(J+1)$$

Cette formule incluant la prédissociation hyperfine dans Γ_{rad} .

• *Variation de θ avec la nature ortho ou para du niveau*

Cette dépendance existe mais n'est notable que si la prédissociation hyperfine est forte, ce qui est tout à fait naturel. La figure 13b trace pour les niveaux ortho et para les valeurs de θ pour $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2} = +1$ en fonction de $a_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$. D'après le chapitre V, la plus forte valeur de $a_v^2 / (\Gamma_{\text{rad}})$ est de l'ordre de 0.30 ce qui donne pour $a_v / (\Gamma_{\text{rad}})^{1/2}$ une valeur voisine de -0.55 (en supposant $C_v > 0$). Dans ces conditions la différence de valeurs de θ entre niveaux ortho et para n'est jamais très forte.

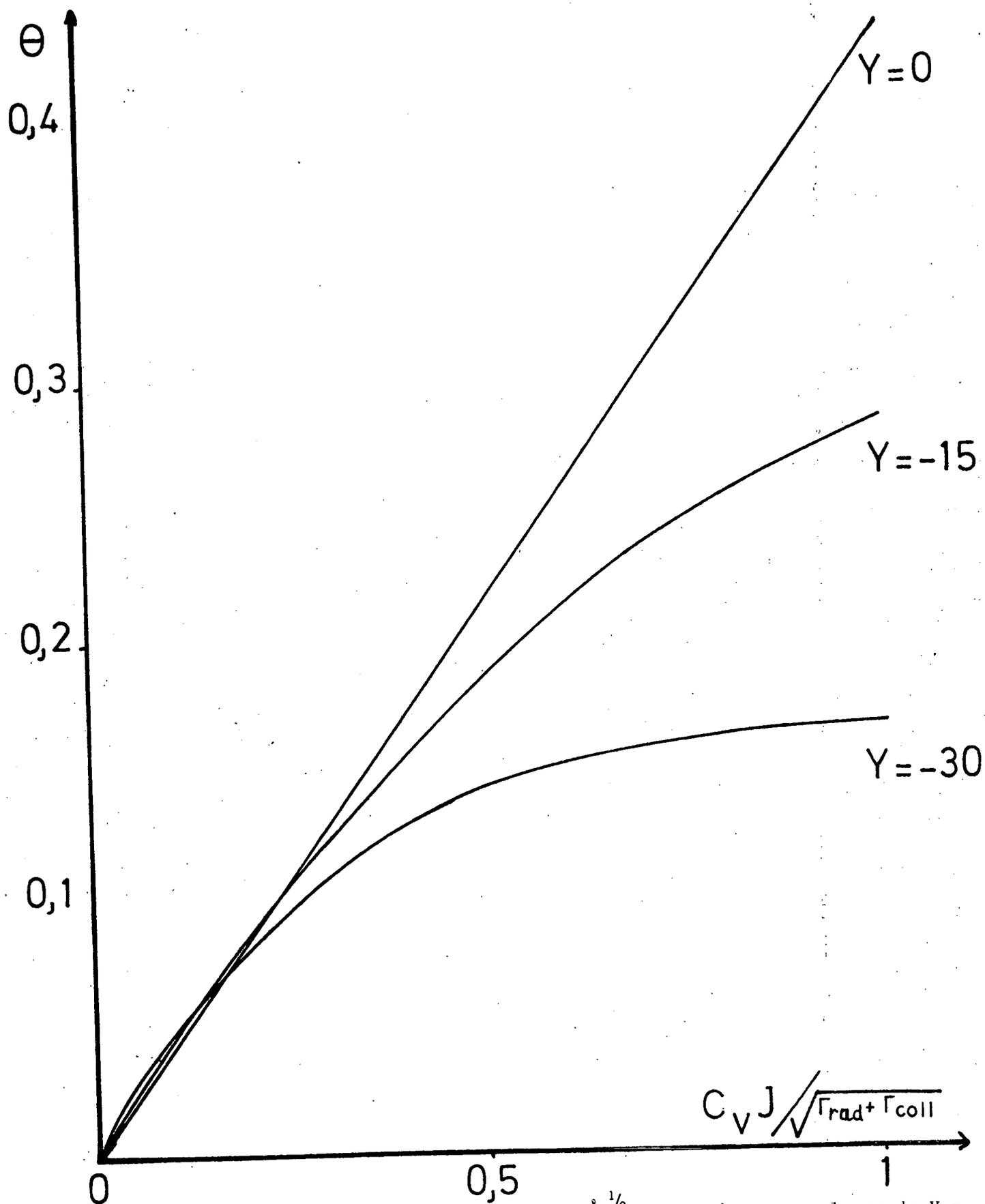


Figure 14 - Variation de θ avec $C_v J_0 / (\Gamma_{rad} + \Gamma_{coll})^{1/2}$ pour diverses valeurs de $Y = a_v / C_v$.
La valeur de J_0 est 50, et le niveau est donc ortho.

• *Variation de θ avec la pression d'iode sur un niveau donné*

Il s'agit donc d'étudier les variations de θ à J et $Y = a_v / C_v$ constants. La figure 14 trace les variations de θ en fonction du produit $C_v J_0 / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ pour diverses valeurs de Y et pour une valeur de $J_0 = 50$.

Si $J = J_0$, la variation de θ avec la pression se fera en parcourant la courbe correspondant à la valeur réelle de Y ; sinon il faudra prendre une valeur fictive $Y_0 = Y \cdot J_0 / J$. Comme $Y = a_v / C_v$ a en principe une valeur relativement indépendante de v (négative et d'après les résultats du chapitre V de l'ordre de -30 à -40), ce n'est que par l'intermédiaire des valeurs fictives Y_0 que l'on peut parcourir les diverses courbes de la figure 14.

Si Y_0 est très faible ou nul (c'est-à-dire si J est très grand), θ est pratiquement linéaire en $C_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ et l'équation (22) est valable. Au contraire si Y_0 est fort (c'est-à-dire si J est faible), le graphe de θ en fonction de $C_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ présente une forte courbure et θ tend vers une limite aux fortes valeurs de ce paramètre ; dans ces conditions θ sera relativement indépendant des variations de Γ_{coll} et en tout cas beaucoup moins dépendant de Γ_{coll} que ne le prévoit l'équation (22).

5.4.2. *Etudes des variations de l'intensité totale en fonction du champ magnétique*

• La première étude est la forme de courbe ; on sait en effet que si les coefficients $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ et $a_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ sont faibles la forme de courbe est presque lorentzienne ; mais comme dans le cas de la théorie simplifiée négligeant la structure hyperfine, ceci cessera d'être vrai si la prédissociation gyroscopique n'est pas négligeable et des courbes

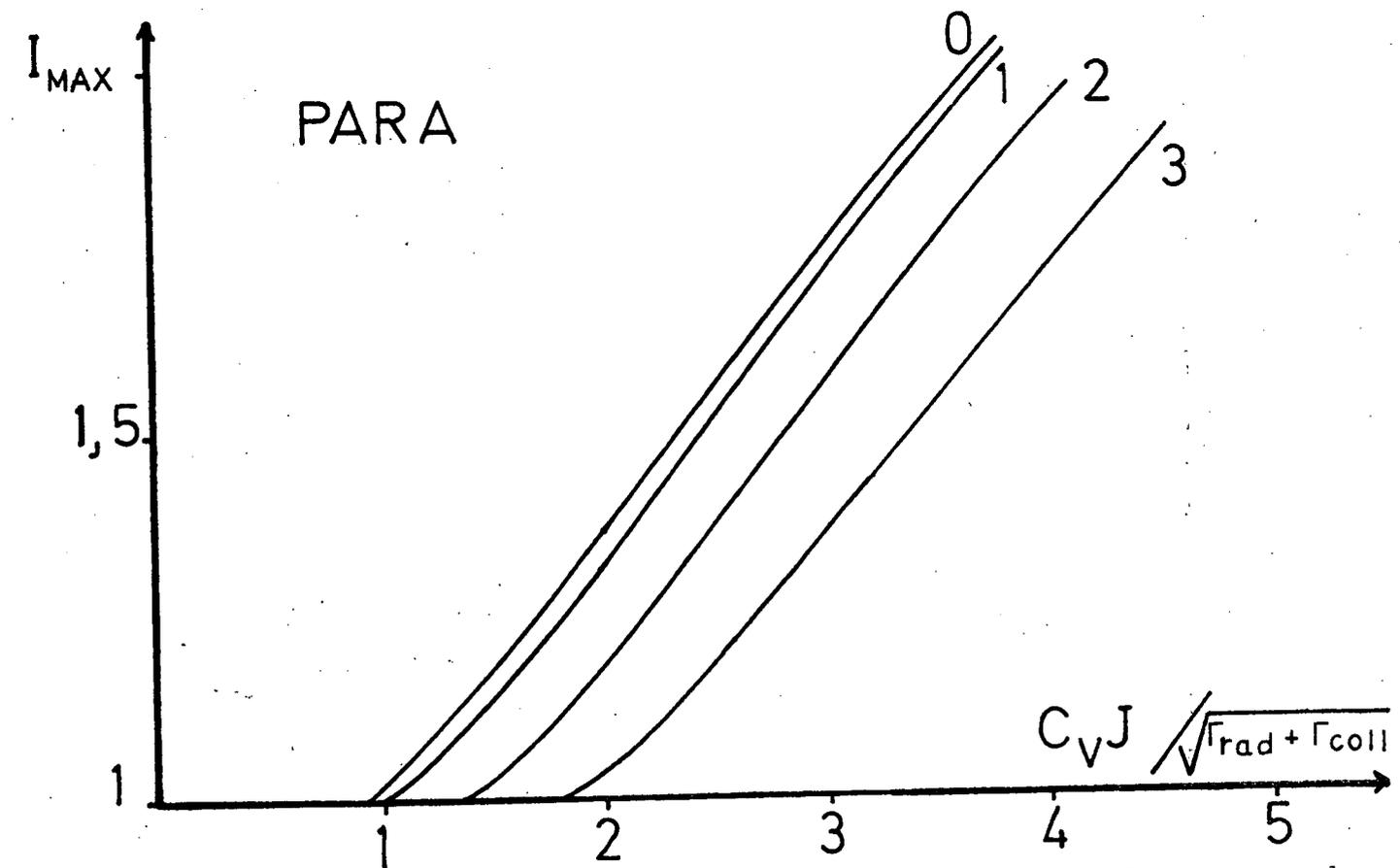
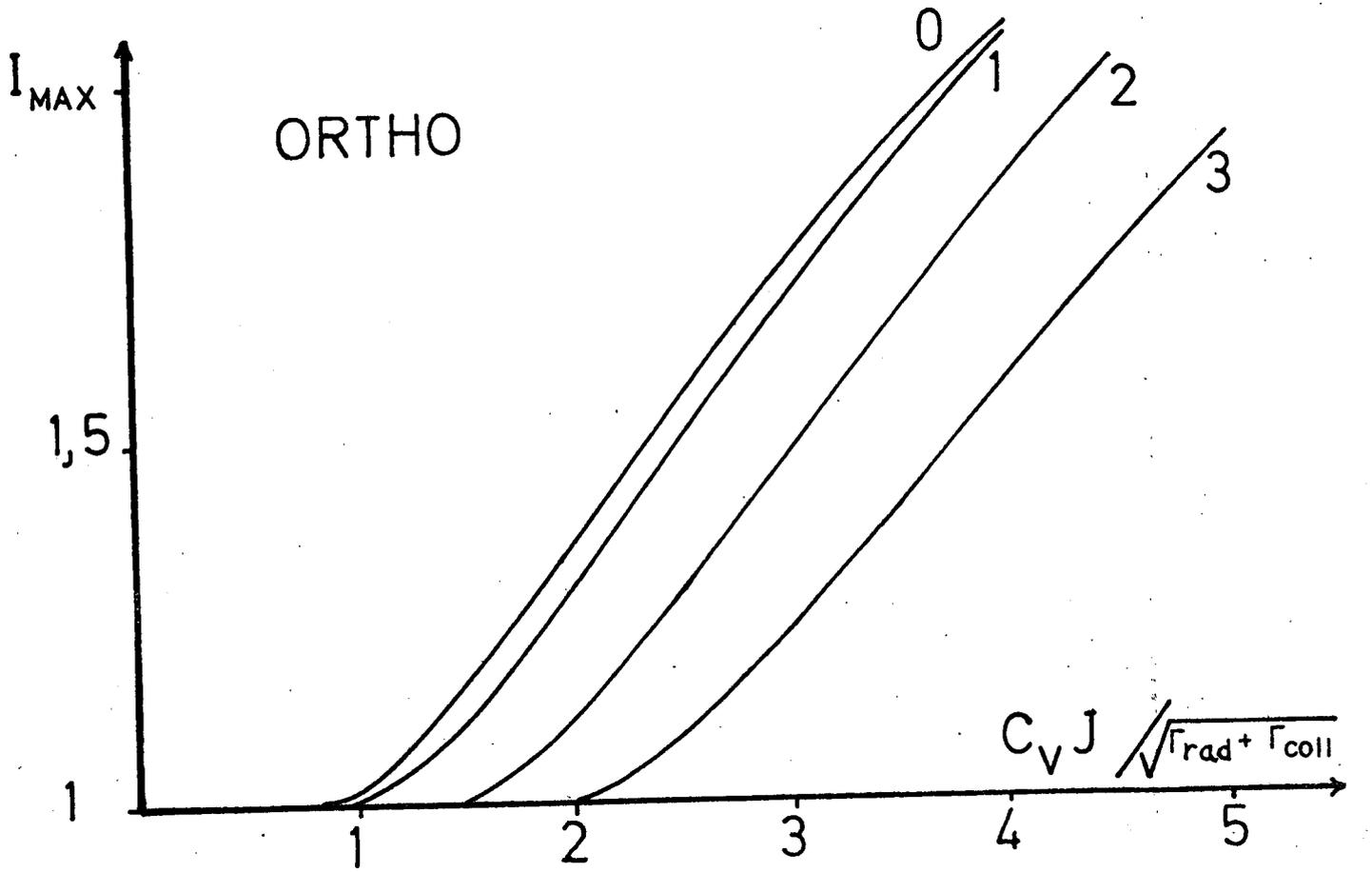


Figure 15 - Maximum des courbes $(I_{\sigma+} + I_{\sigma-})$ en fonction du champ magnétique. La valeur en champ nul est prise comme unité. La courbe numérotée n correspond à $a_v / (\Gamma_{rad} + \Gamma_{coll}) = -0,15 \times (n-1)$.

analogues à celles de la figure 8 vont apparaître. On peut caractériser ces courbes par l'ordonnée réduite de leur maximum ($(I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-})_B = 0$ étant pris égal à 1).

La figure 15 illustre en fonction du paramètre $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ la valeur de ce maximum pour diverses valeurs du paramètre $a_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$. On voit donc que l'apparition d'un maximum en champ non nul est repoussée vers les grandes valeurs de $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ quand la prédissociation hyperfine croît ; cet effet est plus fort sur les niveaux ortho que sur les niveaux para sur lesquels les effets de prédissociation hyperfine sont toujours moins forts pour la même valeur du paramètre $a_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$. Cette remarque explique les difficultés que nous avons eues à mettre cet effet en évidence.

- La deuxième étude est la largeur des courbes $(I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-})_B$ en fonction du champ magnétique. Il est plus difficile de donner une idée des variations de cette largeur que dans le paragraphe 4.3. On peut cependant envisager quelques résultats simples mais partiels.

On a défini la demi-largeur à mi-hauteur des courbes $\beta_{1/2}$ comme la valeur du paramètre $\alpha_v B / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ pour lequel l'intensité J'' est égale à la moitié de sa valeur en champ nul. La figure 16 montre la variation de $(\beta_{1/2})^{-2}$ avec J , les autres paramètres étant fixés. On a représenté les deux courbes correspondant aux niveaux ortho et para ; ces deux courbes sont assez différentes car la valeur choisie pour la prédissociation hyperfine est forte.

Le choix de $(\beta_{1/2})^{-2}$ peut étonner ; il est en fait assez naturel : en effet chaque fois que la variation de l'intensité de fluorescence avec le champ magnétique sera raisonnablement proche d'une Lorentzienne, on peut écrire comme Van Vleck :

$$J = \frac{J_0}{1 + \frac{b_v B^2}{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}}}$$

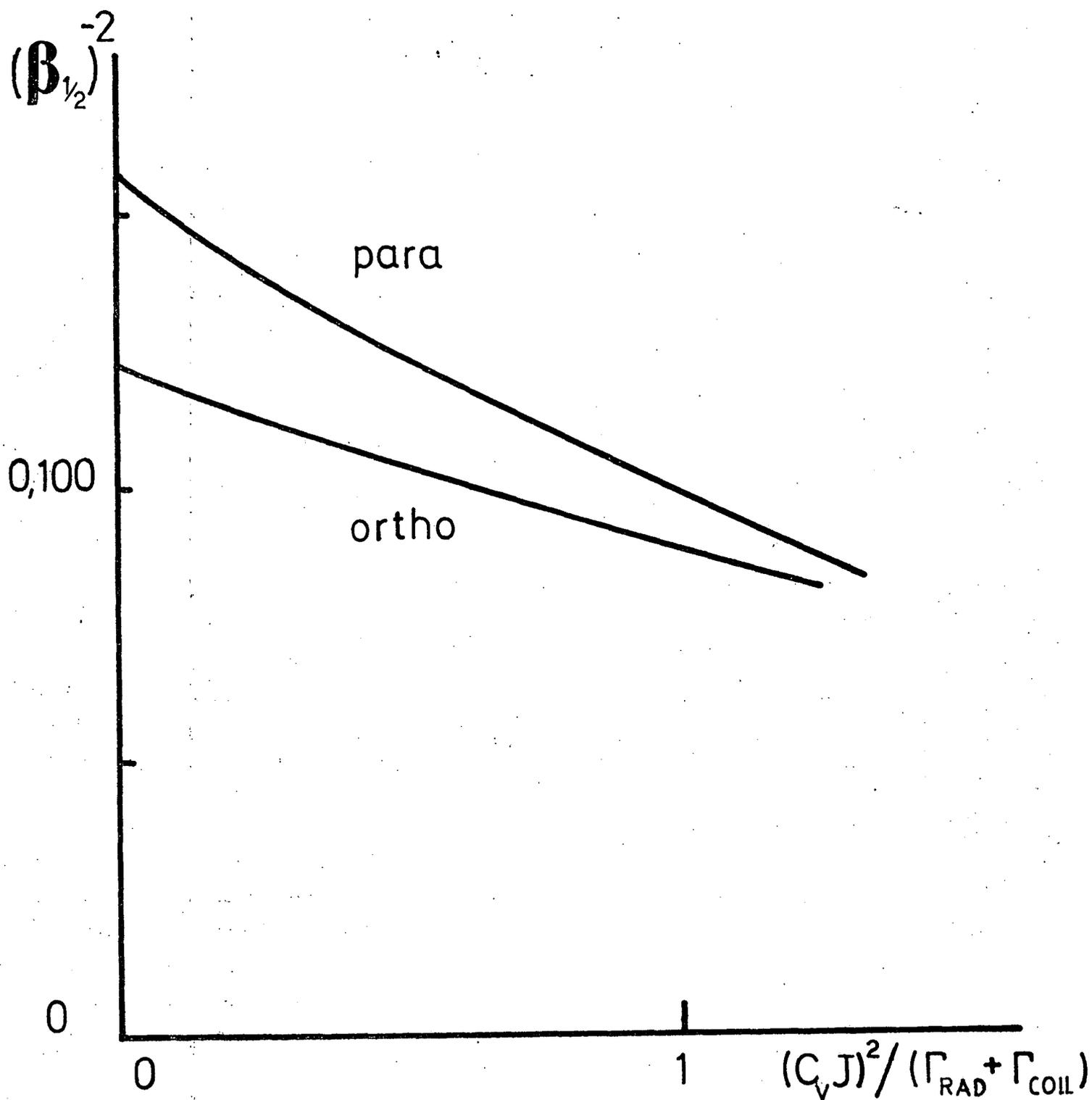


Figure 16 - Variation de $(\beta_{1/2})^{-2}$ avec $(C_v J)^2 / (\Gamma_{rad} + \Gamma_{coll})$. La valeur de $a_v / (\Gamma_{rad} + \Gamma_{coll})^{1/2}$ est égale à -0,45.

Si on appelle $B_{1/2}$ la valeur du champ magnétique pour laquelle $J = J_0/2$ on a alors les deux équations

$$\frac{\alpha_v B_{1/2}}{(\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}} = \beta_{1/2} \quad \frac{b_v B_{1/2}^2}{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}} = 1$$

d'où on tire aisément

$$b_v = \alpha_v^2 (\beta_{1/2})^{-2}$$

La dépendance de b_v avec J est donc donnée par celle de $(\beta_{1/2})^{-2}$ si on admet que α_v^2 ne dépend pas de J (ce qui est une approximation assez grossière), et b_v est un paramètre aisé à extraire des courbes expérimentales.

Remarquons que si la prédissociation naturelle est négligeable, on obtient, comme au § 4.3.3.

$$b_v = \alpha_v^2 / 3$$

Ceci explique la valeur limite de $(\beta_{1/2})^{-2}$ pour $a_v = C_v = 0$.

6. MESURES SYSTEMATIQUES

Afin de tester cette théorie, nous avons réalisé des expériences systématiques sur un grand nombre de niveaux de l'état B de l'iode. Ce paragraphe va décrire les méthodes utilisées pour réaliser ces mesures.

6.1. Choix du laser

Le spectre d'absorption de l'iode étant très dense, il est nécessaire que la raie émise par le laser ne soit pas sensiblement plus large que la largeur Doppler et hyperfine des raies, soit environ 1 GHz c'est-à-dire 0.03 cm^{-1} . La plupart des modèles commerciaux de lasers à colorants pompés par laser à argon ionisé émettent soit une raie ayant une largeur de l'ordre de 1 cm^{-1} , soit un seul mode. Des essais effectués avec un laser du premier type ont prouvé qu'il était à peu près impossible d'effectuer l'étude d'un seul niveau ; en effet plusieurs raies d'absorption coïncident avec la raie laser, le spectre de fluorescence est complexe et le pouvoir de résolution nécessaire pour isoler la fluorescence provenant d'un seul niveau excité est élevé. Un inconvénient supplémentaire est qu'un tel système ne permet d'étudier que les fluorescences les plus intenses excitées à cette longueur d'onde. Notre choix s'est donc porté sur un laser monomode commercial dont nous allons décrire les avantages et les inconvénients.

Les lasers utilisés dans ces expériences ont été deux modèles Spectra Physics pompés par un laser à Argon Spectra Physics modèle 165 (1,5 W sur la raie verte, 4 W sur toutes les raies) :

- le modèle 580, laser dans lequel le colorant circule dans une cellule qui ne fonctionne qu'avec la Rhodamine 6G
- le modèle 580 A, laser à veine liquide, que nous avons utilisé avec les Rhodamine 110 et B.

Ces appareils ont permis de couvrir les gammes spectrales suivantes :

Rhodamine 110 : 5380 - 5500 Å (cette gamme spectrale restreinte est due en particulier à un miroir du laser qui n'était pas adapté pour ces longueurs d'onde)

Rhodamine 6G : 5560 - 6050 Å

Rhodamine B : 6030 - 6425 Å

Les avantages de l'utilisation de lasers monomodes sont nombreux :

- Leur spectre est en général reproductible et stable.
- Leur largeur de raie, très inférieure à la largeur Doppler, en général comprise entre 10 et 50 MHz permet de n'exciter qu'une transition même si d'autres raies d'absorption sont très proches ; on peut ainsi étudier des fluorescences faibles dont la raie d'absorption est à 1 GHz du centre d'une raie plus intense. Ceci a été très utile dans le rouge où les bandes $\nu + 2\nu'' + \nu''$ sont très voisines, et les raies les plus intenses proviennent des bandes de ν'' assez élevé (4 ou 5) car la rapide croissance avec ν'' des facteurs de Franck Condon (²⁴) compense largement la décroissance de la population avec ν'' .
- Enfin nos expériences ne nécessitant qu'une faible puissance laser (cf. appendice 4) dès que le fonctionnement stable du laser à colorant est obtenu, notre expérience est réalisable.

Les inconvénients de l'utilisation de lasers monomodes existent aussi :

- Le principal inconvénient est que le laser n'excite pas également toutes les composantes hyperfines de la raie. Des effets de balayage magnétique peuvent apparaître aussi. On peut les éliminer en centrant le mode sur la raie d'absorption, ce que nous avons fait ; cette élimination n'est cependant efficace que si le balayage magnétique est petit.
- On pourrait tenter d'exciter également tous les niveaux hyperfins et d'éliminer les effets de balayage magnétique expérimentalement, en faisant osciller la position du mode sur la raie d'absorption, mais outre que cela rendrait l'excitation moins sélective pour les raies voisines, une telle oscillation de grande amplitude se révèle difficile à réaliser

sans provoquer de sauts de mode malgré les asservissements prévus pour les éviter.

- Un autre inconvénient est qu'un laser monomode fonctionne toujours dans une gamme spectrale plus réduite avec un colorant donné, que le même laser en multimode. Cet inconvénient ne nous a pas gênés puisque dans le jaune rouge, de nombreux colorants peuvent être utilisés et qu'avec trois colorants, nous avons couvert une gamme spectrale presque continue de 1000 Å.

6.2. Montage expérimental

Nous avons réalisé le montage représenté sur la figure 17. Le laser à colorant pompé par laser à Argon est installé sur une dalle de granit montée sur amortisseurs. Le faisceau sortant du laser à colorant est divisé par des lames semi-transparentes ; une partie sert à éclairer, après d'autres divisions, deux Fabry Pérot et deux photodiodes ; un des Fabry Pérot est plan, d'épaisseur 1 mm et sert à mesurer la longueur d'onde ; l'autre, confocal et balayable grâce à des cales piézoélectriques, sert à visualiser sur un oscilloscope le spectre du laser et à vérifier le fonctionnement monomode. Le signal de l'une des photodiodes sert à réaliser l'asservissement du laser contre les sauts de mode et celui de l'autre sert à avoir une mesure de l'intensité du laser ; l'usage d'un ratiomètre, permet en divisant les signaux de fluorescence par l'intensité du laser, d'éliminer les effets des dérives lentes de puissance du laser.

Le faisceau laser est modulé à 80 Hz par une roue dentée montée sur l'axe d'un moteur synchrone alimenté par un générateur basse fréquence et un ampli de puissance. Un système de miroir et de lentille permet de renvoyer le faisceau dans la cellule d'iode en lui donnant un diamètre de 1 à 2 cm. La cellule de fluorescence est placée entre les pièces polaires tronconiques d'un électro-aimant Varian 4012-3B qui crée un champ de 18300

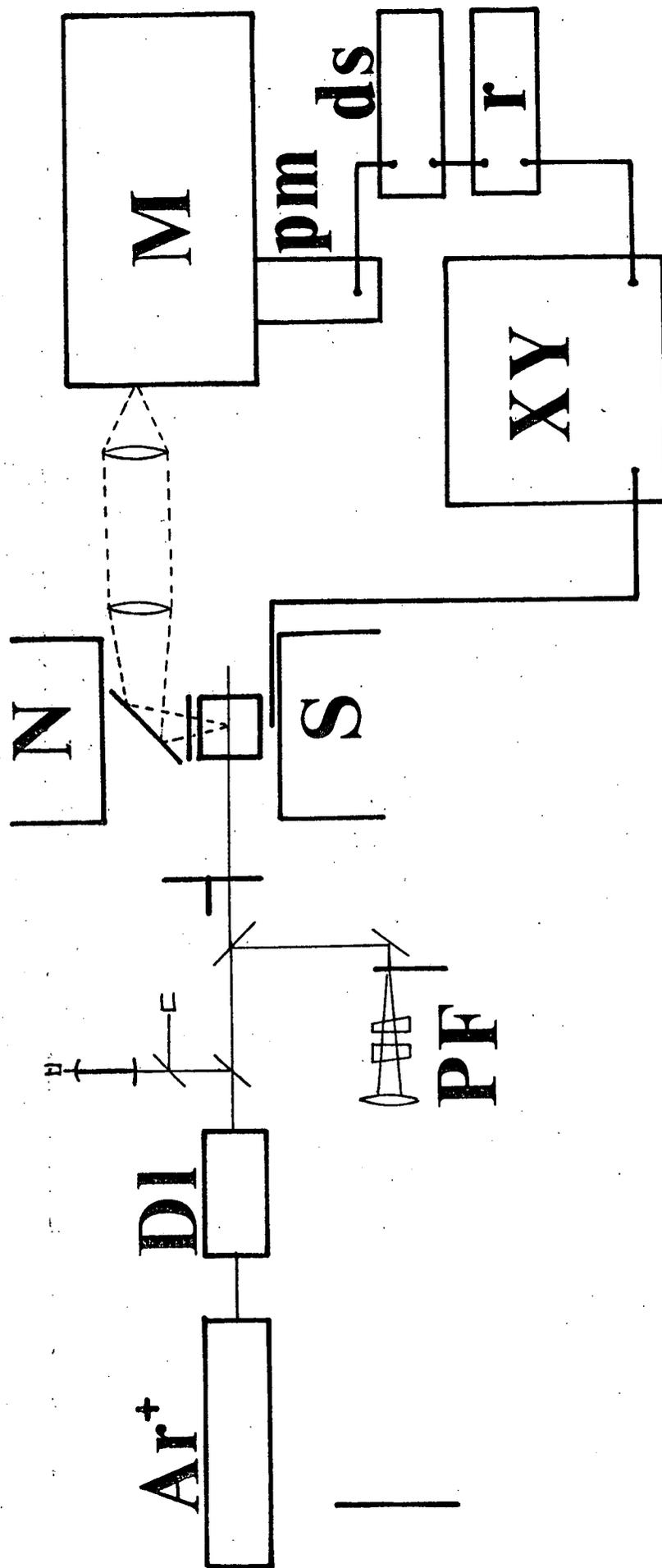


Figure 17 - Schéma du montage expérimental - (Ar^+ : laser à argon ionisé ; DI : laser à colorant ; PF : Pérot Fabry ; N,S : Pièces polaires de l'électroaimant ; M : monochromateur ; pm : photomultiplicateur ; ds : détection synchrone ; r : ratio-mètre ; XY : enregistreur).

Gauss environ pour la puissance maximum de l'alimentation (2000 V - 2 A soit 4 kW). L'entrefer est de 44 mm et l'inhomogénéité sur la zone utile de la cellule est de l'ordre de 10 Gauss pour le champ maximum. Le champ est mesuré par un magnétomètre à bobine tournante de précision 10^{-3} et ce magnétomètre est calibré par une résonance magnétique nucléaire.

La lumière émise dans la direction du champ magnétique (ou éventuellement dans la direction perpendiculaire au champ) peut être analysée par un analyseur circulaire (lame quart d'onde + polariseur) et ensuite réfléchié par un miroir ; deux lentilles font une image de la zone fluorescente sur la fente d'entrée d'un monochromateur SPEX (75 cm de focale ; pouvoir de résolution voisin de 20 000).

L'intensité de la lumière de fluorescence est mesurée par un photomultiplicateur EMI 9558 protégé par deux blindages magnétiques du champ de fuite de l'électro-aimant. Malgré un champ de fuite de quelques Gauss, lorsque l'électro-aimant est excité avec la puissance maximum, la sensibilité du photomultiplicateur subit une variation relative que l'on a vérifiée inférieure à 1 %.

Comme le laser est modulé, la fluorescence l'est aussi et la modulation résultante du signal du photomultiplicateur est détectée par un amplificateur synchrone PAR 128 ; le signal après passage dans le ratio-mètre est alors enregistré sur un enregistreur XY ou YT.

On peut ainsi tracer des spectres de fluorescence et des courbes $I_{\sigma_{\pm}}$, ($I_{\sigma_{+}} + I_{\sigma_{-}}$) en fonction du champ magnétique.

La température du point froid de la cellule d'iode sert à régler la pression d'iode dans la gamme 3 mTorr ($T \approx -21^{\circ}\text{C}$) - 150 mTorr ($T \approx 17^{\circ}\text{C}$). La qualité des cellules d'iode a été vérifiée par une méthode mise au point par M. Broyer (²⁰) et publiée (²⁶).

6.3. Niveaux étudiés

Nous avons entrepris une étude systématique sur les niveaux de vibration accessibles. Sur chaque niveau de vibration nous avons étudié une série plus ou moins abondante de niveaux de rotation.

Du côté des niveaux de nombre de vibration v' faible, il n'a pas été possible d'exciter des fluorescences provenant de niveaux avec $v' < 4$. Cela est dû d'une part à la difficulté d'exciter ces niveaux à cause des très faibles facteurs de Franck Condon des transitions les reliant aux niveaux de v'' faible les plus peuplés et d'autre part à la gamme spectrale limitée vers le rouge du laser à Rhodamine B.

Du côté des niveaux de nombre de vibration v' élevé, la gamme des longueurs d'onde disponibles n'a pas permis de dépasser $v' = 39$ et des limitations de temps (le laser à Rhodamine 110 était emprunté à l'équipe du Professeur B. Cagnac) n'ont pas permis d'étudier de nombreux niveaux dans la zone $v' = 25 - 39$. Cela n'est pas réellement gênant car les effets de balayage magnétique petits sur les niveaux de v' faible ($v' \leq 25$) ne seraient pas négligeables sur les niveaux de v' supérieurs ou égaux à 40.

Nous avons finalement étudié 34 niveaux de vibration, en tout 180 niveaux de vibration rotation dont 154 sur les niveaux de vibration inférieurs à 24. Le plus grand nombre de niveaux de rotation étudiés sur un niveau de vibration a été 18 niveaux sur $v' = 9$. On a ainsi pu tester le comportement légèrement différent des niveaux ortho et para, comportement ayant son origine dans la prédissociation hyperfine. Le tableau 4 donne la liste des niveaux étudiés.

Tableau 4 Liste des niveaux étudiés

v'	valeurs du nombre de rotation J' pour les niveaux étudiés
4	36, 44
5	42, 45, 77
6	61, 62, 71, 108
7	21, 22, 29, 30, 43, 44, 51, 52, 80, 81, 92, 95
8	36, 37, 44, 45, 56, 64, 65, 81, 92, 93, 104, 105, 127, 141
9	23, 32, 33, 34, 42, 43, 44, 50, 62, 63, 80, 81, 91, 92, 110, 117, 118, 142
10	31, 32, 55, 56, 70, 87, 88, 96, 100, 121, 161
11	22, 30, 57, 70, 87, 100, 115, 128, 129
12	30, 55, 57, 76, 85, 100, 118
13	40, 74, 93, 100, 135
14	16, 34, 57, 75, 100, 120
15	30, 53, 80, 98, 115, 122, 133, 136
16	30, 55, 75, 96, 120, 137
17	31, 50, 71, 85, 92, 100, 119
18	30, 51, 68, 69, 85, 100, 110, 120
19	31, 32, 50, 67, 83, 100, 111, 156
20	30, 48, 49, 65, 80, 94, 106, 115, 155
21	27, 40, 53, 62, 72, 86, 98, 109, 120, 133
22	27, 33, 49, 55, 74, 109, 174
24	51
25	26, 40, 92
26	49, 90, 118
27	55, 90, 95
28	51, 90, 137
29	83
30	68
31	111

Tableau 4 (Suite)

32	51
33	60
34	34, 62
35	59
36	80, 106
37	98
39	43

6.4. Les observations faites

Sur chaque niveau étudié, la transition d'absorption a été identifiée grâce à la mesure précise de la longueur d'onde du laser et à l'étude du spectre de fluorescence, selon une méthode décrite en détail dans le chapitre V.

On a ensuite enregistré l'intensité de fluorescence en fonction du champ magnétique sur une polarisation circulaire I_{0+} sur la raie R et sur la raie P successivement. Le système lame quart d'onde - polariseur est formé par une seule lame de plastique et nous avons vérifié qu'il sélectionne bien une polarisation circulaire avec un taux de rejection suffisant de l'autre dans toute la gamme spectrale utilisée à la détection.

Enfin une courbe d'intensité totale de la fluorescence sur l'ensemble des raies R et P en fonction du champ magnétique était enregistrée.

Comme les effets des collisions iode-iode sont bien connus (^{23,25}), il nous a semblé suffisant de faire dans beaucoup de cas des expériences avec une pression d'iode 30 mTorr qui présente les avantages suivants :

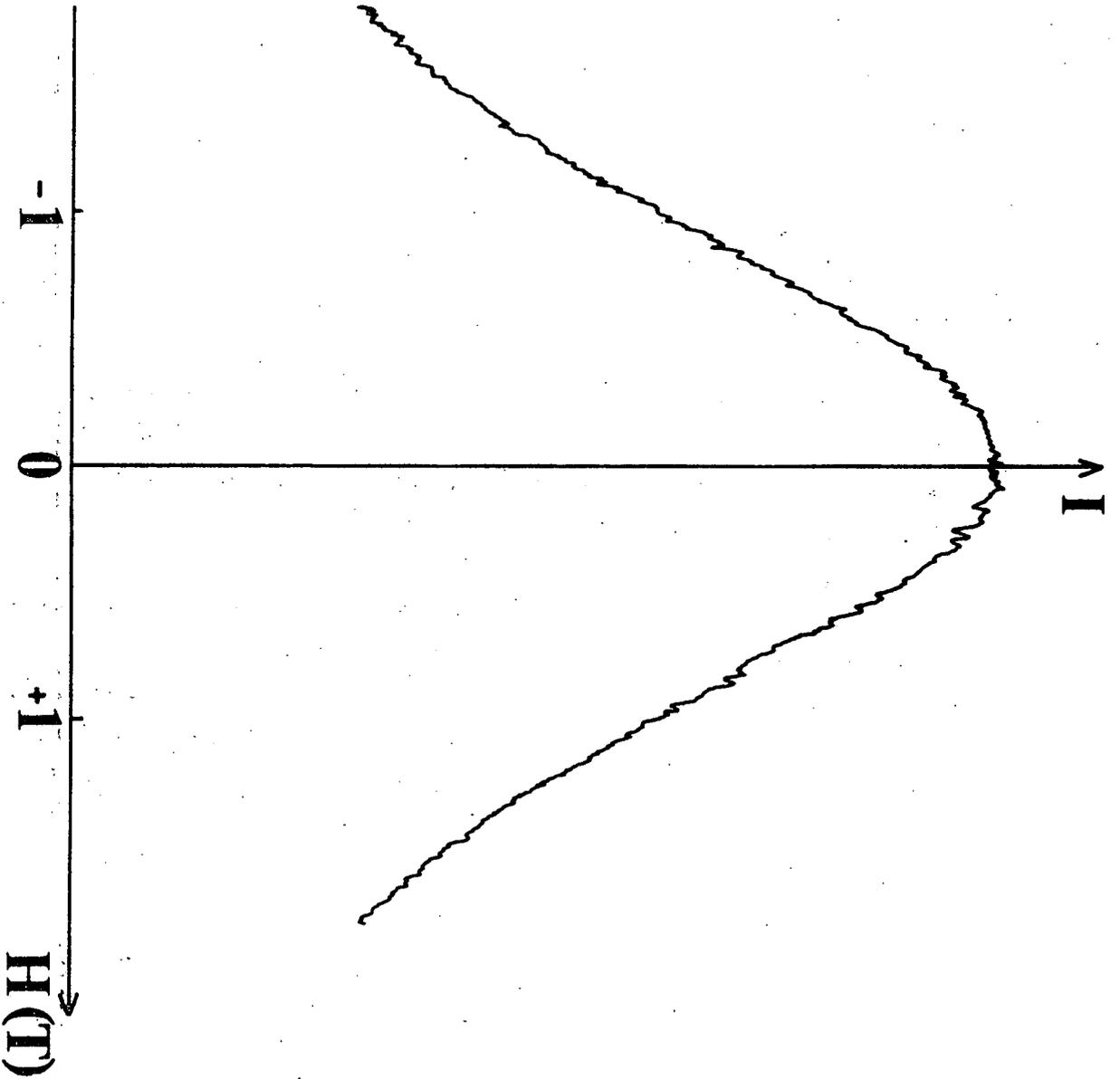
$V' = 10$
 $J' = 56$ 

Figure 18 a - Exemple de courbe d'intensité totale de fluorescence en fonction du champ magnétique mesuré en Tesla. Le niveau excité est $v' = 10$ $J' = 56$.

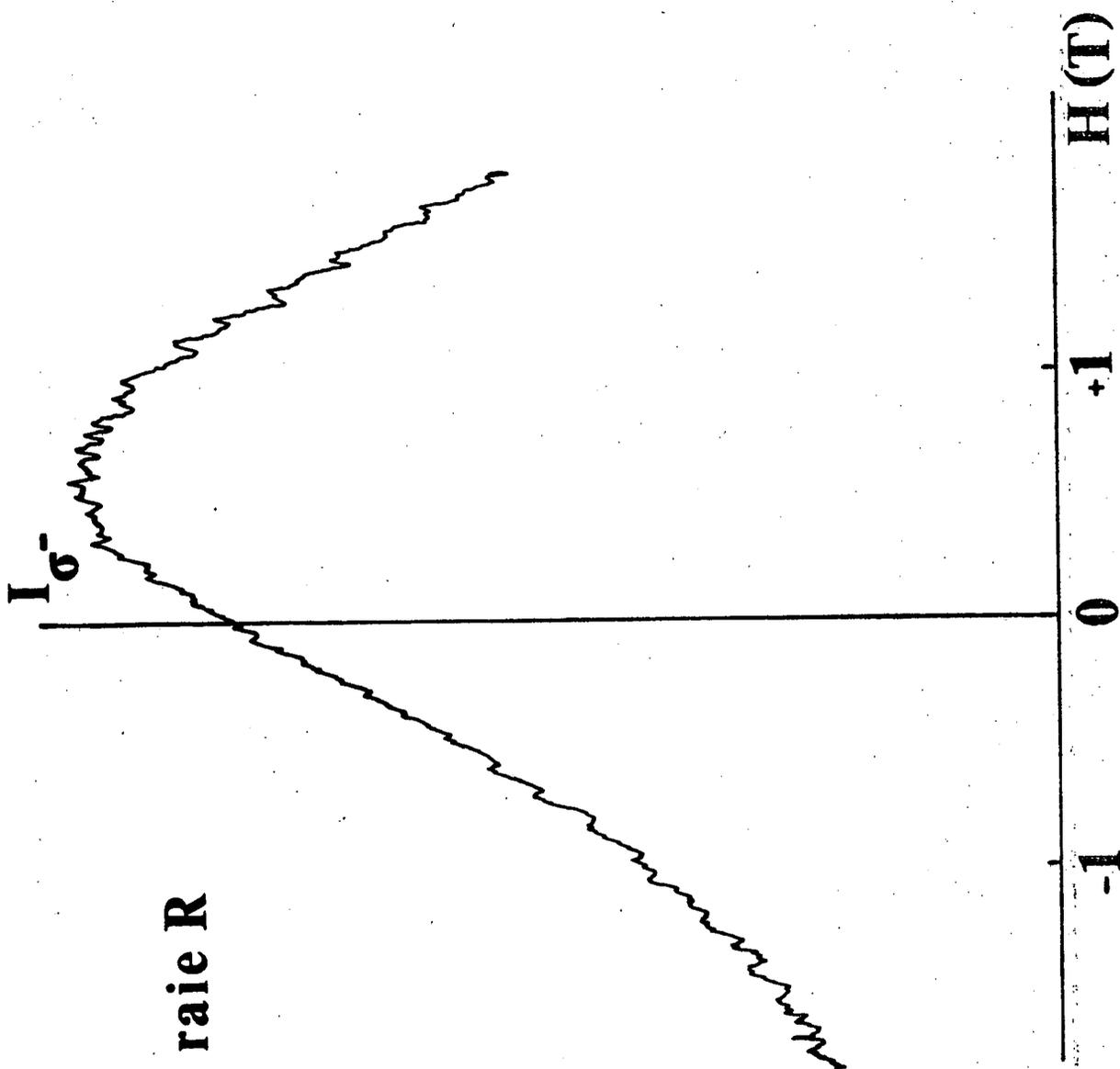


Figure 18 b - Exemple de courbe $I_{\sigma^-} = f(H)$ enregistrée sur une raie de fluorescence R provenant du niveau $v' = 21$ $J' = 133$.

- Elle est suffisamment basse pour que $\Gamma_{\text{coll}} < \Gamma_{\text{rad}}$ sur la plupart des niveaux étudiés et cela fait que le contraste des effets de prédissociation n'est pas trop affecté.
- Elle est suffisamment élevée pour donner une intensité de fluorescence correcte ce qui assure aux courbes enregistrées un bon rapport signal sur bruit.
- Elle peut enfin aisément être maintenue grâce à un mélange eau glace fondante pour régler la température du point froid puisque cette pression correspond à $T = 0^\circ\text{C}$.

Une étude en fonction de la pression a été faite cependant sur quelques niveaux.

Des exemples de courbes expérimentales sont donnés dans les figures 18a et b. On peut juger sur ces exemples du rapport signal sur bruit et donc de la précision des mesures qui ont été faites.

7. INTERPRETATION DES MESURES

Nous allons présenter les résultats et les interpréter à la lumière des paragraphes 4 et 5 de ce chapitre.

7.1. Mesures du taux de polarisation circulaire θ

7.1.1. Dépouillement des expériences

Nous avons mesuré sur chaque courbe $I_{0\pm} = f(B)$ les valeurs de l'ordonnée en des points symétriquement disposés par rapport au champ nul,

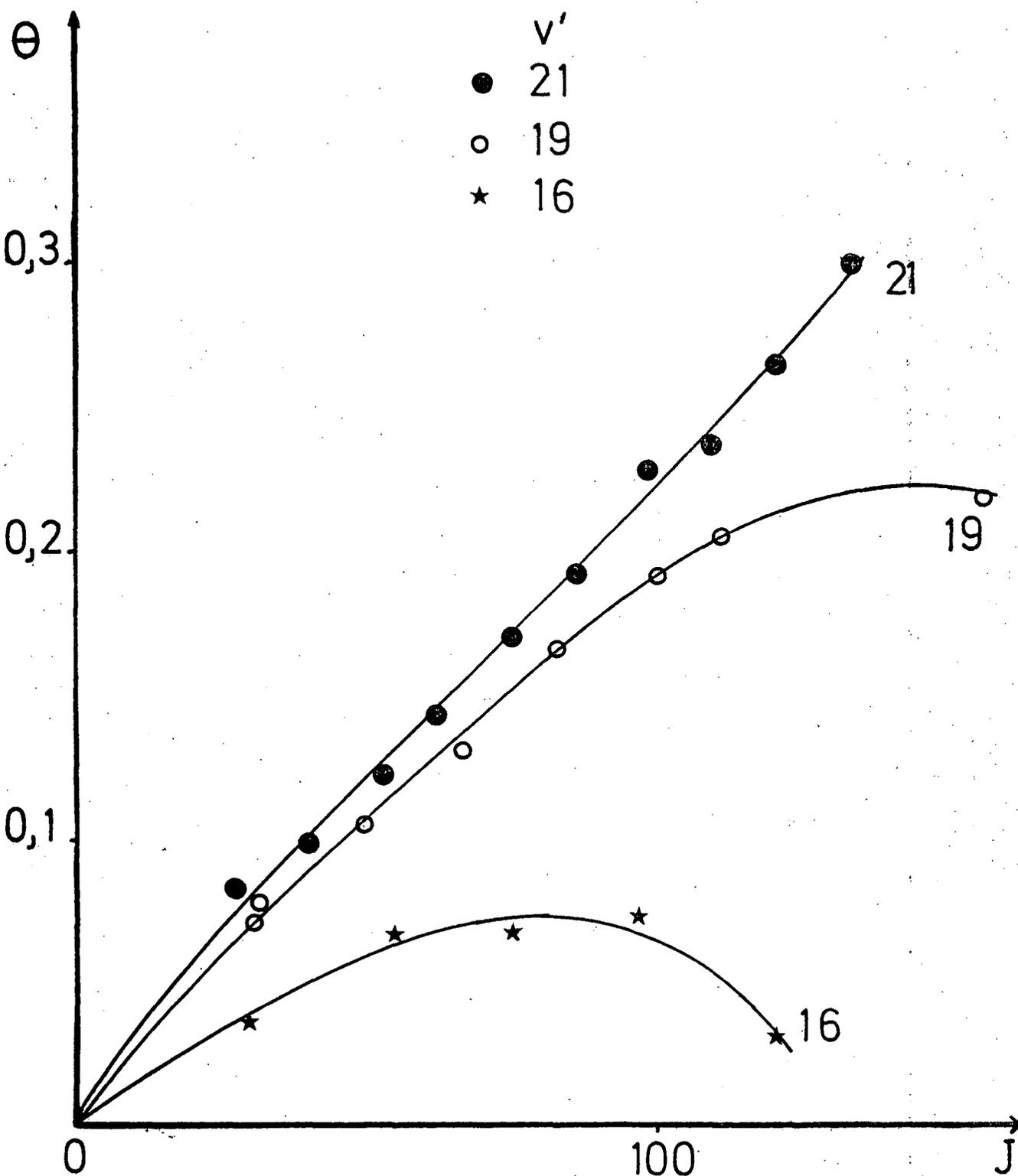


Figure 19 - Exemples de variation de θ avec J sur les niveaux de vibration $v' = 16, 19$ et 21 . On voit que la précision de mesure est bonne, puisque la dispersion des points est faible. Les courbes sont de simples interpolations.

et on a obtenu la valeur de θ en divisant la valeur maximale de la différence de ces ordonnées par deux fois l'ordonnée en champ nul.

En général les valeurs de θ sur les raies R et P sont très voisines en module et de signes opposés, ainsi qu'on l'espère dès que J est grand devant l'unité. Nous avons donc toujours gardé comme valeur de θ la moyenne de ces deux mesures, prises en module.

Ainsi qu'on s'y attend, θ varie rapidement avec J et pratiquement linéairement ; nous montrons des courbes $\theta = f(J)$ sur la figure 19. La déviation de θ à la linéarité avec J est due non aux effets du type de ceux illustrés par la figure 7 mais à une dépendance de C_v avec J ainsi que nous le montrerons plus aisément pour le paramètre α_v . Ce résultat sera vérifié par un calcul théorique de la densité de Franck Condon de la prédissociation en fonction de J (cf. appendice 6 et § 7.2.3.).

Remarquons enfin que la mesure de θ n'est possible que si le champ magnétique est assez fort pour que la courbe $(I_{\sigma+} - I_{\sigma-})$ atteigne son maximum ; cela fait que la mesure de θ n'est pas faisable sur les niveaux très peu prédissociés car C_v , a_v et α_v étant très petits tous à la fois le maximum de la courbe $I_{\sigma+} - I_{\sigma-}$ est repoussé dans des champs magnétiques inaccessibles sur notre montage.

7.1.2. *Interprétation des valeurs de θ*

Si on connaît la valeur du rapport a_v / C_v , on peut tirer de ces mesures les valeurs du rapport $C_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ grâce aux calculs du paragraphe 5.4. D'après les expériences du chapitre V, le rapport a_v^2 / C_v^2 est voisin de 1000 et a_v et C_v sont de signes opposés. Une bonne valeur de $Y = a_v / C_v$ est donc voisine de - 30 à - 35.

D'autre part les valeurs théoriques de θ sont plus faibles sur les niveaux ortho que sur les niveaux para ; cette différence n'a pas

pu être observée expérimentalement, ce qui n'est pas très étonnant car elle n'est forte que sur les niveaux très prédissociés et sur ces niveaux ($v' = 6, 7, \dots$) notre mesure de θ est assez imprécise. Nous choisissons donc comme valeur de $Y = -30$ et nous calculons θ pour les niveaux ortho ; ceci fournit à peu près les mêmes valeurs pour θ que $Y = -35$ sur les niveaux para.

Afin de réduire le volume des calculs, nous avons interpolé les valeurs expérimentales de θ afin d'obtenir θ pour $J' = 100$; seules ces valeurs étant interprétées. La figure 20 représente les variations avec v' de θ ($J' = 100$) ; ces valeurs correspondent à une pression d'iode de 30 mTorr. La régularité de cette courbe illustre la bonne reproductibilité de ces expériences et l'absence d'effets parasites dus par exemple au balayage magnétique.

Le tableau 5 donne pour chaque niveau de vibration la valeur de θ ($J' = 100$), la valeur de $C_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ déduite de cette mesure. On obtient alors $k_v = C_v^2$ en utilisant les valeurs de Γ_{rad} qui sont données dans le tableau et qui sont obtenues par un lissage des valeurs obtenues soit par M. Broyer (²³) soit par nous-mêmes (chapitre V). Ce lissage tient compte des résultats de Tellinghuisen (¹⁴) et du fait que les valeurs les plus sûres sont celles des niveaux $v' = 14$ et 15 sur lesquels la mesure de la durée de vie donne presque immédiatement Γ_{rad} puisque ces niveaux ne sont pas prédissociés. Les sections efficaces mesurées par M. Broyer (²³) et données par la référence (²⁵) sont dans cette zone de niveaux de vibration toujours voisines de $\sigma^{(0)} = 70 \text{ \AA}^2$. Nous avons pris cette valeur pour tous les niveaux étudiés car il ne semble pas y avoir d'évolution systématique avec v de $\sigma^{(0)}$. (On a utilisé $\Gamma_{\text{coll}} \approx 226 \sigma^{(0)} (\text{\AA}^2) p$ (mTorr) ; le résultat est en s^{-1}).

La dépendance de θ vis-à-vis de la pression d'iode a été étudiée en détail sur quelques niveaux $v' = 10$ $J' = 69$ et 100 , $v' = 11$ $J' = 70$, 100 , 115 et 128 . Nous donnons sur la figure 21 la variation de θ

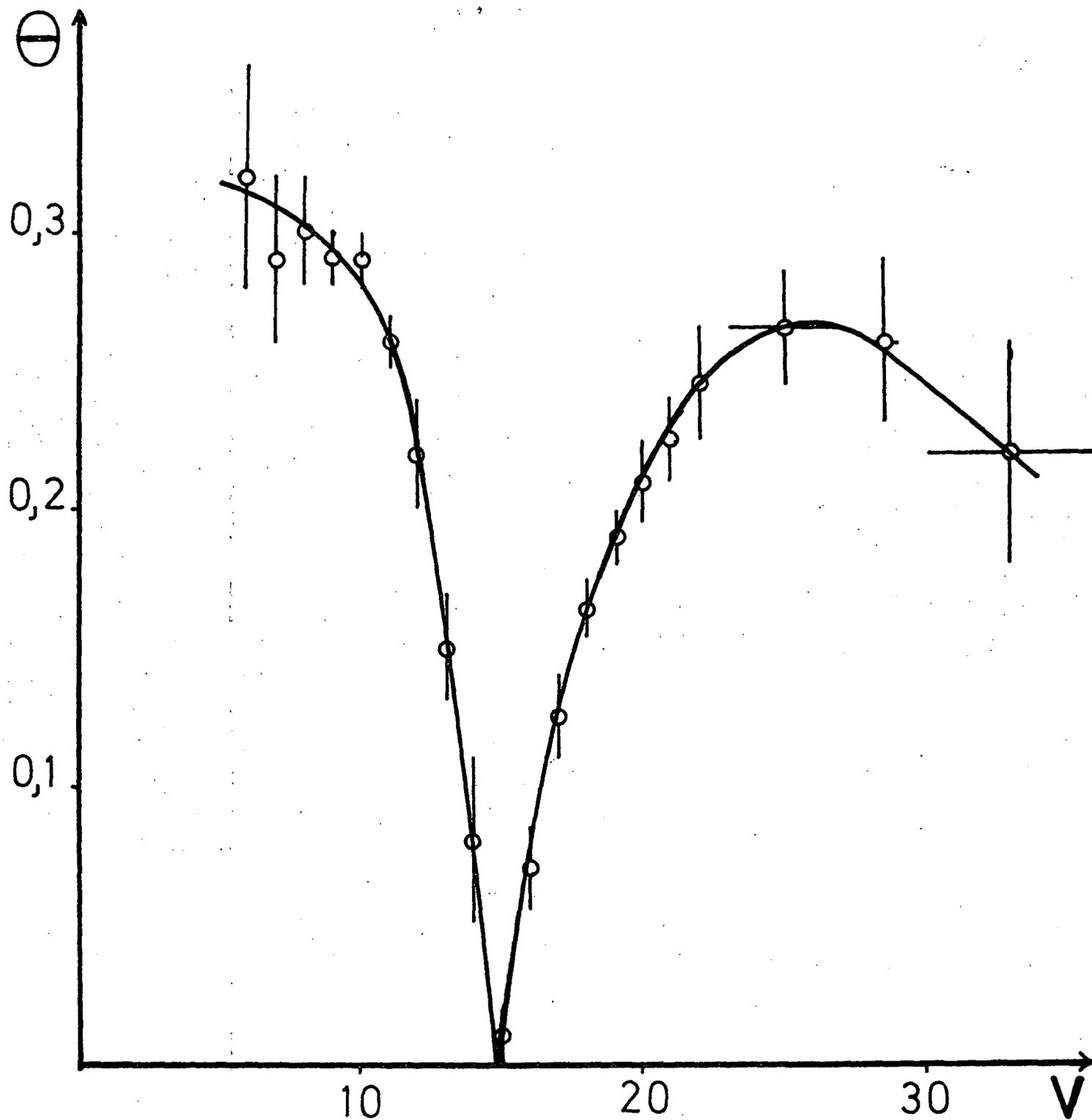


Figure 20 - Variation avec le nombre de vibration de la valeur de θ pour $J = 100$.
 Les points avec $v > 22$ ont des barres d'erreur en abscisse pour rappeler qu'il s'agit de moyennes sur quelques niveaux de vibration.

Tableau 5

v'	θ	$c_v J / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$	Γ_{rad} (10^6 s^{-1})	$k_v^{-1} (J = 100)$ s^{-1}
6	0.32 ± 0.04	$1.35 \begin{smallmatrix} + \infty \\ - 0.38 \end{smallmatrix}$	1	$270 \begin{smallmatrix} + \infty \\ - 135 \end{smallmatrix}$
7	0.29 ± 0.03	1.05 ± 0.30	0.97	$158 \begin{smallmatrix} + 100 \\ - 78 \end{smallmatrix}$
8	0.30 ± 0.02	1.15 ± 0.20	0.93	185 ± 70
9	0.29 ± 0.01	1.05 ± 0.07	0.89	150 ± 19
10	0.29 ± 0.01	1.05 ± 0.07	0.85	145 ± 19
11	0.26 ± 0.01	0.84 ± 0.07	0.82	91 ± 16
12	0.22 ± 0.02	0.62 ± 0.09	0.78	48 ± 15
13	0.15 ± 0.02	0.38 ± 0.06	0.76	18 ± 6
14	0.08 ± 0.03	0.18 ± 0.07	0.74	$4 \begin{smallmatrix} + 4 \\ - 2 \end{smallmatrix}$
15	0.01 ± 0.01	0.05 ± 0.05	0.72	$0.2 \begin{smallmatrix} + 0.8 \\ - 0.2 \end{smallmatrix}$
16	0.07 ± 0.015	0.16 ± 0.03	0.70	3 ± 1.2
17	0.125 ± 0.015	0.30 ± 0.05	0.69	10 ± 4
18	0.165 ± 0.010	0.43 ± 0.05	0.67	21 ± 6
19	0.190 ± 0.010	0.51 ± 0.03	0.66	29 ± 4
20	0.21 ± 0.015	0.58 ± 0.07	0.64	38 ± 9
21	0.225 ± 0.015	0.65 ± 0.08	0.62	46 ± 12
22	0.245 ± 0.020	0.75 ± 0.12	0.60	60 ± 20
24 à 27	0.265 ± 0.020	0.87 ± 0.13	0.54	77 ± 25
28 - 29	0.26 ± 0.030	0.84 ± 0.20	0.49	68 ± 34
30 à 36	0.22 ± 0.04	$0.62 \begin{smallmatrix} + 0.22 \\ - 0.14 \end{smallmatrix}$	0.42	$34 \begin{smallmatrix} + 28 \\ - 13 \end{smallmatrix}$

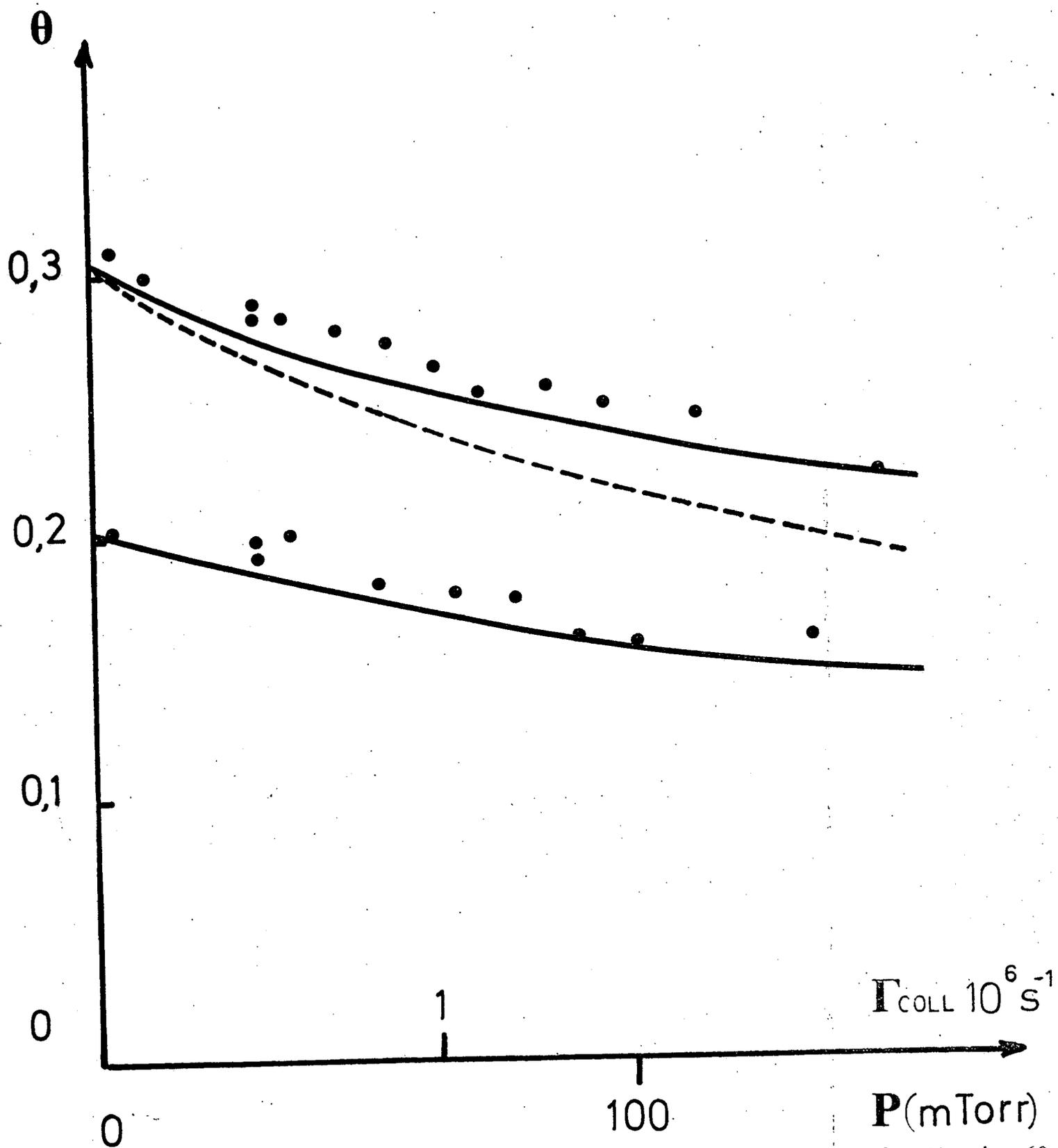


Figure 21 - Variation de θ avec la pression d'iode sur les niveaux $v' = 10$ $J' = 69$ et 100. Les courbes pleines correspondent à la théorie incluant la structure hyperfine et elles ont été ajustées sur la valeur de θ à $p = 0$. La courbe en pointillé est celle que l'on obtient par le dépouillement n'incluant pas la structure hyperfine et est en net désaccord avec l'expérience.

avec la pression pour les deux niveaux de $v' = 10$. Dans chaque cas, une courbe théorique a été tracée et représente bien les variations ; il est à remarquer que la variation de θ avec la pression est beaucoup plus lente que ne l'indique la formule (22).

Le dernier point que l'on peut chercher à mettre en évidence est la variation du coefficient de prédissociation C_v avec J . La dépendance avec J de la densité de Franck Condon est illustrée par la figure 22 qui en donne les valeurs pour $J = 0, 100$ et 150 .

On peut mettre en évidence cette variation par exemple sur le niveau $v' = 18$; en supposant le rapport a_v / C_v constant et égal à la valeur proposée ci-dessus, on a dépouillé les valeurs de θ . Le tableau 6 regroupe les résultats ainsi obtenus :

Tableau 6

J'	30	51	68	69	85	100	110	120
θ	0.064	0.097	0.122	0.124	0.137	0.168	0.177	0.176
k_v (s^{-1})	28	28	25	24.5	19.5	22	23	18

7.2. Mesures d'intensité totale en fonction du champ magnétique

Ces mesures fournissent essentiellement la forme du coefficient $\alpha_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ c'est-à-dire la forme de la prédissociation magnétique. Cependant la mesure de ce paramètre dépend fortement des valeurs des coefficients des prédissociations gyroscopique C_v et hyperfine a_v . La

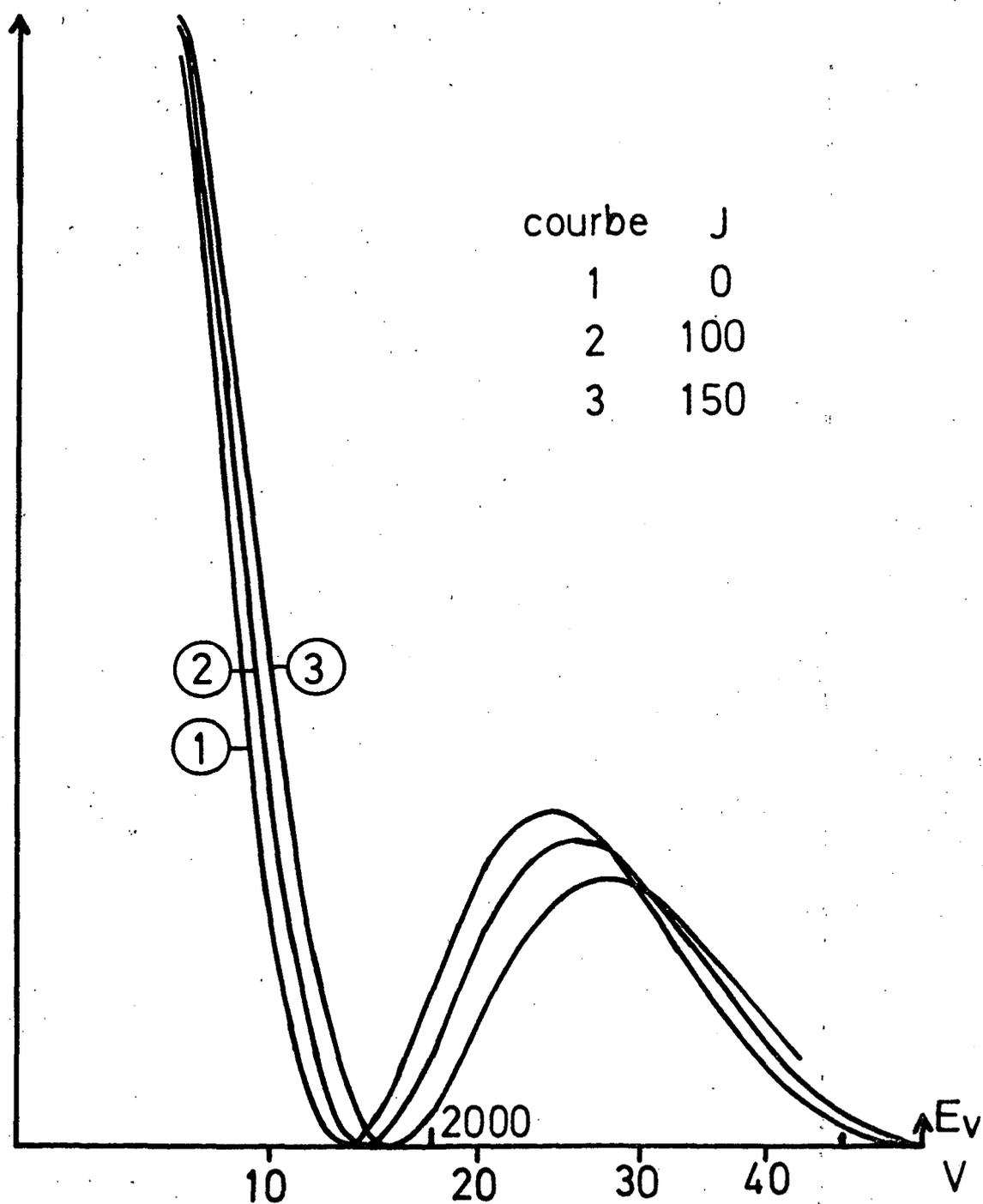


Figure 22 - Variation avec v de la densité de Franck Condon pour la prédissociation calculée pour 3 valeurs du nombre quantique de rotation $J = 0, 100, 150$.

figure 23 illustre cette dépendance en montrant la variation de la force apparente de la prédissociation magnétique en fonction du nombre de rotation sur le niveau $v' = 8$. Pour mesurer la force de la prédissociation on utilise le coefficient b_{vJ} déjà défini par les équations (4) et (5) :

$$J(B) = \frac{J_0}{1 + \frac{b_{vJ} B^2}{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}}}}$$

Cette équation ne représente les formes de courbes qu'en admettant que b_{vJ} dépend du champ. Nous avons choisi de prendre b_{vJ} correspondant à une certaine valeur B_0 ($B_0 = 1,71$ Teslas ; c'est une valeur pratique pour le dépouillement).

On remarque sur la figure 23 que b_{vJ} n'a pas la même valeur sur les niveaux ortho et para et que de plus b_{vJ} décroît très vite avec J . Cette décroissance n'est pas due à la variation de α_v avec J (α_v croît avec J sur ce niveau comme le montre la figure 22) mais à la rapide augmentation de la prédissociation naturelle ; ce comportement est bien celui que l'on a prévu par le calcul et qui est représenté sur les courbes théoriques de la figure 16.

Nous allons rentrer un peu plus dans les détails.

7.2.1. Forme des courbes ($I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}$) en fonction du champ magnétique

Nous avons fait d'assez gros efforts pour trouver un niveau sur lequel les prévisions du paragraphe 4.3. (figure 8) se réaliseraient, c'est-à-dire où l'intensité totale de fluorescence serait maximale en champ non nul. Ainsi que nous l'avons montré dans le paragraphe 5.4. et sur la figure 15 les conditions sont plus difficiles à cause de la prédissociation hyperfine. Nous avons cependant réussi sur un niveau. Il s'agit de l'état $v' = 10$ $J' = 161$ dont la figure 24 illustre la variation d'intensité

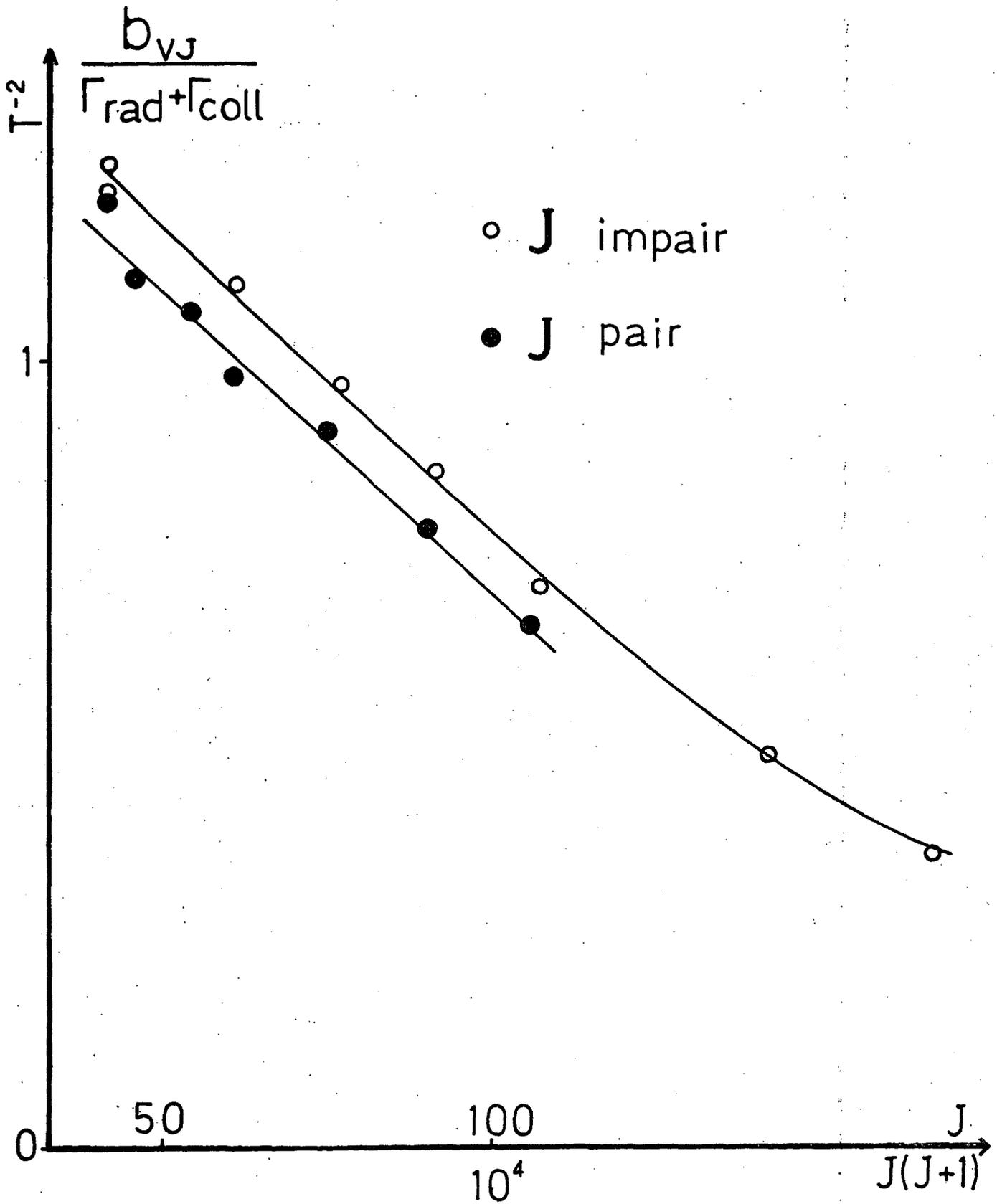


Figure 23 - Variation avec J du paramètre $b_{vJ}/(\Gamma_{rad} + \Gamma_{coll})$ défini dans le texte sur le niveau $v = 8$. L'échelle d'abscisse est linéaire en $J(J+1)$.

de fluorescence avec le champ magnétique. Cette courbe illustre bien notre théorie. On a aussi mesuré la valeur de θ sur ce niveau dans les mêmes conditions ($p = 30$ mTorr)

$$\theta = 0.53 \pm 0.05$$

En admettant que a_v / C_v a sa valeur habituelle, on déduit que

$$\frac{C_v J}{(\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}} = 1.64 \pm 0.2$$

ce qui laisse prévoir un maximum d'intensité en champ non nul valant 1.04 ± 0.02 , l'intensité en champ nul étant prise comme unité. Ceci est en assez bon accord avec les observations qui donnent pour ce maximum une valeur de 1.08 ± 0.05 fois l'intensité en champ nul.

7.2.2. Mesures du coefficient α_v

La mesure de $\alpha_v / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})^{1/2}$ nécessite la connaissance des deux autres paramètres de prédissociation si J est quelconque. Cependant si J tend vers 0, seule la prédissociation hyperfine compte. On a donc rassemblé dans le tableau 7 les coefficients b_{vJ} mesurés pour la valeur $B_0 = 1.71$ Tesla et extrapolés à $J = 0$. Ces coefficients peuvent alors, moyennant l'usage des valeurs de Γ_{rad} , Γ_{coll} et a_v , être interprétés en terme de α_v . Les dernières colonnes du tableau rappellent les valeurs qui nous semblent les meilleures pour a_v^2 et donnent la valeur que l'on déduit ainsi pour $|\alpha_v|^2$. Les valeurs de Γ_{rad} et Γ_{coll} sont obtenues comme pour le tableau 5.

7.2.3. Dépendance en J des coefficients α_v

La mise en évidence de cette dépendance est très simple sur les niveaux de faible prédissociation voisins de $v' = 14$. En effet comme les prédissociations naturelles sont faibles, la dépendance de $b_{vJ} /$

$V' = 10$

$J' = 161$

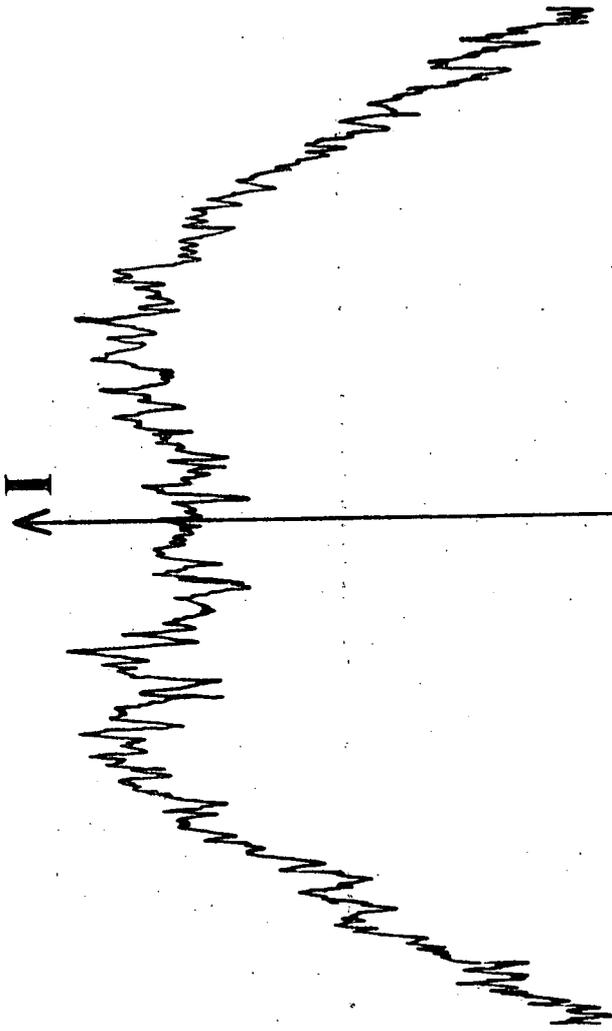


Figure 24 - Variation de l'intensité totale de fluorescence ($I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}$) en fonction du champ magnétique sur le niveau $v' = 10$ $J' = 161$. Un très net maximum en champ non nul est observé, malgré un bruit important.

Tableau 7 Ce tableau donne les valeurs extrapolées à $J = 0$ de b_{vJ} ; quand les observations ont été assez précises, des valeurs différentes sont données pour les valeurs des niveaux ortho et para. Les valeurs marquées d'une étoile sont des extrapolations. Nous n'avons pas donné de marge d'erreur sur α_v^2 car elles seraient très difficiles à évaluer.

v	$b_{vJ} (10^6 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-2})$		$a_v^2 (10^3 \text{ s}^{-1})$	$\alpha_v^2 (10^6 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-2})$	
	ortho	para			
4		2.56	300 *	16	
5		2.53	350 *	19.5	
6		2.26	350 *	18.4	
7	2.01		2.15	320	16
8	1.66		1.76	210	13
9	1.37		1.41	150	7.2
10		1.01		125	4.9
11		0.63		66	2.6
12		0.24		33	0.81
13		0.06		11	0.17
14		0.03		5	0.09
15		0.20		9	0.60
16		0.41		26	1.37
17		0.61		43	2.24
18		0.70		48	2.6
19		0.84		75	3.6
20	0.92		0.97	80	4.2
21	1.09		1.12	100	5.4
22		1.12		110	5.7
24 à 27		1.00		120 *	5.5
28 - 29		0.94		100 *	4.8
30 à 32		0.72		80 *	3.5
33 à 36		0.62		80 *	3.1

$(\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})$ est à pression d'iode fixée presque directement donnée par celle de $\alpha_v J^2$ comme le montrent les calculs du paragraphe 5.4.2. On a tracé sur la figure 25 d'une part les résultats expérimentaux pour la valeur de $b_{vJ} / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})$ d'autre part la dépendance en J de la densité de Franck Condon de prédissociation calculée par la méthode décrite dans l'appendice 6, avec pour potentiel de l'état lu celui obtenu par Chapman et Bunker pour l'état responsable de la prédissociation magnétique (¹¹). Les variations de b_v sont très bien reproduites par ce calcul. Il faut remarquer qu'il y a une légère coïncidence dans cet accord ; en effet d'une part les calculs quantiques et semi-classiques ne sont pas en parfait accord surtout sur les valeurs très faibles des intégrales et par ailleurs la connaissance de l'état lu n'était pas à priori très précise, et donc c'est par hasard que la phase de l'oscillation des facteurs de Franck Condon calculée a exactement la bonne valeur.

La remarque suivante ne repose pas sur une coïncidence : autour de $v' = 14$ passer de $J = 0$ à $J = 100$ équivaut sensiblement à remplacer la densité de Franck Condon du niveau v' par celle du niveau $v' - 1$ avec $J = 0$. Cette dépendance avec J est donc assez rapide.

On peut remarquer que l'annulation de b_{vJ} n'est pas tout à fait parfaite ; cet effet est dû au balayage magnétique qui provoque dans le champ $B_0 = 1.71$ Teslas une variation d'intensité lumineuse de 2 % environ pour le niveau $v' = 14$ $J' = 60$ sur lequel $b_{vJ} / (\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{coll}})$ est minimum. Nous avons vérifié que cet ordre de grandeur est compatible avec le calcul de balayage magnétique développé succinctement dans le chapitre III et avec la valeur de g_J pour $v' = 14$.

7.3. Quelques commentaires sur ces mesures

On a vu la complexité des calculs donnant l'intensité de fluorescence en fonction du champ magnétique et l'abondance des paramètres intervenant dans les calculs. Les dépouillements n'ont pu être menés jusqu'au

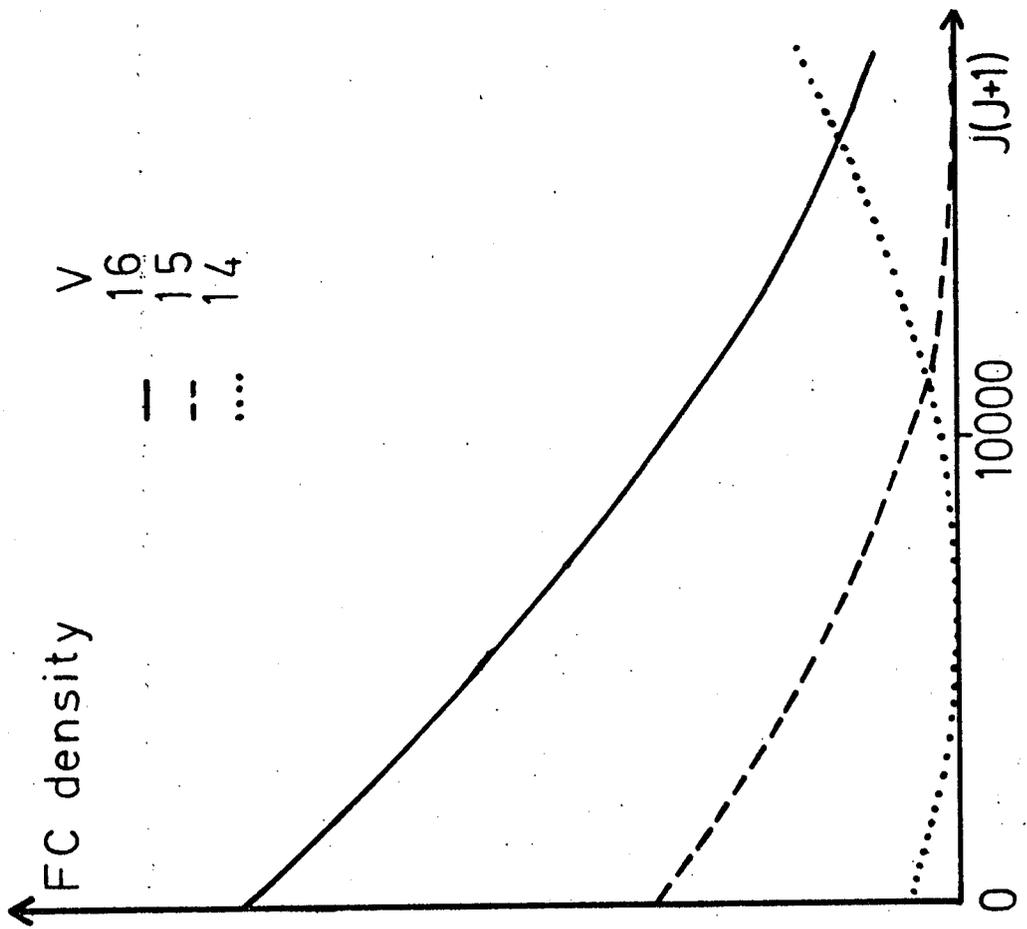
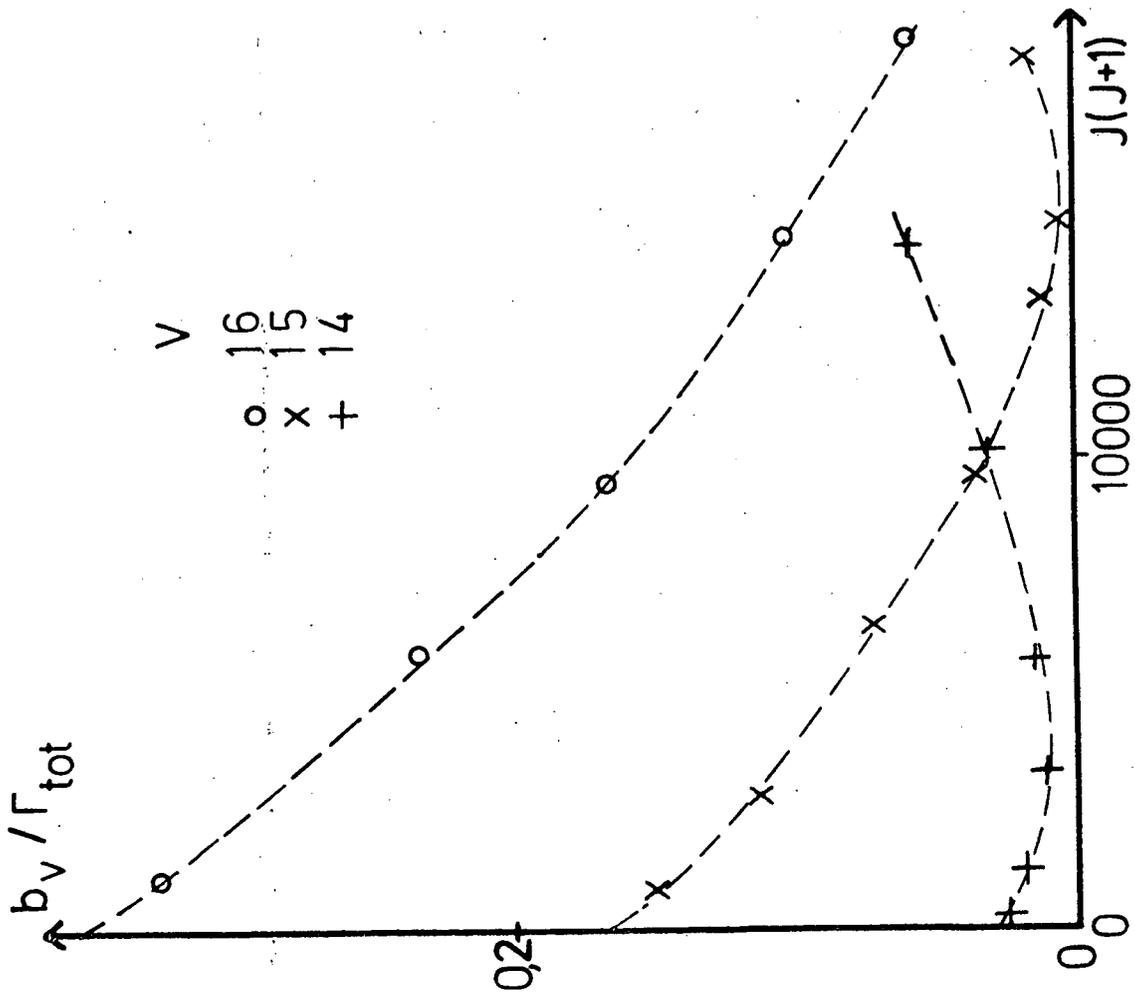


Figure 25 - La partie gauche de cette figure donne la variation de $b_{vJ} / (\Gamma_{rad} + \Gamma_{coll})$ en fonction de $J(J+1)$ telle qu'elle est tirée des expériences. La partie droite permet la comparaison de cette dépendance avec celle de la densité de Franck Condon calculée sur les mêmes niveaux.

bout et nous pensons réaliser un dépouillement systématique niveau de vibration par niveau de vibrations et incluant la dépendance en J de la densité de Franck Condon de prédissociation. Un tel calcul devrait mieux utiliser nos mesures et préciser certaines valeurs.

On peut déjà remarquer la bonne cohérence de toutes ces mesures et affirmer que la prédissociation magnétique et naturelle de l'iode est enfin comprise dans la quasi totalité de ses détails.

Le paragraphe suivant va résumer les résultats obtenus sur ces prédissociations ainsi que sur la probabilité de décroissance radiative et va essayer de donner à chaque quantité le début d'une interprétation.

8. ANALYSE DES RESULTATS DES CHAPITRES V ET VI

8.1. Récapitulation des paramètres

- Le coefficient a_v^2 a été mesuré assez précisément dans le chapitre V. Le chapitre VI a apporté des confirmations de l'ordre de grandeur de ce coefficient par des voies indirectes (dépendance de θ avec la pression, largeurs différentes sur les niveaux ortho et para des courbes donnant l'intensité totale en fonction du champ magnétique), mais la connaissance de a_v^2 n'a pas, à proprement parler, progressé. On peut cependant affirmer que a_v^2 doit partager avec α_v^2 et C_v^2 la dépendance en J de la densité de Franck Condon de prédissociation.

- Le coefficient $k_v = C_v^2$ a été mesuré assez précisément sur les niveaux de $v' = 6$ à 35. Les valeurs sont en accord avec les valeurs du chapitre V qui étaient très imprécises. Il faut noter que ces valeurs

correspondent à un nombre de rotation $J' = 100$ et que étant donné la rapide variation de J' avec cette quantité, ce n'est pas une bonne approximation d'utiliser ces valeurs quel que soit J' . Cette variation avec J' de k_v a été mise en évidence sur le niveau $v' = 18$. On comprend, au vu de la rapide décroissance avec J de k_v sur ce niveau, et sachant que la prédissociation hyperfine doit se comporter de la même manière, que M. Broyer (²³) n'ait pas pu observer de variation notable de la durée de vie τ avec J sur ce niveau ; on peut en effet approximativement écrire :

$$\frac{1}{\tau} = \Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{hfs}} + k_{vJ} J(J+1)$$

$\Gamma_{\text{rad}} (v' = 18) \approx 0.67 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $\Gamma_{\text{hfs}} \approx 0.36 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ pour les faibles valeurs de J . Pour J voisin de 100, Γ_{hfs} doit valoir aux environs de $2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ et le terme de prédissociation gyroscopique doit avoir la même valeur. On voit donc que, grosso modo, la décroissance avec J du terme de prédissociation hyperfine est compensé par la croissance avec J de la prédissociation gyroscopique.

• Le coefficient de prédissociation magnétique α_v^2 est celui qui est donné par les expériences les plus simples et probablement les plus précises. Mais la connaissance de α_v^2 à partir de ces expériences n'est possible que si les paramètres de prédissociation naturelle sont connus ainsi que la durée de vie radiative. Finalement la précision obtenue sur α_v^2 n'est pas très bonne. La figure 26 récapitule pour α_v^2 , C_v^2 et a_v^2 la variation avec v et permet la comparaison de ces résultats avec la dépendance calculée de la densité de Franck Condon (¹¹). L'accord général est bon et cela prouve que la connaissance du potentiel de l'état lu est déjà assez bonne. On remarque assez nettement que la courbe de C_v^2 est décalée vers les grandes valeurs de v par rapport à la courbe des α_v^2 . Ceci est dû au fait que les valeurs de C_v^2 sont obtenues pour $J = 100$ tandis que les valeurs de α_v^2 sont obtenues après extrapolation à $J = 0$. Sur chaque figure, l'ordonnée a été ajustée de manière à faire coïncider au mieux les valeurs expérimentales avec la courbe théorique de la densité de Franck Condon.

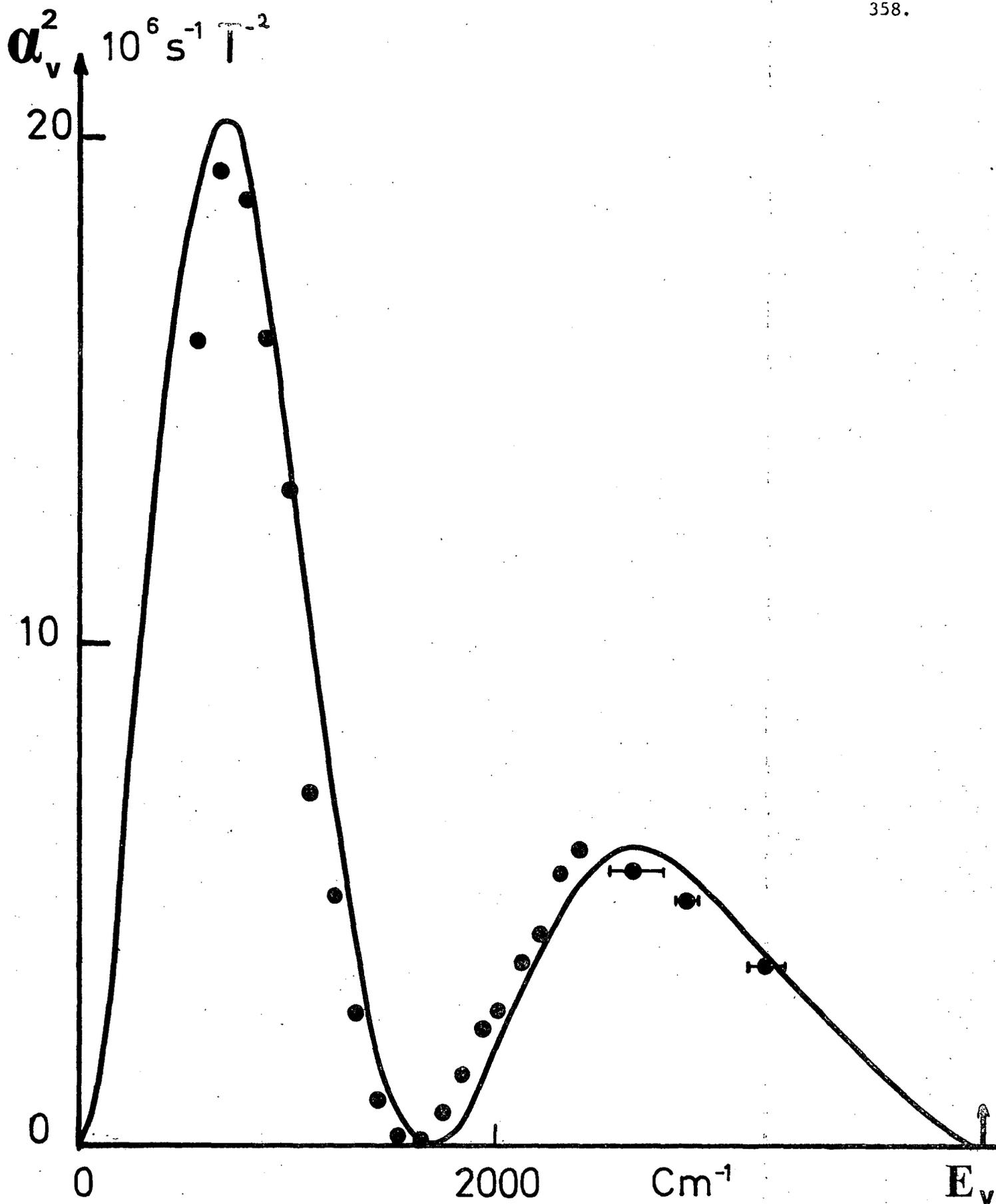


Figure 26a - Variation du coefficient de prédissociation magnétique α_v^2 mesuré en fonction de l'énergie vibrationnelle E_v . La courbe représente la dépendance calculée par Chapman et Bunker (¹¹) de la densité de Franck Condon son équation est :

$$\alpha_v^2 (\text{s}^{-1} \text{ T}^{-2}) = 3,7 \cdot 10^{10} |\langle v|E \rangle|^2 \quad (\text{cm})$$

où $|\langle v|E \rangle|^2$ est donné dans le tableau I de la référence 11.

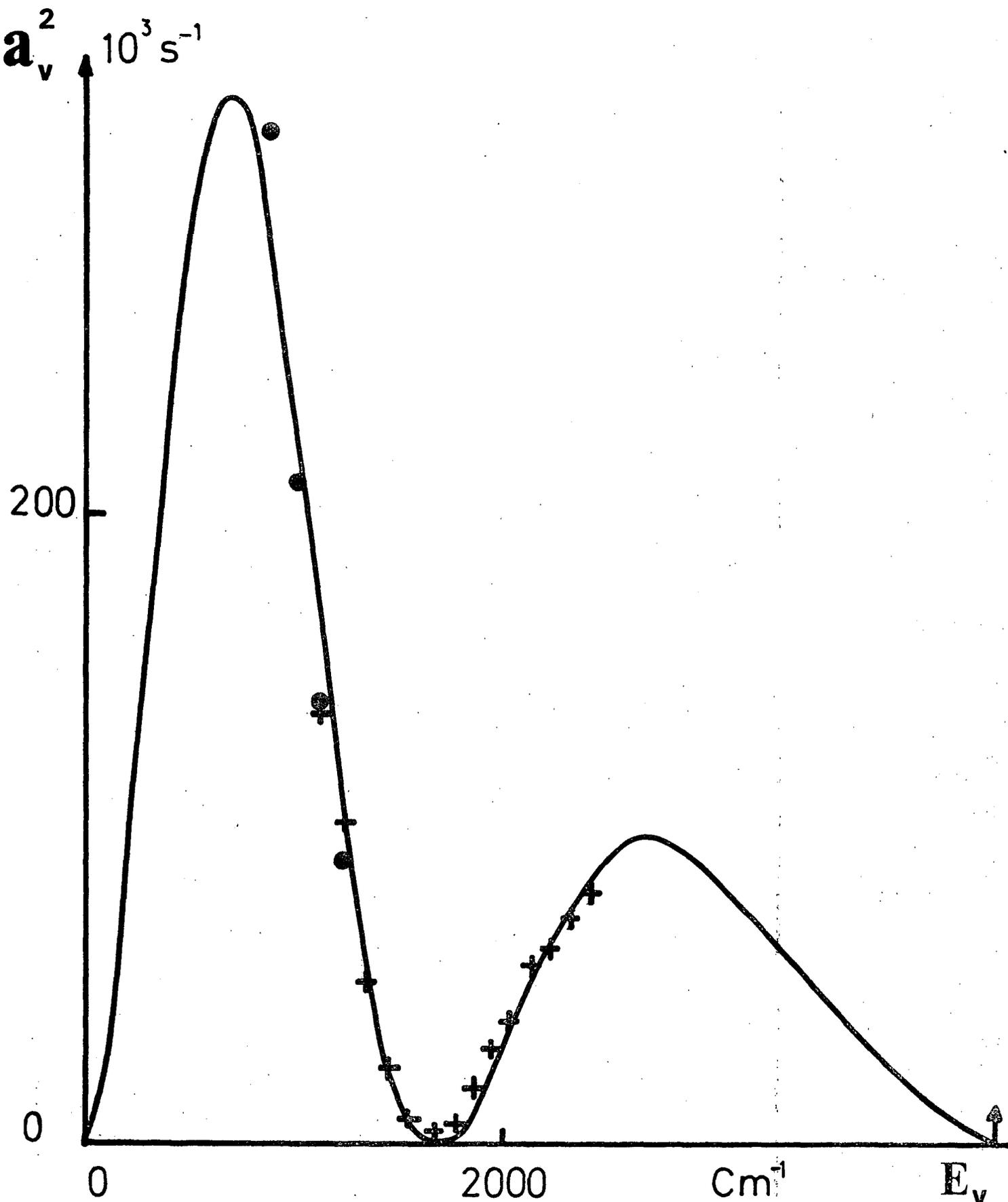


Figure 26b - Variation du coefficient de prédissociation hyperfine a_v^2 en fonction de l'énergie vibrationnelle. Les points sont des mesures de M. Broyer (²³), les croix correspondent à nos mesures et la courbe représente la densité de Franck Condon calculée par Chapman et Bunker. (¹¹) ; son équation est :

$$a_v^2(\text{s}^{-1}) = 6 \times 10^8 |\langle v|E \rangle|^2 (\text{cm})$$

(Les barres d'erreur, très grandes, des points expérimentaux ont été supprimées pour rendre la figure plus lisible.)

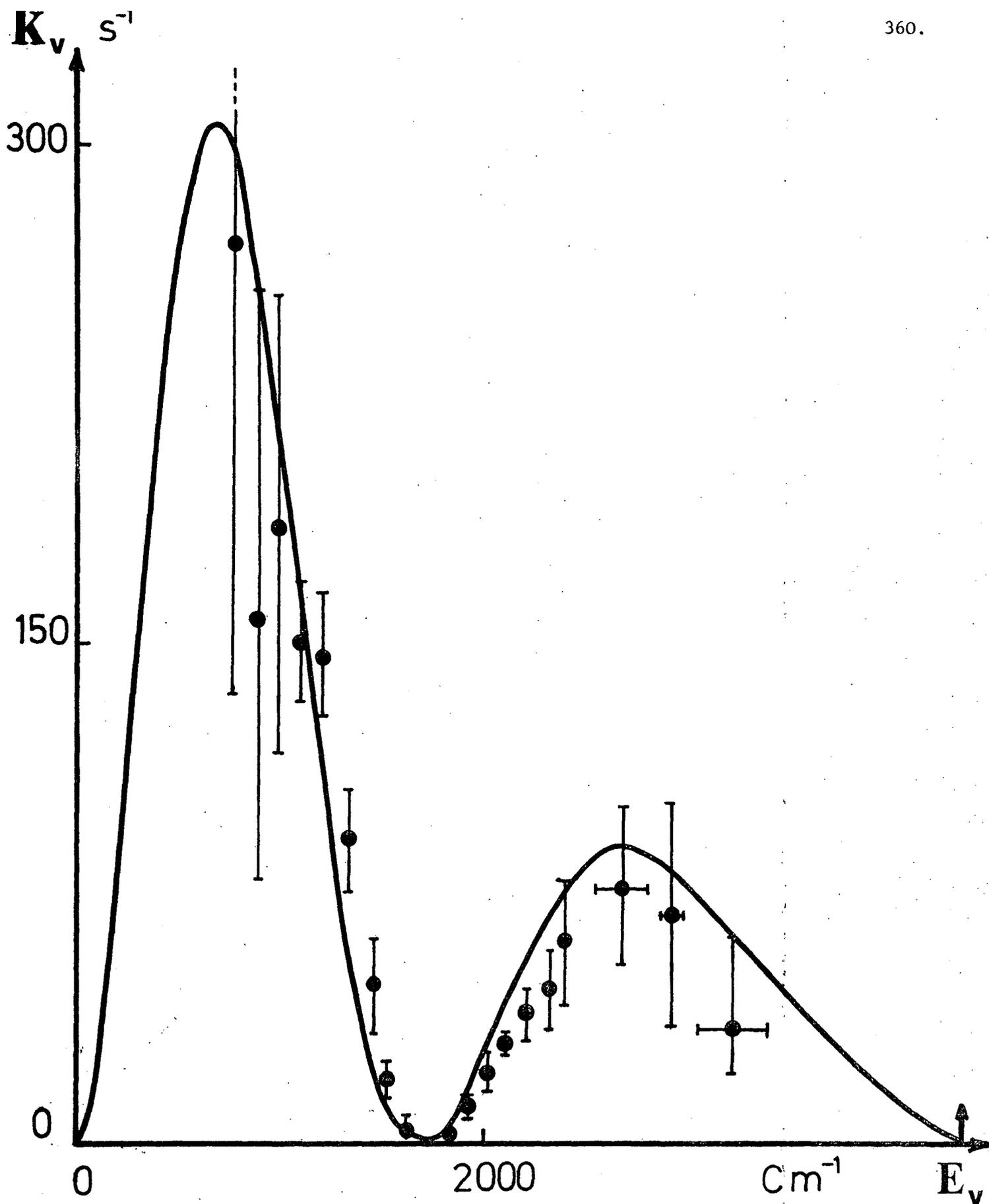


Figure 26c - Variation du coefficient de prédissociation gyroscopique $k_v = C_v^2$ en fonction de l'énergie vibrationnelle. La courbe représente la densité de Franck Condon calculée par Chapman et Bunker ⁽¹⁾ et son équation est :

$$k_v (\text{s}^{-1}) = 5,6 \times 10^5 |\langle v|E \rangle|^2 (\text{cm}).$$

8.2. Calculs des éléments de matrice électronique des trois prédissociations

On obtient alors aisément les valeurs des éléments de matrice électronique pour chacune des trois prédissociations. Le tableau 8 les donne avec leurs signes respectifs. (On savait déjà que a_v et C_v étaient de signes opposés ; on peut aussi déterminer les signes respectifs de α_v et C_v à partir du signe de la polarisation circulaire observée ; on obtient ainsi que α_v et C_v sont de même signe). Le signe absolu d'un élément de matrice n'a pas de sens et dépend des phases relatives des états B et $1u$.

Tableau 8

Prédissociation	Elément de matrice électronique	Valeur
magnétique	$\langle 0_u^+ g_L T_{-1}^1(\vec{L}) + g_S T_{-1}^1(\vec{S}) 1u \rangle$	= - 0.38 ϵ
gyroscopique	$\langle 0_u^+ T_{-1}^1(\vec{L}) + T_{-1}^1(\vec{S}) 1u \rangle$	= + 0.0155 ϵ
hyperfine	$\frac{f_1(I, 1u, 0_u^+)}{[I_A(I_A + 1)(2I_A + 1)]^{1/2}}$	= - 0.68 $10^9 \epsilon$ (Hz)

$$\text{où } |\epsilon|^2 = 1$$

Dans ces évaluations, on a utilisé la valeur de la distance internucléaire au point de croisement des potentiels des états B et $1u$ $r = 2,90 \text{ \AA}$ pour déterminer la valeur de $1/r^2$. On remarque de plus que comme $g_L \approx 1$ et $g_S \approx 2$, l'élément de matrice électronique de la prédissociation magnétique s'écrit :

$$\langle 0_u^+ | T_{-1}^1(\vec{L}) + 2 T_{-1}^1(\vec{S}) | 1u \rangle = - 0.38 \epsilon$$

8.3. Interprétation de ces résultats

En combinant les deux premières lignes du tableau 8, on obtient approximativement

$$\langle 0^+_{\text{u}} | T_{-1}^1(\vec{L}) | 1_{\text{u}} \rangle \approx - \langle 0^+_{\text{u}} | T_{-1}^1(\vec{S}) | 1_{\text{u}} \rangle \approx 0.38 \varepsilon$$

Cet ordre de grandeur est assez normal pour ces quantités ; le résultat étonnant est l'annulation quasi parfaite de l'élément de matrice électronique de la prédissociation gyroscopique ; cela est d'autant plus étonnant que cela est dû au fait que les contributions de \vec{L} et \vec{S} sont presque égales en modules et de signes opposés.

Michel Broyer avait obtenu une première interprétation de cette particularité ; si les états de l'iode étaient états propres du spin total à l'évidence on aurait :

$$\langle {}^3\Pi_{0^+_{\text{u}}} | T_{-1}^1(\vec{L}) | {}^1\Pi_{1_{\text{u}}} \rangle = \langle {}^3\Pi_{0^+_{\text{u}}} | T_{-1}^1(\vec{S}) | {}^1\Pi_{1_{\text{u}}} \rangle = 0$$

car ces opérateurs ne changent pas le spin total. C'est donc le mélange singulet triplet qui rend possible la prédissociation naturelle et la prédissociation magnétique.

Nous allons proposer une nouvelle interprétation qui est approximative et suppose les fonctions d'onde développables sur les fonctions d'ondes atomiques, et que ce développement est encore une approximation correcte dans la zone du point de croisement.

Ce développement des fonctions d'onde est tout à fait semblable à celui utilisé dans le chapitre III dans le calcul ab initio du facteur de Landé de rotation ; il en utilise les principes et les notations.

L'état $1u$, pour les grandes distances internucléaires, se décompose sur les états atomiques ${}^2P_{3/2} - {}^2P_{3/2}$. On a deux états $1u$ formés à partir de ces états :

$$|1u>''' = \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_a \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_b$$

$$|1u>'' = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle_a \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_b + \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_a \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle_b \right\}$$

(et deux états de $\Omega = -1$ correspondants obtenus en changeant les signes de tous les m_j).

On connaît par ailleurs la fonction d'onde de l'état $|0_u^+>$

$$|0_u^+> = \frac{1}{2} \left\{ \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_a \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_b + \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_a \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_b \right. \\ \left. + \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_a \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_b + \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_a \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_b \right\}$$

Il faut calculer $\langle 0_u^+ | T_{-1}^1(\vec{L}) + T_{-1}^1(\vec{S}) | 1u \rangle$; si on admet que

$$T_{-1}^1(\vec{L}) = T_{-1}^1(\vec{l}_a) + T_{-1}^1(\vec{l}_b)$$

(ce qui revient à négliger de petits termes que nous avons considérés dans le chapitre I § 5.), on voit immédiatement qu'il faut calculer :

$$\langle 0_u^+ | T_{-1}^1(\vec{j}_a) + T_{-1}^1(\vec{j}_b) | 1u \rangle$$

Cette expression est évidemment nulle que l'on prenne $|1u>'''$ ou $|1u>''$ car $T_{-1}^1(\vec{j}_a)$ ne peut pas changer j_a de $\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{2}$. Donc si le croisement des états $1u$ et 0_u^+ avait lieu aux grandes distances internucléaires, il est certain que la prédissociation gyroscopique serait négligeable. Elle est petite mais non négligeable car les approximations faites ci-dessus ne sont pas très bonnes. Remarquons que le calcul ci-dessus prévoit seulement

$$\langle 0_u^+ | T_{-1}^1(\vec{L}) | 1u \rangle = - \langle 0_u^+ | T_{-1}^1(\vec{S}) | 1u \rangle$$

sans que chacun de ces termes soit nul et donc ce calcul prévoit que la prédissociation magnétique n'est pas interdite.

Nous n'avons pas encore interprété l'élément de matrice de la prédissociation hyperfine ; nous nous contenterons de référer le lecteur à la thèse de M. Broyer (²³) qui en a donné une interprétation détaillée et a montré le bon accord de son ordre de grandeur avec des estimations basées sur les constantes hyperfines atomiques.

8.4. Interprétation de la variation avec le nombre de vibration de la probabilité de décroissance radiative Γ_{rad}

Diverses valeurs de Γ_{rad} ont été obtenues par M. Broyer (²³) et par nous-mêmes. La figure 27 donne ces valeurs en fonction de l'énergie vibrationnelle. On constate une rapide décroissance de Γ_{rad} avec l'énergie vibrationnelle. Cette décroissance peut s'interpréter qualitativement et aussi quantitativement par la remarque suivante : la molécule, près de sa limite de dissociation, ressemble la plupart du temps à deux atomes séparés (un dans l'état $^2P_{1/2}$ et un dans l'état $^2P_{3/2}$ pour l'état $B^3\Pi_{0u}^+$; tous deux dans l'état $^2P_{3/2}$ pour les états inférieurs à l'état B) et la transition $^2P_{1/2} - ^2P_{3/2}$ est interdite en dipolaire électrique car ces états ont même parité atomique.

On va appliquer à la formule 5 du chapitre V la méthode d'évaluation décrite dans le paragraphe 4 de la 2ème partie du chapitre III à propos de l'évaluation de g_J . On obtient alors

$$\gamma_{\text{rad}}(\nu) = P_{\text{min}} \gamma_{\text{rad}}(R_{\text{min}}) + P_{\text{max}} \gamma_{\text{rad}}(R_{\text{max}})$$

où R_{\min} et R_{\max} désignent les points de rebroussement du mouvement classique dans l'état B, v, J; P_{\min} et P_{\max} sont définis par les équations (17) et (19) du chapitre III. Dès que R_{\max} est assez grand, $R_{\max} > 4 \text{ \AA}$ c'est-à-dire $v > 30$, une bonne approximation consiste à admettre

$$\gamma_{\text{rad}}(R_{\max}) = 0$$

puisque la transition est interdite. On a donc :

$$\gamma_{\text{rad}}(v, J) = P_{\min} \gamma_{\text{rad}}(R_{\min})$$

Or $\gamma_{\text{rad}}(R_{\min})$ peut être calculé, en supposant que la seule fluorescence issue de l'état B correspond à la transition B - X ; on connaît en effet la valeur de l'élément de matrice du dipole électrique D_{B-X} , grâce aux résultats des études d'absorption (¹⁹).

$$D_{B-X}^2 \approx 0.9 \text{ (Debye)}^2$$

Cette valeur est valable dans la zone de distances internucléaire proche de la distance d'équilibre de l'état X ($R \approx 2.65 \text{ \AA}$). La formule (7) du chapitre V s'écrit :

$$\gamma_{\text{rad}}(R_{\min}) = \frac{64\pi^4}{3h} (U_B(R_{\min}) - U_X(R_{\min}))^3 \approx D_{B-X}^2$$

En prenant $U_B(R_{\min}) - U_X(R_{\min}) \approx 19\,000 \text{ cm}^{-1}$, on obtient

$$\gamma_{\text{rad}}(R_{\min}) \approx 1.94 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

Les valeurs de P_{\min} peuvent être évaluées de la même manière que dans le chapitre III

$$P_{\min} = \frac{\omega v}{2\omega_e}$$

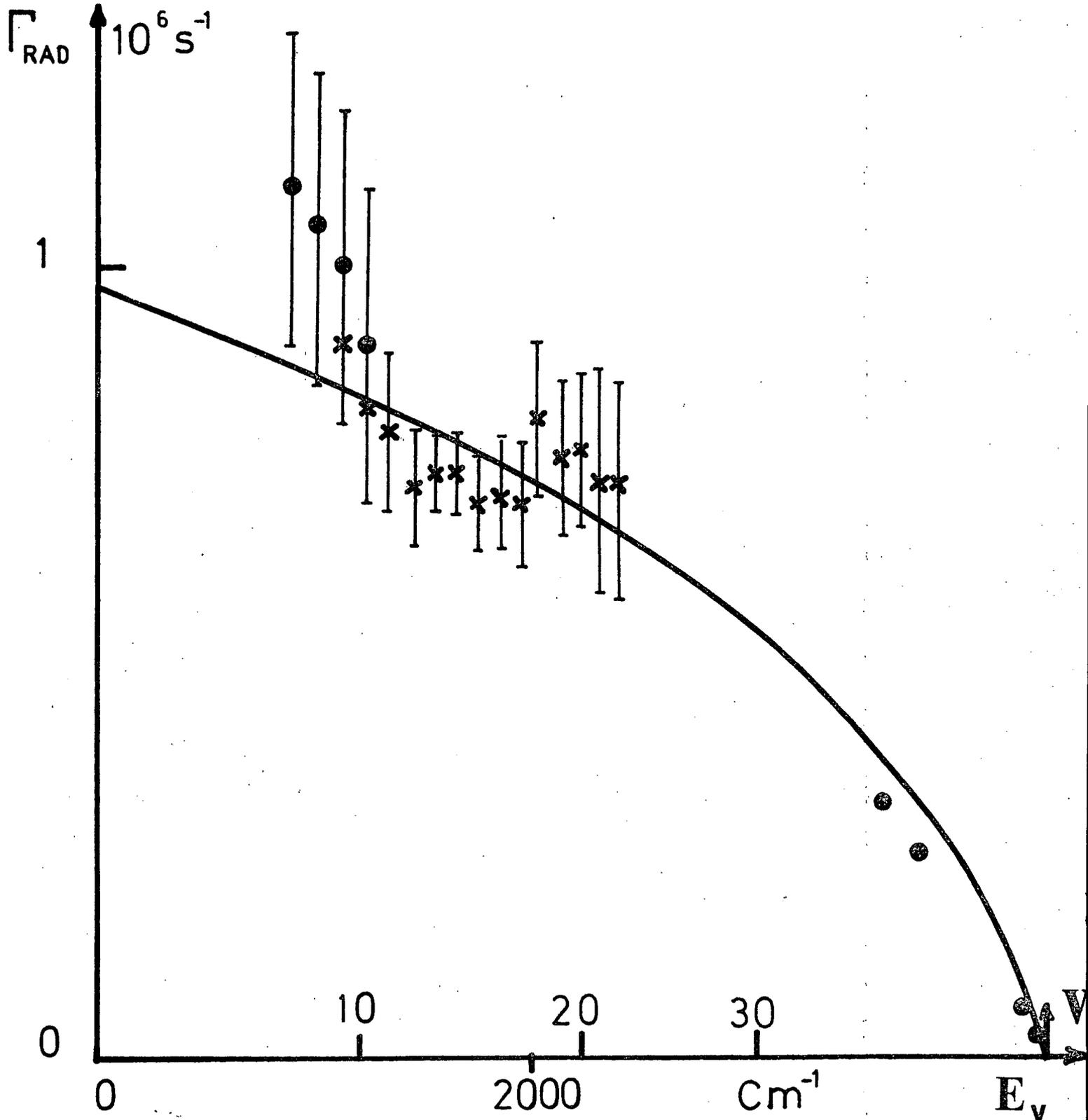


Figure 27 - Variation de la probabilité de décroissance radiative avec l'énergie vibrationnelle ; les points et les croix sont des valeurs expérimentales (• : thèse de M. Broyer (²³), x : valeurs obtenues dans le chapitre 5). La courbe représente la dépendance théorique obtenue dans le texte ; sa validité a l'air d'être bonne même pour $v < 30$.

La figure 27 permet la comparaison des valeurs ainsi prévues de $\gamma_{\text{rad}}(v)$ avec celles observées. L'accord est très bon du point de vue de la dépendance en v même pour des valeurs de v inférieures à 30 et l'ordre de grandeur de $\gamma_{\text{rad}}(v)$ est bien prévu.

9. CONCLUSION

En terminant ce chapitre, nous pouvons dire que la prédissociation magnétique et naturelle de l'iode est très bien comprise et que l'ensemble des observations expérimentales a été interprété et s'est révélé en bon accord avec la théorie que nous en avons faite.

De manière plus précise, nous avons montré que la théorie de Van Vleck de la prédissociation magnétique était totalement inadapté pour expliquer l'ensemble des observations et que la théorie ne faisait intervenir que les prédissociations magnétique et gyroscopique, tout en expliquant de nombreuses choses ne représentant pas très bien les résultats expérimentaux. Ce n'est que la théorie englobant les trois prédissociations, gyroscopique, hyperfine et magnétique, qui se révèle en bon accord avec les expériences.

La sensibilité des mesures de prédissociation basées sur les effets d'interférence entre prédissociations magnétique et gyroscopique est apparue clairement ; il nous a été possible de mesurer des taux de prédissociation de l'ordre de quelques millièmes de la probabilité totale de relaxation.

Enfin les valeurs particulières des éléments de matrice électroniques rendent très petite la prédissociation gyroscopique et assez

forte la prédissociation magnétique ; ceci permet à la prédissociation magnétique de ne pas être masquée par une forte prédissociation naturelle, et est donc une heureuse circonstance qui a rendu ce travail possible. Des situations analogues devraient être rencontrées cependant par exemple sur les autres halogènes : Brome, Chlore éventuellement.

De plus ce chapitre apporte des résultats nouveaux même si ils ne sont pas inattendus ; la rapidité de la dépendance avec le nombre de rotation de la densité de Franck Condon de prédissociation était aisément prévisible, mais elle avait été rarement (sinon jamais) mise en évidence. De même la dépendance en v de la probabilité de décroissance radiative a reçu une interprétation quantitative assez satisfaisante.

En conclusion, on peut dire que ce travail donne une description assez complète des prédissociations de l'état B de l'iode et que ce résultat a été acquis grâce aux études de séries abondantes de niveaux de vibration rotation, études rendues possibles grâce aux lasers accordables.

-- CONCLUSION --

Les principaux résultats de cette étude sont les suivants :

- ◆ Etablissement du hamiltonien Zeeman moléculaire et compréhension des effets physiques liés à la rotation de la molécule.
- ◆ Mesure et interprétation détaillée du facteur de Landé de rotation de l'état B $^3\Pi_0^+$.
- ◆ Mise en évidence directe de la dépendance de la durée de vie avec le sous-niveau hyperfin ; étude précise des prédissociations naturelles hyperfin et gyroscopique et de l'interférence entre ces deux prédissociations de l'état B $^3\Pi_0^+$.
- ◆ Etude de la prédissociation magnétique de l'iode et de ses effets d'interférence avec les autres effets de prédissociation. Mise en évidence d'une méthode permettant de détecter des probabilités de prédissociation gyroscopique de l'ordre du centième de la probabilité totale de relaxation.

Nous pensons donc que le but de notre travail, c'est-à-dire l'application des méthodes du pompage optique aux molécules diatomiques, a été atteint. Ces méthodes se sont révélées très fructueuses et bien que la molécule d'iode

ait été l'une des molécules diatomiques les plus étudiées, nos expériences ont profondément bouleversé la connaissance de l'état B et la compréhension de ses prédissociations.

Par ailleurs il apparaît nettement que c'est l'usage de lasers accordables qui nous a permis d'obtenir la majeure partie des résultats que ce mémoire présente. En effet, ces lasers permettent l'excitation sélective des niveaux de vibration rotation et le choix des niveaux étudiés. Grâce à cette possibilité de choix, on peut atteindre une compréhension globale des phénomènes rencontrés et effectuer un test très sévère de toute théorie.

Il nous semble donc que les méthodes de spectroscopie sans effet Doppler associées à l'usage de lasers accordables représentent un outil d'une puissance considérable en physique moléculaire. On assiste d'ailleurs à une rapide expansion des expériences faites dans ce domaine. Les voies les plus prometteuses sont à notre avis les suivantes :

★ l'étude de molécules plus légères, dont la compréhension théorique peut être bien meilleure que celle de l'iode. De telles études seront certainement possibles grâce au développement rapide de lasers accordables dans toutes les régions du spectre, ultra violet compris, ainsi qu'aux possibilités d'excitation à plusieurs photons.

★ l'étude et la mise en évidence de faibles prédissociations ; alors que ce phénomène doit être assez commun, il n'a été observé et étudié qu'un petit nombre de fois.

★ Un intérêt croissant se développe pour la photochimie sélective : séparation isotopique, étude de la réactivité chimique des molécules

excitées. Malgré la difficulté du problème, l'approche du physicien devrait être très fructueuse et se fera probablement dans un esprit voisin de celui qui nous a animé lors de cette étude.

Le problème essentiel qui se pose donc au physicien moléculaire n'est pas la recherche d'un sujet mais le choix d'un domaine qui se révèle plus particulièrement fructueux.

= APPENDICE 1 =

Bases d'opérateurs tensoriels irréductibles

Diverses bases peuvent être utilisées et chacune est mieux adaptée à tel ou tel problème. Nous allons présenter ces bases en partant de celle où les moments cinétiques \vec{J} , \vec{I}_1 , \vec{I}_2 ne sont pas couplés et nous aboutirons à deux bases où ces trois moments cinétiques sont couplés. Ainsi que nous allons le voir, le traitement ci-dessous qui respecte la symétrie entre \vec{I}_1 et \vec{I}_2 est surtout adapté aux molécules diatomiques symétriques homonucléaires.

$$1) \text{ Base } \begin{matrix} \Omega & \Omega' & k \\ J & J' & T_q^k \\ I_1 & T_{q_1}^{k_1} & I_2 & T_{q_2}^{k_2} \end{matrix}$$

$\begin{matrix} \Omega & \Omega' & k \\ J & J' & T_q^k \end{matrix}$ est défini par le fait qu'il agit sur toutes les variables moléculaires sauf les spins nucléaires et par son élément de matrice réduit qui vaut $\sqrt{2k+1}$. De plus, il n'a d'élément de matrice non nuls qu'entre les états $\langle \Omega J M_J |$ à gauche et $|\Omega' J' M_J' \rangle$ à droite.

$\begin{matrix} T_{q_1}^{k_1} \\ I_1 & q_1 \end{matrix}$ et $\begin{matrix} T_{q_2}^{k_2} \\ I_2 & q_2 \end{matrix}$ agissent sur les spins nucléaires 1 et 2 respectivement et ont $\sqrt{2k_1+1}$ et $\sqrt{2k_2+1}$ comme élément de matrice réduit. Cette base, totalement découplée est orthonormée :

$$\text{Tr} \left(\begin{array}{ccc} \Omega\Omega' T^k & & \\ \text{JJ}' T_q & I_1 T^{k_1} & I_2 T^{k_2} \end{array} \left(\begin{array}{ccc} \Omega\Omega' T^{k'} & & \\ \text{JJ}' T_{q'} & I_1 T^{k'_1} & I_2 T^{k'_2} \end{array} \right) + \right) =$$

$$\delta_{kk'} \delta_{qq'} \delta_{k_1 k'_1} \delta_{q_1 q'_1} \delta_{k_2 k'_2} \delta_{q_2 q'_2}$$

2) Base couplée en $(I_1, I_2) I$

Elle est intéressante quand les noyaux sont identiques et donc les symétries poussent à utiliser le spin total I qui dans un état donné ne pourra parcourir que certaines valeurs afin de respecter la symétrie d'échange des noyaux.

Les éléments de la base s'écrivent :

$$\begin{array}{c} \Omega\Omega' T^k \\ \text{JJ}' T_q \quad \text{II}' T_q \end{array}$$

et l'élément de matrice réduit de $\text{II}' T_q^k$ vaut

$$\langle I'' \| \text{II}' T_q^k \| I''' \rangle = \sqrt{2k+1} \delta_{II''} \delta_{I'I''}$$

On peut avoir besoin d'écrire un opérateur n'agissant pas sur les spins nucléaires. On aura par exemple pour l'opérateur A agissant à l'intérieur de l'état ΩJ :

$$A = \sum_{kq} \begin{array}{c} \Omega\Omega' T^k \\ \text{JJ}' T_q \end{array} \otimes \mathbb{1}_I$$

où $\mathbb{1}_I$ est l'identité dans l'espace des spins. On peut l'écrire aussi :

$$\mathbb{1}_I = \sum_I \sqrt{2I+1} \text{II}' T_0^0$$

3) Bases couplées en $(J I) F$

On suppose alors que $\Omega = \Omega'$ et $J = J'$. On peut alors définir deux bases plus couplées :

$$IF, I'F, T_q^k \quad \text{et} \quad \varepsilon F, \varepsilon' F, T_q^k$$

a) Base $IF, I'F, T_Q^K$

Cette base s'obtient aisément par couplage de J et I pris dans cet ordre pour former F .

On définit l'élément de matrice réduit par

$$\langle \Omega J I'' F'' \|_{IF, I'F, T_q^k} \Omega J I''' F''' \rangle = \sqrt{2k+1} \delta_{II''} \delta_{FF''} \delta_{I'I''''} \delta_{F'F''}$$

et on vérifiera aisément qu'il s'agit d'une base orthonormée des opérateurs agissant de l'intérieur des sous-niveaux de l'état $|\Omega J \rangle$.

On obtient aisément les relations de changement de base

$$IF, I'F, T_Q^K = \sum_{k_1 k_2 q_1 q_2} \langle k_1 k_2 q_1 q_2 | K Q \rangle [(2F+1)(2F'+1)(2k_1+1)(2k_2+1)]^{1/2} \\ \times \begin{pmatrix} J & I & F \\ J & I' & F' \\ k & k & K \end{pmatrix} J_{q_1}^{T^{k_2}} II_{q_2}'^{T^{k_2}}$$

($J_{q_1}^{T^{k_1}}$ est mis pour $\frac{\Omega \Omega'}{JJ} T_{q_1}^{k_1}$ en matière d'abréviation)
et

$$J_{q_1}^{T^{k_1}} II_{q_2}'^{T^{k_2}} = \sum_{\substack{K Q \\ F F'}} \langle k_1 k_2 q_1 q_2 | K Q \rangle [(2F+1)(2F'+1)(2k_1+1)(2k_2+1)]^{1/2} \\ \times \begin{pmatrix} J & I & F \\ J & I' & F' \\ k_1 & k_2 & K \end{pmatrix} IF, I'F, T_Q^K$$

b) Base ${}_{\epsilon F \epsilon' F'} T_Q^K$

Les états propres de la structure hyperfine en champ nul sont les états $|J \in F M_F \rangle = \sum_I \alpha(I \in J F) |J I F \rangle$

où les α forment une matrice unitaire

$$\sum_I \alpha(I \in J F) \alpha^*(I \in' J F) = \delta_{\epsilon \epsilon'}$$

$$\sum_{\epsilon} \alpha(I \in J F) \alpha^*(I' \in J F) = \delta_{II'}$$

On définit les ${}_{\epsilon F \epsilon' F'} T_Q^K$ par leur élément de matrice réduit

$$\langle \epsilon_1 F_1 \| {}_{\epsilon F \epsilon' F'} T_Q^K \| \epsilon'_1 F'_1 \rangle = \delta_{\epsilon \epsilon_1} \delta_{F F_1} \delta_{\epsilon' \epsilon'_1} \delta_{F' F'_1} \sqrt{2K+1}$$

On peut vérifier que la base est orthonormée.

Par ailleurs on obtient les relations de passage à la base ${}_{IF I' F'} T_Q^{K'}$

$${}_{\epsilon F \epsilon' F'} T_Q^K = \sum_{II'} \alpha(I \in J F) \alpha^*(I' \in' J' F') {}_{IF I' F'} T_Q^K$$

et son inverse

$${}_{IF I' F'} T_Q^K = \sum_{\epsilon \epsilon'} \alpha^*(I \in J F) \alpha(I' \in' J' F') {}_{\epsilon F \epsilon' F'} T_Q^K$$

En combinant ces formules avec celles du § 3a, on obtient les formules de passage direct de la base ${}_{\epsilon F \epsilon' F'} T_Q^K$ à la base ${}_{JJ' T_{q_1}^{k_1}} T_{II' T_{q_2}^{k_2}}$.

4) Quelques propriétés de la base ${}_{JJ' T_{q_1}^{k_1}} T_{II' T_{q_2}^{k_2}}$

Cette base est très pratique. Tout d'abord on peut vérifier qu'elle est orthonormée et on peut en particulier remarquer que :

$$\text{Tr} \begin{matrix} \Omega\Omega' \\ JJ' \end{matrix} T_q^k \left(\begin{matrix} \Omega_1\Omega_1' \\ J_1J_1' \end{matrix} T_{q_1}^{k_1} \right)^+ = \delta_{\Omega\Omega_1} \delta_{\Omega'\Omega_1'} \delta_{JJ_1} \delta_{J'J_1'} \delta_{kk_1} \delta_{qq_1}$$

et de même

$$\text{Tr} \begin{matrix} \Omega\Omega' \\ II' \end{matrix} T_q^k \left(\begin{matrix} \Omega_1\Omega_1' \\ I_1I_1' \end{matrix} T_{q_1}^{k_1} \right)^+ = \delta_{\Omega\Omega_1} \delta_{\Omega'\Omega_1'} \delta_{kk_1} \delta_{qq_1}$$

où les traces sont prises respectivement dans l'espace des états spins nucléaires exclus et dans l'espace des spins nucléaires.

Nous opèrerons dans cette base des recouplages qui utiliseront toutes les deux formules suivantes :

$$\begin{matrix} \Omega\Omega' \\ JJ' \end{matrix} T_q^k \begin{matrix} \Omega'\Omega_T \\ J'J'T_{q'} \end{matrix}^{k'} = \sum_{KQ} (-1)^{2J'+Q} \sqrt{(2k+1)(2k'+1)(2K+1)} \begin{Bmatrix} k' & k & K \\ q' & q & -Q \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & k' & K \\ J & J & J' \end{Bmatrix} \begin{matrix} \Omega\Omega_T \\ JJ'T_Q \end{matrix}^K$$

et

$$\begin{matrix} \Omega\Omega' \\ I''I' \end{matrix} T_q^k \begin{matrix} \Omega'\Omega_T \\ I'I'T_{q'} \end{matrix}^{k'} = \sum_{KQ} (-1)^{2I'+Q} \sqrt{(2k+1)(2k'+1)(2K+1)} \begin{Bmatrix} k' & k & K \\ q' & q & -Q \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & k' & K \\ I & I'' & I' \end{Bmatrix} \begin{matrix} \Omega\Omega_T \\ I''I'T_Q \end{matrix}^K$$

qui peuvent être déduites de la formule 6.2.8 du livre de Edmonds ^{*}

^{*} A.R. Edmonds - *Angular Momentum in Quantum Mechanics*
Princeton University Press (1957)

= APPENDICE 2 =

Problèmes liés à la symétrisation en $\pm\Omega$ des fonctions d'onde ;

éléments de matrice de \mathcal{H}_{SPNO}

1) *Symétrisation des états en $\pm\Omega$*

Judd ^{*} montre que c'est la parité totale qui impose de prendre comme états propres les états symétrisés en $\pm\Omega$ dans les cas de Hund a et c.

$$|a_{\varepsilon}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|v, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J M_J\rangle + \varepsilon |v, -\Lambda, S, -\Sigma, -\Omega, J M_J\rangle]$$

avec $\varepsilon = \pm 1$

En effet, si I (notation de Judd) désigne la parité totale, on a :

$$I |v, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J M_J\rangle = p |v, -\Lambda, S, -\Sigma, -\Omega, J M_J\rangle$$

Comme $I^2 = 1$, on a $p^2 = 1$; en général p est une fonction de J. On a donc :

$$I |a_{\varepsilon}\rangle = p \varepsilon |a_{\varepsilon}\rangle$$

L'état $|a_{\varepsilon}\rangle$ est de parité $p \varepsilon$.

^{*} B.R. Judd - *Angular Momentum Theory for diatomic Molecules*
Academic Press (1975)

2) Conséquences pour les éléments de matrice

Nous allons considérer des états de cas de Hund c et pour simplifier, nous supposons qu'un état sera de $\Omega = 0$. On veut évaluer l'élément de matrice Y de l'opérateur .

$$Y = \langle \Omega=0, J, M | \mathcal{V} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} |v', \Omega', J' M'\rangle + \frac{\epsilon}{\sqrt{2}} |v' -\Omega', J' M'\rangle \right)$$

On suppose connu $y = \langle \Omega=0, J, M | \mathcal{V} |v', \Omega', J' M'\rangle$ et on suppose de plus que \mathcal{V} est de parité déterminée p_v , ce que l'on pourra toujours réaliser en décomposant \mathcal{V} en ses parties paire et impaire.

$$I \mathcal{V} I = p_v \mathcal{V}$$

On a donc, comme $I^2 = 1$:

$$y = \langle \Omega=0, J, M | I^2 \mathcal{V} I^2 |v', \Omega', J' M'\rangle$$

$$\text{donc } y = (\langle \Omega=0, J, M | I) (I \mathcal{V} I) (I |v', \Omega', J' M'\rangle)$$

$$\text{soit } y = p_o p_v p_{\Omega'} \langle \Omega=0, J, M | \mathcal{V} |v', -\Omega', J' M'\rangle$$

où on a posé

$$I |\Omega=0, J, M\rangle = p_o |\Omega=0, J, M\rangle$$

$$I |v' \Omega', J' M'\rangle = p_{\Omega'} |v', -\Omega', J' M'\rangle$$

Le résultat a donc la forme suivante :

$$Y = y \cdot \frac{1 + p_o p_v p_{\Omega'} \epsilon}{\sqrt{2}}$$

On voit donc que $Y = 0$ si $p_o p_v p_\Omega$, $\epsilon = -1$, c'est-à-dire si le produit des parités des états n'est pas égal à la parité de l'opérateur. Dans le cas contraire, on a :

$$Y = y \sqrt{2}$$

Ce résultat sera utilisé dans le chapitre III. Nous pourrions aussi étudier le cas général ; nous allons nous contenter d'illustrer une particularité du cas général par l'exemple du calcul de $\mathcal{H}_{SP.N.O.}$.

3) Eléments de matrice de $\mathcal{H}_{SP.N.O.}$.

Rappelons l'expression de $\mathcal{H}_{SP.N.O.}$:

$$\mathcal{H}_{SP.N.O.} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_{t,x} g_{Ix} \mu_n \vec{B} \cdot \frac{\vec{r}_{tc} \wedge (\vec{I}_x \wedge \vec{r}_{tx})}{r_{tx}^3}$$

On développe le double produit vectoriel :

$$\vec{B} \cdot (\vec{r}_{tc} \wedge (\vec{I}_x \wedge \vec{r}_{tx})) = (\vec{B} \cdot \vec{I}_x) (\vec{r}_{tc} \cdot \vec{r}_{tx}) - (\vec{B} \cdot \vec{r}_{tx}) (\vec{I}_x \cdot \vec{r}_{tc})$$

et on applique au 2ème terme de cette somme la formule tensorielle suivante :

$$(\vec{A} \cdot \vec{C}) (\vec{B} \cdot \vec{D}) = \sum_{K Q} (-1)^Q (\vec{A}, \vec{D})_Q^K (\vec{B}, \vec{C})_{-Q}^K$$

dont la démonstration est aisée sous les hypothèses suivantes :

$$\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}, \vec{D} \text{ commutent, } (\vec{A}, \vec{D})_Q^K = \sum_{q_1 q_2} \langle 1 q_1 1 q_2 | K Q \rangle A_{q_1}^1 D_{q_2}^1$$

$A_{q_1}^1$ étant les composantes tensorielles irréductibles du vecteur \vec{A} .

On obtient alors :

$$\mathcal{H}_{\text{SP.N.O.}} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_{\substack{t,x \\ (\vec{r}_{tc}, \vec{r}_{tx})^K \\ r_{tx}}} g_{Ix} \mu_n (2U_0 - U_1 - U_2)$$

avec $U_K = \sum_Q (-1)^Q (\vec{B}, \vec{I}_x)_q^K \frac{(\vec{r}_{tc}, \vec{r}_{tx})^K}{r_{tx}^3}^{-Q}$

Si on suppose B parallèle à Oz, $B_q^l = B^l \delta_{q0}$ et par un découplage suivi d'un recouplage, on obtient :

$$U_K = -B \sqrt{\frac{2K+1}{3}} V_0^l(K,1)$$

avec $V_0^l(K,1) = \sum_Q \langle KQ \ 1 \ -Q \ | \ 10 \rangle \frac{(\vec{r}_{tc}, \vec{r}_{tx})^K}{r_{tx}^3}^{-Q} (\vec{I}_x)^l_{-Q}$

Les éléments de matrice de U_K se calculent alors avec facilité

$$\langle \Omega v \ J \ I \ F \ M_F \ || \ U_K \ || \ \Omega' v' \ J' \ I' \ F' \ M'_F \rangle = -B \sqrt{\frac{2K+1}{3}} \times$$

$$(-1)^{F-M_F} \begin{pmatrix} F & 1 & F \\ -M_F & 0 & M_F \end{pmatrix} \langle \Omega v \ J \ I \ F \ || \ V^l(K,1) \ || \ \Omega' v' \ J' \ I' \ F' \rangle$$

Grâce aux relations classiques sur les éléments de matrice réduit (Messiah^{*}) on peut écrire :

$$\langle \Omega v \ J \ I \ F \ || \ V^l(K,1) \ || \ \Omega' v' \ J' \ I' \ F' \rangle = \sqrt{(2F+1) 3(2F'+1)} \begin{Bmatrix} J' & I' & F' \\ K & 1 & 1 \\ J & I & F \end{Bmatrix}$$

$$\langle I \ || \ I_x \ || \ I' \rangle \langle \Omega v \ J \ || \ \frac{(\vec{r}_{tc}, \vec{r}_{tx})^K}{r_{tx}^3} \ || \ \Omega' v' \ J' \rangle$$

Les éléments de matrice réduits peuvent se calculer aisément ; l'expression générale pour celui de I_x est complexe mais si $I = I'$ ce qui est souvent le cas plus intéressant, on a :

$$\langle I \ || \ I_x \ || \ I \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{I(I+1)(2I+1)}$$

(cas des molécules diatomiques homonucléaires).

* A. Messiah - Mécanique quantique
Dunod Editeur (1960)

Quant à $(\vec{r}_{tc}, \vec{r}_{tx})^K$ on obtient par les techniques standards :

$$\langle \Omega v J || \frac{(\vec{r}_{tc}, \vec{r}_{tx})^K}{r_{tx}^3} || \Omega' v' J' \rangle = \sum_q (-1)^{J-\Omega} \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -\Omega & q & \Omega' \end{pmatrix} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)}$$

$$\langle \Omega v | \frac{(\vec{r}_{tc}, \vec{r}_{tx})^K}{r_{tx}^3} | \Omega' v' \rangle$$

où ce dernier élément de matrice utilise comme axe de quantification l'axe internucléaire. Il n'est guère possible de préciser au-delà dans le cas général, et nous ne donnerons pas l'expression générale un peu lourde mais aisée à écrire maintenant que tous ses termes sont calculés.

Cas particulier des termes diagonaux dans la base de Born Oppenheimer.

Soit $|a_\epsilon\rangle$ la fonction d'onde de l'état considéré :

$$a_\epsilon = \frac{1}{\sqrt{2}} [|v, \Omega, v J M_J\rangle + \epsilon |v, -\Omega, v, J M_J\rangle]$$

On veut calculer $\langle a_\epsilon | \mathcal{H}_{\text{SP.N.O.}} | a_\epsilon \rangle$. En général, les seuls termes non nuls sont les termes $\langle \Omega | \mathcal{H}_{\text{SP.N.O.}} | \Omega \rangle$ et $\langle -\Omega | \mathcal{H}_{\text{SP.N.O.}} | -\Omega \rangle$. En effet pour que le terme $\langle -\Omega | \mathcal{H}_{\text{SP.N.O.}} | \Omega \rangle$ soit non nul, il faut qu'il existe K, et Q tels que

$$\langle -\Omega, v | \frac{(\vec{r}_{tc}, \vec{r}_{tx})^K}{r_{tx}^3} | \Omega, v \rangle \text{ soit non nul ;}$$

comme cet opérateur n'agit pas sur les spins électroniques, cela suppose, dans un cas de Hund a, que

$$\Sigma = 0, \quad 2\Omega = 2\Lambda = -Q$$

Comme Λ est entier, et que le cas $\Lambda = \Sigma = \Omega = 0$ est un cas à part (cf. Judd cité plus haut), le seul cas est celui des états Π_1 ($\Lambda = \Omega = 1, \Sigma = 0$), et

les seuls termes du type $\langle \Omega | \mathcal{H}_{\text{SP.N.O.}} | -\Omega \rangle$ sont les termes avec $K = 2$
 $Q = \pm 2$. On peut sans difficulté se donner une image de la densité électro-
 nique dans un état Π_1 et constater qu'effectivement des opérateurs du type
 $(\vec{r}_{tc}, \vec{r}_{tx})_{\pm 2}^2$ sont des valeurs moyennes non nulles. Si on excepte ce cas
 assez particulier, les termes $\langle \pm \Omega | \mathcal{H}_{\text{SP.N.O.}} | \mp \Omega \rangle$ sont nuls et il suffit
 d'appliquer les calculs ci-dessus. On constate que les termes $K = 1$ ressem-
 blent à $\vec{r}_{tc} \wedge \vec{r}_{tx}$ et n'ont pas de composante longitudinale ($Q = 0$) ; après
 des calculs aisés, on obtient le résultat donné dans l'équation (45) du
 chapitre I.

= APPENDICE 3 =

Etablissement du Hamiltonien Zeeman effectif

Il reste à établir les résultats donnés dans les équations (65) et (66) du chapitre I, c'est-à-dire le terme de correction diamagnétique nucléaire ($\mathcal{H}_{ZE} - \mathcal{H}_{hfs}$ et $\mathcal{H}_{hfs} - \mathcal{H}_{ZE}$) et le terme Zeeman quadratique ($\mathcal{H}_{ZE} - \mathcal{H}_{ZE}$).

Terme de correction diamagnétique nucléaire.

Evaluons

$$Y_{\mathcal{H}_{ZE} - \mathcal{H}_{hfs}} = P_{\Omega v J I} \mathcal{H}_{ZE} P_{\Omega' v' J' I'} \mathcal{H}_{hfs} P_{\Omega v J I''}$$

$$Y_{\mathcal{H}_{ZE} - \mathcal{H}_{hfs}} = \sum_k \sum_{X=A, B} w(\Omega, \Omega', v, v', J, J') \times w_k(X, \Omega', \Omega, v', v, J', J, I', I) \\ \times \delta_{II'} \sum_B \frac{\Omega \Omega'}{J J'} T_o^1 \quad q \quad (-1)^q \quad \frac{\Omega' \Omega}{J' J} T_q^k \quad I' \quad I'' \quad T_{-q}^k$$

On a alors d'après l'appendice 1

$$\frac{\Omega \Omega'}{J J'} T_o^1 \quad \frac{\Omega' \Omega}{J' J} T_q^k = \sum_K (-1)^{2J' + q} \frac{1}{\sqrt{3(2k+1)(2K+1)}} \begin{pmatrix} k & 1 & K \\ q & 0 & -q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & k & K \\ J & J & J' \end{pmatrix} \\ \frac{\Omega \Omega'}{J J} T_q^K$$

Si on pose $V_M^L = \sum_{q_1 q_2} \langle K q_1 k q_2 | L M \rangle J J^T \begin{matrix} K \\ q_1 \end{matrix} I I''^T \begin{matrix} k \\ q_2 \end{matrix}$

on obtient aisément :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ZE} - \mathcal{H}_{hfs} &= \sum_{k X} w(\Omega, \Omega', v, v', J, J') w_k(X, \Omega', \Omega, v', v, J', J, I, I'') \\ &\times B \sum_K (-1)^{2J' + 2K + 1} \frac{1}{\sqrt{(2k+1)(2K+1)}} \left\{ \begin{matrix} 1 & k & K \\ J & J & J' \end{matrix} \right\} V_O^1 \end{aligned}$$

L'élément de matrice de V_O^1 est aisé à évaluer grâce aux relations entre éléments de matrice réduits

$$\langle J I F M_F | V_O^1 | J I'' F'' M_F \rangle = (-1)^{F - M_F} \begin{pmatrix} F & 1 & F'' \\ -M_F & 0 & M_F \end{pmatrix} [(2F+1)(2F''+1)3]^{1/2}$$

$$\left\{ \begin{matrix} J & I'' & F'' \\ K & k & 1 \\ J & I & F \end{matrix} \right\} [(2K+1)(2k+1)]^{1/2}$$

L'évaluation du terme de perturbation ne peut aller au delà dans le cas général, car les dénominateurs d'énergie $E_{\Omega v J} - E_{\Omega' v' J'}$ dépendent de J' . Si cependant les états électroniques Ω et Ω' sont différents, c'est souvent une bonne approximation de fixer à tous les dénominateurs d'énergie la valeur $E_{\Omega v J} - E_{\Omega' v' J}$; on peut alors effectuer la sommation sur J' en utilisant la relation

$$\begin{aligned} \sum (-1)^{J' - \Omega'} (2J' + 1) \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} 1 & k & K \\ J & J & J' \end{matrix} \right\} = \\ \begin{pmatrix} 1 & k & K \\ \Delta\Omega & -\Omega & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & J & K \\ \Omega & -\Omega & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

On obtient alors le résultat donné par l'équation (65) en tenant compte des relations de symétries qui relient les termes $X = A$ et $X = B$ ainsi que les termes $\mathcal{H}_{ZE} - \mathcal{H}_{hfs}$ et $\mathcal{H}_{hfs} - \mathcal{H}_{ZE}$.

Terme Zeeman quadratique

On calcule

$$\begin{aligned}
 Y (\mathcal{H}_{ZE} - \mathcal{H}_{ZE}') &= P_{\Omega v J I} \mathcal{H}_{ZE} P_{\Omega v' J' I'} \mathcal{H}_{ZE}' P_{\Omega v J I''} \\
 &= \delta_{II'} \delta_{I'I''} w_Z (\Omega \Omega' v v' J J') w_Z (\Omega' \Omega v' v J' J) \\
 &= B^2 \frac{\Omega \Omega' T 1}{J J' T 0} \frac{\Omega' \Omega T 1}{J' J T 0}
 \end{aligned}$$

On a alors d'après l'appendice 1 :

$$\frac{\Omega \Omega' T 1}{J J' T 0} \frac{\Omega' \Omega T 1}{J' J T 0} = \sum_{K=0,2} (-1)^{2J'} \frac{3}{\sqrt{2K+1}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & K \\ J & J & J' \end{Bmatrix} \frac{\Omega \Omega T K}{J J T 0}$$

On peut alors effectuer aussi la sommation sur J' dans les mêmes hypothèses que ci-dessus et on obtient le résultat donné page 38.

= APPENDICE 4 =

1. Effets de saturation des transitions optiques

L'évaluation détaillée des effets de saturation des transitions optiques est un vaste sujet. Ce qui nous intéresse ici est beaucoup plus simple ; il s'agit seulement de donner un ordre de grandeur des puissances nécessaires à l'apparition de ces effets.

Pour cela il suffit de calculer le taux d'émission stimulée et de le comparer aux autres causes de relaxation (émission spontanée, prédissociation, collisions). Si la probabilité d'émission stimulée est comparable à la probabilité de relaxation due à ces autres causes, il apparaîtra en général des effets de saturation.

La méthode la plus simple d'évaluer la probabilité d'émission stimulée passe par l'usage des coefficients d'Einstein ; on trouvera cette méthode exposée dans de nombreux ouvrages ⁽¹⁾. La probabilité d'émission stimulée vaut :

$$\omega_{21} = B_{21} u_{\nu} \quad (1)$$

où u_{ν} est la densité spectrale d'énergie électromagnétique par unité de volume et le coefficient d'Einstein B_{21} est relié à la probabilité A_{21} d'émission spontanée sur la transition $2 \rightarrow 1$. (Les notations sont celles de la référence 1)

$$B_{21} = \frac{\lambda^3}{8\pi h} A_{21}$$

λ est la longueur d'onde de la transition $2 \rightarrow 1$.

Dans le cas d'un faisceau lumineux résonnant de section S , transportant la puissance P et de largeur spectrale $\Delta\nu$, la densité u_ν vaut

$$u_\nu = \frac{P}{Sc\Delta\nu} \quad (2)$$

On obtient alors

$$\omega_{21} = \frac{\lambda^3}{8\pi\hbar c} \frac{A_{21}}{\Delta\nu} \frac{P}{S} \quad (3)$$

Cette expression n'est valable que si la largeur spectrale $\Delta\nu$ est plus grande que la largeur naturelle des transitions. Dans le cas contraire on peut montrer (2) que le paramètre important pour la saturation des transitions optique est obtenu en remplaçant dans la formule (3) $\Delta\nu$ par $\Gamma_{12}/2$ où Γ_{12} est la largeur naturelle des transitions mesurée en unité de pulsation. Dans tous les cas, la condition de non saturation de la transition optique s'écrira

$$\omega_{21} \ll \Gamma_2 \quad (4)$$

où Γ_2 est l'inverse de la durée de vie de l'état excité. On peut réécrire cette condition sous la forme

$$\frac{P}{S\Delta\nu} \ll \frac{8\pi\hbar c}{\lambda^3} \frac{\Gamma_2}{A_{21}} \quad (5)$$

On voit donc que cette condition ne dépend de la transition considérée que par l'intermédiaire de la longueur d'onde λ et par la valeur du rapport de branchement de la fluorescence sur la raie d'excitation A_{21}/Γ_2 .

Enfin en prenant des valeurs typiques de la transition B - X dans l'iode ($\lambda = 0,6 \mu$, $A_{21}/\Gamma_2 = 10^{-3}$) on obtient

$$\frac{P}{S\Delta\nu} \ll 2,3 \times 10^3 \text{ mW/cm}^2 \cdot \text{MHz}$$

En général nous avons utilisé des lasers monomodes ; on peut penser que la largeur spectrale mesurée du laser est due à un jitter assez lent du mode et que sur un temps bref (mais long par rapport aux constantes de temps moléculaires) le mode a une largeur spectrale faible par rapport à la largeur naturelle des raies. Il faut donc remplacer $\Delta\nu$ par $\Gamma_{12}/2$ dont une valeur typique dans le cas de la vapeur d'iode à basse pression est 10^6 s^{-1} . On obtient donc la condition de non saturation

$$\frac{P}{S} \ll 10^3 \text{ mW/cm}^2$$

2. Calcul du terme d'excitation dans le cas d'une source au profil spectral étroit (chapitre 2 § 7)

Ce calcul est simplement réalisé dans le formalisme développé par Dumont dans sa thèse (3). La seule hypothèse complémentaire consiste à admettre que tous les termes de cohérences optiques ont même durée de vie. La résolution des équations est faite en puissance du champ électrique laser et la solution conservée est valable au 2ème ordre seulement, et ne représente donc aucun effet de saturation.

(1) B. CAGNAC et J.C. PEBAY-PEYROULA Physique Atomique, Dunod Université (1971)

(2) M. DUCLOY Thèse Paris (1973)

(3) M. DUMONT Thèse Paris (1971)

= APPENDICE 5 =

Croisements de niveaux en champ non nul

Cet appendice complète le paragraphe 8 du chapitre 2 dont il utilise les notations. Nous allons donner dans une première partie le calcul général permettant d'estimer l'ordre de grandeur des signaux de croisement. Une deuxième partie développera un calcul classique des croisements de niveaux dans le cas particulier où il n'y a pas de découplage de la structure hyperfine.

1. Calcul général

Il faut évaluer le signal dû au croisement des niveaux ϵ_{FM_F} et $\epsilon'_{F'M'_F}$. Ce signal est donné par

$$\Delta J'(\epsilon_{FM_F} - \epsilon'_{F'M'_F}) = \frac{1}{\gamma} \sum_q \mathfrak{E}_q^2 \mathfrak{D}_{-q}^2 \langle \epsilon_{FM_F} | J_{Tq}^2 \mathbb{1}_I | \epsilon'_{F'M'_F} \rangle \langle \epsilon'_{F'M'_F} | J_{T-q}^2 \mathbb{1}_I | \epsilon_{FM_F} \rangle \quad (1)$$

Nous avons omis dans ces notations la valeur du champ magnétique B pour laquelle a lieu le croisement ; les bras et les kets dépendent du champ par l'équation 52 du chapitre 2

$$| \epsilon_{FM_F} \rangle_B = \sum_{IM_I} \alpha_{IM_I}^{\epsilon_{FM_F}}(B) | J', M_F - M_I, I, M_I \rangle \quad (2)$$

En général, si les croisements sont dûs au découplage de la structure hyperfine par le hamiltonien Zeeman, les niveaux qui se croisent en champ non nul

sont tels que $\epsilon_F \neq \epsilon'_F$. Ceci n'est pas le cas si les croisements en champ non nul sont dûs au terme quadratique du hamiltonien Zeeman ; en effet comme l'illustre la figure 4 du chapitre 3 (page 142) il apparaît des croisements de niveaux en champ non nul même en l'absence de structure hyperfine. Ce cas sera totalement exclu des considérations qui vont suivre. Pour évaluer l'équation (1) nous allons calculer approximativement la quantité suivante notée A :

$$A = \langle \epsilon_{FM_F} | J T_q^2 | \epsilon'_{FM'_F} \rangle$$

On a :

$$A = \sum_{M_I} \alpha_{IM_I} \epsilon_{FM_F}^* (B) \alpha_{IM_I} \epsilon'_{FM'_F} (B) \langle J, M_F - M_I | T_q^2 | J, M'_F - M_I \rangle \quad (3)$$

On peut écrire alors les égalités approximatives suivantes

$$\alpha_{IM_I} \epsilon'_{FM'_F} (B) \approx \alpha_{IM_I} \epsilon'_{FM'_F} (B) + (M'_F - M_F) \frac{\partial}{\partial M_F} \alpha_{IM_I} \epsilon'_{FM'_F} (B) \quad (4)$$

$$\langle J, M_F - M_I | T_q^2 | J, M'_F - M_I \rangle \approx \langle J, M_F - M_{I0} | T_q^2 | J, M'_F - M_{I0} \rangle + (M_I - M_{I0}) \frac{\partial}{\partial M_I} \langle J, M_F - M_{I0} | T_q^2 | J, M'_F - M_{I0} \rangle \quad (5)$$

M_{I0} est une valeur de M_I telle que $|M_F - M_{I0}| \leq J$.

Dans ces deux équations, le terme principal est le premier terme ; on peut vérifier sur des cas particuliers que l'ordre de grandeur des dérivées est donné par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial M_F} \alpha \begin{array}{c} \varepsilon' F' M_F \\ IM_I \end{array} (B) \sim \frac{1}{J} \alpha \begin{array}{c} \varepsilon' F' M_F \\ IM_I \end{array} \\ \\ \frac{\partial}{\partial M_I} \langle J, M_F - M_I | T_q^2 | J, M_F' - M_I \rangle \sim \frac{1}{J} \langle J, M_F - M_I | T_q^2 | J, M_F' - M_I \rangle \end{array} \right. \quad (6)$$

En introduisant les valeurs données par les équations (4) et (5) dans l'expression (3), on vérifie aisément que le terme principal ainsi obtenu est nul à cause de l'unitarité des coefficients α (équation 53, chapitre 2).

On obtient alors grâce aux approximations (6)

$$A \sim \frac{|q| + I}{J} \langle J, M_F - M_{I0} | T_q^2 | J, M_F' - M_{I0} \rangle$$

Comme $|q| < 2$, on déduit de ce résultat l'ordre de grandeur du signal du croisement $\varepsilon F M_F - \varepsilon' F' M_F'$. Il est aisé de comparer cet ordre de grandeur au signal du croisement $\varepsilon F M_F$ et $\varepsilon F M_F'$ qui fait partie de l'effet Hanle ;

$$\Delta J' (\varepsilon F M_F - \varepsilon' F' M_F') \sim \left(\frac{2+I}{J} \right)^2 \Delta J' (\varepsilon F M_F - \varepsilon F M_F')$$

De ce résultat, on peut après sommation sur tous les croisements obtenir l'estimation suivante :

$$\sum_{\substack{\text{croisements} \\ \text{en champ non nul}}} P_i \sim \mathcal{N}_{hf} \left(\frac{2+I}{J} \right)^2 P_{\text{Hanle}} \quad (7)$$

où P_i est le taux de polarisation du croisement i ; P_{Hanle} le taux de polarisation de l'effet Hanle et \mathcal{N}_{hf} le nombre de niveaux hyperfins en champ nul. Dans le cas particulier envisagé dans le texte, la valeur obtenue pour $\sum P_i$ était plus petite dans le rapport \mathcal{N}_{hf} ; cette différence dans les résultats peut être due au fait que certaines estimations effectuées ici sont des majorations ; il est aussi possible que la propriété obtenue dans le cas particulier ne soit pas générale. De toutes manières, le calcul fait ici

donne bien le résultat cherché : quand I est très inférieur à J, les croisements de niveaux en champ non nul jouent un rôle négligeable dans les signaux observés en effet Hanle.

2. Calcul classique des croisements de niveaux

Ce calcul classique utilise les méthodes et les notations du paragraphe 6.3.2 du chapitre 2. Il est fait de plus dans le cas particulier où $g_J = g_I(1 - \sigma)$ et où le hamiltonien Zeeman quadratique est négligé (§ 3.1 du chapitre 2). Les équations du mouvement s'écrivent alors :

$$\begin{cases} \frac{d\vec{J}}{dt} = \gamma \vec{B} \wedge \vec{J} + a \vec{I} \wedge \vec{J} \\ \frac{d\vec{I}}{dt} = \gamma \vec{B} \wedge \vec{I} + a \vec{J} \wedge \vec{I} \end{cases} \quad (8)$$

d'où l'on tire

$$\frac{d\vec{F}}{dt} = \gamma \vec{B} \wedge \vec{F}$$

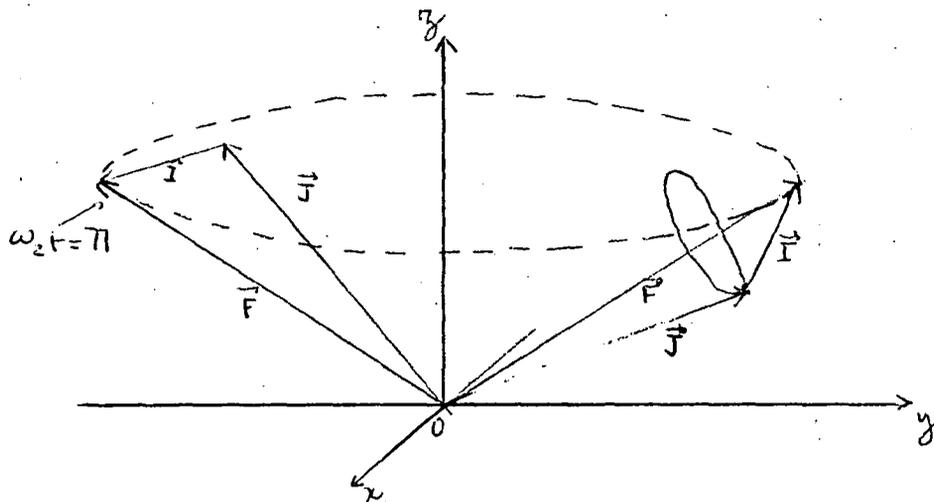
On voit donc que \vec{F}^2 et F_z sont des constantes du mouvement. On obtient aisément une image du mouvement :

- dans le référentiel tournant autour de l'axe Oz à la vitesse $\omega_2 = \gamma B$, \vec{F} est fixe ; \vec{I} et \vec{J} précessent autour de F à la vitesse angulaire $\Omega_p = a F/2$; le triangle $\vec{I}, \vec{J}, \vec{F}$ reste bien sûr indéformable au cours de cette précession.

L'évaluation de la moyenne sur le temps d'une quantité est alors assez aisée, du moins pour les quantités linéaires en \vec{I} ou \vec{J} . Plutôt que de donner les calculs assez volumineux nous allons nous intéresser à un cas particulier, celui des croisements de niveaux observés sur l'orientation transversale.

La figure 1 illustre le mouvement de I, J, F.

Figure 1



La projection sur Ox de \vec{J} fait intervenir des produits des lignes trigonométriques de $\omega_z t$ et de $\Omega_p t$, puisque les vitesses angulaires de ces deux mouvements de précession sont ω_z et Ω_p . En moyenne sur le temps, un tel produit donne une valeur nulle sauf si $\omega_z = \Omega_p$. On a alors une orientation transversale non nulle, dont l'origine est dans le croisement de niveaux; dans notre formalisme où nous avons omis tout terme de relaxation, la largeur des croisements de niveaux est nulle. En supposant $\omega_z = \Omega_p = a F/2$, on trouve, tous calculs faits :

$$\langle J_x(t) \rangle_t = \frac{1}{2} \left[J_x(0) - c_x(0) + \left(\frac{\vec{I}(0) \wedge \vec{J}(0)}{F} \right)_y \right]$$

avec

$$\vec{c}(0) = \left(\frac{\vec{J}(0) \cdot \vec{F}(0)}{F^2} \right) \vec{F}$$

En effectuant la moyenne sur les valeurs possibles de \vec{I} (F^2 a une valeur fixée par l'équation $\omega_z = \Omega_p = a F/2$) on obtient finalement :

$$\begin{aligned} \langle \langle J_x(t) \rangle_t \rangle_I &= J_x(0) \frac{I^2 J^2 - (\vec{I} \cdot \vec{J})^2}{F^2 J^2} \\ &= J_x(0) \frac{I^2}{F^2} \sin^2 \theta \end{aligned}$$

où θ désigne l'angle de I avec J .

On voit sur cet exemple que le signal obtenu est toujours du signe de l'orientation initiale et qu'il est I^2/J^2 fois plus petit que l'orientation en champ nul.

= APPENDICE 6 =

Calculs semi-classiques de densité de Franck Condon1) *Problèmes d'unités*

Les formules écrites dans le chapitre IV doivent être utilisées dans un système cohérent d'unités. Il est par ailleurs évident que les systèmes traditionnels (SI, CGS) sont peu adaptés à la fois aux ordres de grandeur et aux habitudes des molécularistes. Le mieux est de respecter ces habitudes et d'utiliser un système incohérent dont nous définirons seulement quelques unités, et de transcrire les formules dans ce système défini comme suit :

- pour les énergies, les potentiels moléculaires, les constantes de rotation et de vibration, on utilise le cm^{-1}
- pour les densités de Franck Condon qui ont la dimension d'un inverse d'énergie, le cm
- pour les distances, l'Angström
- pour les masses molaires, le kg
- pour les forces intermoléculaires, le $\text{cm}^{-1} / \text{Å}$
- pour les phases, le radian.

On peut donner les correspondances entre quelques quantités fondamentales :

$$\text{Energie} \quad E_{(\text{Joule})} = 10^2 h c E (\text{cm}^{-1})$$

$$\text{Pulsation} \quad \omega_{(\text{s}^{-1})} = 2 c 10^2 \omega (\text{cm}^{-1})$$

$$\text{Forces} \quad F_{(\text{Newton})} = 10^{12} h c F (\text{cm}^{-1} / \text{\AA})$$

Densité de

$$\text{Franck Condon } \langle \text{DFC} \rangle (\text{Joule}^{-1}) = \frac{1}{10^2 hc} \langle \text{DFC} \rangle (\text{cm})$$

Les formules essentielles du chapitre peuvent alors être transposées. Elles vont faire toutes intervenir un facteur que nous définissons ci-dessous

$$\alpha = \frac{10^{18}}{2\pi} \cdot \frac{h \mathcal{N}}{(2\mu_{\text{mole}})c} \quad (1)$$

où \mathcal{N} est le nombre d'Avogadro, μ_{mole} masse réduite calculée avec les masses des moles d'atomes, mesurées en kg, h et c ayant leurs valeurs habituelles en système SI. Afin d'éviter toute erreur nous donnons ci-dessous le calcul de cette quantité dans le cas de l'iode I_2 : $2\mu_{\text{mole}} = \frac{2M_{\text{I}}^2}{2M_{\text{I}}} = M_{\text{I}}$
 M_{I} masse de l'atome de l'iode $M_{\text{I}} = 0,1269 \text{ kg}$

$$\alpha = \frac{10^{18}}{2\pi} \times \frac{1,054 \times 10^{-34} \times 6,022 \times 10^{23}}{0,1269 \times 2,998 \times 10^8} = 0,2655$$

Alors les formules principales du chapitre IV deviennent :

$$U_J (r) = V_e (r) + \frac{\alpha}{r^2} J (J + 1) \quad (2)$$

$$\phi(r) = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_a^r (E - U(r'))^{1/2} dr' \quad (3)$$

Les densités de Franck Condon telles qu'on peut les tirer des formules (29), (36) et (38) du chapitre IV

$$D F C = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\omega_2}{(E - U_2(R))^{1/2}} \cdot \frac{\sin^2(\phi + \frac{\pi}{4})}{|F_1 - F_2|} \quad (4)$$

(cas WKB valable)

$$D F C = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{\omega}{(E^*)^{1/2}} \frac{A_i^2(-(E - U_2(R)) / (E^*))}{|F_1 - F_2|} \quad (5)$$

avec $E^* = \left| \frac{F_1 F_2}{F_1 - F_2} \right|^{2/3} \alpha^{1/3}$ (cas Fonction d'Airy)

et la formule d'interpolation de Child s'écrit :

$$D F C = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{\omega}{(E - U_2(R))^{1/2}} \frac{\zeta^{1/2} A_i^2(-\zeta)}{|F_1 - F_2|} \quad (6)$$

avec $\zeta = \left(\frac{3}{2} \phi\right)^{2/3}$

Enfin la formule d'inversion (43) s'écrit :

$$a_2 - a_1 = \frac{2}{\pi} \sqrt{\alpha} \int_{E_0}^W \frac{W \partial\phi / \partial E}{(W - E)^{1/2}} dE \quad (7)$$

Toutes ces formules peuvent être appliquées avec la valeur de α calculée ci-dessus, tous les paramètres étant dans les unités pratiques définies dans cet appendice (ou immédiatement dérivées : ainsi $\partial\phi / \partial E$ sera mesurée en radians par cm^{-1}).

2) Calcul numérique de la densité de Franck Condon de la prédissociation de l'état B par l'état $1u$

On utilise la formule (4) obtenue grâce aux fonctions d'onde W.K.B. Il faut disposer des potentiels des états B et $1u$.

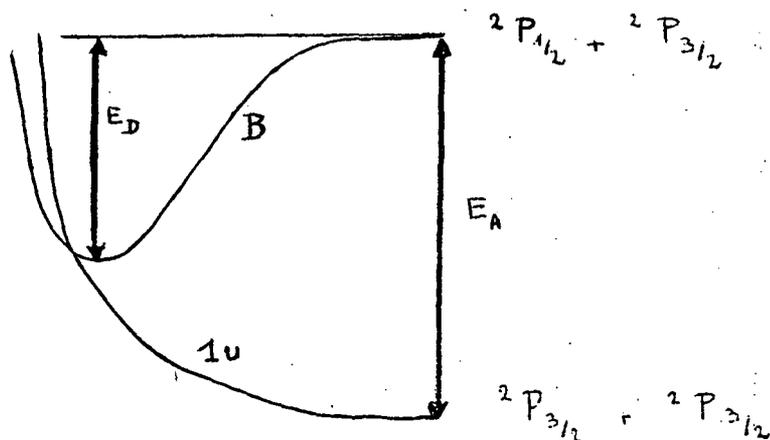
- Pour l'état B un excellent potentiel R.K.R. a été obtenu par Tellinghuisen qui a bien voulu nous le communiquer.
- Pour l'état $1u$ nous avons utilisé soit le potentiel V_{1u}^T proposé par Tellinghuisen ⁽¹⁾ soit le potentiel $V_{1u}^{C.B.}$ proposé par Chapman et Bunker ⁽²⁾ pour l'état responsable de la prédissociation magnétique (considéré alors comme étant de symétrie O_u^-).

$$V_{1u}^T = \frac{5,15 \times 10^7}{r^9}$$

$$V_{1u}^{C.B.} = \frac{6,8 \times 10^8}{r^{12}} + \frac{9,3 \times 10^5}{r^6}$$

V étant en cm^{-1} et r en Å.

Ces potentiels sont donnés avec comme zéro d'énergie la limite de dissociation de l'état fondamental ; le potentiel de l'état B est donné avec son minimum comme zéro d'énergie ; le petit schéma suivant permet de raccorder ces deux échelles



E_D est donné par Yee ⁽³⁾ :

$$E_D = 4381,29 \text{ cm}^{-1}$$

E_A est donné dans les tables de niveaux atomiques du NBS ⁽⁴⁾ :

$$E_A = 7603,15 \text{ cm}^{-1}$$

On rajoute aux potentiels ainsi définis les énergies cinétiques de rotation et on peut alors effectuer le calcul de la densité de Franck Condon. Le seul point un peu compliqué est le calcul de ϕ donné par l'équation 3.

$$\text{Nous avons calculé l'intégrale } \int_a^r \frac{1}{\sqrt{(E - V(x))}} dx$$

où $V(a) = E$ par la méthode de Simpson. Afin d'assurer à cette méthode une bonne précision, il faut que la dérivée quatrième de l'intégrand soit majorée sur l'intervalle $a - r$. Nous avons fait le changement de variable $x = a + u^2$ ce qui élimine la singularité en $r = a$ de la dérivée 4ème de l'intégrand. Avec 32 points, la méthode de Simpson donne alors une précision de l'ordre de 10^{-4} sur ϕ , ce qui est largement suffisant.

On a ainsi pu calculer la densité de Franck Condon en fonction de J . Les valeurs ainsi calculées sont très proches de celles obtenues par les calculs quantiques ; ainsi pour $v' = 24$, $J' = 66$, Tellinghuisen obtient :

$$D F C = 1.499 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

et notre calcul donne

$$D F C = 1.58 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

(Le niveau $v' = 24$ correspond sensiblement au 2ème maximum de la densité de Franck Condon ; Tellinghuisen a calculé la densité de Franck Condon

pour une valeur de $J = 66$ qui correspond à une certaine moyenne des valeurs de J thermiquement peuplées).

- (¹) J. TELLINGHUISEN
J. Chem. Phys. 57 2397 (1972)
- (²) G.D. CHAPMAN et P.R. BUNKER
J. Chem. Phys. 57 2951 (1972)
- (³) K.K. YEE Chem. Phys. Lett. 21 334 (1973)
- (⁴) C. MOORE Atomic Energy Levels III NBS.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE I -

- (¹) C. LHUILLIER Thèse Paris (1976)
C. LHUILLIER et J.P. FAROUX J de Physique 38 747 (1977)
- (²) M. BROYER Thèse Paris (1977)
- (³) M. BROYER, J. VIGUE et J.C. LEHMANN
J de Physique 39 591 (1978)
- (⁴) B.R. JUDD Angular momentum theory for diatomic molecules
Academic Press. (1975)
- (⁵) M. PHILLIPS Phys. Rev. 76 1803 (1949)
- (⁶) M. BORN et J.R. OPPENHEIMER Ann. der Phys. 84 457 (1927)
- (⁷) G. HERZBERG Spectra of Diatomic molecules
Van Nostrand Reinhold (1950)
- (⁸) A. MESSIAH Mécanique quantique Dunod (1959)
- (⁹) N.F. RAMSEY Molecular Beams Oxford University Press (1956)
- (¹⁰) O. KLEIN Z. Physik 58 730 (1929)
- (¹¹) J.H. VAN VLECK Rev. Mod. Phys. 23 213 (1951)
- (¹²) L. LANDAU et E. LIFCHITZ Mécanique Classique Editions Mir (Moscou)
- (¹³) K.F. FREED J. Chem. Phys. 45 4214 (1966)
- (¹⁴) A. CARRINGTON, D.H. LEVY et T.A. MILLER Advances in Chemical Physics
Volume XVIII Interscience Publishers
- (¹⁵) W.E. LAMB, J.R. Phys. Rev. 60 817 (1941)
- (¹⁶) N.F. RAMSEY Phys. Rev. 78 699 (1950) et 86 243 (1952)
- (¹⁷) J.H. VAN VLECK Electric and magnetic susceptibilities
OXFORD University Press (1932)
- (¹⁸) C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW Microwave Spectroscopy Mc Graw Hill
(1955)

- (¹⁹) G.C. WICK Nuovo Cimento 10 118 (1933)
 Z. fur Physik 85 25 (1933)
 Phys. Rev. 73 51 (1948)
- (²⁰) B. ROSENBLUM, A.H. NETHERCOT, C.H. TOWNES
 Phys. Rev. 109 400 (1958)
- (²¹) L. LANDAU et E. LIFCHITZ Théorie du Champ Editions Mir
- (²²) G. GOUEDARD et J.C. LEHMANN Lettres au J. de Physique 38 L 85 (1977)
- (²³) N.F. RAMSEY Phys. Rev. 58 226 (1940)

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE II -

- (¹) M. BROYER Thèse de 3ème cycle Paris (1973)
- (²) J. VIGUE Thèse de 3ème cycle Paris (1974)
- (³) G. GOUEDARD Thèse de 3ème cycle Paris (1972) publiée
Ann. Phys. 7 159 (1972)
G. GOUEDARD et J.C. LEHMANN J. de Phys. 34 693 (1973)
- (⁴) R.N. ZARE J. Chem. Phys. 45 510 (1966)
- (⁵) J.P. BARRAT et C. COHEN TANNOUJJI J. de Phys. 22 329 (1961)
et 22 443 (1961)
- (⁶) M. DUMONT Thèse Paris (1971)
- (⁷) M. DUCLOY Thèse Paris (1973)
- (⁸) M. DUCLOY J. de Phys. 36 927 (1975)
et J. of Phys. B 9 357 (1976)
- (⁹) J.P. DESCOUBES Thèse Paris (1967)
- (¹⁰) D. DILY Thèse de 3ème cycle Paris (1970)
- (¹¹) J.P. FAROUX Thèse Paris (1969)
A. OMONT Thèse Paris (1967)
- (¹²) R. CLARK, S.R. JEYES, A.J. Mc CAFFERY, R.A. SHATWELL
Chem. Phys. Letters 25 74 (1974)
- (¹³) P.F. WILLIAMS, D.L. ROUSSEAU et S.H. DWORETSKY
Phys. Rev. Letters 32 196 (1974)
- (¹⁴) J.C. LEHMANN Thèse Paris Publiée
Ann. Phys. 2 345 (1967)
- (¹⁵) M.D. LEVENSON et A.L. SCHAWLOW Phys. Rev. A 6 10 (1972)
- (¹⁶) M. BROYER, J. VIGUE et J.C. LEHMANN J. de Phys. 39 591 (1978)

- (¹⁷) L. LANDAU et E. LIFCHITZ § 62. Electrodynamique des milieux
continus. Editions Mir (Moscou)
- (¹⁸) M. PAVLOVIC et F. LALOE J. de Phys. 31 173 (1970)
- (¹⁹) J.N. DODD et G.W. SERIES Proc. Phys. Soc. A 263 353 (1961)
- (²⁰) G. GOUEDARD Thèse Paris à paraître
- (²¹) M. BROYER, J. VIGUÉ et J.C. LEHMANN J. de Phys. 36 235 (1975)
- (²²) G. GOUEDARD, M. BROYER, J. VIGUÉ et J.C. LEHMANN
Chem. Phys. Lett. 43 118 (1976)
- (²³) J. TELLINGHUISEN J. Mol. Spectr. 62 294 (1976)
- (²⁴) J.A. PAISNER et R. WALLENSTEIN J. Chem. Phys. 61 4317 (1974)
- (²⁵) M. BROYER Thèse Paris (1977)
- (²⁶) S.M. SINGH et J. TELLINGHUISEN J. Mol. Spectr. 47 409 (1973)
- (²⁷) G.D. CHAPMAN et P.R. BUNKER J. Chem. Phys. 57 2951 (1972)
- (²⁸) K.C. SHOTTON et G.D. CHAPMAN J. Chem. Phys. 56 1012 (1972)
- (²⁹) J. VIGUÉ, M. BROYER et J.C. LEHMANN J. Chem. Phys. 62 4941 (1975)

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE III -

- (¹) R.W. WOOD et G. RIBAUD Philosophical. Mag. 27 1009 (1914)
- (²) S.M. SINGH et J. TELLINGHUISEN J. Mol. Spectr. 47 409 (1973)
 J. WEI et J. TELLINGHUISEN J. Mol. Spectr. 50 317 (1974)
- (³) LUC et GERSTENKORN - Atlas des raies de l'iode Labo. Aimé Cotton
 - Travaux à paraître
- (⁴) F.W. LOOMIS Phys. Rev. 29 112 (1927)
- (⁵) J. TELLINGHUISEN J. Mol. Spectr. 62 294 (1976)
- (⁶) A. RIGHI Comptes Rendus Acad. Sc. 127 216 (1898)
128 45 (1898)
- (⁷) R.W. WOOD Phil. Mag. XII 329 (1906)
- (⁸) R.W. WOOD et G. RIBAUD J. de Phys. 4 378 (1914)
- (⁹) R. SERBER Phys. Rev. 41 489 (1932)
- (¹⁰) T. CARROLL Phys. Rev. 52 822 (1937)
- (¹¹) F. LALOE Thèse Paris (1970)
- (¹²) S. HAROCHE, F. HARTMAN Phys. Rev. A 6 1280 (1972)
- (¹³) A. BRILLET Thèse Orsay non publiée
- (¹⁴) H.R. SCHLOSSBERG et A. JAVAN Phys. Rev. 150 267 (1966)
- (¹⁵) M.S. SOREM Microwave Laboratory Report N° 2082 (1972)
 Stanford University
- (¹⁶) E.B. ALEXANDROV Opt. Spectrosc. 14 233 (1963)
- (¹⁷) S. HAROCHE In Topics in Applied Physics 13 253 (1976)
 Springer - Verlag
- (¹⁸) R. WALLENSTEIN, J.A. PAISNER, A.L. SCHAWLOW
 Phys. Rev. Letters 32 1333 (1974)
 J.A. PAISNER Thèse M.L. Report N° 2315 (1974)
 Stanford University

- (¹⁹) G. GOUEDARD, M. BROYER, J. VIGUE et J.C. LEHMANN
Phys. Rev. Letters 36 906 (1976)
et 36 996 (1976)
- (²⁰) G. GOUEDARD, M. BROYER, J. VIGUE et J.C. LEHMANN
Chem. Phys. Letters 43 118 (1976)
- (²¹) M. BROYER Thèse Paris (1977)
- (²²) M.D. LEVENSON et A.L. SCHAWLOW Phys. Rev. A 6 10 (1972)
- (²³) L.A. HACKEL, K.H. CASLETON, S.G. KUKOLICH et S. EZEKIEL
Phys. Rev. Letters 35 568 (1975)
B.M. LANDSBERG Chem. Phys. Letters 43 102 (1976)
- (²⁴) H. BRAND, H.H. SCHULZ et A. STEUDEL Phys. Letters 63A 235 (1977)
- (²⁵) K.K. YEE Faraday Transactions II. J.C.S. 7 2113 (1976)
- (²⁶) K.K. YEE Chem. Phys. Letters 21 334 (1973)
- (²⁷) J. VIGUE Thèse de 3^{ème} cycle Paris (1974)
- (²⁸) E.P. GORDEEV, S.Ya. UMANSKY, A.J. VORONIN
Chem. Phys. Lett. 23 524 (1973)
- (²⁹) C. MOORE Tables du N.B.S.
- (³⁰) J. TELLINGHUISEN Communication Privée
- (³¹) R.J. LE ROY et R. BERNSTEIN J. Mol. Spectr. 37 109 (1971)
- (³²) M. BROYER, J.C. LEHMANN et J. VIGUE J. de Phys. 36 235 (1975)
- (³³) J. TELLINGHUISEN J. Chem. Phys. 58 2821 (1973)

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE IV -

- (¹) J. TELLINGHUISEN Colloque international CNRS N° 273 Aussois (1977)
 et De nombreuses autres références pourraient être citées
 (R.N. ZARE, ...)
- (²) O. ATABEK, R. LEFEBVRE Chem. Phys. Letters 17 167 (1972)
- (³) LANDAU et LIFCHITZ Mécanique Quantique Editions Mir
- (⁴) M.S. CHILD Molecular Physics 8 517 (1964)
- (⁵) M.S. CHILD J. Molecular Spectroscopy 33 487 (1970)
- (⁶) M. BORN et J.R. OPPENHEIMER Ann. der Physik 84 457 (1927)
- (⁷) B.R. JUDD Angular Momentum Theory for diatomic molecules
 Academic Press (1975)
- (⁸) M. ABRAMOWITZ and I.A. SEGUN Handbook of Mathematical Functions
 Dover Publications
- (⁹) W.H. MILLER J. Chem. Phys. 48 464 (1968)
- (¹⁰) M.S. CHILD Can. J. Phys. 53 1838 (1975)
- (¹¹) C. ZENER Proc. Roy. Soc. A 137 696 (1932)
- (¹²) L. LANDAU (1932) cité dans LANDAU et LIFCHITZ
 Mécanique Quantique § 90
- (¹³) C. COHEN TANNOUDJI Cours au Collège de France 1976-1977
- (¹⁴) J.P. GAUYACQ Thèse de 3ème cycle Paris (1974)
- (¹⁵) M.S. CHILD J. of Molecular Spectroscopy 53 280 (1974)
- (¹⁶) M.S. CHILD J. Molecular Spectroscopy 45 293 (1973)

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE V -

- (1) M. BROYER Thèse Paris (1977)
- (2) M. BROYER, J. VIGUÉ et J.C. LEHMANN J. Chem. Phys. 63, 5428 (1975)
- (3) M. BROYER, J. VIGUÉ et J.C. LEHMANN J. Chem. Phys. 64, 4793 (1976)
- (4) G. HERZBERG Spectra of Diatomic Molecules - Van Nostrand Editeur.
- (5) A. MESSIAH Mécanique Quantique Dunod (1960)
et de nombreuses références antérieures
- (6) C. COHEN- TANNOUJJI Cours au collège de France Année 1976-1977
- (7) J. VIGUÉ Thèse de 3ème cycle Paris (1974)
- (8) J. VIGUÉ, M. BROYER et J.C. LEHMANN J. Chem. Phys. 62, 4941 (1975)
- (9) A. CHUTJIAN, J.K. LINK et L. BREWER J. Chem. Phys. 46, 2666 (1967)
- (10) A. CHUTJIAN et T.C. JAMES J. Chem. Phys. 51, 1242 (1969)
- (11) A. CHUTJIAN J. Chem. Phys. 51, 5414 (1969)
- (12) E. WASSERMAN, W.E. FALCONER, W.A. YAGER J. Chem. Phys. 49, 1971 (1968)
- (13) G.E. BUSCH, R.T. MAHONEY, R.I. MORSE, et K.R. WILSON J. Chem. Phys.,
51, 837 (1969)
- (14) L. BREWER et J. TELLINGHUISEN J. Chem. Phys. 56, 3929 (1972)
- (15) J. TELLINGHUISEN J. Chem. Phys. 58, 2821 (1973)
- (16) K. SAKURAI, G. CAPELLE et H.P. BROIDA J. Chem. Phys. 54, 1220 (1971)
et G. CAPELLE et H.P. BROIDA J. Chem. Phys. 58, 4212 (1973)
- (17) J. TELLINGHUISEN J. Chem. Phys. 57, 2397 (1972)
- (18) J. TELLINGHUISEN Communication privée
- (19) J.A. PAISNER et R. WALLENSTEIN J. Chem. Phys. 61, 4317 (1974)
- (20) M. BROYER, J. VIGUÉ et J.C. LEHMANN Chem. Phys. Lett. 22, 313 (1973)
J. VIGUÉ, M. BROYER et J.C. LEHMANN J. Phys. B 7, L 158 (1974)

- (²¹) M. BROYER, J. VIGUE et J.C. LEHMANN J. de Physique 39 591 (1978)
- (²²) G.CAMY, B.DECOMPS, J.P.DESCOUBES, C. BORDE Communications privées
- (²³) B. COUILLAUD et A. DUCASSE Opt. Comm. 21, 199 (1977)
- (²⁴) A. SZABO et L.E. ERICKSON Opt. Comm. 5, 287 (1972)
- (²⁵) D.G. YOUMANS, L.A. HACKEL et S. EZEKIEL J. Appl. Phys. 44, 2319 (1973)
- (²⁶) N.F. RAMSEY Molecular beams Oxford University Press (1954)
G. BRUHAT Thermodynamique (Edition revue par A. Kastler) Masson (1962)
- (²⁷) S. DUSHMAN Scientific foundation of vacuum technique. John Wiley and Sons N.Y. (1962)
- (²⁸) J. TELLINGHUISEN J. Q. Spect. Rad. Trans. 19, 149 (1978)
- (²⁹) J. WEI et J. TELLINGHUISEN J. Mol. Spectr. 50, 317 (1974)
- (³⁰) F. BIRABEN Thèse de 3ème cycle Paris (1974)
- (³¹) J. VIGUE et J.C. LEHMANN Chem. Phys. Lett. 16, 385 (1972)
- (³²) P. LUC et S. GERSTENKORN Atlas du spectre d'absorption de l'iode
Laboratoire Aimé Cotton (Orsay) et communications privées.
- (³³) M.D. LEVENSON et A.L. SCHAWLOW Phys. Rev. A6, 10 (1972)
- (³⁴) B.R. JUDD Angular Momentum Theory for Diatomic Molecules
Academic Press (1975)
- (³⁵) T.W. HÄNSCH, M.D. LEVENSON et A.L. SCHAWLOW Phys. Rev. Lett. 26, 946
(1971)
- (³⁶) L.A. HACKEL, K.H. CASLETON, S.G. KUKOLICH et S. EZEKIEL, Phys. Rev. Lett. 35, 568 (1975)
- (³⁷) H. BRAND, H.H. SCHULZ et A. STEUDEL Phys. Lett. 63A, 235 (1977)
- (³⁸) U. FANO Phys. Rev. 124, 1866 (1961)
- (³⁹) R. CAMPARGUE Séminaire du Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de
l'E.N.S. (1977)
- (⁴⁰) J.T. HOUGEN National Bureau of Standards Monograph 115 (1970)
- (⁴¹) R.S. MULLIKEN J. Chem. Phys. 55, 288 (1971)
- (⁴²) J. TELLINGHUISEN Colloque C.N.R.S. 273 (1977)

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE VI -

- (¹) W. STEUBING Verhandl. d. deutsch Phys. Ges. p 1181 (1913)
- (²) J.H. VAN VLECK Phys. Rev. 40 544 (1932)
- (³) J. VIGUE Thèse de 3ème cycle PARIS (1974)
- (⁴) R.W. WOOD et G. RIBAUD Phil. Mag 27 1009 (1914)
- (⁵) W. STEUBING Annalen d. Physik 58 55 (1919)
- O. OLDENBERG Z. f. Physik 57 186 (1929)
- (⁶) L.A. TURNER Z. f. Physik 65 464 (1930)
- (⁷) G. HERZBERG Spectra of Diatomic Molecules Van Nostrand Editeur (1950)
- (⁸) R.S. MULLIKEN J. Chem. Phys. 55 288 (1971)
- (⁹) W.M. HUO J. Chem. Phys. 52 3110 (1970)
- (¹⁰) E.O. DEGENKOLB, J.I. STEINFELD, E. WASSERMAN et W. KLEMPERER J. Chem. Phys. 51 615 (1969)
- (¹¹) G.D. CHAPMAN et P.R. BUNKER J. Chem. Phys. 57 2951 (1972)
- (¹²) K.C. SHOTTON et G.D. CHAPMAN J. Chem. Phys. 56 1012 (1972)
- (¹³) M.S. CHILD J. Mol. Spectr. 45 293 (1973)
- (¹⁴) J. TELLINGHUISEN J. Chem. Phys. 57 2397 (1972)
- (¹⁵) G.A. CAPELLE et H.P. BROIDA J. Chem. Phys. 57 5027 (1972)
- (¹⁶) J. VIGUE, M. BROYER et J.C. LEHMANN J. Chem. Phys. 62 4941 (1975)
- (¹⁷) J.C. LEHMANN Thèse Paris 1967
- et Ann. Phys. 2 345 (1967)
- (¹⁸) R. SERBER Phys. Rev. 41 489 (1932)
- T. CAROLL Phys. Rev. 52 822 (1937)

- (¹⁹) J. TELLINGHUISEN J. Chem. Phys. 58 2821 (1973)
- (²⁰) M. BROYER Thèse de 3ème cycle PARIS (1973)
- (²¹) J.A. PAISNER et R. WALLENSTEIN J. Chem. Phys. 61 4317 (1974)
- (²²) J. VIGUÉ , M. BROYER et J.C. LEHMANN J. Phys. B 7 L158 (1974)
- (²³) M. BROYER Thèse PARIS (1977)
- (²⁴) J. TELLINGHUISEN J. of Quant. Spect. and Rad. Trans. 19 149 (1978)
- (²⁵) C.A. CAPELLE et H.P. BROIDA J. Chem. Phys. 58 4212 (1973)
- (²⁶) G. FLORY, M. BROYER, J. VIGUÉ et J.C. LEHMANN Revue de Phys. Appl. 12 901 (1977)