



HAL
open science

Etude par pompage optique de l'état B3 de la molécule de sélénium

Gérard Gouedard

► **To cite this version:**

Gérard Gouedard. Etude par pompage optique de l'état B3 de la molécule de sélénium. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1984. Français. NNT : . tel-00011846

HAL Id: tel-00011846

<https://theses.hal.science/tel-00011846>

Submitted on 8 Mar 2006

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

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

UNIVERSITÉ DE PARIS

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE
SUPÉRIEURE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT
ès Sciences Physiques
présentée à
L'Université Pierre et Marie CURIE
(Paris VI)

par

Gérard GOUEDARD

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la Thèse : "ETUDE PAR POMPAGE OPTIQUE DE L'ETAT B $^3\Sigma_u^-$
DE LA MOLECULE DE SELENIUM".

Soutenue le Janvier 1984

Devant le Jury composé de :

M. J. BROSSSEL)	Président
Mme H. LEFEBVRE-BRION)	Examineurs
M. J.C. LEHMANN)	
M. J.C. PEBAY-PEYROULA)	
M. J. VIGUE)	
M. R.F. BARROW)	Invité

THESE DE DOCTORAT D'ETAT
ès Sciences Physiques
présentée à
L'Université Pierre et Marie CURIE
(Paris VI)

par

Gérard GOUEDARD

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la Thèse : "ETUDE PAR POMPAGE OPTIQUE DE L'ETAT B $^3\Sigma_u^-$
DE LA MOLECULE DE SELENIUM".

Soutenue le Janvier 1984

Devant le Jury composé de :

M. J. BROSSEL)	Président
Mme H. LEFEBVRE-BRION	}	Examineurs
M. J.C. LEHMANN		
M. J.C. PEBAY-PEYROULA		
M. J. VIGUE		
M. R.F. BARROW)	Invité

Les travaux décrits dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'École Normale Supérieure. Je remercie vivement MM. les Professeurs KASTLER et BROSSEL de m'y avoir accueilli, dans un environnement scientifique et humain exceptionnel.

Jean-Claude LEHMANN a guidé mes premiers pas dans la recherche et, malgré ses très nombreuses occupations, a toujours suivi mon travail avec la plus grande attention. Je lui exprime ici ma profonde gratitude.

Madame H. LEFEBVRE-BRION et Monsieur J.C. PEBAY-PEYROULA ont accepté de faire partie de ce jury de thèse ; je les en remercie et suis très honoré de cette marque d'intérêt.

Au cours de ce travail, j'ai eu de nombreux contacts avec le Professeur BARROW, avec qui j'ai pu collaborer dans d'excellentes conditions. Je lui en suis très reconnaissant, ainsi que d'avoir accepté de s'expatrier momentanément pour participer à ce jury.

Je remercie très vivement A. JENOUVRIER pour m'avoir communiqué ses résultats avant publication, et pour les fructueuses discussions que nous avons eues.

J'ai profondément apprécié l'ambiance de notre groupe de recherche ; nous avons toujours pu composer une équipe unie et solidaire, tant au niveau expérimental que théorique. Le Professeur F.W. DALBY a réalisé au Laboratoire les premières études d'effet Hanle sur la molécule de sélénium, et m'a permis de les poursuivre ; je lui exprime ici toute ma gratitude. Je remercie vivement Michel BROYER pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues dans la phase initiale de ce travail. Nicolas BILLY n'a ménagé ni son temps, ni sa peine pour m'aider lors de la rédaction de ce mémoire, je lui en suis profondément reconnaissant. J'ai bénéficié de façon plus continue encore du soutien de Jacques VIGUE. Je voudrais qu'il sache combien ses grandes capacités scientifiques, son enthousiasme et son amitié m'ont été précieux. Il a de plus accepté de faire partie de ce jury, je l'en remercie très vivement.

Les expériences décrites ici ont été réalisées dans la partie Halle aux Vins du Laboratoire. Je voudrais que tous mes camarades sachent combien j'ai apprécié d'y travailler en leur compagnie ; tous m'ont un jour ou l'autre apporté leur aide avec la plus grande gentillesse. Je garde un excellent souvenir des années que nous avons passées ensemble.

Ces expériences n'auraient pu voir le jour sans le travail des services techniques du Laboratoire : MM. THOMME et QUILBEUF pour la partie mécanique, CLERGEAUD, REGAZZI et GYORS pour la partie électronique, FLORY pour le remplissage des cellules, m'ont chacun apporté leur concours avec compétence et dévouement. Je suis heureux de leur dire ici ma reconnaissance.

Je tiens à remercier également toutes les personnes qui ont participé à la réalisation pratique de ce mémoire dans des conditions difficiles qui n'ont altéré ni leur amabilité, ni leur talent. Madame MOISSENET a dessiné une grande partie des figures, Monsieur AUQUIER a effectué de nombreuses photos. Le tirage de ce texte a été assuré avec une grande efficacité par Madame AUDOIN, et sa reliure réalisée dans des délais très courts par Monsieur MANCEAU.

Enfin, Mesdames BOUNIOL et MATYJA ont assuré la frappe de ce mémoire avec une très grande compétence ; je les remercie pour le soin et la rapidité qu'elles ont apportés à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

	page
<u>PARTIE I - PRESENTATION GENERALE</u>	1
I - MOTIVATIONS DE L'ETUDE DE LA MOLECULE $^{80}\text{Se}_2$	1
II - HAMILTONIEN MOLECULAIRE	3
1) Approximation de Born-Oppenheimer	3
2) Hamiltonien et fonctions d'onde électroniques : symétries	5
a) Généralités	5
b) Symétries particulières des molécules diatomiques homonu- cléaires	8
α) Inversion i	8
β) Rotation $C_2(\gamma)$	8
3) Fonctions d'onde nucléaire - Energies de vibration-rotation et symétries	9
4) Symétries de la fonction d'onde totale de la molécule - Règles de sélection	13
a) Symétries	13
b) Règles de sélection pour l'opérateur dipôle électrique	15
III - CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES	18
1) Présentation	18
2) Configurations électroniques moléculaires de Se_2	19
3) Etats moléculaires issus de combinaisons d'états atomiques donnés	21
IV - REVUE DES ETUDES SPECTROSCOPIQUES DE Se_2	24
<u>PARTIE II - STRUCTURE FINE DES ETATS MOLECULAIRES</u>	32
I - GENERALITES	32
1) Rappel des termes négligés	32
2) Termes non diagonaux de \mathcal{H}_0	33
α) Hamiltonien de vibration	33
β) Hamiltonien de rotation	34

	page
3) Calcul d'éléments matriciels	35
4) Eléments de matrice de \mathcal{H}_R^{ND} : cas particulier des états $^3\Sigma$	37
II - HAMILTONIEN DE STRUCTURE FINE RELATIVISTE	40
1) Expression du Hamiltonien de structure fine	40
a) \mathcal{H}_{SO}	40
b) \mathcal{H}_{SR}	41
c) \mathcal{H}_{OR}	42
d) \mathcal{H}_{SS}	42
2) Etude particulière du Hamiltonien spin-orbite	43
a) Propriétés de \mathcal{H}_{SO}	43
α) Aspect angulaire	44
β) Action de i : inversion des électrons	44
γ) Action de σ_v	45
b) Eléments de matrice de \mathcal{H}_{SO}	46
α) Eléments de matrice diagonaux $\langle \tau, \Lambda, S, \Sigma \mathcal{H}_{SO} \tau, \Lambda, S, \Sigma \rangle$	46
β) Eléments de matrice non diagonaux	47
$\beta 1$) Entre états de même multiplicité de spin	47
$\beta 2$) Entre états de multiplicités de spin différentes	48
γ) Symétrisation des fonctions d'onde de $\Omega \neq 0$	48
c) Eléments de matrice de \mathcal{H}_{SO} entre états bien décrits par une configuration électronique	49
3) Structure fine des états $^3\Sigma^-$	54
a) Calcul des énergies et fonctions d'onde d'états $^3\Sigma^-$	54
α) Structure fine des états $^3\Sigma$	54
β) Transition d'un état $^3\Sigma^-$ vers le cas c) de Hund	55
γ) Structure énergétique des états $^3\Sigma^-$	57
b) Structure fine des états fondamentaux $X^3\Sigma^-$ des molécules du groupe VI-VI	60
 <u>PARTIE III - L'INTERACTION ZEEMAN DES MOLECULES</u>	 71
I - LE HAMILTONIEN ZEEMAN	71
1) Les différentes contributions à \mathcal{H}_Z	71
2) Expression du Hamiltonien Zeeman linéaire \mathcal{H}_{ZL}	72

	page
3) Propriétés de symétrie de \mathcal{H}_{ZL}	75
4) Eléments de matrice du Hamiltonien Zeeman linéaire dans une base de cas a) de Hund	76
a) Eléments de matrice de \mathcal{H}'_{ZE}	76
b) Eléments de matrice de \mathcal{H}'_{ZN}	77
c) Eléments de matrice de \mathcal{H}'_{ZC}	77
5) Le Hamiltonien Zeeman quadratique	78
a) Terme diamagnétique	78
b) Perturbation Zeeman linéaire au second ordre	79
c) Etude de quelques cas particuliers	80
c1) Termes non diagonaux en $\Omega (\Omega' \neq \Omega)$	80
c2) Termes diagonaux en Ω : exemple de l'état $^3\Sigma^-$	81
II - THEORIE PERTURBATIVE DES FACTEURS DE LANDE	81
1) Théorie au premier ordre dans l'approximation de Born-Oppenheimer	81
2) Corrections électroniques au facteurs de Landé	83
3) Etude particulière du facteur de Landé "de rotation"	87
4) Facteur de Landé d'un état $^3\Sigma^-$ isolé	90
a) Traitement perturbatif	90
b) Variations de g_J lors du passage d'un état $^3\Sigma^-$ du cas a) au cas b) de Hund	92
5) Hamiltonien Zeeman effectif dans un état $^3\Sigma^-$	97
<u>PARTIE IV : LES PERTURBATIONS MOLECULAIRES</u>	102
I - NOTION DE PERTURBATION	102
II - PERTURBATIONS LOINTAINES	105
a) Généralités	105
b) Exemples	108
c) Influence des perturbations sur les spectres optiques : application aux transitions $B \ ^3\Sigma_u^- \leftrightarrow X \ ^3\Sigma_g^-$ de Se_2	109
c1) Probabilités de transition dipolaire électrique - Durée de vie	109
c2) Transitions $^3\Sigma^- \leftrightarrow ^3\Sigma^-$	112
c3) Etude particulière des transitions perpendiculaires $\Delta\Omega = \pm 1$..	114
c4) Observation des transitions croisées $^3\Sigma_1 \leftrightarrow ^3\Sigma_0$: structure fine des états B et X de Se_2	116
d) Constantes rotationnelles de l'état B $^3\Sigma_u^-$	123
e) Signes des facteurs de Landé dans l'état $^u B \ ^3\Sigma_u^-$ de Se_2	123
III - LES PERTURBATIONS LOCALES	124
1) Etude générale	124

	page
a) Etude d'une perturbation locale	124
b) L'ensemble des perturbations locales entre deux états électroniques donnés	131
2) Illustration	133
a) Energie des niveaux perturbés : constante de rotation effective B_{eff}	134
b) Variation des facteurs de Landé	135
c) Variation des durées de vie τ_J	137
d) Variation de l'intensité relative des transitions croisées $B \overset{\lambda^+}{0}_u \rightarrow X \overset{\lambda^+}{1}_g$	139
e) Résumé de ces diverses observations	141
3) Etude de l'interaction à 3 niveaux : $B \overset{\lambda^+}{0}_u$, $B \overset{\lambda^+}{1}_u$, $P \overset{\lambda^+}{1}_u$	142
a) Hamiltonien effectif $P \overset{\lambda^+}{1}_u \leftrightarrow B \overset{\lambda^+}{0}_u$	142
b) Influence de la perturbation sur les fonctions d'onde	146
c) Diagonalisation des interactions entre $B \overset{\lambda^+}{0}_u$, $B \overset{\lambda^+}{1}_u$, $P \overset{\lambda^+}{1}_u$..	147
c1) Energies	147
c2) Facteurs de Landé	150
c3) Transitions optiques - Discussion des intensités	153
IV - PREDISSOCIATIONS	158
1) Généralités	158
2) Prédissociation par couplage entre deux états	159
3) Prédissociation rotationnelle	160
4) Prédissociation au seuil	162
5) Nos résultats	164
 <u>PARTIE V - POMPAGE OPTIQUE MOLECULAIRE - APPLICATION A L'ETUDE</u> <u>DES FACTEURS DE LANDE DE L'ETAT $B \overset{\lambda^+}{3}\Sigma_u^- (0^+)$ DE $^{80}\text{Se}_2$</u>	
INTRODUCTION	166
A - <u>THEORIE DU POMPAGE OPTIQUE</u>	167
I - INTRODUCTION	167
II - FORMALISME GENERAL DE L'EQUATION PILOTE	167
1) Ecriture de l'équation pilote	167
2) Opérateurs excitation & et détection \mathcal{D}	170
3) Termes de relaxation	174
a) Le terme de relaxation par émission radiative	174
b) Le terme de relaxation par collisions	174
c) Le terme de relaxation par prédissociation	175
4) Le terme d'évolution $\frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \rho]$	175

	page
III - RESOLUTION DE L'EQUATION PILOTE	176
IV - CALCUL DES SIGNAUX OBTENUS	179
1) Effet Hanle	180
2) Résonances en lumière modulée	183
3) Battements quantiques	185
B - <u>ETUDE EXPERIMENTALE DU POMPAGE OPTIQUE DE LA MOLECULE DE SELENIUM</u>	188
INTRODUCTION	188
I - GENERALITES	188
1) Obtention de la vapeur de sélénium	189
2) Production du champ magnétique	191
3) Détection de la fluorescence	191
II - ETUDE DE L'EFFET HANLE	193
III - BALAYAGE MAGNETIQUE	195
IV - RESONANCES EN LUMIERE MODULEE	197
1) Le modulateur acousto-optique	198
2) Détection synchrone de la lumière de fluorescence	199
3) Résultats	199
V - LES BATTEMENTS QUANTIQUES ZEEMAN	201
1) Laser à colorant pulsé	202
2) Détection de la lumière de fluorescence	205
3) Résultats : mesure des facteurs de Landé	208
a) Facteurs de Landé non perturbés	209
b) Influence des perturbations	210
c) Présentation des résultats	210
4) Mesures des durées de vie	213
5) Intensités des transitions croisées $B \ 0_u^+ \rightarrow X \ 1_g$	215
<u>PARTIE VI - INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS</u>	216
I - ETUDE DES FACTEURS DE LANDE DANS L'ETAT $B \ 0_u^+$ ($0 \leq v \leq 6$) DE Se_2	216
1) Rappel des 2 modèles utilisés dans l'analyse de la perturbation de ($B \ 0_u^+$, $v = 4$, $J \approx 54$) - Comparaison	216
a) Modèle à 2 niveaux	216
b) Modèle à 3 niveaux ($B \ 0_u^+$, v), ($B \ 1_u^+$, v), ($P \ 1_u^+$, v')	218
c) Justification du modèle à 2 niveaux	220
2) Présentation des résultats obtenus	221

	page
a) Valeurs de A	222
b) Valeurs de h	224
c) Valeurs de g_B	225
3) Résultats obtenus dans l'étude de ($B 1_u$, $v=3$)	231
II - CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES DE L'ETAT PERTURBATEUR $P 1_u$	232
1) "Construction" de l'état $P 1_u$	232
2) Détermination des valeurs absolues du nombre quantique de vibration $v(P1)$	233
III - INTENSITE DES TRANSITIONS CROISEES	236
IV - DIFFICULTES D'UNE INTERPRETATION COMPLETE DES ELEMENTS DE MATRICE ELECTRONIQUES CARACTERISANT L'ETAT $B 3\Sigma_u^-$	240
1) Interaction $B 0_u^+ \leftrightarrow B 1_u^+$	241
2) Structure fine de l'état $B 3\Sigma_u^-$ de Se_2	242
CONCLUSION	244
APPENDICE	

I N T R O D U C T I O N

=====

La connaissance des niveaux atomiques et moléculaires excités a longtemps été limitée par l'élargissement Doppler des raies spectrales. Depuis 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, et des diverses méthodes affranchies de l'effet Doppler qui ont suivi. Toutes ces techniques ont permis la détermination d'un très grand nombre de structures fines et hyperfines, facteurs de Landé, et durées de vie atomiques.

Ces études n'ont trouvé leur continuation naturelle en physique moléculaire que vers l'année 1970. Ceci est à attribuer au manque de sources lumineuses capables d'exciter de façon sélective et efficace des séries de niveaux moléculaires. L'avènement de lasers accordables dans des zones de plus en plus vastes du spectre lumineux, et de largeur spectrale éventuellement très faible a permis de dominer cette limitation. Il est maintenant possible d'étudier par excitation sélective des séries entières de niveaux d'énergie moléculaires, et d'effectuer sur ces molécules tout un ensemble d'expériences de spectroscopie sans largeur Doppler. Celles-ci constituent un prolongement naturel et un complément des expériences de spectroscopie optique.

Nous avons décidé de nous intéresser à la molécule diatomique de Sélénium. Cette molécule, de même que toutes celles de la famille de l'oxygène, présente des états électroniques paramagnétiques ($S = 1$); on peut de plus en obtenir des isotopes purs sans spin nucléaire. Elle a, sur les molécules plus légères (oxygène et soufre), l'avantage d'absorber dans l'ultraviolet proche ($\lambda \lesssim 4200 \text{ \AA}$), zone où existaient dès le début de ce travail des lasers à colorant aisément utilisables. Par ailleurs, les travaux de l'équipe du Professeur BARROW avaient déjà établi les bases d'une bonne connaissance spectroscopique de l'état $B \text{ } ^3\Sigma_u^-$ que nous avons étudié.

Ce mémoire est composé de 6 parties : les trois premières parties comportent essentiellement des rappels de physique moléculaire,

et illustrent ces propriétés générales dans le cas particulier de la molécule de Sélénium, ou des molécules de la même famille.

La partie I rappelle les bases de l'approximation de Born-Oppenheimer et fait le point sur l'état des connaissances concernant la spectroscopie de la molécule de Sélénium.

Compte tenu de la grande importance de ses effets, une étude de l'interaction Spin-Orbite est menée dans la partie II, et appliquée aux états moléculaires $^3\Sigma$ auxquels nous nous sommes intéressés.

La partie III est consacrée au Hamiltonien Zeeman des molécules, à ses symétries et à la théorie du calcul des facteurs de Landé.

La partie IV aborde l'étude des perturbations moléculaires et de leurs diverses manifestations. Nous y présentons en particulier une étude très détaillée d'une perturbation locale de l'état ($B\ 0_u^+$, $v=4$), observée à travers une grande variété de phénomènes.

La partie V est consacrée à l'étude du pompage optique moléculaire. Dans un premier temps nous rappelons la théorie des expériences d'effet Hanle, de Résonance en Lumière modulée, et de Battements Quantiques, en insistant sur les liens unissant ces différents phénomènes. Nous présentons dans un second temps l'ensemble de nos résultats expérimentaux qui concernent les facteurs de Landé, durées de vie, et spectres de fluorescence de l'état $B\ 3\Sigma_u^-$ du Sélénium.

Ces résultats sont interprétés dans la partie VI, et permettent de décrire très finement les perturbations induites dans cet état moléculaire par l'interaction avec l'état perturbateur $^3\Pi\ 1_u$.

Nous présentons dans un appendice l'ensemble des méthodes numériques de calculs moléculaires que nous avons utilisées, et une application de ces méthodes à l'amélioration des courbes de potentiel RKR.

PARTIE I

PRESENTATION GENERALE

I - MOTIVATIONS DE L'ETUDE DE LA MOLECULE $^{80}\text{Se}_2$

L'intérêt de notre équipe s'est porté sur l'étude du pompage optique des molécules, en particulier par la mesure de diverses propriétés d'états excités des molécules diatomiques : facteurs de Landé, durées de vie, structures hyperfines...

Après des travaux sur NO [1] et le début des travaux sur I₂ [2,3], nous avons dû choisir un sujet d'étude, ce qui est relativement malaisé, compte tenu du nombre de molécules existantes et de la diversité de leurs propriétés. Deux options sont, en particulier, possibles : choisir une molécule de manipulation aisée, et absorbant dans le spectre visible, motivations qui ont fait le succès des travaux sur l'Iode, ou bien essayer d'étudier une molécule plus légère et d'intérêt théorique plus grand, comme par exemple CO [4], les difficultés expérimentales étant alors considérables.

Notre choix de la molécule de Sélénium (Se₂) est un hybride de ces deux tendances. D'un point de vue théorique, nous cherchions une molécule sans structure hyperfine (I = 0), contrairement à l'Iode, et paramagnétique, de spin S = 1. Ceci conduisait à s'intéresser aux molécules de la famille de

l'Oxygène O₂ (molécules du groupe VI-VI). Par contre, il fallait une molécule d'étude spectroscopiquement aisée : les bandes d'absorption de O₂ se trouvent dans l'ultraviolet lointain ($\lambda < 2000 \text{ \AA}$) et sont, de ce fait, difficilement accessibles par excitation laser ; de plus, l'état excité correspondant est fortement prédissocié, ce qui n'en simplifie pas l'étude. Cependant, quand la masse moléculaire augmente dans la famille O₂, S₂, Se₂, Te₂, la zone d'absorption se déplace vers le visible, comme l'indique le tableau suivant.

Zones d'absorption des molécules du groupe VI-VI homonucléaires
(transitions $X \ ^3\Sigma_g^- \rightarrow B \ ^3\Sigma_u^-$, $v''=0$, $v'=0$)

Molécule	O ₂	S ₂	Se ₂	Te ₂
Z Atomique	8	16	34	52
E(B $\ ^3\Sigma_u^-$) en cm ⁻¹	50.000	32.000	26.000	22.000
λ en \AA	2.000	3.100	3.800	4.500

La molécule S₂ absorbe dans l'ultraviolet, dans une zone où il existait peu de lasers accordables au moment du début de ce travail. La molécule Te₂ absorbe dans le bleu, mais, en raison de sa masse importante, son spectre d'absorption est très dense. Dans cette famille, nous nous sommes arrêtés à Se₂ qui représentait un compromis acceptable. Des différents isotopes de ³⁴Se (74 < A < 82), le plus abondant est ⁸⁰Se (50% du mélange naturel) ; il peut être obtenu avec une pureté supérieure à 98% pour un coût modeste. La pression de vapeur de Sélénium est de 1 Torr à une température de 350°C [5] ; un four de construction simple permet donc d'obtenir cette vapeur.

Par ailleurs, un certain nombre de travaux [6,7,8] avaient donné une connaissance spectroscopique assez bonne des transitions $X \ ^3\Sigma_g^- \rightarrow B \ ^3\Sigma_u^-$ de Se₂ et aussi montré l'intérêt d'une excitation laser sélective de cette molécule. Nous pensions donc être bien armés pour entamer des études plus fines de l'état B $\ ^3\Sigma_u^-$. Par ailleurs, le travail de Dalby, au laboratoire [9] a rapidement donné de premiers résultats, tels que l'observation de l'effet Hanle sur quelques transitions excitées par un laser à Argon ionisé.

Avant d'aller plus loin dans l'étude particulière de la molécule Se_2 , nous allons rappeler un certain nombre de propriétés et de notations moléculaires, en les explicitant, bien sûr, sur cet exemple concret.

II - HAMILTONIEN MOLECULAIRE

1) Approximation de Born-Oppenheimer

Dans un premier temps, nous considérons uniquement les interactions électrostatiques entre électrons et noyaux, pour une molécule isolée. Comme il est classique (par ex. Judd [10]), nous étudions le mouvement d'une molécule d'impulsion totale nulle $\vec{P} = \sum_t \vec{p}_t + \vec{p}_A + \vec{p}_B = 0$, (l'indice t s'appliquant aux électrons, A et B aux 2 noyaux) en distinguant les variables concernant le mouvement relatif des noyaux $\vec{r}_{BA} = \vec{r}_B - \vec{r}_A$ ($|\vec{r}_{BA}| = r$), et les variables concernant le mouvement des électrons, rapportées au centre de masse C des noyaux

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{r}_C = \frac{M_A \vec{r}_A + M_B \vec{r}_B}{M_A + M_B} \\ \vec{r}_{tc} = \vec{r}_t - \vec{r}_C \end{array} \right.$$

Les impulsions associées à \vec{r}_{BA} et \vec{r}_{tc} sont respectivement \vec{p}_{BA} et \vec{p}_{tc} . Le Hamiltonien total \mathcal{H}_0 de la molécule, dans le référentiel du centre de masse et en fonction de ces coordonnées, s'écrit :

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p_{BA}^2}{2\mu} + \frac{1}{2m} \sum_t \vec{p}_{tc}^2 + \frac{1}{2(M_A + M_B)} \left(\sum_t \vec{p}_{tc} \right)^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{t < t'} \frac{1}{r_{tt'}} - \sum_t \left(\frac{Z_A}{r_{tA}} + \frac{Z_B}{r_{tB}} \right) + \frac{Z_A Z_B}{r_{BA}} \right\} \quad (1)$$

μ est la masse réduite des 2 noyaux $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$.

Le choix des coordonnées que nous avons effectué permet une quasi-séparation des énergies cinétiques nucléaire et électronique : seul le 3ème terme $[2(M_A + M_B)]^{-1} (\sum \vec{p}_{tc})^2$, a priori petit, traduit l'effet de recul des noyaux, bien connu dans les atomes. Ce terme de recul est plus petit que le terme d'énergie cinétique électronique, dans un rapport d'environ $m/M_A + M_B$. Sauf pour les molécules les plus légères, il est généralement négligé.

Nous pouvons scinder \mathcal{H}_0 en 2 termes, l'un électronique, l'autre nucléaire :

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_E + \mathcal{H}_N$$

le Hamiltonien électronique \mathcal{H}_E s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_E = & \frac{1}{2m} \sum_t \vec{p}_{tc}^2 + \left[\frac{1}{2(M_A + M_B)} \left(\sum \vec{p}_{tc} \right)^2 \right] \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{t < t'} \frac{1}{r_{tt'}} - \sum_{t, X} \frac{Z_X}{r_{tX}} + \frac{Z_A Z_B}{r} \right] \end{aligned} \quad (2)$$

et le Hamiltonien nucléaire :

$$\mathcal{H}_N = \frac{\vec{p}_{BA}^2}{2\mu}$$

En décomposant \vec{p}_{BA} suivant ses composantes, parallèle et perpendiculaire à l'axe internucléaire, on peut écrire :

$$\mathcal{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [r \cdot] + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \vec{R}^2 \quad (3)$$

$$(r = r_{BA}, \quad \vec{R} = \vec{r}_{BA} \wedge \vec{p}_{BA}/\hbar)$$

le premier de ces termes représentant l'énergie cinétique de vibration moléculaire (oscillation de la distance internucléaire r), et le deuxième terme l'énergie cinétique de rotation moléculaire.

Une comparaison [11] des ordres de grandeurs des fréquences propres des mouvements électroniques, de vibration, de rotation, montre que ces fréquences sont proportionnelles à 1, $(\frac{m}{\mu})^{1/2}$, $(\frac{m}{\mu})$.

Dans ces conditions, les vitesses des électrons sont très largement supérieures aux vitesses de mouvement des noyaux. Autrement dit, l'approximation de Born-Oppenheimer [11] admet que les électrons suivent adiabatiquement le mouvement des noyaux. Réciproquement, le potentiel "vu" par les noyaux résulte d'une moyenne sur le mouvement des électrons.

Il est alors naturel de chercher des fonctions d'onde moléculaires factorisées :

$$\psi = \psi_E(\vec{r}_{tc}, r) \psi_N(\vec{r}_{BA}) \psi_I$$

La fonction d'onde ψ_N ne dépend que des variables orbitales nucléaires $r = |\vec{r}_{BA}|$ et $\omega \equiv (\theta, \phi)$ caractérisant l'orientation de l'axe internucléaire dans le référentiel du laboratoire. Par ailleurs, la fonction d'onde électronique ψ_E ne dépend alors de r que comme d'un paramètre. Enfin, ψ_I est la fonction d'onde de spins nucléaires, ceux-ci n'intervenant que par des effets de symétrie. Nous adopterons comme base de fonctions d'onde des fonctions de ce type ; les termes du Hamiltonien total moléculaire violant l'approximation de Born-Oppenheimer apparaîtront comme de petits termes non diagonaux dans cette base.

2) Hamiltonien et fonctions d'onde électroniques : symétries

a) Généralités

On peut diagonaliser le Hamiltonien électronique \mathcal{H}_E pour chaque valeur de la distance internucléaire r . On obtient ainsi les états électroniques $\psi_e(\vec{r}_{tc}, r)$ d'énergie $E_e(r)$:

$$\mathcal{H}_E \psi_e(\vec{r}_{tc}, r) = E_e(r) \psi_e(\vec{r}_{tc}, r) \quad (4)$$

(l'ensemble des états électroniques à r fixé forme bien sûr une base des fonctions d'onde électroniques).

Soit \vec{L} le moment cinétique orbital des électrons (calculé par exemple, par rapport à C : $\vec{L} = \sum_t \vec{r}_{tc} \wedge \vec{p}_{tc}$) ; \vec{L} ne commute pas avec le Hamiltonien électronique \mathcal{H}_E , mais la projection L_z de \vec{L} sur l'axe internucléaire $\vec{AB} = \vec{Oz}$ commute avec \mathcal{H}_E , à cause de la symétrie cylindrique :

$$[\mathcal{H}_E, L_z] = 0$$

Par conséquent, si L^2 n'est pas quantifié, L_z l'est et on caractérise les différents états électroniques par la valeur du module de L_z/\hbar notée Λ .

La notation spectroscopique classique est que suivant la valeur de

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$$

on note l'état $\Sigma, \Pi, \Delta, \phi, \dots$

Le Hamiltonien \mathcal{H}_E commute aussi avec l'opérateur de symétrie dans un plan passant par l'axe internucléaire AB, noté σ_V .

$$[\mathcal{H}_E, \sigma_V] = 0$$

Par contre, les deux opérateurs L_z et σ_V ne commutent pas ; ils anticommulent :

$$[L_z, \sigma_V]_+ = L_z \sigma_V + \sigma_V L_z = 0$$

Il en résulte que :

- i) l'état obtenu par action de σ_V sur l'état $|\Lambda\rangle$ est un état propre de L_z , de valeur propre $-\hbar\Lambda$,
- ii) ces 2 états sont dégénérés si $\Lambda \neq 0$,
- iii) les états de $\Lambda = 0$ sont états propres de σ_V , de valeurs propres $+1$ ou -1 ; ces états sont notés respectivement Σ^\pm (Σ car $\Lambda = 0$)

$$\sigma_V |\Sigma^\pm\rangle = \pm |\Sigma^\pm\rangle$$

Le Hamiltonien \mathcal{H}_E ne tient pas compte des interactions relativistes liées aux spins électroniques (termes de structure fine) : toutefois, le spin total $\vec{S} = \sum_t \vec{s}_t$ intervient dans la caractérisation d'un état électronique, par l'intermédiaire du principe de Pauli.

A l'évidence, \vec{S}^2 et la composante de \vec{S} sur un axe quelconque, en particulier S_z commutent avec \mathcal{H}_E :

$$[\mathcal{H}_E, \vec{S}^2] = 0$$

$$[\mathcal{H}_E, S_z] = 0$$

On note $S(S+1)$ la valeur propre de \vec{S}^2/\hbar^2 et Σ la valeur propre de S_z/\hbar . La notation spectroscopique complète d'un état électronique est :

$$2S+1 \quad \Lambda \quad \Omega$$

Le nombre quantique Ω est la projection du moment cinétique électronique total sur l'axe internucléaire :

$$\Omega = \Lambda + \Sigma$$

Nous suivons ici la notation de Hougen [12] : Ω est déterminé en valeur algébrique (Ω est négatif si $\Sigma < 0$ et $|\Sigma| > \Lambda$). Nous adoptons donc pour caractériser la fonction d'onde électronique, la notation de ket $|\tau, \Lambda, S, \Sigma, \Omega\rangle$ (τ représentant les paramètres annexes de l'état). Une telle base correspond au cas de couplage de Hund a.

Avant d'aller plus loin, il faut préciser l'action de σ_V sur la partie de spin de la fonction d'onde électronique. σ_V commute avec \vec{S}^2 , mais pas avec S_z . Si l'on choisit les conventions de phase usuelles pour les fonctions d'onde [13], l'action de σ_V sur la fonction d'onde de spin $|S, \Sigma\rangle$ s'écrit :

$$\sigma_V |S, \Sigma\rangle = (-1)^{S-\Sigma} |S, -\Sigma\rangle$$

Etudions par exemple, l'action de σ_V sur un état ${}^3\Sigma^-$ ($S=1, \Lambda=0$), on voit aisément que :

$$\sigma_V |\Lambda=0^-, 1, \Sigma\rangle = (-1)^{1+1-\Sigma} |\Lambda=0^-, 1, -\Sigma\rangle$$

donc

$$\sigma_V |{}^3\Sigma^-, \Omega=0\rangle = + |{}^3\Sigma^-, \Omega=0\rangle$$

$$\sigma_V |{}^3\Sigma^-, \Omega=1\rangle = - |{}^3\Sigma^-, \Omega=-1\rangle$$

La première de ces équations montre que l'état $\Omega=0$ issu d'un état ${}^3\Sigma^-$ est pair vis-à-vis de σ_V , la deuxième équation montre simplement que les états $\Omega=\pm 1$ se transforment l'un dans l'autre par σ_V .

Notons d'ailleurs que le Hamiltonien électronique total, incluant tous les effets relativistes (mais avec toujours les noyaux immobiles) commute toujours avec $L_z + S_z$ (mais plus avec L_z ou S_z séparément), car l'axe inter-nucléaire reste un axe de symétrie de révolution :

$$[\mathcal{H}_E, L_z + S_z] = 0$$

Ω reste donc un bon nombre quantique, même si Λ et Σ ne le sont plus. σ_V commute lui aussi avec cette forme plus générale de \mathcal{H}_E :

$$[\mathcal{H}_E, \sigma_V] = 0$$

et σ_V anticommute avec $L_z + S_z$:

$$[L_z + S_z, \sigma_v]_+ = 0$$

Les propriétés énoncées plus haut avec L_z et Λ restent exactes si on les énonce avec $L_z + S_z$ et Ω ; en particulier, un état de $\Omega = 0$ a toujours une parité définie vis-à-vis de σ_v :

$$\sigma_v | \Omega = 0^\pm \rangle = \pm | \Omega = 0^\pm \rangle$$

b) Symétries particulières des molécules diatomiques homonucléaires

α) Inversion i
.....

Pour une molécule ayant deux noyaux de même charge, l'inversion i des coordonnées des électrons par rapport au centre de charge des noyaux est une opération de symétrie :

$$[\mathcal{H}_E, i] = 0$$

On distingue les fonctions d'onde à caractère g ou u (en allemand gerade et ungerade), telles que :

$$i | \Lambda_g \rangle = + | \Lambda_g \rangle$$
$$i | \Lambda_u \rangle = - | \Lambda_u \rangle$$

Si de plus les noyaux sont identiques (même charge et aussi même masse), on montre [2] que i commute avec le Hamiltonien moléculaire total, à l'exception des termes hyperfins [2] et de certains termes de couplage avec des champs extérieurs. A fortiori, en l'absence de spins nucléaires, le Hamiltonien total d'une molécule isolée commute avec i .

β) Rotation $C_2(\gamma)$
.....

Toujours pour une molécule ayant deux noyaux de même charge, la rotation de π des électrons autour d'un axe perpendiculaire à l'axe internucléaire et passant par le centre de charge est une opération de symétrie pour la fonction d'onde électronique, notée $C_2(\gamma)$:

$$[\mathcal{H}_E, C_2(\gamma)] = 0$$

Notons que C_2 est directement reliée à l'échange des positions des noyaux A et B, et aussi que les opérations de symétrie σ_V (symétrie dans le plan xOz), i (inversion) et $C_2(y)$ ne sont pas indépendantes

$$C_2(y) = \sigma_V(x, z) \otimes i$$

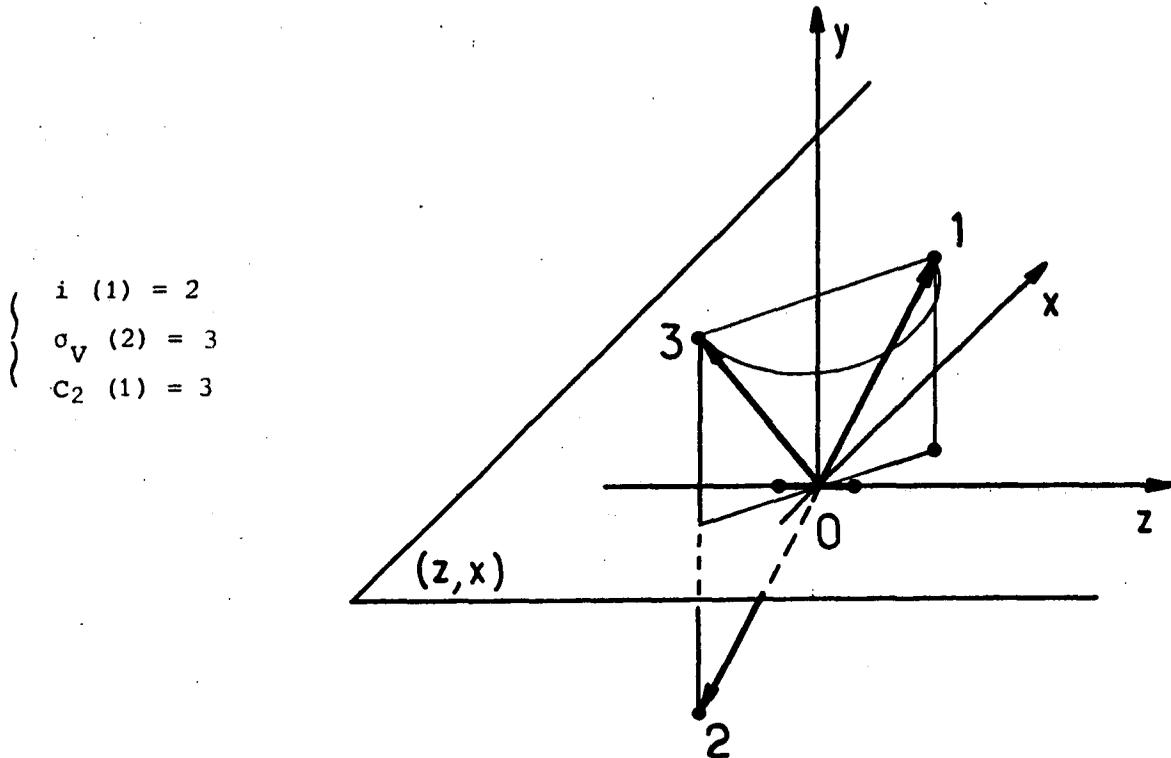


Figure 1 : Opérations de symétrie moléculaires.

3) Fonction d'onde nucléaire - Energies de vibration-rotation et symétries

Nous avons vu que le mouvement nucléaire de la molécule est une composition de vibration et de rotation ; on cherche donc la fonction d'onde nucléaire orbitale sous forme du produit :

$$\psi_N(r, \omega) = \frac{\phi_V(r)}{r} \times \phi_R(\omega)$$

où $\phi_R(\omega)$ est la fonction d'onde de rotation, et $\phi_V(r)$ la fonction d'onde de vibration. (Le facteur $1/r$ provient de ce que r est une variable radiale).

La fonction ψ_N est, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, solution de :

$$[\mathcal{H}_N + E_E(r)] \psi_N(\vec{r}) = E \psi_N(\vec{r})$$

$E_E(r)$ est l'énergie électronique de l'état moléculaire considéré pour la valeur r de la distance internucléaire. L'expression de \mathcal{H}_N permet de découpler la rotation et la vibration :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \vec{R}^2 \phi_R(\omega) = E_R \phi_R(\omega) \end{array} \right. \quad (5a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \phi_V(r) + (E_E(r) + E_R) \phi_V(r) = E \phi_V(r) \end{array} \right. \quad (5b)$$

En l'absence de rotation ($E_R = 0$) le potentiel de l'état électronique considéré $U(r)$ est donc égal à $E_E(r)$, et la fonction d'onde de vibration est solution de l'équation de Schrödinger usuelle :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \phi_V(r) + U(r) \phi_V(r) = E \phi_V(r) \quad (6)$$

Notons que cette fonction qui ne dépend que de $r = |\vec{r}_{AB}|$ n'est pas affectée par les diverses opérations de symétrie de la molécule. Si le potentiel moléculaire $U(r)$ présente un minimum suffisamment important, il y aura des états discrets de vibration notés $|v\rangle$ et dans tous les cas un continuum d'états pour $E \geq U(\infty)$. L'énergie moléculaire de vibration est celle d'un oscillateur anharmonique et l'énergie de l'état $|v\rangle$ s'écrit :

$$E = T_e + G(v) = T_e + \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots$$

v est un entier positif ou nul, T_e désigne l'énergie du minimum du potentiel $U(r)$. (Comme il est usuel en physique moléculaire, nous exprimerons les énergies et les divers coefficients spectroscopiques en unité usuelle de nombre d'onde, c'est-à-dire en cm^{-1}).

La fonction d'onde de rotation $\phi_R(\omega)$ est fonction propre du Hamiltonien de rotation \mathcal{H}_R :

$$\mathcal{H}_R = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \vec{R}^2$$

Le moment cinétique de rotation des noyaux \vec{R} est égal au moment cinétique total \vec{J} de la molécule (sans spins nucléaires) diminué des moments cinétiques orbital et de spin des électrons :

$$\vec{R} = \vec{J} - \vec{L} - \vec{S}$$

Pour une molécule isolée sans spins nucléaires, J et M_J sont de bons nombres quantiques ; si de plus, $\Omega = \Lambda + \Sigma$ est défini (cas de Hund a ou c), la fonction d'onde de rotation est caractérisée par les 3 nombres quantiques J , M_J , Ω . Nous noterons le ket correspondant $| J, \Omega, M_J \rangle$.

Le choix de normalisation et de phase le plus couramment utilisé [12] pour décrire la fonction d'onde de rotation est :

$$\psi_R(\omega) = \langle \omega | J, \Omega, M_J \rangle = \left[\frac{(2J+1)}{8\pi} \right]^{1/2} \mathcal{D}_{M\Omega}^J(\omega) \quad (7)$$

$\mathcal{D}_{M\Omega}^J$ étant la matrice de rotation de l'axe internucléaire dans la direction $\omega = (\theta, \phi)$.

Le terme E_R introduit plus haut est la partie de \mathcal{H}_R^C diagonale en état électronique et se calcule comme suit :

$$\begin{aligned} E_R &= \langle J \Omega M | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (\vec{J} - \vec{L} - \vec{S})^2 | J \Omega M \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} [J(J+1) - \Omega^2] \end{aligned}$$

où nous avons omis certains petits termes indépendants de J et que l'on suppose intégrés à $U(r)$; les termes non diagonaux en état électronique seront considérés à la fin de ce paragraphe. Si $J(J+1)$ n'est pas très grand, on peut calculer simplement l'effet de E_R en perturbation au premier ordre et l'énergie totale de l'état s'écrit :

$$E = T_e + G(v) + B_v [J(J+1) - \Omega^2]$$

où $B_v = \langle v | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} | v \rangle$ est la constante de rotation de l'état v . Cette constante de rotation dépend de v et on l'écrit le plus souvent comme un polynôme en $(v + 1/2)$.

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + \frac{1}{2}) + \gamma_e (v + \frac{1}{2})^2 + \dots$$

et on montre aisément que B_v s'annule à la limite de dissociation. Si $J(J+1)$ est assez important, il faut calculer de manière plus précise les énergies ; on voit apparaître des termes en $[J(J+1) - \Omega^2]^2$ qui correspondent à des

effets de distorsion centrifuge de la molécule. On représente de manière systématique ces effets en écrivant les énergies sous la forme due à Dunham [14] :

$$E(v, J) = T_e + \sum_{i,j} Y_{ij} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i [J(J+1) - \Omega^2]^j$$

Les coefficients de Dunham Y_{ij} sont directement reliés, aux termes du 2ème ordre en (B_e/ω_e) près, aux coefficients spectroscopiques précédemment définis :

$$Y_{10} = \omega_e \quad Y_{20} = -\omega_e x_e \quad Y_{01} = B_e \quad Y_{11} = -\alpha_e \quad \dots$$

Dans cette approximation, Y_{ij} est proportionnel à $(\mu)^{-(j+\frac{1}{2})}$. Cette relation est très utile pour comparer des molécules de formules isotopiques différentes. Si μ_1 et μ_2 sont les masses réduites de deux molécules isotopiques, les coefficients de Dunham sont liés par la relation

$$Y_{ij}^{(2)} / Y_{ij}^{(1)} = \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} \right)^{j+\frac{1}{2}}$$

T_e étant le même pour les deux isotopes. (Ceci suppose que le potentiel $U(r) = E_E(r)$ est indépendant de l'isotope ; cela revient à négliger totalement l'effet du petit terme de $\mathcal{H}_E : \frac{1}{2(M_A + M_B)} \left(\sum_t \vec{p}_{tc} \right)^2$).

Par ailleurs, le coefficient Y_{00} du développement de Dunham n'est pas nul en général si le potentiel $U(r)$ n'est pas harmonique [14]. On montre que :

$$Y_{00} = \frac{1}{4} B_e \left[\frac{\alpha_e \omega_e}{6 B_e^2} + 1 \right]^2 - \frac{1}{4} \omega_e x_e$$

L'énergie exacte T_e du fond du puits de potentiel est obtenue en extrapolant $E(v, J)$ à $J(J+1) = \Omega^2$ et à $v_{\min} = -\frac{1}{2} - \Delta$ avec $\Delta = Y_{00}/\omega_e$. Cette différence Δ , relativement faible, n'est pas négligeable compte tenu de la précision des mesures spectroscopiques ; on devra en tenir compte en particulier dans la reconstruction dite R.K.R. du potentiel moléculaire à partir des données spectroscopiques.

Revenons au Hamiltonien de rotation \mathcal{H}_R ; dans la base $|\tau, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M\rangle$ il comporte une partie non diagonale \mathcal{H}_R^{ND} qui s'écrit :

$$\mathcal{H}_R^{ND} = \frac{-\hbar^2}{\mu r^2} \left\{ J_x (L_x + S_x) + J_y (L_y + S_y) \right\} \quad (8)$$

(\vec{Ox} et \vec{Oy} étant 2 axes liés à la molécule dans le plan perpendiculaire à l'axe internucléaire).

D'après les propriétés des opérateurs vectoriels, il est clair que \mathcal{H}_R^{ND} couple des états de Ω différents de une unité ; il viole donc l'approximation de Born-Oppenheimer. Celle-ci n'est donc valable que pour des états de moment cinétique de rotation faible ainsi qu'on pouvait s'y attendre.

4) Symétries de la fonction d'onde totale de la molécule - Règles de sélection optiques

a) Symétries

Nous avons rencontré 3 transformations de symétrie, s'appliquant aux molécules diatomiques symétriques : σ_v , i , C_2 . Ces opérations sont définies dans le référentiel moléculaire et laissent donc celui-ci intact. Si maintenant on considère l'ensemble de la molécule, électrons et noyaux, dans le référentiel du laboratoire, on peut définir 2 nouvelles opérations de symétrie :

- l'inversion I de toutes les particules par rapport au centre de masse,
- si la molécule est homonucléaire, l'échange P des 2 noyaux.

Ces deux opérations sont évidemment des transformations de symétrie du Hamiltonien total :

$$[\mathcal{H}_0, P] = [\mathcal{H}_0, I] = 0$$

Soit ψ la fonction d'onde totale de la molécule :

$$\psi = \psi_E \psi_N \psi_I$$

où ψ_E , ψ_N , ψ_I sont respectivement les fonctions d'onde électronique, nucléaire orbitale, et de spin nucléaire.

Si la fonction d'onde ψ est convenablement symétrisée, elle se transforme en elle-même ou en son opposée, par action de I ou P .

Si $I|\psi\rangle = \pm |\psi\rangle$ le niveau est respectivement de parité (+) ou (-).

Si $P|\psi\rangle = \pm |\psi\rangle$ le niveau est symétrique (s) ou antisymétrique (a).

Etudions d'abord l'opération d'inversion I : nous considérons qu'elle porte sur les coordonnées de position et de spin des électrons et des noyaux : une analyse détaillée [10] montre que l'action de I est équivalente à celle de σ_V , définie dans le référentiel moléculaire, mais agissant à la fois sur les fonctions d'ondes électronique et de rotation. Ainsi, reprenant l'exemple des états $^3\Sigma^-$:

$$\begin{aligned} I | ^3\Sigma^-, \Omega \rangle &= (-1)^{1+S-\Sigma+J-\Omega} | ^3\Sigma^-, -\Omega \rangle \\ &= (-1)^J | ^3\Sigma^-, -\Omega \rangle \end{aligned}$$

Soit, si $\Sigma = \Omega = 0$:

$$I | ^3\Sigma^-, \Omega=0 \rangle = (-1)^J | ^3\Sigma^-, \Omega = 0 \rangle$$

Et pour $\Omega \neq 0$, en prenant les combinaisons de $+\Omega$ et $-\Omega$:

$$I \{ | ^3\Sigma^-, +1 \rangle \pm | ^3\Sigma^-, -1 \rangle \} = (-1)^J \{ | ^3\Sigma^-, -1 \rangle \pm | ^3\Sigma^-, +1 \rangle \}$$

Si l'on dénote par $|\Omega=1^\pm\rangle$ les combinaisons obtenues avec les signes + et - on trouve :

$$I | ^3\Sigma^-, 1^\pm \rangle = (\pm 1) (-1)^J | ^3\Sigma^-, 1^\pm \rangle$$

Les niveaux rotationnels des états $\Omega=0$ et $\Omega=1^+$ ont donc la parité $(-1)^J$, et ceux de l'état $\Omega=1^-$ la parité $(-1)^{J+1}$. On peut de même étudier la parité des niveaux rotationnels d'un état $\Lambda \neq 0$.

Considérons maintenant l'action de la permutation P des noyaux. A cet égard, le cas de $^{80}\text{Se}_2$ est particulièrement simple, car les spins nucléaires sont nuls ($I_1 = I_2 = 0$) ; les noyaux sont donc des bosons. La fonction d'onde de spin nucléaire ψ_I est l'unité, et P n'agit que sur ψ_N . D'autre part, l'échange de 2 bosons doit laisser la fonction d'onde inchangée : tous les niveaux de $^{80}\text{Se}_2$ sont donc symétriques (s).

En l'absence de spins nucléaires, l'opération d'échange P est simplement la composition de l'inversion de toutes les particules I, par l'inversion des électrons seuls i

$$P = I \otimes i$$

Les actions de I et i ayant déjà été étudiées, on en déduit, pour des états ${}^3\Sigma^-$, les résultats suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} P | {}^3\Sigma_g^-, \Omega=0_g^+ \rangle = (-1)^J | {}^3\Sigma_g^-, \Omega=0_g^+ \rangle \\ P | {}^3\Sigma_u^-, \Omega=0_u^+ \rangle = (-1)^{J+1} | {}^3\Sigma_u^-, \Omega=0_u^+ \rangle \\ P | {}^3\Sigma_g^-, \Omega=1_g^\pm \rangle = (-1)^J (\pm 1) | {}^3\Sigma_g^-, \Omega=1_g^\pm \rangle \\ P | {}^3\Sigma_u^-, \Omega=1_u^\pm \rangle = (-1)^{J+1} (\pm 1) | {}^3\Sigma_u^-, \Omega=1_u^\pm \rangle \end{array} \right.$$

Tous les niveaux devant être symétriques, il suit que pour les états :

- $({}^3\Sigma_g^-, 0_g^+ \text{ et } 1_g^+)$ et $({}^3\Sigma_u^-, 1_u^-)$, seuls existent les niveaux de J pair.
- $({}^3\Sigma_u^-, 0_u^+ \text{ et } 1_u^+)$ et $({}^3\Sigma_g^-, 1_g^-)$, seuls existent les niveaux de J impair.

En conséquence, tous les niveaux g considérés $({}^3\Sigma^-, \Omega=0_g^+, 1_g^+, 1_g^-)$ sont pairs (+), et tous les niveaux u sont impairs (-). Ces différents résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Etat	Composante	Valeurs de J	Symétrie	Parité
${}^3\Sigma_g^-$	$0_g^+, 1_g^+$	pair	s	+
	1_g^-	impair	s	+
${}^3\Sigma_u^-$	$0_u^+, 1_u^+$	impair	s	-
	1_u^-	pair	s	-

b) Règles de sélections pour l'opérateur dipôle électrique

Pour une molécule à noyaux identiques (comme ${}^{80}\text{Se}_2$), le dipôle électrique s'écrit :

$$\vec{D} = e \sum_t \vec{r}_{tc}$$

\vec{D} est un opérateur vectoriel orbital ; on en déduit les règles de sélection sur la fonction d'onde de rotation :

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta M = 0, \pm 1$$

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1$$

et sur la fonction d'onde électronique :

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = \Delta \Sigma = 0$$

D_z commute avec σ_v ; comme c'est ce terme qui couple les états de même valeur de Λ ou de Ω , on en déduit que :

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$$

$$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$$

$$\Sigma^+ \not\leftrightarrow \Sigma^-$$

$$0^+ \leftrightarrow 0^+$$

$$0^- \leftrightarrow 0^-$$

$$0^+ \not\leftrightarrow 0^-$$

On vérifie que \vec{D} anticommute avec les inversions i (des électrons) et I (de toutes les particules).

$$[\vec{D}, i]_+ = [\vec{D}, I]_+ = 0$$

Seules sont autorisées les transitions $u \leftrightarrow g$ et entre états de parité totale opposée :

$$u \leftrightarrow g$$

$$u \not\leftrightarrow u$$

$$g \not\leftrightarrow g$$

$$+ \leftrightarrow -$$

$$+ \not\leftrightarrow +$$

$$- \not\leftrightarrow -$$

Enfin, \vec{D} commute avec l'échange des noyaux identiques ; les transitions autorisées conservent cette symétrie :

$$s \leftrightarrow s$$

$$a \leftrightarrow a$$

$$s \not\leftrightarrow a$$

Pour les transitions $B \ ^3\Sigma_u^- \leftrightarrow X \ ^3\Sigma_g^-$ de $^{80}\text{Se}_2$, celles-ci se groupent donc en 2 sous-systèmes correspondant à $\Delta \Sigma = 0$, $0_g^+ \leftrightarrow 0_g^+$ et $1_g^\pm \leftrightarrow 1_u^\pm$:

• Système $0_g^+ \leftrightarrow 0_u^+$: J_g est pair et J_u impair. Il existe uniquement des raies

P et R :

$$P(J = 2K) \quad \text{et} \quad R(J = 2K)$$

- Système $1_g^\pm \leftrightarrow 1_u^\pm$

$$1_g^+ \leftrightarrow 1_u^+ \quad \text{raies P et R} \quad (J_g \text{ pair et } J_u \text{ impair})$$

$$1_g^- \leftrightarrow 1_u^- \quad \text{raies P et R} \quad (J_g \text{ impair et } J_u \text{ pair})$$

Les transitions $1_g^+ \leftrightarrow 1_u^-$ et $1_g^- \leftrightarrow 1_u^+$ sont très faibles (raies Q, $\Delta\Omega = 0$).

- Les transitions $1_g^\pm \leftrightarrow 0_u^+$ et $1_u^\pm \leftrightarrow 0_g^+$ sont interdites tant que S et Σ sont bien définis.

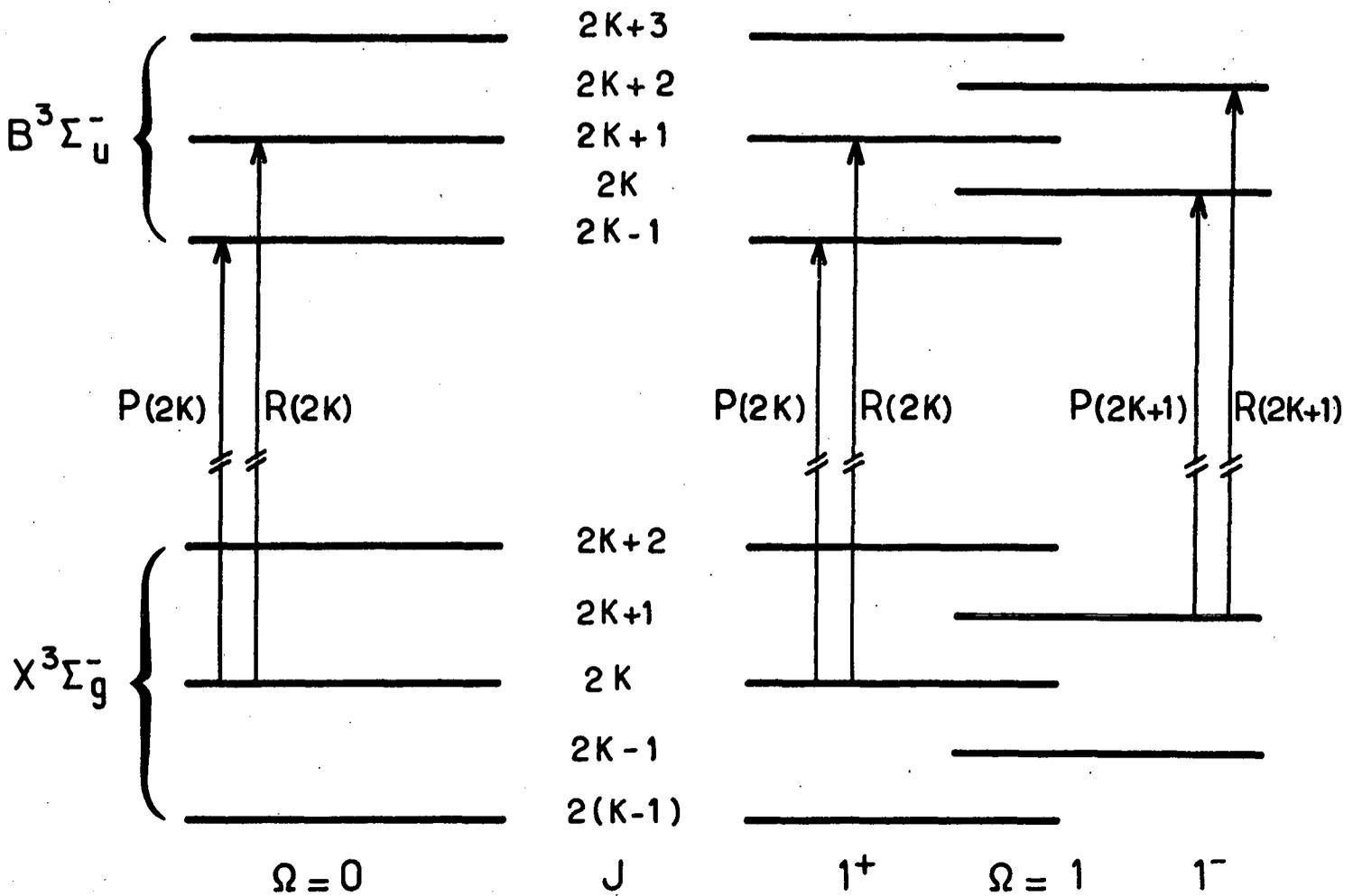


Figure 2 : Schéma des transitions autorisées pour le système $B^3\Sigma_u^- \leftrightarrow X^3\Sigma_g^-$.

III - CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES

1) Présentation

Les caractéristiques générales de la fonction d'onde d'un état électronique moléculaire peuvent souvent être déduites expérimentalement. Compte tenu des règles de sélection qui y sont liées [15], une étude spectroscopique peut permettre de déterminer Λ , S , Σ , Ω , ainsi que les énergies T_e , G_V , $B_V J(J+1)$ de l'état considéré. Inversement, il est important de prévoir sur une base théorique la nature et les propriétés générales des états moléculaires, en tenant compte des différentes configurations électroniques possibles. Ce problème revêt des aspects différents selon que l'on s'intéresse aux états moléculaires près de leur position d'équilibre ($r \approx r_e$), ou issus des états d'atomes éloignés ($r \gg r_e$), ou même pour les très faibles valeurs de r ($r \ll r_e$). Nous n'insisterons pas sur ce dernier point (Modèle de l'Atome Uni), et allons rappeler brièvement les analyses bien connues des deux premières situations [15], en les appliquant à la molécule Se_2 .

Nous ne considérerons que les états moléculaires et atomiques de plus basse énergie.

La configuration fondamentale de l'atome de Sélénium ($Z = 34$) est :

$$(1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^4)$$

Seule la sous-couche 4p est incomplète et donne les termes $^3P(J=0, 1, 2)$, 1D , 1S d'énergies :

Configuration p^4 de Se [16]	{	3P {	$J = 2$	0	cm^{-1}
			$J = 1$	1989,49	
			$J = 0$	2534,35	
		1D		9576,08	
		1S		22446,03	

Cette configuration est assez bien représentée en couplage intermédiaire entre LS et jj par l'intégrale coulombienne $F_2 = 1400 \text{ cm}^{-1}$, et le coefficient d'interaction spin-orbite $\zeta = -1869 \text{ cm}^{-1}$, en utilisant les notations de Condon et Shortley [13].

Soit Δ_a l'écart d'énergie typique de structure fine de l'atome ($\Delta_a \sim$ qqques 10^3 cm^{-1}). Soit d'autre part D_e l'énergie de liaison de l'état fondamental de Se_2 ($D_e = U(\infty) - U(r_e)$). Soit E l'énergie de liaison pour la valeur r de la distance internucléaire. On peut alors, très grossièrement distinguer deux zones :

la zone (I) où $r \approx r_e$ $E \approx + D_e \gg \Delta_a$

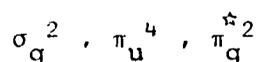
la zone (II) où $r \gg r_e$ $E \approx \Delta_a \ll D_e$

Il est clair que dans la zone (I) l'aspect purement moléculaire est dominant : la fonction d'onde doit être construite à partir d'orbitales moléculaires. Dans la zone (II) par contre la filiation atomique est prépondérante, on a alors intérêt à construire la fonction d'onde moléculaire sur une base de fonctions d'onde atomiques. Il est sûr que cette dichotomie est arbitraire, et qu'en particulier la zone intermédiaire entre I et II mériterait d'être traitée beaucoup plus soigneusement ; dans un but de simplicité, nous nous y tiendrons cependant.

2) Configurations électroniques moléculaires de Se_2

Si l'on ne considère que les termes moléculaires issus de 2 atomes dans la configuration p^4 , on a $2 \times 4 = 8$ électrons p non appariés. Dans la molécule, la dégénérescence entre états de $l_z = \lambda = 0, \pm 1$ est levée : les états $p\sigma$ ($\lambda = 0$) et $p\pi$ ($\lambda = \pm 1$) ont des énergies différentes. Par ailleurs, la molécule étant homonucléaire, on doit aussi distinguer les états u et g . Dans un modèle à électrons indépendants, un électron peut ainsi occuper, par ordre d'énergies croissantes des orbitales $\sigma_g, \pi_u, \pi_g^*, \sigma_u^*$ (σ_g et π_u étant les orbitales liantes, σ_u^* et π_g^* étant antiliantes). Les orbitales σ peuvent accueillir 2 électrons (correspondant aux 2 orientations du spin) et les orbitales π 4 [15].

Suivant la règle de remplissage des orbitales, la configuration moléculaire fondamentale de Se_2 est :



La seule sous-couche non pleine est π_g^* . Par ailleurs, comme il y a un nombre pair d'électrons u , la configuration a la symétrie g . Les 2 électrons π sont tels que $\lambda = \pm 1, \sigma = \pm 1/2$. Les états possibles sont :

- $\lambda_1 = \lambda_2 = \pm 1$, $\sigma_1 = \pm 1/2$, $\sigma_2 = \mp 1/2$

($\sigma_1 = \sigma_2 = \pm 1/2$ est interdit par le principe de Pauli),

donc $|\Lambda| = |\lambda_1 + \lambda_2| = 2$, $\Sigma = 0$, état ${}^1\Delta_g$

- $\lambda_1 = -\lambda_2 = \pm 1$, $\sigma_1 = \pm 1/2$, $\sigma_2 = \pm 1/2$

soit $\Lambda = 0$, $\Sigma = 0$, ± 1

on obtient donc deux états Σ , un singulet et un triplet. Une étude plus détaillée montre que ce sont ${}^1\Sigma_g^+$ et ${}^3\Sigma_g^-$.

La configuration fondamentale $\sigma_g^2, \pi_u^4, \pi_g^{\star 2}$ de Se_2 donne donc 3 états moléculaires : ${}^1\Delta_g$, ${}^1\Sigma_g^+$, ${}^3\Sigma_g^-$. Les "règles de Hund" généralisées aux molécules diatomiques [17] donnent l'ordre énergétique suivant :

$${}^3\Sigma_g^- < {}^1\Delta_g < {}^1\Sigma_g^+$$

On prévoit ainsi que l'état fondamental de Se_2 est $X \ {}^3\Sigma_g^-$.

La première configuration électronique excitée de Se_2 est obtenue par une "excitation" élémentaire $\pi_u \rightarrow \pi_g^{\star}$; elle est donc $\sigma_g^2 \pi_u^3 \pi_g^{\star 3}$. Il y a deux trous π dans les couches π_u et π_g^{\star} ; une configuration analogue $\pi\pi'$ donne :

- $\lambda_1 = \pm 1$, $\lambda_2 = \pm 1$; $\sigma_1, \sigma_2 = \pm 1/2$: 2 états Δ , ${}^3\Delta$ et ${}^1\Delta$

- $\lambda_1 = \pm 1$, $\lambda_2 = \mp 1$; $\sigma_1, \sigma_2 = \mp 1/2$: 4 états Σ , ${}^3\Sigma^-$, ${}^3\Sigma^+$, ${}^1\Sigma^+$, ${}^1\Sigma^-$.

Par ailleurs, la configuration est u . On obtient ainsi, par ordre d'énergies croissantes [17] :

$$\left({}^1\Sigma_u^- < {}^3\Delta_u < {}^3\Sigma_u^+ \right) < {}^3\Sigma_u^- < {}^1\Delta_u < {}^1\Sigma_u^+$$

les 3 premiers états ${}^3\Sigma_u^+$, ${}^3\Delta_u$ et ${}^1\Sigma_u^-$ étant très proches les uns des autres. Ainsi de suite, on peut étudier les niveaux issus des différentes configurations électroniques de Se_2 ; on trouve en résumé, pour les premières d'entre elles :

Configurations de Valence de Se₂

I	$\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^{*2}$	$3\Sigma_g^-, 1\Delta_g, 1\Sigma_g^+$
II	$\sigma_g^2 \pi_u^3 \pi_g^{*3}$	$1\Sigma_u^-, 3\Delta_u, 3\Sigma_u^+, 3\Sigma_u^-, 1\Delta_u, 1\Sigma_u^+$
III	$\sigma_g \pi_u^4 \pi_g^{*3}$	$3\Pi_g, 1\Pi_g$
IV	$\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^{*2} \sigma_u^*$	$3\Pi_u, 1\Pi_u$

L'ordre énergétique et la nature de ces états ont déjà été étudiés dans les molécules analogues O₂ et S₂ [18], et sont conformes à ce tableau.

Cependant, il est certain que quand l'énergie augmente, l'ordre des configurations de Valence est de plus en plus difficile à prévoir. Il en résulte des mélanges intenses de configurations, y compris avec certaines configurations de Rydberg $\sigma_g^2, \pi_u^4, \pi_g \{n'l\}$. En pratique, seuls les états de moindre énergie peuvent donc être représentés par 1 seule configuration, avec une bonne approximation.

3) Etats moléculaires issus de combinaisons d'états atomiques donnés

Quand la distance internucléaire r devient grande, dans la région II, nous voulons trouver les états moléculaires issus de combinaisons atomiques Se (p^4) + Se (p^4); la dégénérescence totale de cet ensemble est de $15^2 = 225$!

D'autre part, nous avons vu que la structure fine dans la configuration p^4 de Se est importante. Les différentes combinaisons d'états atomiques ont des énergies distantes de plusieurs milliers de cm^{-1} ; la liaison moléculaire est dans cette zone, insuffisante pour découpler la structure fine atomique.

Il faut donc chercher les états moléculaires corrélés aux différentes combinaisons

$$({}^3P_J, {}^1D_2, {}^1S_0)_1 + ({}^3P_J, {}^1D_2, {}^1S_0)_2$$

Les moments cinétiques atomiques J_1 et J_2 restant bien définis, on classe alors les états moléculaires suivant les valeurs de $\Omega = \omega_1 + \omega_2$ (ω_i est la projection de J_i sur l'axe internucléaire), la somme Ω des nombres quantiques magnétiques le long de l'axe internucléaire étant une constante

(d'après la symétrie cylindrique du problème). On aboutit naturellement à des états moléculaires déterminés dans une base de cas c de Hund. Il faut d'autre part déterminer la caractéristique g ou u des états, et la parité des états de $\Omega = 0$ par rapport à σ_v .

Les corrélations possibles entre états moléculaires et atomiques sont rappelées par Herzberg [15] ; l'étude particulière de la base couplée (ω_1, ω_2) a été faite par Mulliken [19].

Prenons l'exemple de la combinaison ${}^3P_2 + {}^3P_2$. Les états moléculaires corrélés à cette paire de niveaux sont :

$$\begin{array}{l} 4g, 3g, 2g, 1g, 0_g^+ \\ 3u, 2u, 1u, 0_u^- \\ 2g, 1g, 0_g^+ \\ 1u, 0_u^- \\ 0_g^+ \end{array}$$

(chaque état est défini par sa valeur de $|\Omega|$, sa parité u, g et sa parité σ_v si $\Omega = 0$).

La multiplicité atomique correspondante est $(2J+1)^2 = 25$. Pour la multiplicité moléculaire, on tient compte du fait que les états moléculaires de $\Omega \neq 0$ sont dégénérés 2 fois : $2 \times 10 + 5 = 25$. On a donc bien trouvé tous les états moléculaires convergeant vers la limite atomique ${}^3P_2 + {}^3P_2$.

Nous rappelons dans le tableau suivant l'ensemble des corrélations d'états moléculaires vers les limites ${}^3P_J + {}^3P_{J'}$ ($J, J' = 0, 1, 2$).

Il est donc aisé de décompter et de caractériser, dans une base moléculaire de cas c, les états moléculaires se dissociant en un couple d'états atomiques déterminé. Il est par contre beaucoup plus délicat de caractériser les états moléculaires d'équilibre se corrélant adiabatiquement à ces dissociations. Seule une étude détaillée de l'ensemble des états moléculaires (pour toutes les valeurs de r) peut permettre une telle corrélation. On ne peut qu'avancer très prudemment dans cette voie, en partant des états d'énergie minimale, et en utilisant la règle d'anticroisement des états de même symétrie totale (même Ω , \pm si $\Omega = 0$, u ou g) : les états moléculaires de plus

Corrélations Se_2 ($^3P_J + ^3P_{J'}$) \leftrightarrow Etats moléculaires

Etats atomiques	Energie (cm ⁻¹)	Etats moléculaires	Multiplicité
$^3P_2 + ^3P_2$	0	$\left\{ \begin{array}{l} 4g, 3g, 2g(2), 1g(2), 0_g^+(3) \\ 3u, 2u, 1u(2), 0_u^-(2) \end{array} \right.$	25
$^3P_2 + ^3P_1$	1990	$\left\{ \begin{array}{l} 3g, 2g(2), 1g(3), 0_g^+, 0_g^-(2) \\ 3u, 2u(2), 1u(3), 0_u^+, 0_u^-(2) \end{array} \right.$	30
$^3P_2 + ^3P_0$	2534	$\left\{ \begin{array}{l} 2g, 1g, 0_g^+ \\ 2u, 1u, 0_u^+ \end{array} \right.$	10
$^3P_1 + ^3P_1$	3980	$\left\{ \begin{array}{l} 2g, 1g, 0_g^+(2) \\ 1u, 0_u^- \end{array} \right.$	9
$^3P_1 + ^3P_0$	4524	$\left\{ \begin{array}{l} 1g, 0_g^- \\ 1u, 0_u^- \end{array} \right.$	6
$^3P_0 + ^3P_0$	5068	0_g^+	1
$[(2L+1)(2S+1)]^2 = 81$		← Multiplicité totale →	81

basse énergie, d'une symétrie donnée, se corrélient aux combinaisons atomiques de même symétrie et d'énergie minimale.

Ainsi, la configuration moléculaire fondamentale est $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^{*2}$ qui donne les états $^3\Sigma_g^- (0_g^+, 1g), ^1\Delta_g (2g), ^1\Sigma_g^+ (0_g^+)$. Ces différents états convergeront certainement vers la limite $^3P_2 + ^3P_2$. Resteront issus de cette limite des états $4g, 3g, 2g, 1g, 0_g^+$; parmi ceux-ci seul l'état $4g$ ($\Lambda=2, \Sigma=2$) est caractérisé : il appartient à un état $^5\Delta_g$ probablement dissociatif.

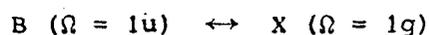
Les états u obtenus à partir de la même limite sont $3u, 2u, 1u(2), 0_u^-(2)$. La première configuration excitée de Se_2 est $\sigma_g^2 \pi_u^3 \pi_g^{*3}$ qui comprend, entre autres, des états $^3\Sigma_u^+ (1u, 0_u^-), ^1\Sigma_u^- (0_u^-), ^3\Delta_u (3u, 2u, 1u)$; ces

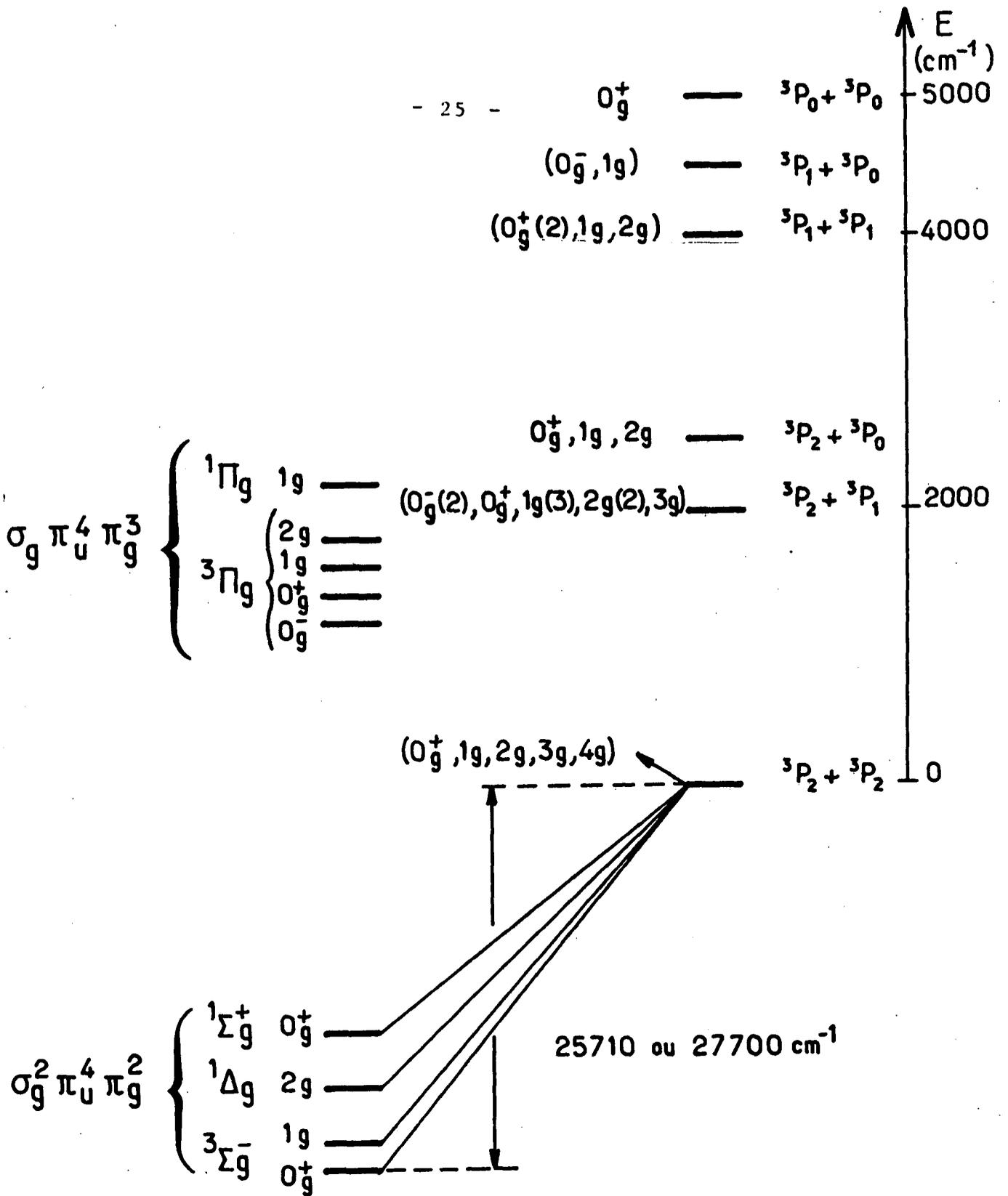
états sont très probablement [17] les états u de moindre énergie. On constate qu'il y a correspondance exacte entre ces états et la dissociation en $^3P_2 + ^3P_2$ qui est donc certainement leur limite de dissociation.

Si ces considérations énergétiques permettent de justifier ces corrélations, elles ne peuvent en aucun cas préjuger des relations entre fonctions d'onde à l'équilibre, ou près de la dissociation. Ainsi, les composantes $^3\Sigma_g^- (0^+)$ et $^1\Sigma_g^+ (0^+)$ sont des fonctions d'onde de spin $S = 1$ ou 0 bien défini pour $r = r_e$, si l'interaction spin-orbite n'est pas trop intense ; par contre, quand $r \rightarrow \infty$, les 2 états 0^+ correspondants n'ont certainement plus de spin déterminé. Les quelques corrélations probables entre états des atomes séparés et états moléculaires g ou u sont résumées sur les figures 3a et 3b.

IV - REVUE DES ETUDES SPECTROSCOPIQUES DE Se_2

Au début de notre étude, les connaissances spectroscopiques de la molécule de Se_2 étaient essentiellement dues aux travaux de l'équipe du Professeur Barrow à Oxford. En 1966, Barrow, Chandler et Meyer [6] ont définitivement établi un grand nombre de points, jusque là controversés. Deux faits principaux ont retardé la compréhension du spectre d'absorption de Se_2 dans le visible et le proche ultraviolet. Premièrement, les études antérieures ont porté sur des vapeurs de Sélénium naturel dont la composition isotopique est complexe (50% ^{80}Se , 23,5% ^{78}Se , 9% ^{82}Se , ...). Les spectres des différentes molécules isotopiques $^X Se^Y$ étaient alors extrêmement enchevêtrés, et défiaient l'analyse ; Barrow a été l'un des premiers à étudier des isotopes purs : $^{80}Se_2$ et $^{78}Se_2$. Deuxièmement, il était bien connu que les transitions homologues de O_2 (bandes de Schumann - Runge) et de S_2 étaient des transitions entre états paramagnétiques $B \ ^3\Sigma_u^- \leftrightarrow X \ ^3\Sigma_g^-$; par contre, l'aspect des bandes de Se_2 ne semblait pas indiquer cette structure. Barrow a montré que, en fait, les transitions de Se_2 correspondent bien à $B \ ^3\Sigma_u^- \rightarrow X \ ^3\Sigma_g^-$, mais que la structure fine ($T_e(\Sigma=1) - T_e(\Sigma=0)$) des états B et X étant importante, on n'observe, en absorption, que les transitions :





Configuration

Etat Moléculaire

Limite Atomique

Figure 3a : a) Corrélations : états des atomes séparés - états moléculaires g.

N.B. Seul l'ordre énergétique des états moléculaires est respecté mais il n'y a pas d'échelle d'énergie.

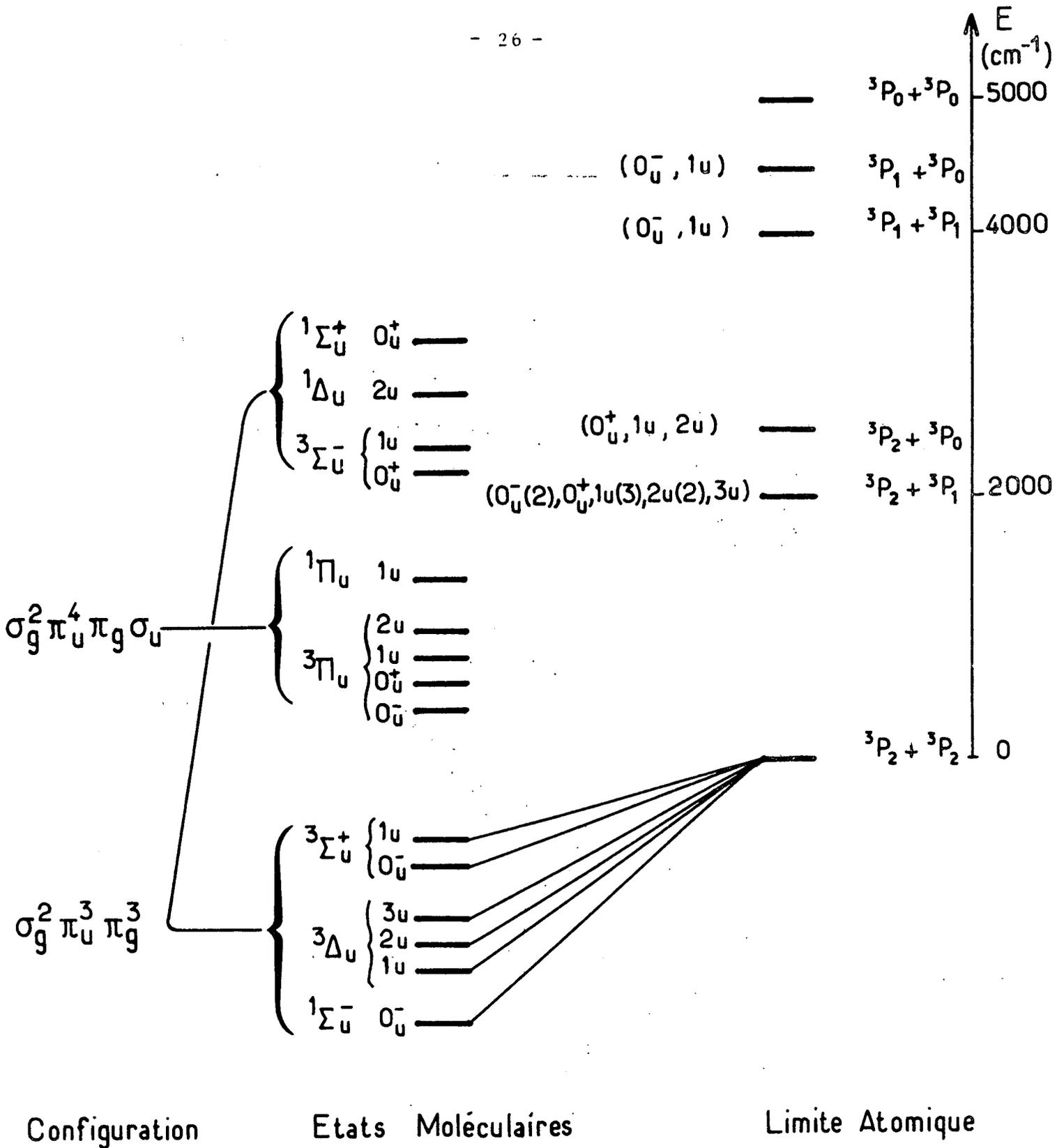


Figure 3b : b) Corrélation : états des atomes séparés - états moléculaires u .

N.B. Seul l'ordre énergétique prévisible des états moléculaires est respecté, à l'intérieur d'une configuration, mais il n'y a pas d'échelle d'énergie.

Le système le mieux caractérisé est $BO_u^+ \rightarrow XO_g^+$ qui s'étend, pour $v'(BO_u^+)$ de 0 à 22 et $v''(XO_g^+)$ de 0 à 30, en général sur une large gamme de valeurs de J. Ceci a permis de montrer dans l'état BO_u^+ l'existence de nombreuses perturbations faibles, et de deux limites de prédissociation, l'une près de $v' = 6$, l'autre près de $v' = 15$; ces deux limites sont situées à 27700 cm^{-1} et 29690 cm^{-1} au-dessus du fond du puits de potentiel de XO_g^+ ; l'écart d'énergie $\Delta E = 1990 \text{ cm}^{-1}$ entre ces 2 limites correspond à l'écart d'énergie $E(^3P_1) - E(^3P_2)$ de l'atome de Sélénium.

Par ailleurs, Barrow a constaté que pour $v' > 15$, une interaction très intense aboutit à la formation d'un maximum de potentiel: ceci est dû à l'anticroisement de BO_u^+ et d'un autre état O_u^+ , probablement dissociatif [6,20].

Le système $B1_u \leftrightarrow X1_g$ a, semble-t-il, été étudié moins à fond. Seuls ont été étudiés $v' = 0, 1, 3, 4, 5$; le niveau $B1_u$ ($v' = 6$) est fortement prédissocié et aucun niveau rotationnel n'a pu être caractérisé.

L'existence des 2 systèmes de bandes $BO_u^+ \rightarrow XO_g^+$ et $B1_u \rightarrow X1_g$, sans interconnexions $B1_u \leftrightarrow XO_g^+$ ou $BO_u^+ \leftrightarrow X1_g$, n'a pas permis de situer les énergies relatives des états de $\Omega = 1$ et $\Omega = 0$. Soient $2\lambda'$ et $2\lambda''$ les écarts de structure fine dans les états B et X respectivement:

$$\begin{cases} T_e(B1_u) - T_e(BO_u^+) = 2\lambda' \\ T_e(X1_g) - T_e(XO_g^+) = 2\lambda'' \end{cases}$$

L'étude spectroscopique n'ayant donné que $T_e(BO_u^+) - T_e(XO_g^+)$ et $T_e(B1_u) - T_e(X1_g)$, seule la différence $2\lambda'' - 2\lambda' = 434,5 \text{ cm}^{-1}$ est déterminée, alors que $2\lambda''$ et $2\lambda'$ ne le sont pas séparément.

La détermination de λ'' et λ' a été, à partir de ce moment, un problème crucial posé par la molécule de Se_2 . Une première étude d'absorption dans l'ultraviolet du vide [21] a semblé indiquer une valeur de $2\lambda'' = 366,6 \text{ cm}^{-1}$, et caractériser certains des états de Rydberg de Se_2 . Cette valeur de $2\lambda''$ a ensuite été corrélée avec un essai de classement [8] des perturbations observées dans l'état $B \ ^3\Sigma_u^-$. A la même époque apparurent les premières études de fluorescence induite par laser dans Se_2 [7], qui ont montré l'intérêt de cette méthode, à la fois simple et sensible. Ce sont ensuite nos propres travaux [22] qui ont permis de déterminer la valeur correcte [22,23]

de la structure fine des états X et B :

$$2\lambda'' = 513 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad 2\lambda' \approx 78 \text{ cm}^{-1}$$

Cette détermination a été affinée depuis, par des méthodes de fluorescence induite par laser [24], couplées à une étude par transformée de Fourier des spectres obtenus [25] pour donner :

$$2\lambda'' = 511,92 (33) \text{ cm}^{-1} \quad , \quad 2\lambda' = 80,27 (\quad) \text{ cm}^{-1}$$

Les constantes spectroscopiques des composantes $X0_g^+$ et $X1_g^+$ de l'état fondamental de $^{80}\text{Se}_2$ ont été déterminées de façon extrêmement précise et sur une large gamme de valeurs de v et J .

De même, l'état b $1\Sigma_g^+$ de la configuration fondamentale $\sigma_u^2 \pi_g^4 \pi_u^{*2}$ a été observé [26] et caractérisé [25] lui aussi, très précisément.

L'étude des perturbations dans les états moléculaires excités est souvent une source d'information très utile pour étudier des états moléculaires non connectés optiquement à l'état fondamental. Toutefois, les perturbations observées dans l'état B $3\Sigma_u^-$ de Se_2 ($v < 15$) sont toutes faibles et il avait été impossible, sans autre information, de les regrouper en un ensemble cohérent dû à quelques états perturbateurs ; les premières tentatives [8, 24] se sont soldées par des échecs ou des erreurs. Par contre, les études [27, 28] de Se_2 piégé dans une matrice de gaz rare à basse température (4,2 K) ont démontré l'existence d'un état moléculaire, très probablement $3\Pi_u$, situé juste au-dessous de B $3\Sigma_u^-$, et pour lequel $\omega_e \approx 190 \text{ cm}^{-1}$. Cette information supplémentaire nous a permis de reprendre l'étude des différentes perturbations, et de montrer que nombre d'entre elles sont dues à l'interaction de B $3\Sigma_u^-$ avec l'état $3\Pi_u$ ($\Omega = 1$), puis de déterminer une première approximation des constantes spectroscopiques de cet état [29].

Par la suite, l'étude de la fluorescence de Se_2 induite par laser dans une vapeur à basse température [30] a permis de déterminer la position de la composante $3\Pi_u(0_u^+)$ du même état.

L'ensemble des données spectroscopiques actuellement disponibles sur la molécule $^{80}\text{Se}_2$ ont été regroupées [25] très récemment, et sont présentées dans le tableau suivant.

Les courbes de potentiel RKR correspondantes apparaissent sur la fig. 4.

Etat	T_e	ω_e	$\omega_e \%$	$10^3 \times B_e$	$10^3 \alpha_e$	Référence
B ${}^3\Sigma_u^-$ $\left\{ \begin{array}{l} 1_u \\ 0_u^+ \end{array} \right.$	26.060,48	246,42	1,225	70,86	0,553	} [6,7]
	25.980,27	246,29	1,016	70,48	0,345	
A ${}^3\Pi_u$ $\left\{ \begin{array}{l} 1_u \\ 0_u^+ \end{array} \right.$	24.929,6	191,21	2,23	65,66	0,63	[29]
	24.158,3	188,9	0,79	66,9	-	[30]
a ${}^3\Sigma_u^+$?	16.288	280,1	1,37			[27]
b ${}^1\Sigma_g^+$	7.957,16	355,07	1,095	87,69	0,332	[25]
X ${}^3\Sigma_g^-$ $\left\{ \begin{array}{l} 1_g \\ 0_g^+ \end{array} \right.$	511,93	387,13	0,964	90,08	0,284	} [25]
	0	385,37	0,979	89,91	0,294	

ETATS DE VALENCE DE Se₂

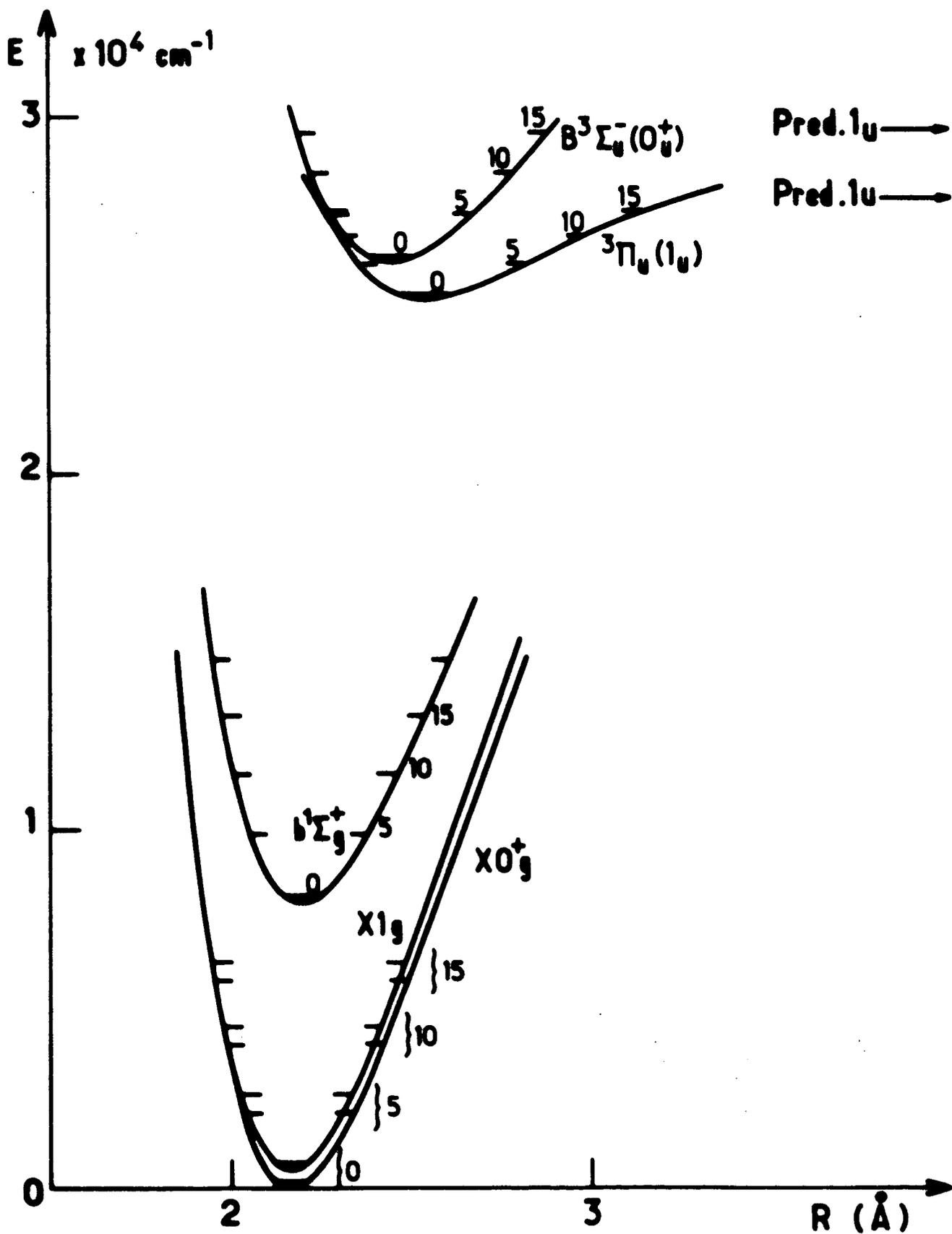


Figure 4 : Courbes de potentiel de quelques états électroniques de Se_2 .

Cet ensemble de données spectroscopiques, à l'élaboration duquel nos travaux ont largement contribué, est absolument nécessaire pour une étude des propriétés moléculaires plus fines, par exemple dans l'état B $^3\Sigma_u^-$.

Hormis ces quelques états très bien connus, les incertitudes concernant les niveaux d'énergie de Se_2 sont grandes. Un certain nombre d'états prévus théoriquement n'ont pas encore été observés : l'état $^1\Delta_g$ de la configuration fondamentale, et les états $^1\Sigma_u^-$, $^3\Sigma_u^+$, $^3\Delta_u$ de la première configuration excitée, en particulier, seraient intéressants à localiser.

De même, l'ignorance où nous nous trouvons de l'énergie de dissociation de l'état fondamental [31] empêche une attribution correcte des diverses limites de dissociation de la molécule, par exemple dans l'état B $^3\Sigma_u^-$.

La composante $\Omega = 1_u$ de B $^3\Sigma_u^-$, elle-même, n'est connue spectroscopiquement que pour les nombres de vibration $v < 6$, et prédissociée au-delà.

Il semble que seul un ensemble d'études expérimentales, les plus diverses possibles, permettra de reconstituer le puzzle. Nous pensons que les études décrites dans ce mémoire ont été et seront une contribution importante permettant d'aller vers ce but.

PARTIE II

STRUCTURE FINE DES ETATS MOLECULAIRES

I - GENERALITES

1) Rappel des termes négligés

Dans la partie I, nous avons utilisé un Hamiltonien moléculaire \mathcal{H}_0 réduit aux seules interactions électrostatiques. De plus, dans la décomposition de \mathcal{H}_0 en ses parties électronique, vibrationnelle et rotationnelle :

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_E + \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_V$$

nous avons négligé tous les termes de couplage, en particulier tous les éléments de \mathcal{H}_V et \mathcal{H}_R non diagonaux par rapport aux états propres de \mathcal{H}_E , ce qui, nous l'avons vu, revient à se placer dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Nous avons ainsi montré qu'une base de fonctions d'onde propres de \mathcal{H}_0 est la base dite de cas a) de Hund $\{ |\tau, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M\rangle \}$.

Les termes négligés du Hamiltonien moléculaire ont principalement trois origines :

- . les termes de \mathcal{H}_0 non diagonaux dans la base de cas a) ,
- . les termes dus aux interactions relativistes dans la molécule : interactions spin-orbite, spin-spin, etc...
- . ceux dus à l'interaction avec des champs extérieurs.

Bien que d'origines physiques entièrement différentes, les deux premiers types de termes interviennent dès que l'on cherche à décrire de façon détaillée la structure des états moléculaires, c'est-à-dire à la fois l'énergie et la fonction d'onde de ces états. En pratique, ces termes ont en commun le fait qu'ils violent l'approximation de Born-Oppenheimer, et donc couplent des états différents de la base de fonctions d'onde de cas a). L'étude de l'influence des champs extérieurs peut, quant à elle, être un outil d'analyse des états moléculaires et de petites perturbations de la fonction d'onde.

2) Termes non diagonaux de \mathcal{H}_0

Dans l'étude de \mathcal{H}_0 , nous n'avons retenu que les termes diagonaux dans la base de fonctions d'onde de Born-Oppenheimer ; nous avons cependant, en fait, déjà mis en évidence l'existence des termes non diagonaux.

a) Hamiltonien de vibration

L'opérateur énergie cinétique de vibration :

$$T_V = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [r \times]$$

peut coupler 2 états électroniques différents, de fonctions d'onde électroniques Ψ_{E1} et Ψ_{E2} . En effet, l'action de T_V sur Ψ_{E1} fait apparaître $\frac{\partial}{\partial r} \Psi_{E1}$ et $\frac{\partial^2}{\partial r^2} \Psi_{E1}$. Or, si $\Psi_{E1}(r)$ et $\Psi_{E2}(r)$ sont des fonctions orthogonales, il n'en est pas de même de Ψ_{E2} et des dérivées de Ψ_{E1} . T_V est toutefois un opérateur purement scalaire et ne peut donc coupler que des états de même nature électronique (mêmes valeurs de Λ , S , Σ , mêmes parités et même nature u/g). Dans ces conditions, et si l'on se trouve près d'un anticroisement des potentiels $U_1(r)$ et $U_2(r)$ des 2 états, l'élément de matrice $\langle \Psi_{E2} | \frac{\partial}{\partial r} | \Psi_{E1} \rangle$ en particulier peut être très important [32].

Cette interaction peut donner lieu à des perturbations très spectaculaires d'états moléculaires : la prédissociation de l'état $C^2\Sigma_u^+$ de N_2^+ par l'état B de même symétrie est un exemple de tels effets [33].

Rappelons toutefois qu'elle ne modifie pas la partie angulaire de la fonction d'onde.

β) Hamiltonien de rotation

Nous avons vu dans la partie I (équation 8), que le Hamiltonien de rotation moléculaire comporte une partie non diagonale dans la base de fonctions d'onde de cas a) :

$$\mathcal{H}_R^{ND} = - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} [J_+(L_- + S_-) + J_-(L_+ + S_+)]$$

en posant $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$, etc...

Dans les états B et X de Se_2 , le coefficient $B_v = \langle v | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} | v \rangle$ est respectivement de l'ordre de 0,07 et 0,09 cm^{-1} .

L'ordre de grandeur des éléments de matrice de \mathcal{H}_R^{ND} est environ $J \times \langle \tau', v' | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} | \tau, v \rangle$; comme le moment cinétique total J peut prendre des valeurs numériques importantes ($J \approx 100$), l'influence de \mathcal{H}_R^{ND} peut devenir pour ces grandes valeurs de J très importante, pourvu que l'élément de matrice radial le soit. Ceci implique que l'intégrale de recouvrement vibrationnel $\langle \tau', v' | \tau, v \rangle$ soit en module proche de 1. Nous reviendrons ultérieurement sur le calcul de telles quantités; notons simplement pour l'instant que $|\langle \tau', v' | \tau, v \rangle|$ est de l'ordre de 1 si :

- les potentiels $U(r)$ et $U'(r)$ sont parallèles et $v = v'$,
 - les potentiels $U(r)$ et $U'(r)$ se croisent pour la valeur $r = r_c$,
- et si :

$$E(\tau', v') = E(\tau, v) = U(r_c)$$

Par ailleurs, \mathcal{H}_R^{ND} couple les parties électronique et rotationnelle des fonctions d'onde : il viole donc l'approximation de Born-Oppenheimer. Du point de vue angulaire, \mathcal{H}_R^{ND} fait intervenir directement les moments cinétiques électroniques \vec{L} et \vec{S} . Les règles de sélection sont donc aisément obtenues :

$$\langle \tau', \Lambda', S', \Sigma', \Omega', J', M' | \mathcal{H}_R^{ND} | \tau, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M \rangle \neq 0$$

- si
- . $J' = J, M' = M$, car \mathcal{H}_R^{ND} est une interaction interne à la molécule,
 - . $\Delta\Lambda = \pm 1$ par action de l'opérateur électronique L_{\pm}
ou $\Delta\Sigma = \pm 1$ par action de l'opérateur électronique S_{\pm}
soit globalement $\Delta\Omega = \pm 1$,
 - . $\Delta S = 0$,
 - . par ailleurs, \mathcal{H}_R^{ND} ne couple que des états de même parité totale,
et de même symétrie u/g (u \leftrightarrow u, g \leftrightarrow g).

3) Calcul d'éléments matriciels

\mathcal{H}_R^{ND} peut être considéré comme le prototype d'opérateurs faisant intervenir explicitement la rotation de la molécule par l'intermédiaire du moment cinétique total \vec{J} . Plus précisément, il agit à la fois sur la fonction d'onde de rotation (par \vec{J}) et sur la fonction d'onde électronique (par l'action de \vec{L} ou \vec{S}). Les différents éléments de matrice de \mathcal{H}_R^{ND} à calculer peuvent s'écrire, \vec{P} étant un moment cinétique électronique (\vec{L} ou \vec{S} en particulier) :

$$\langle \tau', \Lambda', S', \Sigma', \Omega', J', M' | -\frac{\hbar^2}{\mu r^2} (\vec{J} \cdot \vec{P} - J_z P_z) | \tau, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M \rangle$$

Dans la base de cas a) , on est tenté de développer le produit scalaire $\vec{J} \cdot \vec{P}$ dans le référentiel moléculaire où les éléments de matrice des composantes de \vec{P} ($\equiv \vec{L}$ ou \vec{S}) sont aisément calculables. Il n'en est cependant pas de même des éléments de matrice des composantes de \vec{J} dans ce référentiel ; la nature physique même de \vec{J} , moment cinétique total de la molécule, dans son référentiel propre n'est pas claire. Ceci apparait dans les règles de commutation anormales bien connues, dites relations de Klein [34] telles que :

$$[J_x, J_y] = - i\hbar J_z$$

($\vec{O}x, \vec{O}y, \vec{O}z$ étant des axes liés à la molécule).

Sans résoudre, la plupart du temps, le problème de fond lié à cette anomalie, de nombreuses méthodes ont été mises sur pied pour permettre

aisément le calcul des éléments matriciels d'opérateurs tels que $\vec{J} \cdot \vec{P}$. La plus connue est la méthode dite "Reversed Angular Momentum" (RAM) [35, 36, 37] qui utilise les vecteurs $\vec{P} = -\vec{P}$; dans ces conditions, dans le référentiel moléculaire, tous les vecteurs considérés (\vec{J} et \vec{P}) satisfont aux mêmes relations de commutation, hélas anormales. Cette méthode demande alors, pour être utilisée, un certain nombre de recettes peu claires. Il nous semble plus satisfaisant d'adopter l'attitude proposée par Brown et Howard [38], qui consiste à développer le produit scalaire par rapport à des axes fixes dans le laboratoire, puis à exprimer les composantes de \vec{P} dans ce référentiel en fonction de ses composantes dans le référentiel moléculaire.

De façon plus précise, nous allons développer le produit scalaire $\vec{J} \cdot \vec{P}$ sur une base d'opérateurs tensoriels irréductibles, dans le référentiel du laboratoire :

$$\vec{J} \cdot \vec{P} = \sum_I (-1)^I T_I^1(\vec{J}) T_{-I}^1(\vec{P})$$

Puisque le référentiel moléculaire est repéré par les angles θ et ϕ ($\equiv \omega$) :

$$T_I^1(\vec{P}) = \sum_i D_{Ii}^{(1)}(\omega)^* T_i^1(\vec{P})$$

l'indice i ($= 0, \pm 1$) repérant les composantes de \vec{P} dans le référentiel moléculaire, les majuscules I étant réservées au référentiel du laboratoire.

Le produit scalaire s'écrit donc :

$$\vec{J} \cdot \vec{P} = \sum_i \left[\sum_I (-1)^I T_I^1(\vec{J}) D_{-Ii}^{(1)}(\omega)^* \right] T_i^1(\vec{P})$$

Dans cette expression, $T_i^1(\vec{P})$ n'agit que sur la fonction d'onde électronique (*) et l'expression entre crochets sur la fonction d'onde de rotation en adoptant une base de fonctions d'onde de cas a) .

Les éléments de matrice de $\vec{J} \cdot \vec{P} = \sum_I (-1)^I T_I^1(\vec{J}) D_{-Ii}^{(1)}(\omega)$ sont aisément calculables, une fois donnée la fonction d'onde de rotation $|J \Omega M\rangle$ (partie I, équ. 7) [38] :

(*) Dans tout ce mémoire, comme il est classique, $T_{\pm 1}^1(\vec{P}) = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} P_{\pm}$.

$$\begin{aligned} \langle J' \Omega' M' | \tilde{J}_i | J \Omega M \rangle &= (-1)^{J'-\Omega'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & i & \Omega \end{pmatrix} \\ &\times [J(J+1)(2J+1)]^{1/2} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \end{aligned} \quad (9)$$

Le produit scalaire $\vec{J} \cdot \vec{P} = \sum_i \tilde{J}_i \cdot T_i^1(\vec{P})$ a donc les éléments de matrice suivants :

$$\begin{aligned} \langle \tau', \Lambda', S', \Sigma', \Omega', J', M' | (\vec{J} \cdot \vec{P}) | \tau, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M \rangle &= \\ \sum_i \langle J' \Omega' M' | \tilde{J}_i | J \Omega M \rangle \langle \tau' \Lambda' S' \Sigma' | T_i^1(\vec{P}) | \tau \Lambda S \Sigma \rangle & \end{aligned}$$

Remarquons la particularité suivante : si l'on décidait de définir les composantes tensorielles de \vec{J} dans le référentiel moléculaire $\tilde{T}_i^1(\vec{J})$, en copiant la définition habituelle des éléments de matrice d'opérateurs tensoriels irréductibles [39] :

$$\begin{aligned} \langle J' \Omega' M' | \tilde{T}_i^1(\vec{J}) | J \Omega M \rangle &= \\ (-1)^{J'-\Omega'} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} [J(J+1)(2J+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & i & \Omega \end{pmatrix} & \end{aligned}$$

(et en oubliant donc la structure particulière des fonctions d'onde de rotation $| J \Omega M \rangle$), on trouverait que :

$$\vec{J} \cdot \vec{P} = \sum_i \tilde{T}_i^1(\vec{J}) \cdot T_i^1(\vec{P})$$

Ce terme, exprimé dans le référentiel moléculaire, n'apparaîtrait donc pas comme un véritable produit scalaire, mais plutôt comme le produit tensoriel de 2 opérateurs agissant, l'un sur la fonction d'onde rotationnelle (\tilde{J}_i), l'autre sur la fonction d'onde électronique ($T_i^1(\vec{P})$). Si $\vec{P} \equiv \vec{L}$ ou \vec{S} , on retrouve les règles de sélection $i = \Lambda' - \Lambda$ ou $\Sigma' - \Sigma$, et par ailleurs $i = \Omega' - \Omega$, c'est-à-dire $\Delta\Lambda$ ou $\Delta\Sigma = \Delta\Omega = 0, \pm 1$.

Les éléments de matrice de \tilde{J}_i ($i = 0, \pm 1$) étant ainsi déterminés, tous les éléments de matrice d'opérateurs du type $\vec{J} \cdot \vec{P}$, et en particulier ceux de \mathcal{H}_R^{ND} , peuvent être calculés dans la base des fonctions d'onde de cas a).

4) Éléments de matrice de \mathcal{H}_R^{ND} : cas particulier des états $^3\Sigma$

D'après ce qui précède, les éléments de matrice de \mathcal{H}_R^{ND} sont :

$$\begin{aligned}
 \langle \tau', \Lambda', S', \Sigma', \Omega', J', M' | \mathcal{H}_R^{ND} | \tau, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M \rangle = \\
 \sum_{i=\pm 1} (-1)^{J'-\Omega'} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & i & \Omega \end{pmatrix} \sqrt{J(J+1)(2J+1)} \\
 \times \langle \tau', \Lambda', S', \Sigma' | \left[\frac{\hbar^2}{\mu r^2} \right] \left[T_1^1(\vec{L}) + T_1^1(\vec{S}) \right] | \tau, \Lambda, S, \Sigma \rangle
 \end{aligned} \tag{10}$$

L'élément de matrice restant à calculer est purement électronique : du point de vue angulaire, il a les propriétés de $T_1^1(\vec{L})$ et $T_1^1(\vec{S})$, puisque $\frac{1}{r^2}$ est un scalaire. Les règles de sélection correspondantes, $\Delta\Lambda$ ou $\Delta\Sigma = \pm 1$ et $\Delta S = 0$, ont déjà été données. Dans cette base, la partie de spin est calculable :

$$\langle S', \Sigma' | T_1^1(\vec{S}) | S, \Sigma \rangle = (-1)^{S'-\Sigma'} \delta_{SS'} \begin{pmatrix} S' & 1 & S \\ -\Sigma' & i & \Sigma \end{pmatrix} \times \sqrt{S(S+1)(2S+1)}$$

Par contre, l'élément de matrice impliquant $T_1^1(\vec{L})$ ne peut être exprimé aussi simplement, car le nombre quantique L n'est pas défini.

Nous pouvons dorénavant étudier un cas particulier important d'action de \mathcal{H}_R^{ND} : à l'intérieur d'un état électronique de τ et Λ donnés, mais entre niveaux de structure fine de Σ différents.

L'action de \mathcal{H}_R^{ND} à l'intérieur d'un état électronique donne lieu au phénomène bien connu de découplage du spin (ou du passage du cas a) au cas b) de Hund). Nous considérons donc ici les éléments de \mathcal{H}_R^{ND} diagonaux vis-à-vis des variables orbitales électroniques τ et Λ , mais non diagonaux vis-à-vis des variables de spin : nous ne retenons donc que les termes proportionnels à $T_1^1(\vec{S})$ ($i = \pm 1$). On trouve alors :

$$\langle \tau, \Lambda, S, \Sigma \pm 1, \Omega \pm 1, J, M | \mathcal{H}_R^{ND} | \tau, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M \rangle = \left[\left(J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1) \right) \left(S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1) \right) \right]^{1/2} (-B_V)$$

B_V étant la constante rotationnelle de l'état (τ, v) considéré :

$$B_V = \langle \tau, \Lambda, v | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} | \tau, \Lambda, v \rangle$$

(on a ici admis que les courbes de potentiel des 2 composantes de structure fine Σ et $\Sigma \pm 1$ sont parallèles).

Dans le cas d'un état ${}^3\Sigma^-$, l'élément de matrice de \mathcal{H}_R^{ND} entre les composantes $\Sigma=0$ et $\Sigma=1$ est :

$$\langle {}^3\Sigma^-, v, \Sigma=\pm 1 | \mathcal{H}_R^{ND} | {}^3\Sigma^-, v, \Sigma=0 \rangle = -B_V \sqrt{2J(J+1)} \quad (11)$$

Ici se pose le problème du calcul d'éléments de matrice d'opérateurs, pris entre fonctions d'onde de parité totale donnée. Nous allons nous contenter de l'illustrer à l'intérieur des états ${}^3\Sigma^-$; la fonction ${}^3\Sigma^- (\Omega=0^+)$ a une parité définie $(-1)^J$, par contre les fonctions ${}^3\Sigma^- (|\Omega|=1)$ de parité définie sont (partie I) :

$$\left\{ \begin{array}{l} | {}^3\Sigma^-, 1^+ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (| {}^3\Sigma^-, \Sigma=+1 \rangle + | {}^3\Sigma^-, \Sigma=-1 \rangle) \\ | {}^3\Sigma^-, 1^- \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (| {}^3\Sigma^-, \Sigma=+1 \rangle - | {}^3\Sigma^-, \Sigma=-1 \rangle) \end{array} \right.$$

Le calcul des éléments de matrice de \mathcal{H}_R^{ND} se décompose donc en :

$$\langle {}^3\Sigma^-, 1^\pm | \mathcal{H}_R^{ND} | {}^3\Sigma^-, 0^+ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \langle {}^3\Sigma^-, \Sigma=+1 | \mathcal{H}_R^{ND} | {}^3\Sigma^-, \Sigma=0 \rangle \pm \langle {}^3\Sigma^-, \Sigma=-1 | \mathcal{H}_R^{ND} | {}^3\Sigma^-, \Sigma=0 \rangle \right\}$$

Le premier terme fait intervenir la composante $i=+1$, le second $i=-1$; ils sont de plus égaux, donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle {}^3\Sigma^-, 1^+ | \mathcal{H}_R^{ND} | {}^3\Sigma^-, 0^+ \rangle = -2B_V \sqrt{J(J+1)} \\ \langle {}^3\Sigma^-, 1^- | \mathcal{H}_R^{ND} | {}^3\Sigma^-, 0^+ \rangle = 0 \end{array} \right. \quad (12)$$

On retrouve bien ici le fait que \mathcal{H}_R^{ND} , commutant avec l'opérateur inversion globale I , ne couple que des états de même parité.

D'autre part, l'élément de matrice entre fonctions d'onde symétrisées de $\Omega=0$ et $|\Omega|=1$ s'obtient à partir de l'élément non symétrisé par une multiplication d'un facteur $\sqrt{2}$; ceci est caractéristique des éléments de matrice $\Omega=0 \leftrightarrow \Omega=1$. Deux facteurs interviennent pour aboutir à ce résultat. Il faut :

- faire la somme des éléments de matrice entre $\Omega=0$ et $\Omega=+1$, et entre $\Omega=0$ et $\Omega=-1$,
- tenir compte du coefficient de normalisation $\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)$ de la seule fonction d'onde de $|\Omega|=1$, symétrisée, la fonction d'onde de $\Omega=0$ étant elle-même déjà normalisée et symétrisée.

Par contre, entre 2 états de Ω et Ω' , tous deux différents de 0, la normalisation des 2 fonctions d'onde symétrisées compense la première somme.

II - HAMILTONIEN DE STRUCTURE FINE RELATIVISTE

1) Expression du Hamiltonien de structure fine

Le Hamiltonien de structure fine moléculaire comprend, en principe, les mêmes termes que pour les atomes ; toutefois, la symétrie du problème étant moindre, son traitement est encore plus complexe dans le cas général. On peut écrire $\mathcal{H}_{F.S}$ sous la forme :

$$\mathcal{H}_{F.S} = \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{SR} + \mathcal{H}_{OR} + \mathcal{H}_{SS}$$

Dans cette expression, les différents termes correspondent aux interactions relativistes impliquant les divers moments cinétiques (orbitaux et de spin) de la molécule. \mathcal{H}_{SO} est l'interaction spin-orbite (et spin-autre orbite), \mathcal{H}_{SR} le Hamiltonien d'interaction entre les spins électroniques et la rotation de la molécule, \mathcal{H}_{OR} le Hamiltonien orbites électroniques-rotation, \mathcal{H}_{SS} celui d'interaction mutuelle des spins électroniques.

Ces différents termes bien connus ont été donnés par de nombreux auteurs, par exemple Bethe et Salpeter [40]. Nous négligeons ici l'interaction orbite-orbite électronique.

a) \mathcal{H}_{SO}

Au premier ordre en $\beta = \frac{v}{c}$, \mathcal{H}_{SO} s'écrit :

$$\mathcal{H}_{SO} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B^2 \frac{1}{\hbar^2} \left\{ \sum_{t,X} (g_s - 1) Z_X \vec{s}_t \cdot \left[\frac{\vec{r}_{tX}}{r_{tX}^3} \wedge \vec{p}_{tc} \right] - \sum_{t,t' \neq t} \vec{s}_t \cdot \left[\frac{\vec{r}_{tt'}}{r_{tt'}^3} \wedge \left((g_s - 1) \vec{p}_{tc} - g_s \vec{p}_{t'c} \right) \right] \right\} \quad (13)$$

Dans cette expression, $X=A, B$ désigne les 2 noyaux de charge Z_X ; t et t' caractérisent les électrons de spin \vec{s}_t , position \vec{r}_{tc} , et impulsion \vec{p}_{tc} , et μ_B est le magnéton de Bohr ($\mu_B = \frac{eh}{2m}$).

Les termes proportionnels à $(g_s - 1)$ caractérisent l'interaction entre le spin de l'électron t et le champ magnétique "vu" sur sa trajectoire, donc l'interaction spin-orbite propre, ceux proportionnels à g_s l'interaction entre le spin de l'électron t et le champ créé par le mouvement des autres électrons, donc l'interaction spin-autre orbite.

b) \mathcal{H}_{SR}

De la même façon, le Hamiltonien spin-rotation est dû à l'interaction des spins électroniques avec le champ magnétique créé par la rotation des noyaux. Ce terme, de même que \mathcal{H}_{OR} , est bien sûr spécifique des molécules :

$$\mathcal{H}_{SR} = -\frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B^2 \frac{1}{\hbar^2} \sum_{t,X} \frac{m}{M_X} Z_X g_s \vec{s}_t \cdot \left(\frac{\vec{r}_{tX}}{r_{tX}} \wedge \vec{p}_X \right)$$

Il est assez aisé de constater que \mathcal{H}_{SR} est proportionnel aux composantes du spin électronique \vec{S} et du vecteur moment cinétique de rotation \vec{R} . Sa structure, bien que beaucoup moins simple, se rapproche de celle de \mathcal{H}_R^{ND} . Une étude très détaillée [2] indique les ordres de grandeur suivants : \mathcal{H}_{SR} peut se décomposer en 2 termes $\mathcal{H}_{SR} = \mathcal{H}_{SR}^1 + \mathcal{H}_{SR}^2$ tels que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{H}_{SR}^1 \approx g_s \mu_B^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Z}{r^3} \left(\frac{m}{\mu}\right) J \\ \mathcal{H}_{SR}^2 \approx \mathcal{H}_{SR}^1 \frac{r^2}{a_0^2} \end{array} \right.$$

Dans ces expressions, r est la distance internucléaire et μ la masse réduite de la molécule de moment cinétique total J .

Les ordres de grandeur pour Se_2 pour laquelle $Z=34$, $\mu=40 \times M_p$, $r \sim 2\text{\AA}$ sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{H}_{SR}^1 \approx 5 \times 10^{-5} \times J \text{ cm}^{-1} \\ \mathcal{H}_{SR}^2 \approx 7 \times 10^{-4} \times J \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

Globalement, la contribution de \mathcal{H}_{SR}^{C} est donc de l'ordre de $10^{-3} \text{ J cm}^{-1}$ au maximum ; ceci est à comparer à \mathcal{H}_{R}^{ND} , d'ordre de grandeur $2BJ \sim 0,15 \text{ J}$. \mathcal{H}_{SR}^{C} est donc très faible comparé à \mathcal{H}_{R}^{ND} (si les éléments de matrice de celui-ci sont différents de 0) ; il présente de plus de grandes similitudes et pourra donc en pratique être négligé, ou intégré à \mathcal{H}_{R}^{ND} .

c) \mathcal{H}_{OR}

Le Hamiltonien d'interaction entre les orbitales électroniques et la rotation a aussi été étudié en détail par Broyer [2]. Il est du même ordre de grandeur que \mathcal{H}_{SR}^{C} et peut de même être négligé.

d) \mathcal{H}_{SS}

Le Hamiltonien d'interaction spin-spin s'écrit, comme il est classique :

$$\mathcal{H}_{SS} = g_s^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \mu_B^2 \frac{1}{\hbar^2} \sum_{t, t' > t} \left\{ \frac{\vec{r}_{tt'}^2 (\vec{s}_t \cdot \vec{s}_{t'}) - 3 (\vec{r}_{tt'} \cdot \vec{s}_t) (\vec{r}_{tt'} \cdot \vec{s}_{t'})}{r_{tt'}^5} - \frac{8\pi}{3} \vec{s}_t \cdot \vec{s}_{t'} \delta(\vec{r}_{tt'}) \right\}$$

Remarquons que \mathcal{H}_{SS} est un terme quadratique par rapport aux spins électroniques.

Une étude plus générale devrait introduire les interactions hyperfines dues aux spins nucléaires ; nous n'avons travaillé que sur l'isotope ^{80}Se de spin $I=0$, et n'aborderons donc pas cette étude, d'ailleurs traitée en grand détail par Broyer [2].

Les termes \mathcal{H}_{SR}^{C} et \mathcal{H}_{OR} étant négligeables devant \mathcal{H}_{R}^{ND} , nous n'étudierons plus avant que les Hamiltoniens \mathcal{H}_{SO} et \mathcal{H}_{SS} .

Remarquons tout de suite que \mathcal{H}_{SO} contient des termes proportionnels à $Z \left(\frac{a_0}{r} \right)^3$; ce terme croît donc très vite avec Z (grossièrement comme Z^4 dans une approximation de fonctions d'onde hydrogénéoides). Dans la molécule Se_2 on peut donc s'attendre à ce que l'interaction spin-orbite soit très importante, et du même ordre de grandeur que dans l'atome Se , puisqu'elle dépend

essentiellement de la fonction d'onde électronique près des noyaux, a priori peu perturbée par la liaison chimique.

Par contre, \mathcal{H}_{SS} dépend de termes du type $\frac{1}{r_{tt'}}$, donc des distances moyennes entre électrons de valence. Quand Z croît dans une série de molécules homologues, le rayon moléculaire croît, les électrons de valence sont donc qualitativement, de moins en moins localisés ; on peut alors s'attendre à ce que pour une molécule lourde comme Se_2 , l'interaction spin-spin soit relativement faible.

Dans la mesure où une comparaison peut être effectuée, citons les ordres de grandeur correspondants dans la configuration fondamentale p^4 de l'atome de Sélénium. Le Hamiltonien de structure spin-orbite est caractérisé par $\langle \mathcal{H}_{SO} \rangle = \langle A \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle$ avec $A \approx 750 \text{ cm}^{-1}$, et le Hamiltonien d'interaction spin-spin par $\langle \mathcal{H}_{SS} \rangle \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ [41].

2) Etude particulière du Hamiltonien spin-orbite

Les propriétés angulaires et de symétrie de \mathcal{H}_{SO} dans les molécules diatomiques ont été étudiées par de nombreux auteurs [41, 42].

En reprenant de façon plus correcte une étude antérieure de Tinkham et Strandberg [43], Kayama et Baird ont étudié en particulier la structure fine de l'état fondamental ${}^3\Sigma_g^-$ de la molécule O_2 [41]. Compte tenu de l'importance de \mathcal{H}_{SO} dans la molécule homologue Se_2 , nous allons reprendre en assez grand détail ce travail.

a) Propriétés de \mathcal{H}_{SO}

L'expression de \mathcal{H}_{SO} a été préalablement écrite et a une forme très complexe faisant intervenir les moments cinétiques orbitaux $\vec{l}_{tX} = \vec{r}_{tX} \wedge \vec{p}_{tX}$ des électrons par rapport aux noyaux, ou des électrons entre eux. Différentes simplifications, justifiées par la symétrie sphérique des atomes ne peuvent s'appliquer ici sinon de manière empirique. Plutôt que de chercher à exprimer \mathcal{H}_{SO} sous une forme compacte, ou du moins calculable, nous nous contenterons d'étudier les propriétés "globales" de ce Hamiltonien, de façon à en tirer les règles de symétrie fondamentales.

a) Aspect angulaire

On peut écrire \mathcal{H}_{SO} sous la forme abrégée suivante :

$$\mathcal{H}_{SO} = \sum_t a_t \vec{\mathcal{L}}_t \cdot \vec{s}_t$$

avec d'après (13) :

$$a_t \vec{\mathcal{L}}_t = \left\{ \begin{array}{l} \sum_X z_X \frac{\vec{r}_{tX}}{r_t^3} \Lambda (g_s - 1) \vec{p}_{tc} \\ - \sum_{t' \neq t} \frac{\vec{r}_{tt'}}{r_{tt'}^3} \Lambda \left\{ (g_s - 1) \vec{p}_{tc} - g_s \vec{p}_{t'c} \right\} \end{array} \right\} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\mu_B^2}{\hbar^2}$$

$\vec{\mathcal{L}}_t$ est donc un opérateur vectoriel agissant uniquement sur les variables orbitales électroniques.

D'après le théorème de Wigner-Eckart, les propriétés de transformation par symétrie des vecteurs \vec{s}_t et $\vec{\mathcal{L}}_t$ sont respectivement celles de \vec{S} et \vec{L} , moments cinétiques électroniques totaux.

On peut de plus développer les produits scalaires, en suivant les notations habituelles :

$$\mathcal{H}_{SO} = \sum_t a_t \left[\mathcal{L}_t^z s_t^z + \frac{1}{2} (\mathcal{L}_t^+ s_t^- + \mathcal{L}_t^- s_t^+) \right]$$

Les règles de sélection des opérateurs vectoriels sont bien connues ; dans la base de cas a) de Hund, on a :

$$\langle \tau', \Lambda', S', \Sigma' | \mathcal{H}_{SO} | \tau, \Lambda, S, \Sigma \rangle \neq 0$$

- si
- $\Delta\Lambda = \Delta\Sigma = 0$ ou $\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1$
soit globalement $\Delta\Omega = \Delta\Lambda + \Delta\Sigma = 0$
 - de plus $\Delta S = 0, \pm 1$

Nous allons maintenant étudier les propriétés de symétrie de \mathcal{H}_{SO} .

β) Action de i : inversion des électrons

\mathcal{H}_{SO} commute avec l'inversion i des coordonnées électroniques : la symétrie g ou u des fonctions d'onde de molécules homonucléaires est donc conservée par \mathcal{H}_{SO} .

γ) Action de σ_V
.....

Définissons l'opérateur $\mathcal{H}_{SO}^{\parallel}$ par :

$$\mathcal{H}_{SO}^{\parallel} = \sum_t a_t \mathcal{L}_t^z s_t^z$$

($\mathcal{H}_{SO}^{\parallel}$ est donc diagonal en Λ, Σ, Ω), et étudions l'action de σ_V sur cet opérateur :

$$\sigma_V \mathcal{H}_{SO}^{\parallel} \sigma_V = \sum_t a_t (\sigma_V \mathcal{L}_t^z \sigma_V) (\sigma_V s_t^z \sigma_V)$$

Nous avons vu dans la partie I que σ_V anticommute avec S_z et L_z , donc avec s_t^z et \mathcal{L}_t^z . En conséquence :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_V s_t^z \sigma_V = -s_t^z \\ \sigma_V \mathcal{L}_t^z \sigma_V = -\mathcal{L}_t^z \end{array} \right.$$

$\mathcal{H}_{SO}^{\parallel}$ est donc un opérateur pair dans la symétrie σ_V . Globalement, c'est-à-dire dans l'espace des variables d'espace et de spin couplées, $\mathcal{H}_{SO}^{\parallel}$ n'a d'éléments de matrice non nuls qu'entre états de même symétrie par rapport à σ_V . Comme $\mathcal{H}_{SO}^{\parallel}$ laisse inchangée la fonction d'onde de rotation $|\Omega, J, M\rangle$: $\mathcal{H}_{SO}^{\parallel}$ ne couple que des états de même parité.

Un cas particulier important est celui des états de $\Omega=0$; on a :

$$\langle \Omega' = 0^{\pm} | \mathcal{H}_{SO}^{\parallel} | \Omega = 0^{\pm} \rangle \neq 0 \quad \text{et} \quad \langle \Omega' = 0^{\mp} | \mathcal{H}_{SO}^{\parallel} | \Omega = 0^{\pm} \rangle = 0$$

Par contre, la partie orbitale de $\mathcal{H}_{SO}^{\parallel}$ est impaire par action de σ_V , ainsi que la partie de spin. En conséquence, dans l'espace des variables électroniques orbitales, $\mathcal{H}_{SO}^{\parallel}$ ne couple que des états de symétries orbitales opposées. Il en est de même dans l'espace des variables de spin.

Prenons l'exemple, qui nous sera utile par la suite, des éléments de matrice de $\mathcal{H}_{SO}^{\parallel}$ entre un état $^3\Sigma^- (\Omega=0)$, et un état $^1\Sigma^+ (\Omega=0)$.

Les propriétés de transformation de ces états par action de σ_V ont été étudiées dans la partie I :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_V | {}^1\Sigma^+, \Omega=0 \rangle = + | {}^1\Sigma^+, \Omega=0 \rangle \\ \sigma_V | {}^3\Sigma^-, \Omega=0 \rangle = (-1) \times (-1)^{S-\Sigma} | {}^3\Sigma^-, \Omega=0 \rangle \\ \qquad \qquad \qquad = + | {}^3\Sigma^-, \Omega=0 \rangle \end{array} \right.$$

Les deux états sont donc des états $|\Omega=0^+\rangle$. En conséquence, l'élément de matrice $\langle {}^3\Sigma^-, 0 | \mathcal{H}_{SO} | {}^1\Sigma^+, 0 \rangle$ peut être non nul. Dans ce cas, on constate que, du point de vue orbital \mathcal{H}_{SO} connecte un état Σ^+ à un état Σ^- , et un état de spin $S=0$ à un état de spin $S=1$.

$\mathcal{H}_{SO}^{\parallel}$ change donc simultanément la symétrie orbitale et la symétrie de spin et conserve la symétrie globale des fonctions d'onde de la base de cas a) de Hund.

L'action de σ_V sur la composante non diagonale de \mathcal{H}_{SO} ,

$$\mathcal{H}_{SO}^{\perp} = \sum_t \frac{a_t}{2} (\mathcal{L}_t^+ s_t^- + \mathcal{L}_t^- s_t^+)$$

ne peut être étudiée que globalement : \mathcal{H}_{SO}^{\perp} conserve la parité des fonctions d'onde.

b) Éléments de matrice de \mathcal{H}_{SO}

α) Éléments de matrice diagonaux $\langle \tau, \Lambda, S, \Sigma | \mathcal{H}_{SO} | \tau, \Lambda, S, \Sigma \rangle$

Dans le calcul de ces éléments diagonaux, seule la partie $\mathcal{H}_{SO}^{\parallel}$ intervient ; or elle ne fait intervenir que les composantes s_t^z des spins individuels. D'après le théorème de Wigner-Eckart :

$$\langle S, \Sigma | s_t^z | S, \Sigma \rangle = \frac{\langle \vec{s}_t \cdot \vec{S} \rangle}{S(S+1)} \langle S, \Sigma | S_z | S, \Sigma \rangle$$

Ces éléments de matrice diagonaux sont donc proportionnels à $\langle S_z \rangle = \Sigma$; on peut alors écrire :

$$\langle \tau, \Lambda, S, \Sigma | \mathcal{H}_{SO} | \tau, \Lambda, S, \Sigma \rangle = A(\tau, \Lambda) \Sigma$$

De plus, la dégénérescence des 2 états $|\Lambda, \Sigma\rangle$ et $|\Lambda, -\Sigma\rangle$ n'est pas levée par $\mathcal{H}_{SO}^{\parallel}$; en effet, \mathcal{L}_t^z et s_t^z anticommulent avec σ_V , et en conséquence $\mathcal{L}_t^z \cdot s_t^z$ commute avec σ_V . On peut alors écrire :

$$A(\tau, \Lambda) = -A(\tau, -\Lambda)$$

Nous vérifions ainsi que, pour les états Σ^{\pm} ($\Lambda=0$), la constante A s'annule :

$$A(\tau, 0) = 0$$

L'ensemble de ces propriétés explique la notation couramment rencontrée (et copiée sur l'expression de la structure fine atomique) :

$$\langle \tau, \Lambda, S, \Sigma | \mathcal{H}_{SO} | \tau, \Lambda, S, \Sigma \rangle = a(\tau) \Lambda \Sigma$$

On voit ici que \mathcal{H}_{SO} lève, au premier ordre de la théorie des perturbations, la dégénérescence des composantes de spin des états $|\Lambda \neq 0, S \neq 0, \Sigma\rangle$, mais non celle des états Σ de spin $S \neq 0$.

β) Éléments de matrice non diagonaux

Compte tenu des règles de sélection déjà énoncées, \mathcal{H}_{SO} peut connecter un grand nombre d'états moléculaires.

β1) Entre états de même multiplicité de spin

La partie spin de \mathcal{H}_{SO} est proportionnelle, d'après Wigner-Eckart, à S_z ou S_{\pm} suivant les cas ; on peut donc factoriser les éléments de matrice $\langle \tau', \Lambda', S, \Sigma' | \mathcal{H}_{SO} | \tau, \Lambda, S, \Sigma \rangle$:

$$\text{si } \Lambda' = \Lambda \pm 1 = \langle \tau', \Lambda' | \mathcal{H}_{SO} | \tau, \Lambda \rangle \delta_{\Lambda', \Lambda \pm 1} \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma \mp 1)}$$

$$\text{si } \Lambda' = \Lambda = \langle \tau', \Lambda | \mathcal{H}_{SO} | \tau, \Lambda \rangle \delta_{\Lambda, \Lambda'} \delta_{\Sigma, \Sigma'} \Sigma$$

Remarquons que dans ce dernier cas ($\Lambda' = \Lambda$), l'interaction spin-orbite est nulle entre états de même spin et de $\Sigma=0$. Par exemple :

$$\langle {}^3\Sigma^+, \Omega=0 \mid \mathcal{H}_{SO} \mid {}^3\Sigma^-, \Omega=0 \rangle = 0$$

ou $\langle \tau', {}^3\Pi, \Omega=1 \mid \mathcal{H}_{SO} \mid \tau, {}^3\Pi, \Omega=1 \rangle = 0$

β2) Entre états de multiplicités de spin différentes ($S' \neq S$)

On ne peut en général rien dire, mais \mathcal{H}_{SO} peut avoir des éléments de matrice non nuls si $S' - S = \pm 1$. Nous avons déjà vu l'exemple de l'interaction ${}^3\Sigma^-(\Omega=0) \leftrightarrow {}^1\Sigma^+$. Si l'on n'a pas une connaissance détaillée des configurations électroniques, l'élément de matrice $\langle \tau', \Lambda', S', \Sigma' \mid \mathcal{H}_{SO} \mid \tau, \Lambda, S, \Sigma \rangle$ devra être considéré comme un paramètre à mesurer. Dans la mesure où \mathcal{H}_{SO} varie lentement avec la distance inter-nucléaire r , ce paramètre dépend faiblement du nombre quantique de rotation J .

γ) Symétrisation des fonctions d'onde de $\Omega \neq 0$

Nous allons montrer que, outre le fait que \mathcal{H}_{SO} ne couple que des états de même parité, la symétrisation des fonctions d'onde n'influe pas sur la valeur numérique des éléments de matrice obtenus.

Considérons la fonction d'onde d'un état moléculaire $|\tau, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M\rangle$. L'action de l'inversion I sur cette fonction est :

$$I \mid \tau, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M \rangle = \varepsilon \mid \tau, -\Lambda, S, -\Sigma, -\Omega, J, M \rangle$$

(avec $\varepsilon = \pm 1$) .

Les fonctions d'onde de parité déterminée $|\tau, \Omega^\pm, J, M\rangle$ sont alors :

$$\mid \tau, \Omega^\pm, J, M \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \mid \Omega \rangle \pm \varepsilon \mid -\Omega \rangle \right\}$$

Nous allons relier les éléments de matrice symétrisés de \mathcal{H}_{SO} entre 2 états τ et τ' aux éléments :

$$\langle \tau', \Lambda', S', \Sigma', \Omega', J, M \mid \mathcal{H}_{SO} \mid \tau, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M \rangle$$

obtenus dans la base non symétrisée.

Calculons l'élément de matrice de \mathcal{H}_{SO}^I .

$$\begin{aligned} \langle \tau', \Omega'^{\pm} | \mathcal{H}_{SO}^I | \tau, \Omega^{\pm} \rangle &= \langle \tau', \Omega'^{\pm} | \mathcal{H}_{SO} | \tau, \Omega^{\pm} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \langle \tau', \Lambda', S', \Sigma', \Omega', J, M | \mathcal{H}_{SO}^I | \tau, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M \rangle \right. \\ &\quad \left. + \epsilon \epsilon' \langle \tau', -\Lambda', S, -\Sigma', -\Omega', J, M | \mathcal{H}_{SO}^I | \tau, -\Lambda, S, -\Sigma, -\Omega, J, M \rangle \right\} \delta_{\Omega, \Omega'} \end{aligned}$$

Ces deux termes sont les seuls à retenir, compte tenu de la règle de sélection $\Delta\Omega = 0$; ils sont de plus égaux. Donc :

$$\begin{aligned} \langle \tau', \Lambda', S', \Sigma', \Omega', J, M | \mathcal{H}_{SO} | \tau, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M \rangle \\ = \langle \tau', \Omega'^{\pm} | \mathcal{H}_{SO} | \tau, \Omega^{\pm} \rangle \delta_{\Omega, \Omega'} \end{aligned}$$

La symétrisation des fonctions d'onde n'affecte donc pas la valeur des éléments de matrice ; elle vérifie simplement la nullité des éléments

$$\langle \tau', \Omega'^{\pm} | \mathcal{H}_{SO} | \tau, \Omega^{\mp} \rangle .$$

c) Éléments de matrice de \mathcal{H}_{SO} entre états bien décrits par une configuration électronique

Après avoir examiné les propriétés angulaires et de symétrie de \mathcal{H}_{SO} , on est, en pratique, ramené à la détermination d'éléments de matrice réduits du type de $\langle \tau', \Lambda' || \mathcal{H}_{SO} || \tau, \Lambda \rangle$. Le calcul de ces termes ne peut se faire sans une connaissance plus approfondie des configurations électroniques considérées. Inversement, si les états peuvent être représentés par des configurations pures, on peut estimer l'importance d'un certain nombre de paramètres [44]. Il ne saurait être question, surtout pour une molécule lourde comme Se_2 , d'accorder une confiance absolue à une étude de ce type : nous pourrions toutefois ainsi relier entre eux les ordres de grandeur des interactions dominantes de structure fine.

Pour illustrer cette démarche, nous allons étudier les premières configurations g (gerade) de Se_2 qui sont les configurations :

$$\begin{array}{lll} \text{I} & \sigma_g^2 & \pi_u^4 \quad \pi_g^2 \\ \text{et III} & \sigma_g & \pi_u^4 \quad \pi_g^3 \end{array}$$

Dans ces 2 cas, la sous-couche π_u est pleine et nous l'ignorons.

Nous reprenons ici la démarche adoptée en particulier par Field et al. [45].

Nous n'allons donc considérer que les 4 électrons σ_g ou π_g , qu'il s'agit de placer dans les diverses spin-orbitales désignées par $(0^+, 0^-, 1^+, 1^-, -1^+, -1^-)$; (les chiffres représentent la valeur de λ_i pour 1 électron, \pm la projection du spin $\sigma_i = \pm 1/2$).

Dans cette base, la construction de fonctions d'onde électroniques de cas a) est particulièrement aisée, car apparaissent directement les valeurs de $\Lambda = \sum_i \lambda_i$ et de $\Sigma = \sum_i \sigma_i$.

Illustrons la construction des fonctions d'onde de la configuration $\sigma_g \pi_u^4 \pi_g^3$ (qui comprend les 2 états $^3\Pi$ et $^1\Pi$). Les états $^3\Pi_2$ et $^3\Pi_{-2}$ s'écrivent sans ambiguïté :

$$\begin{cases} | ^3\Pi_2 \rangle = | 0^+, 1^+, 1^-, -1^+ \rangle \\ | ^3\Pi_{-2} \rangle = | 0^-, 1^-, -1^+, -1^- \rangle \end{cases}$$

Les états $^3\Pi_{\pm 1}$ peuvent alors être obtenus par action de $S_{\mp} = \sum_i s_{i\mp}$:

$$\begin{cases} | ^3\Pi_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ | 0^-, 1^+, 1^-, -1^+ \rangle + | 0^+, 1^+, 1^-, -1^- \rangle \right\} \\ | ^3\Pi_{-1} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ | 0^+, 1^-, -1^+, -1^- \rangle + | 0^-, 1^+, -1^+, -1^- \rangle \right\} \end{cases}$$

On trouve alors 2 états $^3\Pi_0$ en renouvelant l'action de S_{\mp} : ces deux états sont des combinaisons linéaires de $| 0^-, 1^+, 1^-, -1^- \rangle$ et $| 0^+, 1^+, -1^+, -1^- \rangle$.

Se pose alors le problème de la symétrie de ces 2 états par rapport à σ_v , lui aussi très aisé à résoudre dans cette base.

Posons à cet effet :

$$\sigma_v | (n p) \pm 1^{\pm} \rangle = \epsilon | \mp 1^{\mp} \rangle$$

$$\sigma_v | (n p) 0^{\pm} \rangle = (-\epsilon) | 0^{\mp} \rangle$$

(en adoptant la notation $|\lambda^\sigma\rangle$ pour caractériser chaque électron). On trouve ainsi :

$$\sigma_V | 0^-, 1^+, 1^-, -1^- \rangle = -\epsilon^4 | 0^+, -1^-, -1^+, +1^+ \rangle$$

Il suffit alors de réordonner les spin-orbitales dans l'ordre standard de départ, en multipliant par (-1) à chaque permutation :

$$\begin{aligned} \sigma_V | 0^-, 1^+, 1^-, -1^- \rangle &= (-1) \times | 0^+, -1^-, -1^+, 1^+ \rangle \\ &= (-1) \times (-1) | 0^+, 1^+, -1^+, -1^- \rangle \end{aligned}$$

Les 2 états ${}^3\Pi_{0\pm}$ sont donc respectivement :

$$\left\{ \begin{aligned} | {}^3\Pi_{0+} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ | 0^-, 1^+, 1^-, -1^- \rangle + | 0^+, 1^+, -1^+, -1^- \rangle \right\} \\ | {}^3\Pi_{0-} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ | 0^-, 1^+, 1^-, -1^- \rangle - | 0^+, 1^+, -1^+, -1^- \rangle \right\} \end{aligned} \right.$$

Par ailleurs, les composantes de l'état ${}^1\Pi$ ($\Omega = \pm 1$) sont les composantes de $\Omega = \pm 1$ orthogonales à ${}^3\Pi_{\pm 1}$, à savoir :

$$\left\{ \begin{aligned} | {}^1\Pi_1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ | 0^-, 1^+, 1^-, -1^+ \rangle - | 0^+, 1^+, 1^-, -1^- \rangle \right\} \\ | {}^1\Pi_{-1} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ | 0^+, 1^-, -1^+, -1^- \rangle - | 0^-, 1^+, -1^+, -1^- \rangle \right\} \end{aligned} \right.$$

Le Hamiltonien spin-orbite peut, en négligeant les termes biélectroniques comme le font de nombreux auteurs [45], s'écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{SO} &= \sum_i a_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \\ &= \sum_i a_i \left(l_i^z s_i^z + \frac{1}{2} (l_i^+ s_i^- + l_i^- s_i^+) \right) \end{aligned}$$

(i désignant l'ordre de la spin-orbitale).

Les différents éléments de matrice peuvent alors se déduire des expressions développées précédentes : en supposant les électrons p σ et p π équivalents ($a_i = a$), on peut alors relier les valeurs des différents paramètres d'interaction spin-orbite.

FONCTIONS D'ONDE POUR LES CONFIGURATIONS

$\sigma \pi^3$ et $\sigma^2 \pi^2$

Etat	Ω	Fonctions d'onde
Configuration [$\sigma \pi^3$]		
$^3\Pi_2$	+2	$ 0^+, 1^+, 1^-, -1^+ \rangle$
	-2	$ 0^-, 1^-, -1^+, -1^- \rangle$
$^3\Pi_1$	+1	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ 0^-, 1^+, 1^-, -1^+ \rangle + 0^+, 1^+, 1^-, -1^- \rangle \right\}$
	-1	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ 0^+, 1^-, -1^+, -1^- \rangle + 0^-, 1^+, -1^+, -1^- \rangle \right\}$
$^3\Pi_0$	0^+	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ 0^-, 1^+, 1^-, -1^- \rangle + 0^+, 1^+, -1^+, -1^- \rangle \right\}$
	0^-	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ 0^-, 1^+, 1^-, -1^- \rangle - 0^+, 1^+, -1^+, -1^- \rangle \right\}$
$^1\Pi$	+1	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ 0^-, 1^+, 1^-, -1^+ \rangle - 0^+, 1^+, 1^-, -1^- \rangle \right\}$
	-1	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ 0^+, 1^-, -1^+, -1^- \rangle - 0^-, 1^+, -1^+, -1^- \rangle \right\}$
Configuration [$\sigma^2 \pi^2$]		
$^1\Delta$	+2	$ 0^+, 0^-, 1^+, 1^- \rangle$
	-2	$ 0^+, 0^-, -1^+, -1^- \rangle$
$^3\Sigma_1$	+1	$ 0^+, 0^-, 1^+, -1^+ \rangle$
	-1	$ 0^+, 0^-, 1^-, -1^- \rangle$
$^3\Sigma_0$	0^+	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ 0^+, 0^-, 1^-, -1^+ \rangle + 0^+, 0^-, 1^+, -1^- \rangle \right\}$
$^1\Sigma_0$	0^+	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ 0^+, 0^-, 1^-, -1^+ \rangle - 0^+, 0^-, 1^+, -1^- \rangle \right\}$

♦ Les effets spin-orbite isoconfigurationnels

- Par exemple, la structure fine de l'état $^3\Pi$ peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_{FS} (^3\Pi) = A \Lambda \Sigma \quad \text{avec} \quad A = a/2 \quad (14a)$$

(état $^3\Pi$ inversé).

- L'interaction spin-orbite entre les états $^3\Sigma_0^-$ et $^1\Sigma^+$ de la configuration $\sigma^2 \pi^2$ est :

$$\langle ^1\Sigma | \mathcal{H}_{SO} | ^3\Sigma_0^- \rangle = a \quad (14b)$$

On aura donc $A(^3\Pi) = -1/2 \times \langle ^1\Sigma | \mathcal{H}_{SO} | ^3\Sigma_0^- \rangle$; la mesure de l'un de ces 2 paramètres permet de déduire un ordre de grandeur pour l'autre.

♦ Les effets spin-orbite interconfigurations ($\sigma \pi^3$) \leftrightarrow ($\sigma^2 \pi^2$)

L'examen des spin-orbitales de l'état $^3\Sigma$ et des états $^3\Pi$ et $^1\Pi$ montre que :

- Pour les interactions entre états de $\Omega=1$:

$$\langle ^1\Pi_{+1} | \mathcal{H}_{SO} | ^3\Sigma_{+1} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle 1 | a\lambda^+ | 0 \rangle \quad (15a)$$

- Pour les interactions entre états de $\Omega=0$:

$$\langle ^3\Pi_{0+} | \mathcal{H}_{SO} | ^3\Sigma_{0+} \rangle = \langle 1 | a\lambda^+ | 0 \rangle \quad (15b)$$

Il en résulte que les interactions entre les états $^3\Pi_1$ ou $^1\Pi_1$ et $^3\Sigma_1$ sont égales, et égales à $\frac{1}{\sqrt{2}}$ fois l'interaction $^3\Pi_0 \leftrightarrow ^3\Sigma_0$.

Ces différentes relations nous seront utiles lors de l'étude de la structure fine des états $^3\Sigma$. Ces résultats sont, évidemment, bien connus [32] ; il nous a toutefois semblé utile de les rassembler ici.

3) Structure fine des états $^3\Sigma^-$

a) Calcul des énergies et fonctions d'onde d'états $^3\Sigma^-$

α) Structure fine des états $^3\Sigma$

Comme nous l'avons déjà vu, un état $^3\Sigma^-$ a, dans une base de cas a) de Hund, trois composantes car, puisque $S=1$, $\Sigma=0, \pm 1$. Les fonctions d'onde de parité donnée sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{F1} \quad | ^3\Sigma^-, |\Omega|=0^+ \rangle \\ \text{F3} \quad | ^3\Sigma^-, |\Omega|=1^+ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (| ^3\Sigma^-, 1, +1 \rangle + | ^3\Sigma^-, 1, -1 \rangle) \\ \text{F2} \quad | ^3\Sigma^-, |\Omega|=1^- \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (| ^3\Sigma^-, 1, 1 \rangle - | ^3\Sigma^-, 1, -1 \rangle) \end{array} \right.$$

Les composantes F1 et F3 ont une même parité totale, $(-1)^J$, la composante F2 ayant la parité opposée.

Quand le Hamiltonien moléculaire se réduit à \mathcal{H}_0 , les composantes F1, F2 et F3 ont même énergie, en l'absence de rotation. Par contre, l'introduction des termes relativistes ($\mathcal{H}_{SO}, \mathcal{H}_{SS} \dots$) dans le Hamiltonien moléculaire lève cette dégénérescence.

En particulier, l'interaction spin-spin \mathcal{H}_{SS}^c lève la dégénérescence des états de $|\Omega|=|\Sigma|=0$ ou 1. Dans la base de cas a), les éléments de matrice diagonaux de \mathcal{H}_{SS}^c sont $[^43]$:

$$\langle \tau, \Lambda, S, \Sigma | \mathcal{H}_{SS}^c | \tau, \Lambda, S, \Sigma \rangle = \frac{2}{3} \lambda_{SS} (3\Sigma^2 - S(S+1))$$

Nous avons vu, par ailleurs, que l'interaction spin-orbite, importante pour les molécules lourdes comme Se_2 , n'influe pas, au 1er ordre de perturbation, sur la structure des états $^3\Sigma^-$. En effet, les éléments diagonaux de \mathcal{H}_{SO} sont nuls à l'intérieur d'un état Σ .

Par contre, comme l'a remarqué Hebb $[^46]$, au second ordre de la théorie des perturbations, l'interaction spin-orbite lève la dégénérescence entre les composantes $\Omega=1$ et $\Omega=0$. En effet, \mathcal{H}_{SO} couple de façon homogène les différentes composantes à un nombre, potentiellement grand, d'états électroni-

ques différents. Ainsi les composantes $\Omega = 1$ et $\Omega = 0$ peuvent-elles être déplacées différemment, à partir de leur énergie non perturbée ; les 2 déplacements $\Delta E_{\Omega=1}$ et $\Delta E_{\Omega=0}$, a priori différents, induisent une levée de dégénérescence :

$$2\lambda_{SO} = \Delta E_1 - \Delta E_0$$

ΔE_1 et ΔE_0 peuvent être écrits :

$$E(\Omega = 1) - E_{\Sigma} = \Delta E_1 = \frac{\sum_{\tau', \Omega=1} | \langle \tau', \Omega=1^{\pm} | \mathcal{H}_{SO} | 3\Sigma^-, \Omega=1^{\pm} \rangle |^2}{E_{\Sigma} - E_{\tau'}}$$

$$E(\Omega = 0) - E_{\Sigma} = \Delta E_0 = \frac{\sum_{\tau'', \Omega=0} | \langle \tau'', \Omega=0^{\pm} | \mathcal{H}_{SO} | 3\Sigma^-, \Omega=0^{\pm} \rangle |^2}{E_{\Sigma} - E_{\tau''}}$$

Il apparaît donc globalement, en l'absence de rotation, une structure fine des états 3Σ , telle que :

$$E(3\Sigma_1) - E(3\Sigma_0) = 2\lambda = 2(\lambda_{SO} + \lambda_{SS})$$

λ_{SS} étant due à l'action au 1^{er} ordre du Hamiltonien spin-spin, λ_{SO} à l'effet, au second ordre, du Hamiltonien spin-orbite. Ces différentes interactions ne lèvent pas la dégénérescence des 2 composantes de $|\Omega| = 1$.

Dans ces conditions, l'une au moins des composantes de l'état 3Σ ne peut plus être considérée comme pure si le terme λ_{SO} domine. En effet, la fonction d'onde $3\Sigma_{\Omega}$ est alors contaminée (par les états τ' ou τ''), seule restant bien définie la valeur de $|\Omega| = 0$ ou 1. C'est un cas typique de transition du cas a) vers le cas c) de Hund [47], (Ω défini ; Λ, Σ ou S mal définis).

Remarquons toutefois que cette transition a \rightarrow c, due d'une façon générale à l'introduction des interactions spin-orbite, peut avoir lieu par un grand nombre de voies, qu'il est nécessaire d'élucider pour avoir une connaissance précise de l'état $3\Sigma^-$ considéré.

β) Transition d'un état $3\Sigma^-$ vers le cas c) de Hund

Compte tenu des règles de sélection de l'interaction spin-orbite que

nous avons vues, les états qui peuvent être couplés aux composantes de l'état $^3\Sigma^-$ sont [41] :

$$\begin{array}{l}
 ^3\Sigma^-(\Omega=0^+) \leftrightarrow \text{états } \Omega=0^+ \\
 \\
 ^3\Sigma^-(\Omega=1) \leftrightarrow \text{états } \Omega=1
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 \begin{array}{l}
 ^1\Sigma^+ \quad , \quad , \quad ^5\Sigma^+ \\
 \\
 \quad , \quad ^3\Pi_0^+ \quad , \quad ^5\Pi_0^+
 \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{l}
 \quad , \quad ^3\Sigma^+ \quad , \quad ^5\Sigma^+ \\
 \\
 ^1\Pi_1 \quad , \quad ^3\Pi_1 \quad , \quad ^5\Pi_1
 \end{array}
 \end{array}
 \right.$$

Les différentes voies de passage de a \rightarrow c ont des conséquences totalement opposées sur la fonction d'onde de l'état $^3\Sigma^-$; nous allons en donner quelques exemples.

Un état $^1\Sigma^+$ ne peut interagir qu'avec la composante $^3\Sigma^-(0^+)$; si l'interaction avec un état $^1\Sigma^+$ est prépondérante, les fonctions d'onde pourront s'écrire :

$$\left\{
 \begin{array}{l}
 | ^3\Sigma, \Omega=0^+ \rangle = | ^3\Sigma, \Omega=0^+ \rangle + \epsilon | ^1\Sigma^+ \rangle \\
 | ^3\Sigma^-, \Omega=1 \rangle = | ^3\Sigma^-, \Omega=1 \rangle
 \end{array}
 \right.$$

avec

$$\epsilon \approx \frac{\langle ^3\Sigma_0 | \mathcal{H}_{SO} | ^1\Sigma_0 \rangle}{E(^3\Sigma) - E(^1\Sigma)}$$

Pour la composante $\Omega=0$, les nombres quantiques $\Sigma (= \Omega=0)$ et $\Lambda=0$ restent alors bien définis ; par contre, la valeur de S ne l'est plus. Au contraire, la composante $\Omega=1$ reste imperturbée.

Par contre, si l'interaction dominante a lieu avec un état $^3\Sigma^+$, la composante $\Omega=0$ est inaffectée, alors que $\Omega=1$ l'est.

Par ailleurs, ces 2 interactions conservent la valeur de $\Lambda=0$, ce qui n'est pas le cas des interactions avec des états Π .

Sans multiplier les exemples, nous voyons donc que la transition des états $^3\Sigma^-$ du cas a) au cas c) de Hund peut recouvrir des réalités physiques très diverses, alors que du point de vue énergétique, ce passage se traduit sim-

plement par une structure fine $E(\Omega = 1) - E(\Omega = 0) = 2\lambda$ importante. On peut donc penser que la théorie du cas c) de Hund [47], qui permet d'interpréter facilement et élégamment l'énergie de structure fine des états $^3\Sigma^-$, ne pourra cependant pas rendre compte des propriétés moléculaires autres, sans une étude plus approfondie des fonctions d'onde, sur une base de cas a).

γ) Structure énergétique des états $^3\Sigma^-$

En l'absence de rotation, nous avons vu que la dégénérescence des niveaux $|\Omega| = 0$ et 1 est levée : $T_1 - T_0 = 2\lambda$. Pour un état de moment cinétique total J donné, les éléments de matrice du Hamiltonien \mathcal{H} sont, en négligeant les corrections d'ordre supérieur ($D_V \dots$) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle 1^\pm | \mathcal{H} | 1^\pm \rangle = T_1 + B_1 [J(J+1) - 1] \\ \langle 0^+ | \mathcal{H} | 0^+ \rangle = T_0 + B_0 [J(J+1)] \\ \langle 1^+ | \mathcal{H} | 0^+ \rangle = \langle 1^+ | \mathcal{H}_R^{ND} | 0^+ \rangle \end{array} \right.$$

Les éléments diagonaux \mathcal{H}_{11} et \mathcal{H}_{00} font intervenir les 2 constantes de rotation B_1 et B_0 ; si la structure fine 2λ est faible ou indépendante de la distance internucléaire r , ces 2 constantes de rotation peuvent être confondues avec la constante de rotation B_Σ de l'état $^3\Sigma^-$ non perturbé.

\mathcal{H}_R^{ND} couple les composantes de même parité $|0^+\rangle$ et $|1^+\rangle$ et s'écrit :

$$\langle ^3\Sigma^-, 1^+ | \mathcal{H}_R^{ND} | ^3\Sigma^-, 0^+ \rangle = \sqrt{J(J+1)} \langle ^3\Sigma^-, \Omega = +1 | \frac{\hbar^2}{\mu r^2} (T_1^1(\vec{L}) + T_1^1(\vec{S})) | ^3\Sigma^-, \Omega = 0 \rangle$$

On peut alors définir un paramètre d'interaction P [47], indépendant de J, par :

$$P = \langle \Omega = 1^+ | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (L_+ + S_+) | \Omega = 0^+ \rangle$$

et écrire :

$$\langle ^3\Sigma^-, 1^+ | \mathcal{H}_R^{ND} | ^3\Sigma^-, 0^+ \rangle = - P \sqrt{2J(J+1)}$$

Une fois encore, si l'état $3\Sigma^-$ est peu perturbé (λ est petit), le seul terme intervenant dans le calcul est S_+ et P se rapproche de la valeur

$$P = B_{\Sigma} \sqrt{2} .$$

L'énergie de rotation des composantes couplées F1 et F3 résulte alors de la diagonalisation du Hamiltonien, soit :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{\pm} = \frac{(T_1 + T_0) - B_1 + (B_1 + B_0) x \pm \sqrt{[(T_1 - T_0) + (B_1 - B_0) x - B_1]^2 + 8P^2 x}}{2} \\ x = J(J+1) \end{array} \right.$$

Considérons dans cette expression la limite des "grandes" valeurs de λ :

$$\lambda \gg \frac{B_1 - B_0}{2} x$$

$$\lambda \gg P \sqrt{2x}$$

L'énergie effective de rotation des états 1^+ et 0^+ s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} E(1^+) = T_1 - B_1 + \tilde{B}_1 x \\ E(0^+) = T_0 + \tilde{B}_0 x \end{array} \right.$$

avec : $\tilde{B}_1 = B_1 + \frac{P^2}{\lambda}$ et $\tilde{B}_0 = B_0 - \frac{P^2}{\lambda}$

Ces résultats ont été obtenus par Veseth [47], et dans l'approximation $P = B\sqrt{2}$, par Schlapp [48], Miller et Townes [49]. Ces articles incluent par contre l'effet d'une interaction spin-rotation $\gamma \vec{J} \cdot \vec{S}$, omise ici pour clarifier l'exposé.

L'énergie de l'état 1^- , non couplé aux 2 autres, reste simplement :

$$E(1^-) = T_1 + B_1 (x - 1)$$

On voit dans ce cas que l'action combinée de \mathcal{K}_{SO} et de \mathcal{K}_R^{ND} lève complètement la dégénérescence des 3 composantes $|\Omega| = 0^+, 1^+, 1^-$, de l'état $3\Sigma^-$.

Très peu d'études ont été suffisamment précises pour tester la validité de l'expression de E_{\pm} [50]. En pratique, des études spectroscopiques séparées des 3 composantes $\Omega = 0^+$, 1^+ , 1^- sont menées, et ne permettent pas le plus souvent de déterminer des valeurs assez précises du paramètre P par exemple ; c'est le cas des études de Se_2 , du moins à la précision actuellement obtenue.

Considérons par contre la limite des grandes valeurs de J, ou des petites valeurs de λ :

$$P \sqrt{2x} = 2B \sqrt{x} \gg \lambda$$

Nous nous placerons dans l'approximation des faibles perturbations homogènes $P = B \sqrt{2}$, $B_1 = B_0 = B$, $\lambda \rightarrow 0$, et ne considérerons que les termes dominants ; il reste alors :

$$E_{\pm} = B x \pm 2B \sqrt{x} \quad \text{avec} \quad x = J(J+1)$$

Si l'on considère de plus que $J \gg 1$:

$$\sqrt{J(J+1)} = J + \frac{1}{2}$$

et les énergies des 2 états propres du Hamiltonien s'écrivent :

$$E_+ = B \left[J(J+1) + 2 \left(J + \frac{1}{2} \right) \right] = B \left[(J+1)(J+2) - 1 \right]$$

$$E_- = B \left[J(J+1) - 2 \left(J + \frac{1}{2} \right) \right] = B \left[J(J-1) - 1 \right]$$

soit, en posant $N = J+1$ et en négligeant les termes indépendants de J :

$$E = B N(N+1)$$

Par ailleurs, les fonctions d'onde propres du Hamiltonien sont alors :

$$| \psi_{\pm} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ | \Sigma = 1^+ \rangle \pm | \Sigma = 0^+ \rangle \right\}$$

Le mélange est donc total entre les fonctions d'onde de valeur de Σ déterminée. Ceci correspond au phénomène bien connu du découplage spin-axe par la rotation. En d'autres termes, l'influence de J_R^{ND} fait passer du cas a) au cas b) de Hund. Dans le cas b), $\vec{N} = \vec{R} + \vec{L}$ est couplé à \vec{S} pour donner $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$ (Fig. 5a) ; l'énergie de rotation ne dépend alors en première approximation que de N et vaut $B N(N+1)$, l'un des deux états propres de J donné correspondant à $N = J-1$, l'autre à $N = J+1$; ces 2 états sont alors corrélés, puisque $E_+ > E_-$ et en considérant le cas où la constante de structure fine est positive ($\lambda > 0$), respectivement à $|\Omega = 0^+ \rangle$ et $|\Omega = 1^+ \rangle$, et sont notés, quelle que soit l'intensité des couplages, F_1 et F_3 .

Par contre, le niveau de parité opposée $|\Omega = 1^- \rangle$ n'est pas affecté par l'action de J_R^{ND} ; son énergie et sa fonction d'onde ne varient pas. On peut cependant l'interpréter dans le cas de couplage b) en reconnaissant qu'il correspond à $N = J$ (Fig. 5b).

Les 3 niveaux F_1, F_2, F_3 de même valeur de J tendent donc, dans la limite du cas b), vers les trois valeurs de $N = J-1, J$ et $J+1$ (Fig. 6).

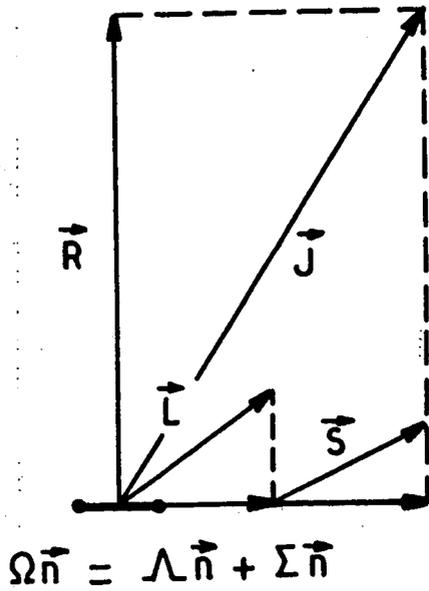
Il est aisé de voir que, pour un état ${}^3\Sigma^-$ d'une molécule symétrique sans spin nucléaire, il manque une valeur de N sur deux : dans un état ${}^3\Sigma_g^-$ N est impair, et pair dans un état ${}^3\Sigma_u^-$.

b) Structure fine des états fondamentaux $X \ {}^3\Sigma^-$ des molécules de groupe VI-VI

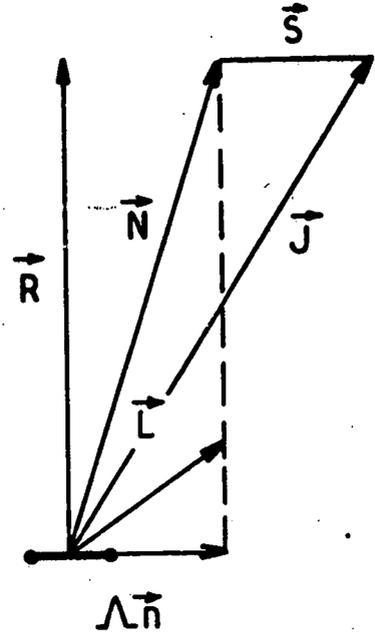
De nombreuses études spectroscopiques, extrêmement diverses, ont permis de tracer un tableau complet des structures fines des états fondamentaux $X \ {}^3\Sigma^-$ des molécules du groupe VI-VI, symétriques ou non ; ces résultats sont regroupés dans le tableau suivant, où figure en outre, l'énergie de l'état isoconfigurationnel $b \ {}^1\Sigma^+$ (comptée relativement à la composante fondamentale $X \ {}^3\Sigma^-$ ($\Omega = 0^+$)).

Dans ce double tableau, on trouve par exemple en position (1, 3) la valeur de $2\lambda(X \ {}^3\Sigma^-)$ pour la molécule Se 0, et en position (3, 1) l'énergie de l'état $b \ {}^1\Sigma^+$ de la même molécule.

a.



Cas a. de Hund

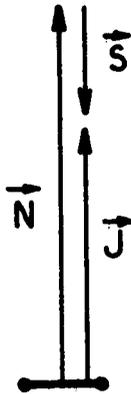


Cas b. de Hund

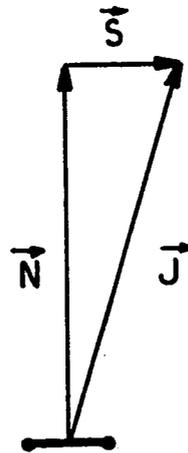
b.



$J = N + 1$



$J = N - 1$



$J = N$

Figure 5 : Modèles vectoriels :

a) cas a) et b) de Hund,
b) cas b) de Hund pour un état $^3\Sigma$.

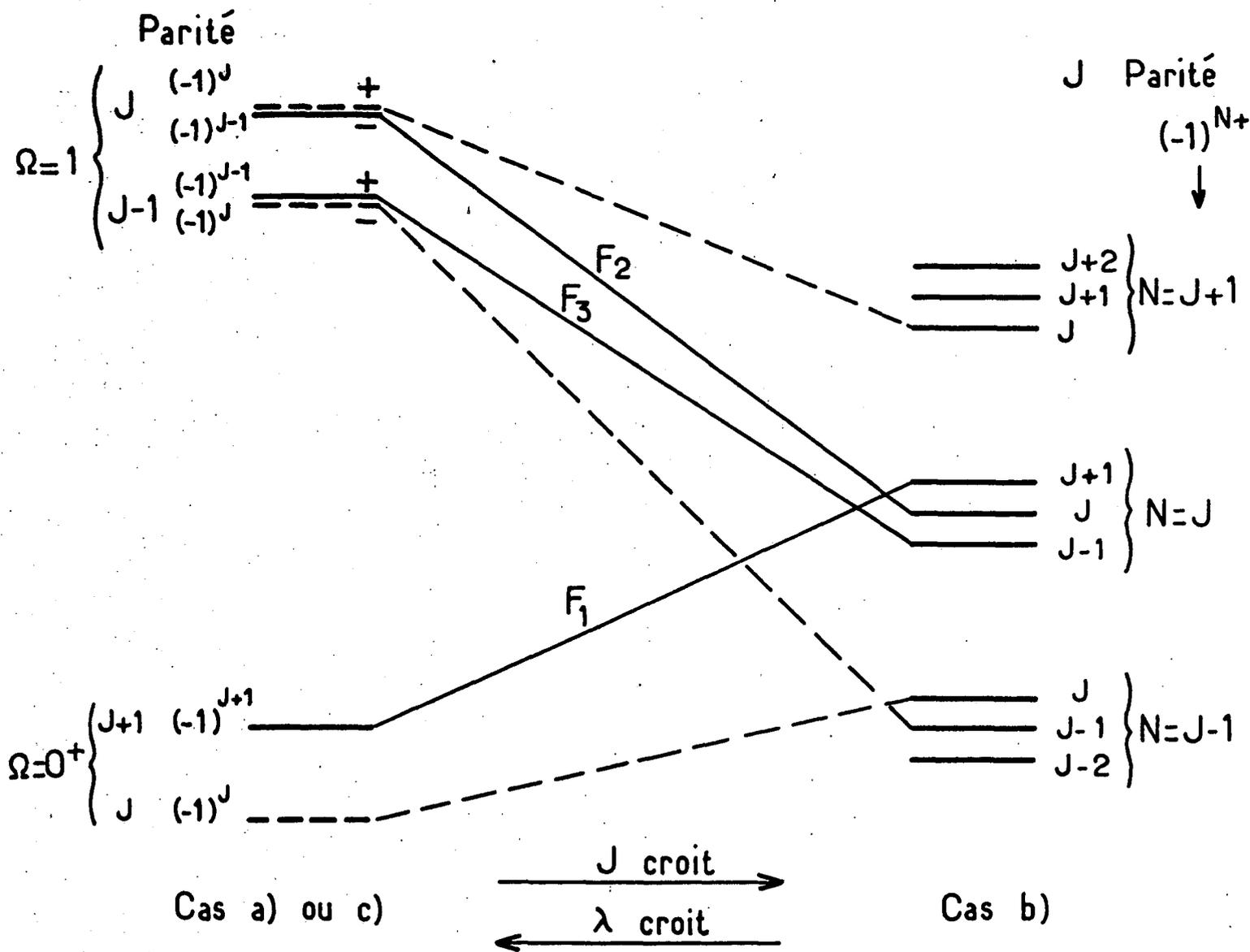


Figure 6 : Transition entre les cas a) et b) de Hund :
Cas d'un état $^3\Sigma^-$ ($\lambda > 0$) .

Structures fines $2\lambda(X^3\Sigma^-)$ et énergies des états $b^1\Sigma^+$
des molécules du groupe VI-VI

Structures fines $2\lambda = T_e(X^3\Sigma^-(\Omega=1)) - T_e(X^3\Sigma^-(\Omega=0^+))$

Energies des états $b^1\Sigma^+$	$T_e(b^1\Sigma^+)$	2λ			
		O	S	Se	Te
		3,96 [51]	10,61 [51]	168,24 [52]	789 [53]
O	13.195,2 [51]		23,64 [51]	196,8 [54]	829 [53]
S	10.510 [51]		7.960 [55]	511,92 [25]	1.235 [57]
Se	9.724 [51]		7.794 [56]	7.957 [25]	
Te	9.966 [53]		8.457 [53]	8.794 [57]	1.975 [58]
					9.560 [58]

Dans la partie supérieure droite de ce tableau, il est frappant de constater l'augmentation très rapide de 2λ avec la charge des atomes constitutifs, surtout compte tenu de la relative stabilité des énergies $T_e(b^1\Sigma^+)$. De O_2 ($B_e = 1,44 \text{ cm}^{-1}$) à Te_2 ($B_e = 0,039 \text{ cm}^{-1}$) et pour des valeurs de J de l'ordre

de 20 par exemple, on passe progressivement, quand la masse moléculaire augmente, d'états bien représentés par le cas de couplage de Hund b) ($BJ \gg \lambda$) à d'autres mieux décrits par le couplage a) ou c) ($\lambda \gg BJ$). Cette famille de molécules peut constituer un bel exemple de transition d'un cas vers l'autre. Compte tenu des ordres de grandeur très différents, l'apparence même des spectres d'absorption change complètement d'une extrémité à l'autre de la gamme.

Nous avons vu précédemment que deux termes pouvaient être à l'origine de la structure fine d'états $^3\Sigma$: l'interaction spin-spin et l'interaction spin-orbite au 2^{ème} ordre de perturbation :

$$\lambda = \lambda_{SO} + \lambda_{SS}$$

Toutes les estimations conduisent pour λ_{SS} à des valeurs de l'ordre de ou inférieures au cm^{-1} [41].

λ_{SS} n'est donc a priori relativement important que pour la molécule O_2 ; des calculs ab initio ont montré, après plusieurs tentatives infructueuses, que, pour cette molécule [59], $\lambda_{SS} \approx 0,7 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{SO} \approx 1,2 \text{ cm}^{-1}$, soit $\lambda \approx 1,9 \text{ cm}^{-1}$ en bon accord avec la valeur expérimentale $\lambda = 1,98 \text{ cm}^{-1}$ [51].

Pour toutes les autres molécules du groupe VI-VI, la valeur de 2λ est essentiellement due à l'interaction spin-orbite au second ordre ($\lambda = \lambda_{SO}$). Nous avons déjà passé en revue les différents états pouvant interagir avec les composantes d'un état $^3\Sigma$. Pour ces états fondamentaux, les états les plus proches sont l'état b $^1\Sigma^+$ de la même configuration $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^2$, puis les états $^1\Pi$ et $^3\Pi$ de la configuration excitée $\sigma_g \pi_u^4 \pi_g^3$. Dans l'approximation des perturbations du second ordre, les déplacements des composantes $\Omega = 1$ et $\Omega = 0$ sont alors :

$$\Delta E (\Omega = 1) = \frac{|\langle ^3\Pi_1 | \mathcal{H}_{SO} | ^3\Sigma_1 \rangle|^2}{E_\Sigma - E_{3\Pi}} + \frac{|\langle ^1\Pi_1 | \mathcal{H}_{SO} | ^3\Sigma_1 \rangle|^2}{E_\Sigma - E_{1\Pi}}$$

$$\Delta E (\Omega = 0^+) = \frac{|\langle ^3\Pi_{0^+} | \mathcal{H}_{SO} | ^3\Sigma_0 \rangle|^2}{E_\Sigma - E_{3\Pi}} + \frac{|\langle ^1\Sigma | \mathcal{H}_{SO} | ^3\Sigma_0 \rangle|^2}{E_{3\Sigma} - E_{1\Sigma}}$$

Si ces états sont chacun bien représentés par une seule configuration, nous avons vu au § II-2-c de cette partie que :

$$\langle {}^3\Pi_1 | \mathcal{H}_{SO} | {}^3\Sigma_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle {}^3\Pi_0 | \mathcal{H}_{SO} | {}^3\Sigma_0 \rangle$$

Si de plus l'écart d'énergie entre configurations est grand vis-à-vis de l'écart $E({}^3\Pi) - E({}^1\Pi)$, on peut admettre que :

$$(E_{3\Sigma} - E_{3\Pi}) \approx (E_{3\Sigma} - E_{1\Pi})$$

Dans ces conditions, on constate que l'interaction de l'état ${}^3\Sigma$ avec les états ${}^3\Pi$ et ${}^1\Pi$ de la configuration $\sigma_g \pi_u^4 \pi_g^3$ déplace de la même manière les composantes $\Omega=1$ et $\Omega=0$ du ${}^3\Sigma$, autrement dit que ces états ${}^3\Pi$ et ${}^1\Pi$ ont une contribution nulle (ou très faible) à la valeur de 2λ . La structure fine de l'état ${}^3\Sigma$ est donc due essentiellement à l'interaction spin-orbite de la composante $\Omega=0$ avec l'état ${}^1\Sigma^+$ de la même configuration.

Ce raisonnement, fondé sur une approximation monoconfigurationnelle des fonctions d'onde peut paraître bien fragile. Des calculs ab initio de Wayne et Colbourn [60] le justifient cependant entièrement, du moins pour les molécules O_2 , SO et S_2 . [Dans la même référence, le calcul de λ_{SS} montre que celui-ci décroît de O_2 à S_2 (de 0,75 à 0,13 cm^{-1}) ; ceci justifie aussi le fait que nous le négligeons dans Se_2]. On peut donc très raisonnablement l'adopter pour les molécules plus lourdes comme Se_2 , Te_2 ou les molécules hétéronucléaires de la même famille. C'est pourquoi nous avons fait figurer sur le tableau (de la page 63) les énergies des états $b {}^1\Sigma^+(g)$, en sus des structures fines 2λ . On peut constater que, contrairement à 2λ , l'énergie $E({}^1\Sigma^+)$ reste relativement stable en passant de O_2 à Te_2 . On peut simplement s'étonner de la remontée des valeurs observées pour les molécules contenant du tellure. Pour ces mêmes molécules, les valeurs de 2λ deviennent très importantes et non négligeables devant $E({}^1\Sigma^+)$. L'approximation des perturbations du second ordre devient alors trop imprécise. Pour étudier l'aspect systématique des écarts de structure fine 2λ dans ce groupe de molécules, nous allons donc admettre qu'il y a une interaction entre les deux niveaux ${}^3\Sigma(0^+)$ et ${}^1\Sigma^+(0^+)$ et eux seuls, et donc que l'écart de structure fine 2λ est dû uniquement à la répulsion de ces 2 niveaux.

En l'absence d'interaction spin-orbite, les composantes $\Omega = 0$ et $\Omega = 1$ du $^3\Sigma^-$ sont dégénérées ; cette interaction ne déplace pas le sous-niveau $\Omega = 1$ dont l'énergie est donc le "souvenir" de l'énergie "déperturbée" de $x \ ^3\Sigma^-(0^+)$ (Figure 7). La théorie très simple des interactions à deux niveaux [61] relie le déplacement énergétique (2λ) , l'écart d'énergie des niveaux interagissant $\left[E(^1\Sigma^+) - E(^3\Sigma^-(0^+)) = T_e(^1\Sigma^+) \right]$ et l'élément de matrice $W = \langle ^3\Sigma_0^- | \mathcal{H}_{SO} | ^1\Sigma^+ \rangle$ par :

$$W^2 = (2\lambda) \left(T_e(^1\Sigma^+) - 2\lambda \right)$$

De même, la distance en énergie des niveaux "déperturbés" s'écrit :

$$E_0(^1\Sigma^+) - E_0(^3\Sigma^-) = T_e(^1\Sigma^+) - 2 \times 2\lambda$$

Les valeurs de W et E_0 ainsi calculées figurent dans le tableau suivant. Pour les molécules diatomiques symétriques figurent aussi les valeurs des paramètres (monoélectroniques) d'interaction spin-orbite atomiques ζ [62], ainsi que le rapport W/ζ .

Analyse des perturbations homogènes $x \ ^3\Sigma^- \leftrightarrow b \ ^1\Sigma^+$
des molécules du groupe VI-VI

Molécule	$E(^1\Sigma^+)$	$2\lambda_{SO}$	W	$E_0(^1\Sigma^+)$	ζ	W/ζ
O ₂	13 195	2,5	180	13 190	154,3	1,17
SO	10 510	10,61	334	10 489		
Se O	9 724	168,2	1 268	9 388		
Te O	9 966	789	2 690	8 388		
S ₂	7 970	23,54	432,5	7 923	365,1	1,18
Se S	7 794	196,8	1 223	7 400		
Te S	8 457	829	2 514	6 800		
Se ₂	7 957	512	1 952	6 933	1 659	1,18
SeTe	8 794	1 235	3 055	6 324		
Te ₂	9 560	1 975	3 870	5 610	3 383	1,14

(Toutes les données sont en cm^{-1}).

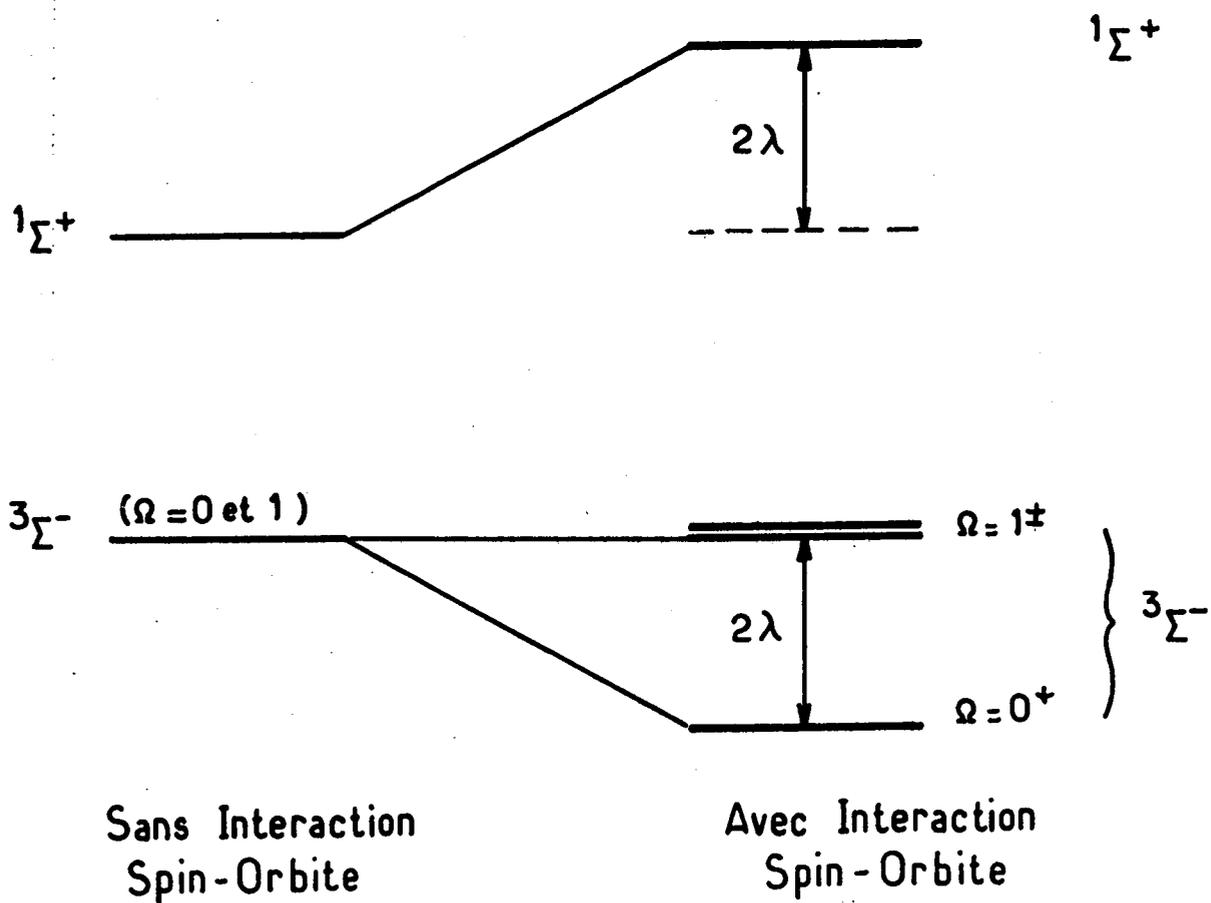


Figure 7 : Energie des états isoconfigurationnels $3\Sigma^-$ et $1\Sigma^+$.

Dans l'approximation à une configuration (Partie II, II-2-c), nous avons montré que $W = \langle {}^3\Sigma^- | \mathcal{H}_{SO} | {}^1\Sigma^+ \rangle = a$, a étant le paramètre monoélectronique d'interaction spin-orbite moléculaire. Le rapport $\frac{W}{\zeta} = \frac{a}{\zeta}$ représente donc le rapport des interactions spin-orbite pour un électron dans la molécule ou l'atome. Nous constatons que ce rapport reste étonnamment stable et proche de 1,17. Ceci peut se comprendre dans la mesure où l'interaction spin-orbite fait essentiellement intervenir la fonction d'onde électronique près du noyau, et que celle-ci est a priori peu perturbée par la liaison chimique. Cette stabilité justifie aussi le modèle ultra simplifié utilisé.

Par ailleurs, les variations de W et de $E_0({}^1\Sigma^+)$ (Figures 8a et b) apparaissent raisonnablement régulières en fonction de la masse des atomes consécutifs.

En particulier, $E_0(b {}^1\Sigma^+)$ décroît quand la masse d'un des atomes constitutifs croît : cela semble être dû à la compression générale des écarts d'énergie, constatée aussi bien dans les séries d'atomes que de molécules analogues. Les variations plus complexes de W mériteraient quant à elles une étude beaucoup plus sérieuse, que nous n'entreprendrons pas (*).

La brutalité des variations des écarts de structure fine 2λ n'est donc en fait que la composition des deux variations plus régulières : une diminution lente de $E_0(b {}^1\Sigma^+)$ et une rapide augmentation (en moyenne) de W quand la masse des atomes considérés croît, accentuée par la dépendance en W^2 .

L'interaction spin-orbite entre les états $x {}^3\Sigma^-$ et $b {}^1\Sigma^+$ se manifeste non seulement par la structure énergétique des états considérés, mais aussi par le mélange de leurs fonctions d'onde. Nous reviendrons sur l'étude plus détaillée de cet aspect du problème et sur ces conséquences dans la partie "Perturbations moléculaires" de ce mémoire.

(*) Par ailleurs, pour les molécules homonucléaires, W varie approximativement comme $Z^{1,6}$. Cette dépendance est bien moins rapide que celle prévue par une approximation hydrogénoïde des fonctions d'onde (Z^4).

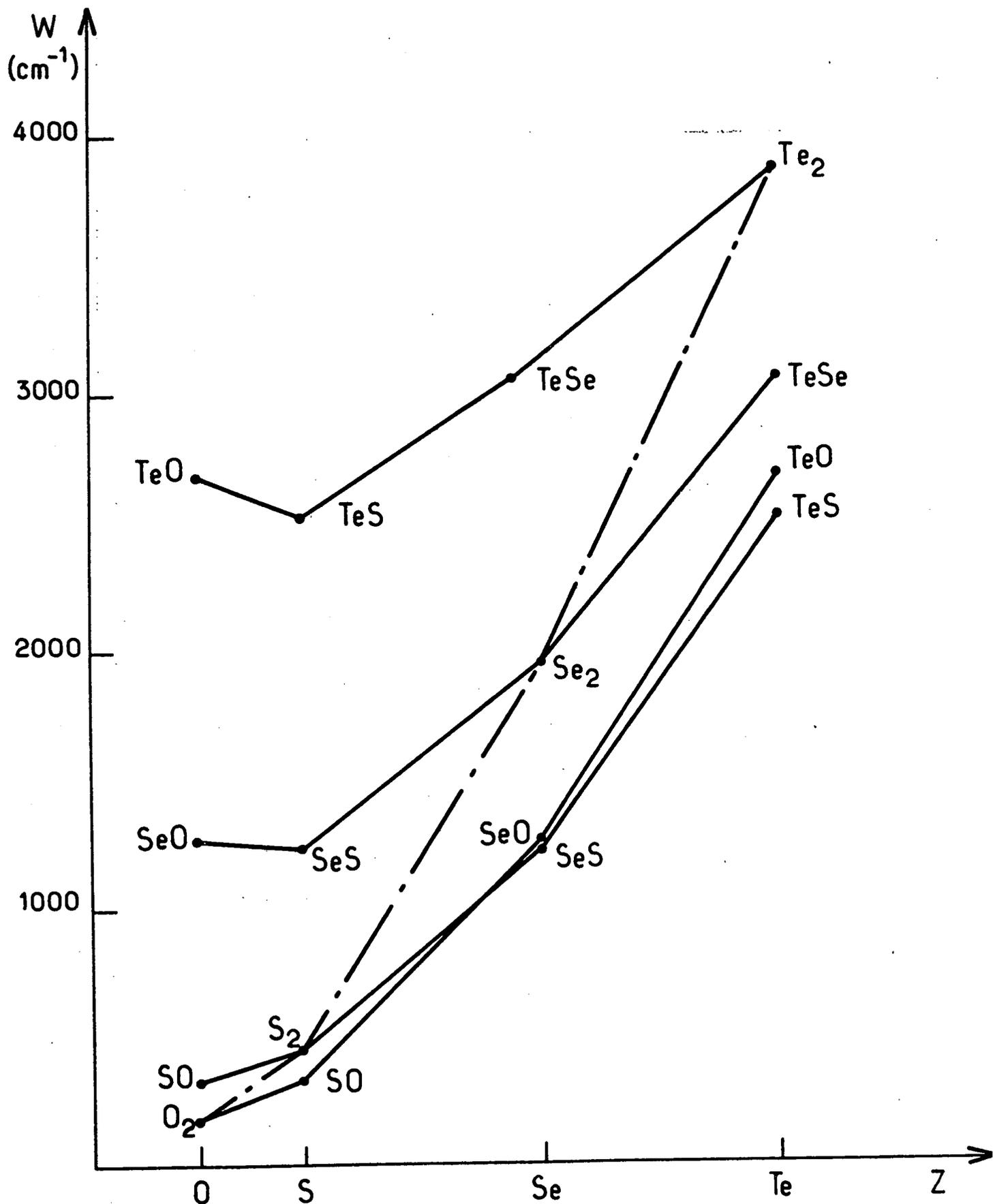


Figure 8a : Variations de l'interaction spin-orbite $w = \langle x \ ^3\Sigma^- | \mathcal{H}_{\text{SO}} | b \ ^1\Sigma^+ \rangle$ des molécules du groupe VI-VI .

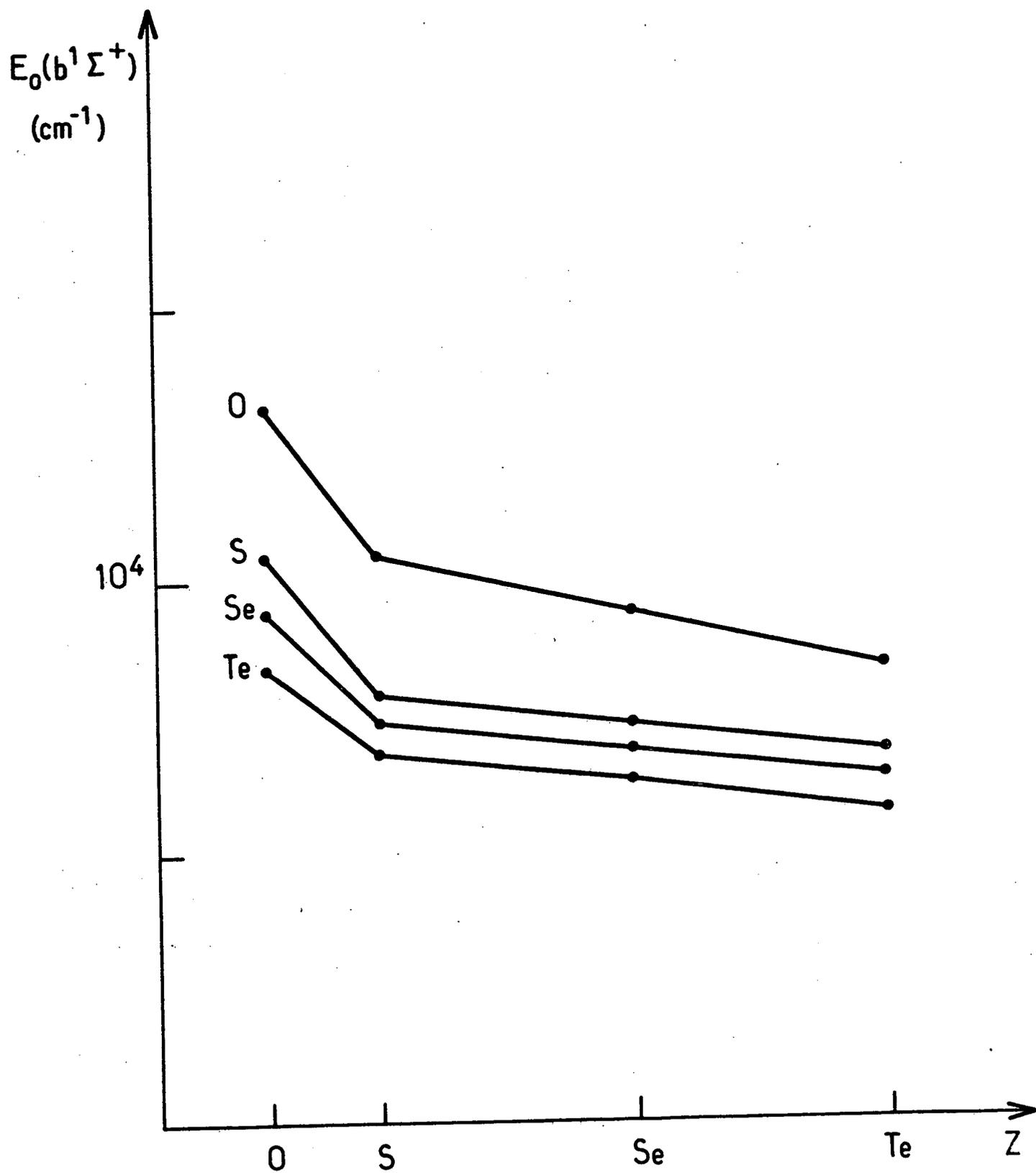


Figure 8b : Energies "déperturbées" des états $b^1\Sigma^+$ des molécules du groupe VI-VI .

PARTIE III

L'INTERACTION ZEEMAN DES MOLECULES

I - LE HAMILTONIEN ZEEMAN

1) Les différentes contributions à \mathcal{H}_Z

Le Hamiltonien d'interaction Zeeman entre une molécule neutre et un champ magnétique extérieur uniforme \vec{B} est obtenu par une généralisation simple de celui obtenu dans le cas atomique [63]. Ce problème a déjà été étudié en détail par divers auteurs [64, 65] ; nous ne reprendrons donc pas les différentes démonstrations, nous contentant d'utiliser leurs principaux résultats. De plus, nous nous restreindrons à l'étude des molécules homonucléaires ($Z_A = Z_B = Z$, $M_A = M_B = M = A M_p$ où M_p est la masse du proton) et sans spin nucléaire ($I_A = I_B = 0$), ceci afin d'alléger l'exposé.

Comme il est bien connu, le Hamiltonien d'un système moléculaire, en présence d'un champ magnétique \vec{B} , est obtenu en développant le vecteur quantité de mouvement $\vec{\Pi}_i$ des différentes particules, en fonction de leur impulsion \vec{p}_i , de leur charge e_i et du potentiel vecteur \vec{A}_i imposé ($\vec{A}_i = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{r}_i$) :

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

Il apparaît alors des termes linéaires en fonction de \vec{B} formant le Hamiltonien Zeeman linéaire \mathcal{H}_{ZL} et des termes quadratiques en champ formant le Hamiltonien Zeeman quadratique \mathcal{H}_{ZQ} . En présence de \vec{B} , le Hamiltonien du système moléculaire s'écrit donc :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{ZL} + \mathcal{H}_{ZQ}$$

Précisons que, le choix de l'origine des coordonnées \vec{r}_i n'étant pas unique, les valeurs de \vec{A}_i et le Hamiltonien ne le sont pas non plus. Il y a cependant invariance de jauge : les énergies propres de \mathcal{H} sont indépendantes de la jauge choisie. En particulier, les termes proportionnels à B^2 sont dus, soit aux termes de perturbation par \mathcal{H}_{ZQ} calculés au premier ordre, soit à la perturbation par \mathcal{H}_{ZL} calculée au second ordre. Ces deux contributions dépendent de la jauge, donc de l'origine des coordonnées choisies, mais leur somme, la seule à avoir un sens physique, est invariante.

2) Expression du Hamiltonien Zeeman linéaire \mathcal{H}_{ZL}

Les différents termes constituant \mathcal{H}_{ZL} apparaissent comme des corrections, linéaires en \vec{B} , apportées au Hamiltonien de la molécule isolée ($\vec{B}=0$), lequel comporte essentiellement le Hamiltonien électrostatique \mathcal{H}_0 et ses corrections relativistes (\mathcal{H}_{SO} , \mathcal{H}_{SS} , ...).

Dans \mathcal{H}_{ZL} , le terme dominant a pour ordre de grandeur $\mu_B B$ où μ_B est le magnéton de Bohr ($\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} < 0$). Nous nous limiterons dans la suite aux termes dont l'ordre de grandeur décroît de $\mu_B B$ à $\frac{m}{M} \mu_B B$ et $\alpha^2 \mu_B B$ (α : constante de structure fine), excluant ainsi les corrections d'ordres supérieurs en $\frac{m}{M}$ et α .

Pour bénéficier de la symétrie du problème, il faut bien sûr exprimer le Hamiltonien dans le référentiel du centre de masse de la molécule. Cette transformation peut être effectuée exactement pour le Hamiltonien moléculaire non relativiste \mathcal{H}_0 . Dans ce référentiel, nous utilisons les coordonnées relatives définies dans la partie I et privilégiant le centre de masse C des deux noyaux X=A,B. Tous calculs faits [64,65], \mathcal{H}_{ZL} peut se décomposer en un terme principal électronique \mathcal{H}_{ZE} , un terme dû au mouvement des noyaux \mathcal{H}_{ZN} , et un ensemble de termes correctifs \mathcal{H}_{ZC} :

$$\mathcal{H}_{ZL} = \mathcal{H}_{ZE} + \mathcal{H}_{ZN} + \mathcal{H}_{ZC}$$

• L'expression de \mathcal{H}_{ZE} est :

$$\mathcal{H}_{ZE} = -\mu_B \vec{B} \cdot \left[\vec{L} \left(1 - \frac{m}{2M}\right) + g_s \vec{S} \right] \quad (16)$$

où $\hbar \vec{L} = \sum_t \vec{r}_{tc} \wedge \vec{p}_{tc}$ est le moment cinétique orbital des électrons, par rapport à C, et $\hbar \vec{S} = \sum_t \vec{s}_t$ le moment cinétique électronique de spin.

Dans cette expression, le terme proportionnel à $\frac{m}{M}$ est une correction due au recul des noyaux, et g_s est le facteur de Landé de spin de l'électron libre :

$$g_s = 2 \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} + \dots\right)$$

L'ordre de grandeur de \mathcal{H}_{ZE} est bien $\mu_B B$.

• Le terme nucléaire \mathcal{H}_{ZN} s'écrit :

$$\mathcal{H}_{ZN} = +\mu_B \vec{B} \frac{m}{M} Z \vec{R} \quad (17)$$

$\hbar \vec{R} = \vec{r}_{BA} \wedge \vec{p}_{BA}$ est le moment cinétique de rotation des noyaux. L'ordre de grandeur de ce terme est $Z \frac{m}{M} \mu_B B J$.

• \mathcal{H}_{ZC} rassemble tous les termes correctifs et peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ZC} = & \mu_B \vec{B} \alpha^2 \sum_t \left[\vec{l}_{tc} + 2 \vec{\sigma}_t \right] \frac{\vec{p}_{tc}^2}{2(\alpha^2 m^2 c^2)} \\ & + \mu_B \vec{B} \sum_{t,q, t \neq q} \frac{1}{\hbar} (\vec{r}_{tc} \wedge \vec{p}_{qc}) \frac{m}{2M} \\ & + \mathcal{H}_{SP.O.E} + \mathcal{H}_{O.O.E} \end{aligned} \quad (18)$$

Les moments cinétiques \vec{l}_{tc} et $\vec{\sigma}_t$ définis ici sont sans dimension :

$$\vec{l}_{tc} = \frac{1}{\hbar} \vec{r}_{tc} \wedge \vec{p}_{tc}, \quad \vec{\sigma}_t = \frac{1}{\hbar} \vec{s}_t.$$

$\mathcal{H}_{SP.O.E}$ est la modification des interactions spin-orbite et spin-autre orbitale induite par \vec{B} :

$$\mathcal{H}_{\text{SP.O.E}} = -\frac{\alpha^2}{2} \mu_B \vec{B} \cdot a_0 \left\{ \begin{aligned} & (g_s - 1) \sum_{X=A,B} z_X \sum_t \frac{\vec{r}_{tc} \wedge (\vec{\sigma}_t \wedge \vec{r}_{tX})}{r_{tX}^3} \\ & - (g_s - 1) \sum_{\substack{t,t' \\ t \neq t'}} \frac{\vec{r}_{tc} \wedge (\vec{\sigma}_t \wedge \vec{r}_{tt'})}{r_{tt'}^3} \\ & + g_s \sum_{\substack{t,t' \\ t' \neq t}} \frac{\vec{r}_{t'c} \wedge (\vec{\sigma}_t \wedge \vec{r}_{tt'})}{r_{tt'}^3} \end{aligned} \right\}$$

$\mathcal{H}_{\text{O.O.E}}$ est la modification apportée à l'interaction spin-orbite :

$$\mathcal{H}_{\text{O.O.E}} = \frac{\alpha^2}{2} \mu_B \vec{B} \cdot \left(\frac{a_0}{\hbar} \right) \sum_{t,t' \neq t} \left[\frac{\vec{r}_{tc} \wedge \vec{p}_{t'c}}{r_{tt'}} - \frac{(\vec{r}_{tt'} \cdot \vec{p}_{tc}) (\vec{r}_{tc} \wedge \vec{r}_{t'c})}{r_{tt'}^3} \right]$$

L'ensemble de ces termes constitue le Hamiltonien Zeeman linéaire, développé jusqu'aux ordres $\alpha^2 \mu_B B$ et $\frac{m}{M} \mu_B B$ inclus.

En introduisant \vec{J} , moment cinétique total de la molécule ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{R}$) on peut réécrire :

$$\mathcal{H}_{\text{ZN}} = \mu_B z \frac{m}{M} \vec{B} \cdot (\vec{J} - \vec{L} - \vec{S})$$

On peut alors inclure dans \mathcal{H}_{ZE} , les termes de \mathcal{H}_{ZN} proportionnels à \vec{L} et \vec{S} pour obtenir :

$$\mathcal{H}_{\text{ZL}} = \mathcal{H}'_{\text{ZE}} + \mathcal{H}'_{\text{ZN}} + \mathcal{H}_{\text{ZC}}$$

avec :

$$\mathcal{H}'_{\text{ZE}} = -\mu_B \vec{B} \cdot (g'_L \vec{L} + g'_S \vec{S}) \quad (19a)$$

$$\mathcal{H}'_{\text{ZN}} = \mu_B g_R \vec{B} \cdot \vec{J} \quad (19b)$$

en posant :

$$g'_L = 1 - \frac{m}{2M} + \frac{Zm}{M}$$

$$g'_S = g_s + z \frac{m}{M}$$

$$\text{et } g_R = \frac{m}{M} z = \frac{m}{M_P} \left(\frac{Z}{A} \right)$$

Ce nouveau découpage a l'avantage de regrouper dans \mathcal{H}'_{ZE} les contributions purement électroniques et de ne faire apparaître dans \mathcal{H}'_{ZN} que le moment cinétique total \vec{J} .

3) Propriétés de symétrie de \mathcal{H}'_{ZL}

Nous donnerons d'abord les règles de sélection générales du Hamiltonien Zeeman \mathcal{H}'_{ZL} ; nous précisons ensuite les règles de sélection du terme linéaire dominant \mathcal{H}'_{ZE} .

Le Hamiltonien Zeeman est un opérateur pair (inchangé par l'inversion des positions des différentes particules), et respecte donc la parité des fonctions d'onde :

$$\text{soit } + \leftrightarrow - \text{ par } \mathcal{H}'_Z$$

En l'absence d'interaction Zeeman hyperfine (c'est le cas dans lequel nous nous sommes placés), la parité de la fonction d'onde électronique est de même inchangée :

$$\text{soit } g \leftrightarrow u$$

ainsi que, par conséquence, la symétrie relative à l'échange des noyaux :

$$s \leftrightarrow a$$

Les règles de sélection concernant les moments cinétiques dépendent du terme considéré. Si on se limite à \mathcal{H}'_{ZE} , précédemment défini, on montre très aisément les règles de sélection de ce terme, qui sont, dans une base de cas a) de Hund :

$$\mathcal{H}'_{ZE} \left\{ \begin{array}{ll} \text{si } \Delta\Lambda = 0 & \Delta\Sigma = 0, \pm 1 \\ \text{si } \Delta\Lambda = \pm 1 & \Delta\Sigma = 0 \\ \text{soit globalement } & \Delta\Omega = 0, \pm 1 \\ & \Delta S = 0 \\ & \Delta J = 0, \pm 1 \end{array} \right.$$

La composante axiale (proportionnelle à L_z et S_z) de \mathcal{H}'_{ZE} anticommute avec σ_v ; en conséquence, les éléments de matrice $\langle \Omega=0^\epsilon | \mathcal{H}'_{ZE} | \Omega=0^{\epsilon'} \rangle$ sont nuls si $\epsilon' = \epsilon$, et en général non nuls si $\epsilon' = -\epsilon$ [66]. En particulier, les éléments de matrice diagonaux de \mathcal{H}'_{ZE} sont nuls dans un état de $\Omega=0$:

$$\langle \tau, \Omega=0^\pm | \mathcal{H}'_{ZE} | \tau, \Omega=0^\pm \rangle = 0$$

Le terme \mathcal{H}'_{ZN} , qui ne fait intervenir que le moment cinétique total \vec{J} , est purement diagonal du point de vue électronique :

$$\begin{cases} \Delta J = 0 \\ \Delta \Lambda = \Delta \Sigma = \Delta \Omega = \Delta S = 0 \end{cases}$$

4) Éléments de matrice du Hamiltonien Zeeman linéaire \mathcal{H}'_{ZL} dans une base de cas a) de Hund

La base de fonctions d'onde moléculaires a été précédemment définie. On considère un champ magnétique \vec{B} dirigé selon l'axe \vec{OZ} du référentiel du laboratoire. Le calcul des éléments de matrice de \mathcal{H}'_{ZL} ne demande que celui des composantes de \vec{B} dans le référentiel moléculaire, qui est très classique [36].

a) Éléments de matrice de \mathcal{H}'_{ZE}

$$\langle \tau, v, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M_J | \mathcal{H}'_{ZE} | \tau', v', \Lambda', S', \Sigma', \Omega', J', M'_J \rangle$$

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

$$\times \langle \tau, v, \Lambda, S, \Sigma, \Omega | g'_L T_q^1(\vec{L}) + g'_S T_q^1(\vec{S}) | \tau', v', \Lambda', S', \Sigma', \Omega' \rangle$$

(20)

On vérifie sur cette expression les règles de sélection concernant les moments cinétiques, énoncées au paragraphe précédent.

b) Eléments de matrice de \mathcal{H}'_{ZN}

Ils sont diagonaux et s'écrivent simplement :

$$\begin{aligned} & \langle \tau, \nu, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M_J | \mathcal{H}'_{ZN} | \tau', \nu', \Lambda', S', \Sigma', \Omega', J, M_J \rangle \\ & = \mu_B g_R B M_J \delta_{\tau, \tau'} \delta_{\nu, \nu'} \delta_{\Lambda, \Lambda'} \delta_{S, S'} \delta_{\Sigma, \Sigma'} \end{aligned} \quad (21)$$

c) Eléments de matrice de \mathcal{H}_{ZC}

Comme l'a remarqué Vigué [65], l'ensemble des termes correctifs peut s'écrire, pour des molécules homonucléaires sans spin nucléaire :

$$\mathcal{H}_{ZC} = - \mu_B \frac{\vec{B} \cdot \vec{V}_C}{h}$$

\vec{V}_C étant homogène à un vecteur moment cinétique. D'après le théorème de Wigner-Eckart, les termes diagonaux en J peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} & \langle \tau, \nu, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M | \mathcal{H}_{ZC} | \tau', \nu', \Lambda', S', \Sigma', \Omega', J, M \rangle \\ & = - \mu_B B M_J \sqrt{\frac{(2J+1)}{J(J+1)}} \times \sum_{q=-1}^{+1} (-1)^{J-\Omega} \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -\Omega & q & \Omega' \end{pmatrix} \\ & \quad \times \langle \tau, \nu, \Omega | T_q^1(\vec{V}_C) | \tau', \nu', \Omega' \rangle \end{aligned} \quad (22)$$

La dépendance en J de ces termes est aisément calculable. Par contre, les éléments de matrice électroniques sont plus délicats à calculer. Ces termes sont toutefois au maximum $Z\alpha^2$ fois les termes principaux et pourront, en général, être négligés ou inclus dans ces termes principaux, si ceux-ci ne sont pas nuls. Ceci est une conséquence du choix de jauge effectué :

$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{r}_{tc}$, qui respecte au mieux les symétries moléculaires.

De façon générale, si l'expression de \mathcal{H}_{ZL} dépend de la jauge choisie, l'énergie Zeeman linéaire, calculée exactement, est invariante [67]. Le meilleur choix de jauge est donc généralement celui qui permet de classer le mieux possible les différents ordres de grandeur.

5) Le Hamiltonien Zeeman quadratique

Nous ne nous sommes jusqu'à maintenant intéressés qu'aux effets linéaires par rapport au champ magnétique appliqué \vec{B} . Il est clair que cette approximation n'est valable que pour les champs faibles, et qu'il est nécessaire dans une théorie plus complète de considérer les termes quadratiques par rapport au champ.

Ces termes apparaissent comme ayant deux origines distinctes :

- les termes proportionnels à \vec{A}^2 dans le développement du Hamiltonien en présence du champ,

- les termes de perturbation électronique dus aux mélanges de fonctions d'onde induits par \mathcal{H}_{ZL} .

a) Terme diamagnétique

Les différents termes quadratiques en champ issus d'un développement de \mathcal{H} sont bien connus [65]. Le terme dominant (dans un rapport $\frac{M}{m}$) est le terme diamagnétique électronique, que nous conserverons seul :

$$\mathcal{H}_{ZQ} = \frac{e^2}{2m} \sum_t \vec{A}_t^2$$

\vec{A}_t étant le potentiel vecteur auquel est soumis l'électron t ; dans la jauge choisie, $\vec{A}_t = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{r}_{tc}$.

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

L'ordre de grandeur de \mathcal{H}_{ZQ} est alors (en admettant que $r_{tc} = a_0$) :

$$\langle \mathcal{H}_{ZQ} \rangle \approx \frac{Z e^2}{4m} B^2 a_0^2$$

Numériquement, on trouve $\langle \mathcal{H}_{ZQ} \rangle$ de l'ordre de $4 \times 10^{-5} B^2 \text{ cm}^{-1}$. Ce terme est donc très faible pour les champs magnétiques habituels ($\lesssim 1\text{T}$). Nous sommes donc amplement justifiés à ne considérer que les éléments de matrice diagonaux de \mathcal{H}_{ZQ} . On trouve dans une base de cas a) [65] :

$$\langle \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M_J | \mathcal{H}_{2Q} | \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M_J \rangle = - \frac{e^2 B^2}{8m}$$

$$\Sigma \left\{ - \langle \Omega | \frac{2r_{tc}^2}{3} | \Omega \rangle + (-1)^{M_J - \Omega} \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -M_J & 0 & M_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -\Omega & 0 & \Omega \end{pmatrix} (2J+1) \right. \\ \left. \times \frac{1}{3} \langle \Omega | 3z_{tc}^2 - r_{tc}^2 | \Omega \rangle \right\}$$

les coordonnées des électrons étant repérées dans le référentiel de la molécule.

b) Perturbation Zeeman linéaire au second ordre

Si l'on tient compte au second ordre de la théorie des perturbations de l'influence de \mathcal{H}_{ZL} , on trouve :

$$\Delta E(\mathcal{H}_{ZL} \otimes \mathcal{H}_{ZL}) = \sum_{\substack{\tau', \Omega', J' \\ \neq \tau, \Omega, J}} \frac{|\langle \tau, \Omega, J, M_J | \mathcal{H}_{ZL} | \tau', \Omega', J', M_J \rangle|^2}{E(\tau, \Omega, J) - E(\tau', \Omega', J')}$$

Pour ces éléments non diagonaux le terme prépondérant de \mathcal{H}_{ZL} est \mathcal{H}_{ZE}^1 , dont les éléments de matrice ont été donnés (Equation 20).

On trouve :

$$\Delta E(\mathcal{H}_{ZE}^2) = \mu_B^2 B^2 \sum_{\substack{\tau', \Omega', J' \\ \neq (\tau, \Omega, J)}} \sum_q \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M_J & 0 & M_J \end{pmatrix}^2 [(2J+1)(2J'+1)] \\ \times \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & q & \Omega' \end{pmatrix}^2 \frac{1}{E(\tau, \Omega, J) - E(\tau', \Omega', J')}$$

$$\times |\langle \Lambda, S, \Sigma, \Omega | g_L^1 T_q^1(\vec{L}) + g_S^1 T_q^1(\vec{S}) | \Lambda', S', \Sigma', \Omega' \rangle|^2$$

La somme doit porter sur tous les niveaux $|\tau', \Omega', J' \rangle$ différents du niveau étudié $|\tau, \Omega, J \rangle$; elle peut en particulier porter sur les niveaux rotationnels voisins $|\tau, \Omega, J' = J \pm 1 \rangle$, puisque \mathcal{H}_{ZE}^1 autorise les transitions $\Delta J = 0, \pm 1$.

L'ordre de grandeur de chacun de ces termes peut être évalué grossièrement : il est de $\mu_B^2 B^2/\Delta E$, soit numériquement $0,2 B^2/\Delta E \text{ cm}^{-1}$. Pour des valeurs de ΔE inférieures à 10^3 cm^{-1} par exemple, ces termes domineront largement ceux proportionnels à \vec{A}^2 . Ceci montre que le choix de jauge $\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{r}_{tc}$ minimise en fait l'influence de \mathcal{H}_{ZQ}^c . Tout choix d'origine autre que C ferait croître le terme proportionnel à \vec{A}^2 , ce qui serait compensé par une diminution des termes issus de l'action au second ordre de \mathcal{H}_{ZL}^c .

c) Etude de quelques cas particuliers

L'expression de $\Delta E (\mathcal{H}_{ZE}^c)$, très lourde, est difficilement interprétable dans le cas général. Nous allons en étudier deux cas particuliers.

c1) Termes non diagonaux en Ω ($\Omega' \neq \Omega$)

Si l'on considère le couplage avec des états éloignés du niveau $|\tau, \Omega, J\rangle$ ($\Delta E \gg BJ$), les dénominateurs d'énergie varient peu avec la valeur de $J' = J, J \pm 1$; on peut alors, pour chaque état Ω' , faire la somme de ces contributions. En utilisant les valeurs des coefficients $3j$ [39], on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta E(\Omega' \neq \Omega) &= \mu_B^2 B^2 \sum_{\Omega' K} \sum_{\Sigma} (-1)^{\Omega' + M_J} (2J+1)(2K+1) \begin{pmatrix} 1 & 1 & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & K \\ \Delta\Omega & -\Delta\Omega & 0 \end{pmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} J & J & K \\ \Omega & -\Omega & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & J & K \\ M_J & -M_J & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{E(\tau, \Omega, J) - E(\tau', \Omega', J)} \\ &\times |\langle \Lambda, S, \Sigma, \Omega | g'_L T_{\Delta\Omega}^1(\vec{L}) + g'_S T_{\Delta\Omega}^1(\vec{S}) | \Lambda', S', \Sigma', \Omega' \rangle|^2 \end{aligned}$$

(Rappelons que les éléments de matrice ne sont non nuls que si $S'=S$, $\Omega'=\Omega \pm 1$).

Dans la somme sur K , seuls les termes $K=0$ et 2 donnent une contribution non nulle. D'un point de vue angulaire, l'effet de \mathcal{H}_{ZE}^c au second ordre est donc bien analogue à celui du terme diamagnétique puisqu'il comporte une partie scalaire ($K=0$) déplaçant l'ensemble du niveau $|\tau, \Omega, J\rangle$ considéré, et une partie d'ordre tensoriel 2.

Une telle resommation sur les valeurs de J' ne peut être effectuée en cas de perturbation locale du niveau $|\tau, \Omega, J\rangle$ par le niveau $|\tau, \Omega', J'\rangle$.

Chacun des termes devra être calculé séparément. L'ordre de grandeur indiqué $0,2/\Delta E \text{ cm}^{-1} \text{ T}^{-2}$ indique cependant que, si l'écart d'énergie entre deux niveaux devient de l'ordre du cm^{-1} , on pourra observer des effets quadratiques très importants, même pour d'assez faibles valeurs du champ.

c2) Termes diagonaux en Ω - exemple de l'état $^3\Sigma^-$

Ceux-ci correspondant à l'interaction du niveau $|\tau, \Omega, J\rangle$ avec les niveaux vibrationnels et rotationnels voisins.

La contribution des niveaux de vibration différents ($v' \neq v$) est très faible. Par contre, la contribution des niveaux $J' = J \pm 1$ peut, compte tenu du moindre écart d'énergie, être importante. Considérons le cas de l'état $|\ ^3\Sigma^-, \Omega=1, J \rangle$: les niveaux $J+1$ et $J-1$ donnent des contributions à l'effet Zeeman quadratique de signes opposés, car :

$$\begin{cases} E(J) - E(J-1) = 2BJ \\ E(J) - E(J+1) = -2B(J+1) \end{cases}$$

De plus, pour les grandes valeurs de J , les différents coefficients numériques deviennent pratiquement égaux et la compensation des effets dus à $J-1$ et $J+1$ presque parfaite, résultant en un effet Zeeman quadratique faible. Celui-ci ne sera donc important que pour les faibles valeurs de J .

Le cas de la composante $\Omega=0^+$ du $^3\Sigma^-$ est plus simple encore, car \mathcal{H}_{ZL} n'a pas d'éléments diagonaux dans un état de $\Omega=0$.

Pour des champs magnétiques modérés ($\lesssim 0,5 \text{ T}$), l'effet Zeeman quadratique est donc très généralement faible ($\ll 1 \text{ cm}^{-1}$) et dominé par l'effet au second ordre de \mathcal{H}_{ZL} . Une exception peut toutefois concerner l'effet dû à des perturbations locales. Nous aurons d'ailleurs l'occasion de revenir sur ce cas.

II - THEORIE PERTURBATIVE DES FACTEURS DE LANDE

1) Théorie au premier ordre dans l'approximation de Born-Oppenheimer

Si l'on néglige les déviations entre les fonctions d'onde moléculaires exactes et les fonctions d'onde de Born-Oppenheimer, le facteur de

Landé d'un niveau se déduit des éléments de matrice de \mathcal{K}_{ZL} diagonaux dans la base de cas a) de Hund. En écrivant :

$$\begin{aligned} \langle \tau, \nu, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M_J | \mathcal{K}_{ZL} | \tau, \nu, \Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M_J \rangle \\ = -\mu g_J B M_J \quad (\text{avec } \mu = |\mu_B| = -\mu_B) \end{aligned}$$

on définit le facteur de Landé g_J du niveau. Nous choisissons ici le signe de g_J positif quand le moment magnétique est parallèle à \vec{J} , négatif dans le cas contraire. La valeur du facteur de Landé d'un électron libre est donc négative.

En négligeant la contribution de \mathcal{K}_{ZC} , le facteur de Landé du niveau $|\Lambda, S, \Sigma, \Omega, J\rangle$ est, dans le cas a) :

$$g_J = -\frac{(\Lambda g'_L + \Sigma g'_S)\Omega}{J(J+1)} + g_R \quad (23)$$

Cette expression très classique est aisément obtenue par un modèle vectoriel du cas a) (Figure 5a). Les seules composantes conservatives de \vec{L} et \vec{S} sont respectivement $\Lambda \vec{n}$ et $\Sigma \vec{n}$ (\vec{n} : vecteur unitaire sur l'axe internucléaire). Leur projection sur \vec{J} implique le cosinus de l'angle (\vec{J}, \vec{n}) :

$$\cos(\vec{J}, \vec{n}) = \frac{\Omega}{J}$$

Le moment magnétique électronique de la molécule est donc $-\mu (g'_L \Lambda + g'_S \Sigma) \vec{n}$. Sa valeur moyenne dans un état de rotation donné est obtenue en la projetant sur \vec{J} :

$$\overline{m_J} = -\mu (g'_L \Lambda + g'_S \Sigma) \frac{\Omega}{J}$$

Et l'énergie Zeeman est :

$$\Delta E_Z = -\overline{m_J} B \cos(\vec{J}, \vec{B}) = (g'_L \Lambda + g'_S \Sigma) \frac{\Omega}{J^2} (\mu B M_J)$$

dans le cas de Se_2 , les ordres de grandeur sont, comme nous l'avons déjà vu :

$$g'_L \approx 1 \quad , \quad g'_S \approx 2 \quad , \quad g_R \approx \frac{m}{M} \frac{Z}{A} \approx 2,3 \times 10^{-4}$$

La contribution à g_J de \mathcal{H}'_{ZE} est :

- nulle si $\Omega = 0$,
- très faible si $\Lambda = -2\Sigma$ (états $^2\Pi_{1/2}$, $^3\Delta_1$ par exemple),
- pondérée par le coefficient $1/J(J+1)$.

En conséquence, même pour des états moléculaires dits paramagnétiques ($S \neq 0$ $\Lambda \neq 0$) et bien décrits par le cas a) de Hund, la contribution électronique au facteur de Landé diminue très rapidement avec le nombre quantique de rotation J . Pour des moments cinétiques de l'ordre de $J \approx 100$ par exemple, on constate que les contributions électronique et nucléaire à g_J sont du même ordre de grandeur. Il est donc important de ne pas négliger la contribution de g_R , surtout pour les molécules lourdes où de telles valeurs de J sont couramment observables.

2) Corrections électroniques au facteur de Landé

Nous avons déjà rencontré diverses limitations à la validité de l'approximation de Born-Oppenheimer. En particulier, nous avons vu que l'interaction spin-orbite et le Hamiltonien de rotation possèdent des éléments de matrice non diagonaux dans la base de cas a) de Hund. Le Hamiltonien Zeeman possède de même des éléments non diagonaux dans cette base. Nous allons montrer que l'interrelation de ces différents effets apporte des corrections majeures aux valeurs des facteurs de Landé moléculaires. Dans une première approche de ce phénomène, nous allons l'étudier dans le cadre d'une théorie de perturbations au second ordre.

En présence d'un champ magnétique extérieur faible \vec{B} , nous écrivons le Hamiltonien moléculaire \mathcal{H} sous la forme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0(B) + V + \mathcal{H}_{ZL}^{ND}$$

• $\mathcal{H}_0(B)$ est le Hamiltonien de la molécule, réduit à ses termes diagonaux dans la base de cas a) ,

• V regroupé tous les termes du Hamiltonien de la molécule isolée non diagonaux dans cette base :

$$V = \mathcal{H}_{SO}^C + \mathcal{H}_R^{ND} + \dots$$

• \mathcal{H}_{ZL}^{ND} est la partie non diagonale du Hamiltonien Zeeman linéaire, que nous réduirons en pratique à \mathcal{H}_{ZE}^C (puisque \mathcal{H}_{ZN}^C n'a pas d'éléments non diagonaux et \mathcal{H}_{ZC} est petit).

La correction au second ordre $\Delta E^{(2)}$ de l'énergie d'un niveau $|\tau, \Omega, J, M\rangle$, due aux termes perturbateurs $(V + \mathcal{H}_{ZL}^{ND})$ du Hamiltonien est :

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{\tau', \Omega', J'} \frac{|\langle \tau', \Omega', J', M | (V + \mathcal{H}_{ZE}^C) | \tau, \Omega, J, M \rangle|^2}{E(\tau, \Omega, J, M) - E(\tau', \Omega', J', M)} \quad (24)$$

(Cette sommation porte aussi sur tous les états de vibration v' des états perturbateurs τ', Ω' ; nous ne ferons apparaître cette dépendance que lors de calculs effectifs de tels termes).

Le développement du numérateur donne :

$$\begin{aligned} |\langle \tau', \Omega', J', M | V + \mathcal{H}_{ZE}^C | \tau, \Omega, J, M \rangle|^2 &= |\langle \tau', \Omega', J', M | V | \tau, \Omega, J, M \rangle|^2 \\ &+ 2\text{Re} \left\{ \langle \tau', \Omega', J', M | V | \tau, \Omega, J, M \rangle \langle \tau, \Omega, J, M | \mathcal{H}_{ZE}^C | \tau', \Omega', J', M \rangle \right\} \\ &+ |\langle \tau', \Omega', J', M | \mathcal{H}_{ZE}^C | \tau, \Omega, J, M \rangle|^2 \end{aligned}$$

Le premier terme de cette somme, quadratique en V , contribue au Hamiltonien de perturbation de la molécule isolée : nous avons en particulier vu que les termes du type $\mathcal{H}_{SO}^C \times \mathcal{H}_{SO}^C$ interviennent dans la structure fine des états $^3\Sigma$.

Le troisième terme, quadratique en B , est une contribution au Hamiltonien Zeeman quadratique que nous avons déjà étudiée.

Le second terme fait intervenir à la fois V et \mathcal{H}_{ZE}^C , chacun au premier ordre. Sa contribution à l'énergie est proportionnelle à B , et entraîne donc une modification du facteur de Landé g_J précédemment calculé.

Remarquons que, au n^{ième} ordre de perturbation, apparaîtraient de même des corrections à g_J dues à des termes du type $V^{n-1} \times \mathcal{H}'_{ZE}$. Si toutefois les termes de perturbation sont faibles, c'est-à-dire si la base de cas a) utilisée est une bonne approximation des états exacts, cette série convergera très vite et le premier terme en donne une bonne approximation.

Rappelons brièvement les règles de sélection de V et \mathcal{H}'_{ZE} de façon à en déduire celles des termes croisés ; ceux-ci n'existent que si les éléments de matrice $\langle \tau', \Omega', J' | V | \tau, \Omega, J \rangle$ et $\langle \tau, \Omega, J | \mathcal{H}'_{ZE} | \tau', \Omega', J' \rangle$ sont simultanément non nuls.

	V		$\mathcal{H}'_{ZL} (= \mathcal{H}'_{ZE})$	Termes croisés
	\mathcal{H}'_{SO}	\mathcal{H}'_{R}^{ND}		
Parité globale	+ ↔ -	+ ↔ -	+ ↔ -	+ ↔ -
Parité électronique	u ↔ g	u ↔ g	u ↔ g	u ↔ g
Symétrie	s ↔ a	s ↔ a	s ↔ a	s ↔ a
ΔJ	0	0	0, ±1	0
$\Delta \Lambda$	0, ±1	0, ±1	0, ±1	0, ±1
$\Delta \Sigma$	0, ±1	±1, 0	±1, 0	0, ±1
$\Delta \Omega$	0	±1	0, ±1 et $\Delta \Omega = \Delta \Lambda$ ou $\Delta \Sigma$	0, ±1
ΔS	0, ±1	0	0	0

Remarquons que la composition des différentes règles de sélection restreint de façon importante l'éventail des états perturbant la valeur de g_J . En particulier, \mathcal{H}'_{ZE} ne couple que des états de même multiplicité de spin ($\Delta S = 0$) contrairement à \mathcal{H}'_{SO} .

Ecrivons le déplacement Zeeman des niveaux sous la forme :

$$\Delta E_{ZL} = - (g_J + g_E) \mu_B M_J$$

La correction g_E ainsi définie et calculée au second ordre de perturbation s'écrit :

$$g_E = \frac{(-1)}{\mu B M_J} \sum_{\substack{\tau', \Omega' \\ \neq \tau, \Omega}} \left[\frac{\langle \tau \Omega J M | V | \tau' \Omega' J M \rangle}{E(\tau, \Omega, J) - E(\tau', \Omega', J)} + (\text{c.c.}) \right] \quad (25)$$

Pour calculer la correction g_E , nous ne retiendrons que les termes principaux de V :

$$V = \mathcal{K}_{SO} + \mathcal{K}_R^{ND}$$

Il convient alors d'étudier séparément les deux types de termes intervenant dans la somme de perturbations qui correspondent à $\Omega' - \Omega = \Delta\Omega = \pm 1$, ou 0.

- $\Omega' = \Omega$

Dans V , seul intervient \mathcal{K}_{SO} ; et dans \mathcal{K}_{ZE}^{ND} n'agissent que L_Z ou S_Z , puisque $\Omega' = \Omega$. Comme on a : $L_Z(S_Z) | \tau, \Lambda, S, \Sigma, \Omega \rangle = \Lambda(\Sigma) | \tau, \Lambda, S, \Sigma, \Omega \rangle$, les éléments de matrice correspondants sont nuls entre deux états électroniques différents, à cause de l'orthogonalité des fonctions d'onde électroniques.

- $\Omega' - \Omega = \pm 1$

Ces termes font obligatoirement intervenir \mathcal{K}_R^{ND} ; les éléments de matrice de \mathcal{K}_R^{ND} et \mathcal{K}_{ZE}^{ND} ont déjà été donnés (Equations 12 et 20). La correction g_E correspondante est :

$$g_E = 2 \sum_{\tau', \Omega' = \Omega \pm 1} \left\{ \frac{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)}{2J(J+1)} \right\} \times \frac{\langle \tau, \Omega, J | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (L_{\mp} + S_{\mp}) | \tau', \Omega', J \rangle \langle \tau', \Omega', J | (g_L' L_{\pm} + g_S' S_{\pm}) | \tau \Omega J \rangle}{E(\tau, \Omega, J) - E(\tau', \Omega', J)} \quad (26)$$

Dans le cas de perturbation par des états lointains, le dénominateur d'énergie dépend peu de la valeur de J :

$$E(\tau, \Omega, J) - E(\tau', \Omega', J) \approx E(\tau, \Omega) - E(\tau', \Omega')$$

La correction g_E est alors, dès que $J \gg \Omega$, pratiquement indépendante de J ; elle l'est effectivement si Ω ou $\Omega' = 0$. Si l'on compare ce résultat à l'expression de g_J (Equation 23), on peut l'interpréter en considérant que g_E est une correction au facteur de Landé de rotation g_R , qui est lui aussi indépendant de J .

Entre deux états $|\tau\Omega\rangle$ et $|\tau'\Omega'\rangle$ donnés dans une base de cas a), un seul des opérateurs S_{\pm} ou L_{\pm} contribue au calcul de g_E . Ces deux possibilités correspondent à des situations physiquement différentes.

- La contribution issue de S_{\pm} est diagonale pour les variables électroniques orbitales : $\tau' = \tau$, $\Lambda' = \Lambda$. C'est l'interaction entre composantes de structure fine d'un même état électronique. Dans ce cas, en général les deux courbes de potentiel sont pratiquement parallèles, et les dénominateurs effectivement indépendants de J , même si l'écart énergétique $E(\tau, \Omega) - E(\tau, \Omega')$ est faible. La correction g_E sera alors importante quel que soit J , et pourra révéler de manière sensible une transition de l'état du cas a) au cas b) de Hund.

- Les contributions issues des opérateurs L_{\pm} proviennent d'états électroniques $|\tau', \Lambda'\rangle$ différents de l'état $|\tau, \Lambda\rangle$. Elles ne seront en général importantes qu'en cas de dégénérescence accidentelle des niveaux $|\tau, \Lambda, \Omega, J\rangle$ et $|\tau', \Lambda', \Omega', J\rangle$, et à ce titre révélatrices des perturbations locales de l'état $|\tau, \Omega\rangle$.

Il convient cependant de tempérer la rigueur de cette dichotomie, en particulier dans les molécules lourdes comme I_2 [2,3]. Dans ce cas, les états moléculaires réels sont mieux décrits par le cas c) de Hund que par le cas a); Λ et Σ n'étant plus définis, l'importance relative des contributions de \vec{L} et \vec{S} aux différents éléments de matrice n'est plus évidente.

3) Etude particulière du facteur de Landé "de rotation"

Nous regroupons sous ce vocable g_R et les corrections indépendantes de J au facteur de Landé moléculaire, soit :

$$\tilde{g}_R = g_R + g_E \quad \left(g_R \approx \frac{m}{M} \frac{Z}{A} \right)$$

\tilde{g}_R est le paramètre magnétique essentiel des états moléculaires "diamagnétiques" : les états bien représentés dans une base de cas a) par $\Omega=0$, ou $\Lambda=-2\Sigma$ entrent dans cette catégorie. C'est bien sûr le cas des états $^1\Sigma$, mais aussi des états $^2\Pi_{1/2}$ par exemple.

En pratique, les facteurs de Landé d'états moléculaires fondamentaux $^1\Sigma^+$ ont été étudiés expérimentalement, de façon très précise et pour de nombreuses molécules [68]. Il est alors frappant de constater que malgré le nombre et la qualité de ces données expérimentales, très peu ont reçu une interprétation théorique satisfaisante. Il n'est hélas pas dans nos possibilités de le faire : nous voudrions toutefois illustrer la difficulté de cette entreprise, et citer quelques exemples de résolution de ce problème.

L'existence des corrections g_E au facteur de rotation g_R est en fait rassurante ; en effet, g_R ne tient compte que du moment cinétique de rotation des noyaux nus, et néglige en particulier l'écrantage de la charge nucléaire par les électrons des couches internes, phénomène cependant bien prévisible. Ceci est une conséquence de la définition même des fonctions d'onde de Born-Oppenheimer où l'on a isolé les parties électronique et nucléaire des fonctions d'onde : dans cette base, de tels effets mixtes (nucléaires et électroniques) ne peuvent apparaître globalement. Dans ces conditions, l'ordre d'apparition dans les calculs des différents termes, g_R puis g_E , ne doit pas être confondu avec un ordre de perturbation ; en particulier, il n'implique rien quant à l'importance relative de ces termes.

Compte tenu de son importance, numérique et théorique, la correction électronique g_E au facteur de Landé de rotation a fait l'objet de nombreuses études [65,69,70]. Nous nous contenterons de reprendre et commenter leurs principaux résultats.

D'après l'équation (26), on constate que $g_E < 0$ pour des états moléculaires fondamentaux ($E(\tau, \Omega, J) < E(\tau', \Omega', J')$) ; g_R et g_E sont donc de signes opposés : g_E correspond bien dans ce cas à un "écrantage" des charges nucléaires. On peut scinder le calcul de g_E en deux : $g_E = g_E^I + g_E^E$, g_E^I étant la contribution des électrons internes, supposés appartenir à des couches pleines et à symétrie sphérique, autour de chacun des noyaux atomiques, et g_E^E celle des électrons externes de la molécule.

Le calcul de g_E^I [65] donne, pour des molécules homonucléaires :

$$g_E^I = - \frac{m}{M_p} \frac{Z_I}{A}$$

où Z_I est le nombre d'électrons internes liés à chaque noyau.

On constate que g_E^I a la même forme que g_R , et s'oppose à lui, jusqu'à une annulation quasi-totale pour les molécules lourdes pour lesquelles $Z - Z_I \ll Z$.

Les couches externes, ou de valence de la molécule ne sont ni sphériques, ni complètes ; la resommation ayant conduit à l'expression de g_E^I ne peut être effectuée. Le calcul de g_E^E passe par le calcul effectif de chacun des termes de la somme de perturbations, ce qui n'est pas chose aisée : il faut en effet connaître la valeur des éléments de matrice et celle des écarts d'énergie entre l'état considéré et chacun des états perturbateurs ; peu de molécules sont suffisamment bien connues pour permettre un tel calcul avec précision.

Une exception concerne par exemple l'interprétation de \tilde{g}_R dans l'état $X \ ^2\Pi_{1/2}$ de OH, très bien connu par ailleurs : cet état n'est couplé qu'à l'état A $\ ^2\Sigma^+$. Le calcul de g_E indiqué précédemment, mais ne comportant que ce seul terme, est en très bon accord avec la valeur mesurée [71]. Cependant, une telle corrélation directe entre des valeurs mesurées et calculées de \tilde{g}_R est exceptionnelle.

Pour interpréter \tilde{g}_R , une autre solution consiste à mesurer ou calculer de façon fiable, pour un même état moléculaire, le facteur de Landé \tilde{g}_R , l'anisotropie de la susceptibilité magnétique ξ_T , et le moment quadripolaire Q ; en effet, la théorie [72] montre que les "corrections électroniques" (telles que g_E) à ces trois quantités sont reliées entre elles. On peut alors vérifier la cohérence de ces trois mesures. Ceci a été fait avec succès par exemple dans l'état $X \ ^1\Sigma^+$ des molécules Li H et Li D [73].

L'interprétation des valeurs observées de \tilde{g}_R est donc de façon générale très délicate et n'a été menée à bien que pour les états fondamentaux de quelques molécules, à la suite de mesures de très haute précision. Il est donc hors de propos d'espérer autant de détails d'une étude de g_J dans un état moléculaire paramagnétique excité tel que l'état B $\ ^3\Sigma_u^-$ de Se_2 . Nous pensons toutefois avoir mis en lumière quelques faits importants :

- les couches électroniques internes de la molécule annulent de façon quasi-totale la contribution nucléaire au facteur de Landé (pour les molécules lourdes) ;

• dans un état moléculaire, le facteur de Landé de rotation \tilde{g}_R est essentiellement dû aux perturbations de l'état considéré par des états proches ; ceux-ci doivent être couplés au premier par K_R^{ND} et K_{ZE}^I ($\Delta S = 0$, $\Delta \Omega = \pm 1$). En cas de perturbations locales de ce type, les variations de \tilde{g}_R pourront alors être très importantes.

4) Facteur de Landé d'un état $^3\Sigma^-$ isolé

a) Traitement perturbatif

Nous considérons un état isolé, c'est-à-dire éloigné de tout état perturbateur ; cet état sera de plus étudié dans une base de fonctions d'onde de cas a) comme précédemment. Les facteurs de Landé des composantes de structure fine de $^3\Sigma^-$ sont, d'après l'équation (23) :

$$^3\Sigma^- \left\{ \begin{array}{ll} \Omega = 1^\pm & g_1 = -\frac{g_S^I}{J(J+1)} + \tilde{g}_R \\ \Omega = 0^+ & g_0 = 0 + \tilde{g}_R \end{array} \right. \quad \left(\begin{array}{l} \text{en unités} \\ |\mu_B| \end{array} \right) \quad (27)$$

Comme précédemment, le paramètre \tilde{g}_R est :

$$\tilde{g}_R = g_R + g_E^I + g_E^E$$

Pour $^{80}\text{Se}_2$ ($Z = 34$, $A = 80$), $g_R = \frac{m}{M} \frac{Z}{A} = 2,3 \times 10^{-4}$. Dans la configuration fondamentale de Se_2 (... $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^2$)^P, on peut admettre qu'il y a 8 électrons de valence ; la valeur de Z_I (par atome) est donc $Z_I = 34 - 4 = 30$; en conséquence, la contribution des noyaux et des couches internes à \tilde{g}_R est :

$$g_R + g_E^I = \frac{4}{80} \times \frac{m}{M_p} = 2,7 \times 10^{-5}$$

Or, le premier terme dans l'expression de g_1 étant de l'ordre de $2/J(J+1)$, ces deux contributions ne deviennent comparables que pour $J \approx 270$. En général ($J \approx 100$), $(g_R + g_E^I)$ pourra donc être négligé.

Par contre, la contribution des électrons externes g_E^E comporte une contribution due à l'interaction des deux composantes $\Omega = 0^+$ et $\Omega = 1^+$ de

l'état ${}^3\Sigma^-$ lui-même, couplées par \mathcal{K}_R^{ND} et par \mathcal{K}_{ZE}^I ; d'après l'équation (12) :

$$\langle {}^3\Sigma^-, 1^+ | \mathcal{K}_R^{ND} | {}^3\Sigma^-, 0^+ \rangle = - 2B_\Sigma \sqrt{J(J+1)}$$

et d'après (20), après symétrisation des fonctions d'onde :

$$\langle {}^3\Sigma^-, 1^+ | \mathcal{K}_{ZE}^I | {}^3\Sigma^-, 0^+ \rangle = \frac{-g'_S}{\sqrt{J(J+1)}} (-\mu B_M J)$$

Il est assez remarquable que, dans une base de cas a), les éléments de matrice diagonaux de \mathcal{K}_{ZE}^I varient comme $1/J(J+1)$, alors que les éléments non diagonaux correspondant à $\Delta\Omega = \pm 1$ varient comme $1/\sqrt{J(J+1)}$. C'est dire que ces éléments non diagonaux prendront une importance prépondérante pour les grandes valeurs de J.

Dans l'approximation des perturbations du second ordre, à l'intérieur du ${}^3\Sigma^-$, les valeurs de \tilde{g}_R pour les 3 composantes sont ainsi aisément trouvées :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Omega = 1^+ & \tilde{g}_R(1^+) = (g_R + g_E^I) + \frac{2g'_S B_\Sigma}{\lambda} \\ \Omega = 0^+ & \tilde{g}_R(0^+) = (g_R + g_E^I) - \frac{2g'_S B_\Sigma}{\lambda} \\ \Omega = 1^- & \tilde{g}_R(1^-) = (g_R + g_E^I) \end{array} \right. \quad (28)$$

La correction g_E^E aux facteurs de Landé des états $\Omega = 0^+$ et 1^+ , égale en module à $g_E^E = |2g'_S B_\Sigma/\lambda|$, indépendante de J, devient la composante essentielle de ces facteurs [74], quelle que soit la valeur de J pour l'état $\Omega = 0^+$, et pour les grandes valeurs de J pour l'état $\Omega = 1^+$. Pour fixer les idées, dans ce dernier cas, les deux contributions à g_J sont équivalentes quand $2/J(J+1) = 4B_\Sigma/\lambda$, soit quand $\lambda = 2B_\Sigma J(J+1)$. Par contre, du point de vue énergétique, nous avons vu que l'état était bien représenté par le cas a) de Hund quand $\lambda \gg BJ$, condition beaucoup moins restrictive. Les facteurs de Landé d'un état ${}^3\Sigma^-$ sont donc des indices beaucoup plus sensibles que l'énergie, de la transition du cas a) vers le cas b) de Hund ; c'est ce que nous allons étudier plus en détail.

b) Variations de g_J lors du passage d'un état $^3\Sigma^-$ du cas a) au cas b) de Hund

La théorie perturbative précédente n'est valable que pour les grandes valeurs de λ , et est du premier ordre vis-à-vis de \mathcal{H}_R^{ND} et \mathcal{H}_{ZE} . Nous avons par contre étudié en détail la transition a) \rightarrow b), du point de vue énergétique et en l'absence de champ extérieur. L'interaction $\Omega = 0^+ \leftrightarrow \Omega = 1^+$ a, dans l'approximation d'un état $^3\Sigma^-$ isolé, été caractérisée par le paramètre d'interaction $2B_\Sigma \sqrt{J(J+1)}/\lambda$; posons $\text{tg}\theta = 2B_\Sigma \sqrt{J(J+1)}/\lambda$. L'angle θ caractérise ainsi la perturbation ($0 \leq \theta < \frac{\pi}{2}$): si $\theta \approx 0$, la perturbation est faible et l'état bien représenté par le cas a); si $\text{tg}\theta \rightarrow \infty$, $\theta \rightarrow \pi/2$, la perturbation rotationnelle est très supérieure à la structure fine et l'état est mieux représenté par le cas b) de Hund.

Les fonctions d'onde normalisées $|\psi_+\rangle$ d'énergie E_+ et $|\psi_-\rangle$ d'énergie E_- ($E_- < E_+$) sont alors [61] :

$$\begin{cases} |\psi_+\rangle = \cos \theta/2 |1^+\rangle - \sin \theta/2 |0^+\rangle \\ |\psi_-\rangle = \sin \theta/2 |1^+\rangle + \cos \theta/2 |0^+\rangle \end{cases}$$

La variation de θ de 0 à $\pi/2$ permet ainsi d'étudier l'évolution de $|\psi_\pm\rangle$.

Si l'on suppose un champ magnétique B faible, le calcul du facteur de Landé peut se faire dans le cadre d'une théorie des perturbations au 1^{er} ordre, à partir de ces fonctions d'onde exactes en champ nul [75]. On trouve ainsi les valeurs des deux facteurs de Landé g_+ et g_- par :

$$\begin{cases} g_+ = g_1 \cos^2 \theta/2 + g_0 \sin^2 \theta/2 - 2 \sin \theta/2 \cos \theta/2 g_{01} \\ g_- = g_1 \sin^2 \theta/2 + g_0 \cos^2 \theta/2 + 2 \sin \theta/2 \cos \theta/2 g_{01} \end{cases}$$

Dans ces expressions, g_1 et g_0 sont les facteurs de Landé de cas a) pur précédemment définis, et g_{01} le paramètre de couplage Zeeman $g_{01} = -g'_S/\sqrt{J(J+1)}$.

La valeur des deux facteurs de Landé est donc (en négligeant la contribution constante et faible $g_R + g_E^I$) :

$$\left\{ \begin{array}{l} g_+ = \frac{-g'_S}{J(J+1)} \cos^2 \theta/2 + \sin \theta \frac{g'_S}{\sqrt{J(J+1)}} \\ g_- = \frac{-g'_S}{J(J+1)} \sin^2 \theta/2 - \sin \theta \frac{g'_S}{\sqrt{J(J+1)}} \end{array} \right. \quad (29)$$

Les expressions approchées précédentes (Equation 28) correspondent aux petites valeurs de θ ($\theta \approx \text{tg } \theta$). Remarquons que l'on a toujours :

$$g_+ + g_- = g_1 + g_0 = \frac{-g'_S}{J(J+1)}$$

Nous voyons aussi sur ces expressions que les valeurs de g_{\pm} sont sensibles à la perturbation, au premier ordre en θ (à cause du terme non diagonal proportionnel à $\sin \theta$), contrairement aux énergies en champ nul.

Le passage au cas b) correspond à la limite $\theta \rightarrow \pi/2$, obtenue quand $\lambda \rightarrow 0$ ou $BJ \rightarrow \infty$; nous suivrons cette deuxième hypothèse en considérant les grandes valeurs de J ($J \gg 1$, $J \gg \frac{\lambda}{2B}$). On a alors :

$$g_{\pm} = \frac{-g'_S}{J(J+1)} \left[\frac{1}{2} \mp \sqrt{J(J+1)} \right]$$

Puisque $J \gg 1$, $\sqrt{J(J+1)} \approx J + 1/2$, on trouve finalement ($g'_S \approx 2$) :

$$\text{Cas b) , } N = J \pm 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} g_+ = + \frac{2}{J+1} \\ g_- = - \frac{2}{J} \end{array} \right. \quad (30)$$

Ces deux valeurs représentant la limite de cas b) des facteurs de Landé ; il est aisé de constater qu'elles correspondent effectivement aux valeurs trouvées par une théorie directe du facteur de Landé dans ce cas [15].

L'interprétation physique du facteur de Landé est très simple dans ce cas b). Comme le montre le modèle vectoriel de la Figure 5b, les deux états en interaction sont tels que le spin est soit antiparallèle ($N = J+1$), soit parallèle ($N = J-1$) au moment cinétique de rotation, d'où les signes opposés pour g_{\pm} ; d'autre part, puisque $S = 1$, $|\langle \vec{J} \cdot \vec{S} \rangle| \approx J$, le facteur de Landé est alors d'environ $\pm \frac{2}{J}$, ce qui est bien ce qu'on observe.

On peut alors interpréter très simplement les variations de g lors du passage $a \rightarrow b$. Pour un état représenté par le cas a) de Hund, la transition s'opère quand J augmente. Le spin se couple alors progressivement à \vec{J} : la valeur moyenne de $\langle \vec{S} \cdot \vec{J} \rangle$ croît alors très vite.

Inversement, si l'on part d'un état décrit par le cas b), en faisant croître le paramètre λ , le spin se découple petit à petit de \vec{J} pour se coupler à l'axe internucléaire. Comme le facteur de Landé est sensible à $\vec{S} \cdot \vec{J} = SJ \cos(\vec{S}, \vec{J})$, la variation initiale de g sera lente : le passage du cas b) au cas a) se traduira, partant du cas b), plus nettement par la mesure des énergies des niveaux que par celle des facteurs de Landé.

L'ensemble des variations de g_+ et g_- en fonction de θ est représenté sur la figure 9 (pour une valeur de $J = 10$).

Une autre illustration intéressante est, pour une valeur de $\frac{B}{\lambda}$ donnée, celle des variations du facteur de Landé en fonction de J (cf. figure 10).

Dans tout ce paragraphe, il n'a pas été question du facteur de Landé de la composante $\Omega = 1^-$ du $^3\Sigma^-$, qui n'est pas affectée par la perturbation étudiée ; on a toujours :

$$g_{1^-} = \frac{-g'_S}{J(J+1)}$$

Physiquement, pour ce niveau, le spin reste toujours parallèle à l'axe internucléaire.

Nous avons montré ici le rôle central joué par le paramètre de transition $\tan \theta = 2B\sqrt{J(J+1)}/\lambda$. Il n'est peut-être pas inutile d'illustrer, par exemple dans la série des molécules homonucléaires du groupe VI-VI (dans l'état $X^3\Sigma_g^-$), cet aspect de la transition entre les cas a) et b) de Hund. Pour fixer les idées, nous avons calculé la valeur de $\theta(J=100)$ pour ces différentes molécules dans leur état fondamental, en utilisant les données spectroscopiques B et λ [51].

Pour des valeurs de J allant de 0 à 100, on constate ici que :

- l'approximation du cas a) de Hund s'applique bien à Se_2 et Te_2 ,
- l'approximation du cas b) s'applique bien à O_2 (dès que J dépasse quelques unités),
- la molécule S_2 est un exemple intermédiaire.

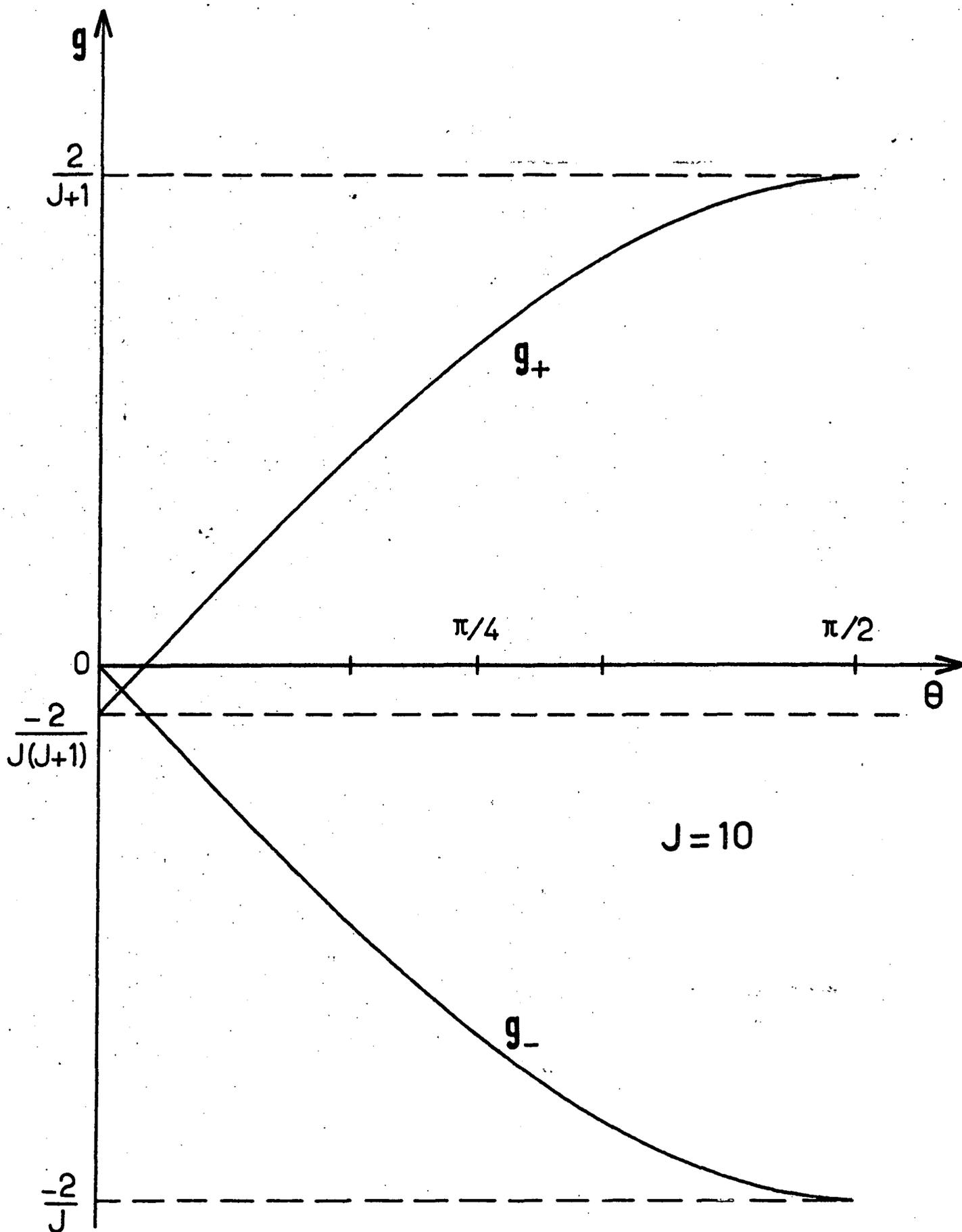


Figure 9 : Variations de g_{\pm} pour un état $^3\Sigma^-$ intermédiaire entre les cas a) et b) de Hund en fonction de $\theta = \text{Arctg} \frac{2B \sqrt{J(J+1)}}{\lambda}$.

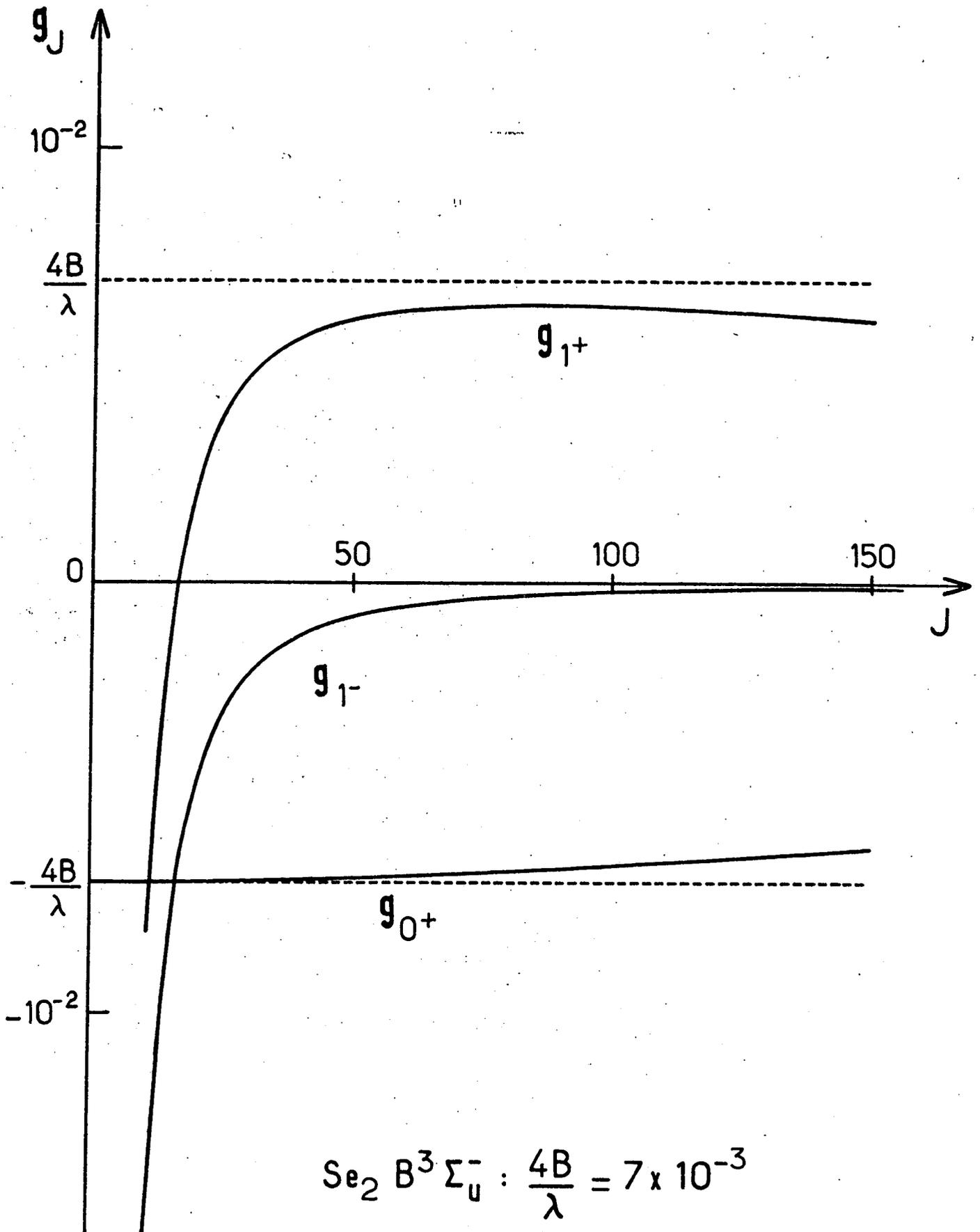


Figure 10 : Facteurs de Landé de l'état $B^3\Sigma_u^-$ de Se_2 .

Transition $a \rightarrow b$ pour l'état $X \ ^3\Sigma_g^-$
des molécules du groupe VI-VI

	O ₂	S ₂	Se ₂	Te ₂
2λ (cm ⁻¹)	3,96	23,64	511,92	1975
B_Σ (cm ⁻¹)	1,4456	0,2954	0,08992	0,03968
θ (J = 100) (degrés)	89,6	78,7	4	0,4

Rappelons que cette classification donne une bonne idée des énergies relatives des niveaux F_1 , F_2 , F_3 , mais que les valeurs des facteurs de Landé dévient très vite, dès que θ diffère de 0, des valeurs du cas a).

En résumé, nous pouvons conclure en disant que la base de cas a) n'est pas bien adaptée à la description, même approximative des facteurs de Landé dans un état $^3\Sigma^-$. L'interaction entre les composantes de structure fine induit, pour toutes les valeurs de J, des corrections à g_J fondamentales, en particulier pour la composante $\Omega = 0$. Nous nous sommes toutefois limités ici aux facteurs de Landé d'un état $^3\Sigma^-$ isolé; nous allons étudier dans le paragraphe suivant l'influence des états extérieurs perturbant celui-ci.

5) Hamiltonien Zeeman effectif dans un état $^3\Sigma^-$

Nous tiendrons ici compte des perturbations extérieures au $^3\Sigma^-$ étudié, par l'intermédiaire d'une méthode de Hamiltonien Zeeman effectif.

Une première critique à adresser au paragraphe précédent est qu'il admet une structure fine 2λ pour l'état $^3\Sigma^-$ sans poser la question de l'origine de cette structure fine. Or, nous avons vu qu'elle est due en majeure partie aux interactions spin-orbite, au 2^{ème} ordre.

Par ailleurs, nous n'avons tenu compte de l'influence du couplage rotationnel \mathcal{H}_R^{ND} qu'à l'intérieur de l'état $^3\Sigma^-$; il est clair que des états perturbateurs extérieurs peuvent de même intervenir par son intermédiaire.

Nous pouvons alors reprendre le traitement perturbatif du facteur de Landé ; de plus, nous aurons besoin d'une estimation précise des termes Zeeman non diagonaux entre les composantes $\Omega=0^+$ et $\Omega=1^+$ du $^3\Sigma^-$. L'ensemble de ces données peut être fourni par un Hamiltonien Zeeman effectif [72] agissant à l'intérieur du $^3\Sigma^-$ et prenant en compte les états extérieurs, au second ordre de perturbation. En généralisant l'équation (24) du paragraphe II.2, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \langle ^3\Sigma^-, \Omega_1 | \mathcal{H}^{\text{eff}} | ^3\Sigma^-, \Omega_2 \rangle &= \langle ^3\Sigma^-, \Omega_1 | (V + \mathcal{H}_{\text{ZL}}) | ^3\Sigma^-, \Omega_2 \rangle \\ &+ \sum_{\tau', \Omega'} \langle ^3\Sigma^-, \Omega_1 | (V + \mathcal{H}_{\text{ZL}}) | \tau', \Omega' \rangle \times \langle \tau', \Omega' | (V + \mathcal{H}_{\text{ZL}}) | ^3\Sigma^-, \Omega_2 \rangle \\ &\times \frac{1}{2} \left[\frac{1}{E(^3\Sigma_{\Omega_1}^-) - E(\tau', \Omega')} + \frac{1}{E(^3\Sigma_{\Omega_2}^-) - E(\tau', \Omega')} \right] \end{aligned}$$

V regroupant les termes non diagonaux du Hamiltonien de la molécule isolée, dans la base de cas a) :

$$V = \mathcal{H}_{\text{SO}} + \mathcal{H}_{\text{R}}^{\text{ND}} + \dots$$

Le Hamiltonien Zeeman linéaire effectif ainsi obtenu, $\mathcal{H}_{\text{ZL}}^{\text{eff}}$ résulte alors de la réunion de tous les termes proportionnels à B :

$$\begin{aligned} \langle ^3\Sigma^-, \Omega_1 | \mathcal{H}_{\text{ZL}}^{\text{eff}} | ^3\Sigma^-, \Omega_2 \rangle &= \langle ^3\Sigma^-, \Omega_1 | \mathcal{H}_{\text{ZL}} | ^3\Sigma^-, \Omega_2 \rangle \\ &+ \sum_{\tau', \Omega'} \left\{ \langle ^3\Sigma^-, \Omega_1 | V | \tau', \Omega' \rangle \langle \tau', \Omega' | \mathcal{H}_{\text{ZL}} | ^3\Sigma^-, \Omega_2 \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle ^3\Sigma^-, \Omega_1 | \mathcal{H}_{\text{ZL}} | \tau', \Omega' \rangle \langle \tau', \Omega' | V | ^3\Sigma^-, \Omega_2 \rangle \right\} \\ &\times \frac{1}{2} \left[\frac{1}{E(^3\Sigma_{\Omega_1}^-) - E(\tau', \Omega')} + \frac{1}{E(^3\Sigma_{\Omega_2}^-) - E(\tau', \Omega')} \right] \quad (31) \end{aligned}$$

La sommation porte sur toutes les composantes de structure fine des états $\tau' \neq ^3\Sigma^-$. Pour le calcul des éléments non diagonaux, \mathcal{H}_{ZL} se réduit à \mathcal{H}_{ZE} , qui n'a d'éléments de matrice non nuls que pour $\Delta\Omega = \pm 1$ et $\Delta S = 0$. Cette sommation ne comportera donc que des états $^3\Pi$.

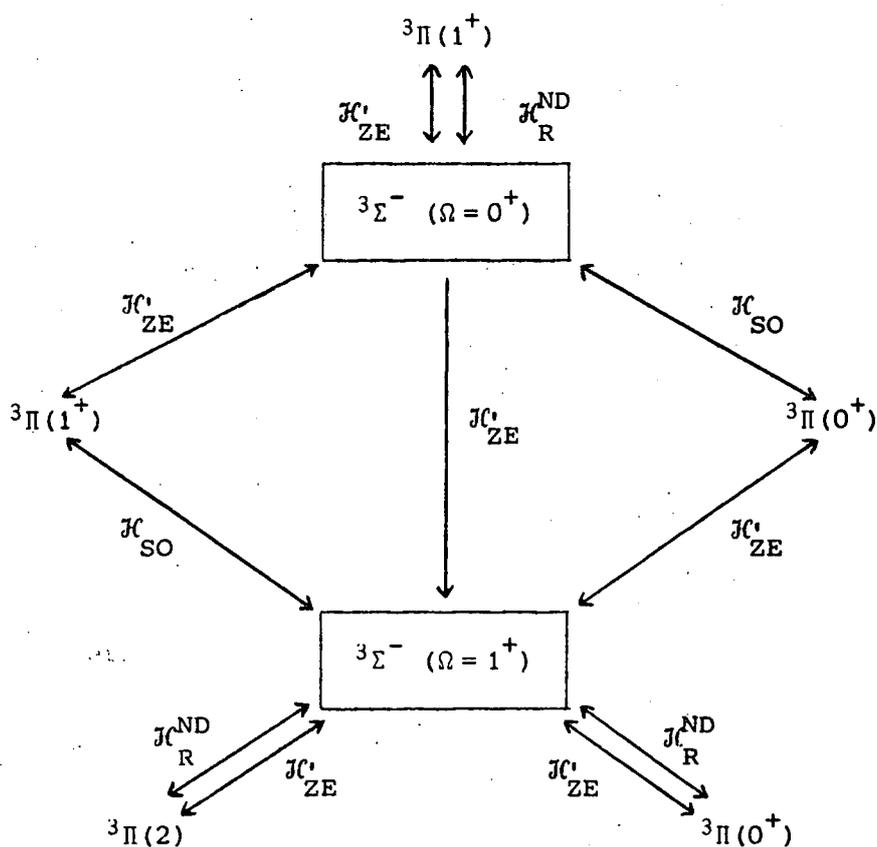
- Éléments de matrice Zeeman diagonaux $\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega$, $\Omega' = \Omega \pm 1$:

La seule partie de V à considérer est \mathcal{H}_R^{ND} ; les expressions correspondantes se déduisent de l'équation (26) en n'utilisant que les termes proportionnels à L_{\pm} . Les contributions résultantes sont alors des corrections à g_R (presque constantes en fonction de J).

- Éléments de matrice Zeeman non diagonaux :

Nous considérerons l'élément correspondant à $\Omega_1 = 0$, $\Omega_2 = 1$. Les valeurs de Ω' ($^3\Pi$) intervenant dans le calcul sont $\Omega' = 0, +1$. \mathcal{H}_{ZE}' implique $\Delta\Omega = \pm 1$, et v , $|\Delta\Omega| \leq 1$; la seule composante de V participant à ce terme est donc $\mathcal{H}_{SO}(\Delta\Omega=0)$, le saut $|\Delta\Omega| = 1$ étant alors effectué par \mathcal{H}_{ZE}' .

Les différentes contributions au Hamiltonien Zeeman effectif sont résumées dans le schéma suivant :



On peut alors décrire l'interaction Zeeman efficace à l'intérieur de l'état $^3\Sigma^-$ par la matrice :

$$J_{ZL}^{eff} = (-\mu_B M_J) \begin{pmatrix} g^{eff}(0^+) & g_{01}^{eff} \\ g_{01}^{eff} & g^{eff}(1^+) \end{pmatrix}$$

avec :

$$\bullet g^{eff}(0^+) = g_R + g_E^I + 2g_L^I \Sigma_{^3\Pi_1} \frac{\langle ^3\Sigma^-, 0 | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} L_- | ^3\Pi, 1 \rangle \langle ^3\Pi, 1 | L_+ | ^3\Sigma^-, 0 \rangle}{E(^3\Sigma_0) - E(^3\Pi_1)} \quad (32a)$$

$$\bullet g^{eff}(1^\pm) = \left\{ \frac{-g_S^I}{J(J+1)} + (g_R + g_E^I) \right\} + 2g_L^I \Sigma_{^3\Pi} \left\{ \frac{\langle ^3\Sigma^-, 1 | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} L_- | ^3\Pi, 2 \rangle \langle ^3\Pi, 2 | L_+ | ^3\Sigma^-, 1 \rangle}{E(^3\Sigma_1) - E(^3\Pi_2)} \left(\frac{J(J+1) - 6}{2J(J+1)} \right) + \frac{\langle ^3\Sigma^-, 1 | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} L_+ | ^3\Pi, 0 \rangle \langle ^3\Pi, 0 | L_- | ^3\Sigma^-, 1 \rangle}{E(^3\Sigma_1) - E(^3\Pi_0)} \right\} \quad (32b)$$

et :

$$g_{01}^{eff} = \frac{-g_S^I}{\sqrt{J(J+1)}} - \frac{g_L^I}{\sqrt{2J(J+1)}} \Sigma_{^3\Pi} \left\{ \langle ^3\Sigma, 0 | \mathcal{H}_{SO} | ^3\Pi, 0 \rangle \langle ^3\Pi, 0 | L_- | ^3\Sigma, 1 \rangle \times \frac{1}{2} \left(\frac{1}{E(^3\Sigma_0) - E(^3\Pi_0)} + \frac{1}{E(^3\Sigma_1) - E(^3\Pi_0)} \right) + \langle ^3\Sigma, 0 | L_- | ^3\Pi, 1 \rangle \langle ^3\Pi, 1 | \mathcal{H}_{SO} | ^3\Sigma, 1 \rangle \times \frac{1}{2} \left(\frac{1}{E(^3\Sigma_0) - E(^3\Pi_1)} + \frac{1}{E(^3\Sigma_1) - E(^3\Pi_1)} \right) \right\} \quad (32c)$$

Il peut paraître superflu de distinguer les énergies de structure fine des différents états $^3\Sigma$ et $^3\Pi$; nous pensons cependant que ce détail permet de mieux saisir les différents "chemins" intervenant dans le calcul. Ceci nous sera par ailleurs utile dans l'étude de perturbations locales.

Des expressions équivalentes ont été obtenues par Christensen et Veseth [76], dans le cas où l'écart ${}^3\Pi \leftrightarrow {}^3\Sigma$ est très supérieur aux structures fines.

Un schéma tout à fait analogue permettrait de trouver une valeur effective des éléments de matrice de \mathcal{H}_R^{ND} dans l'état ${}^3\Sigma^-$ perturbé par des états ${}^3\Pi$, expliquant l'écart entre le paramètre P défini par Veseth [47] et $B_\Sigma \sqrt{2}$:

$$\langle {}^3\Sigma_0 | \mathcal{H}_R^{ND} | {}^3\Sigma_1 \rangle_{\text{eff}} = -P \sqrt{2J(J+1)} = -\sqrt{J(J+1)}$$

$$\left\{ \begin{aligned} & 2B_\Sigma + \sqrt{2} \sum_{3\Pi} \left[\langle {}^3\Sigma_0 | \mathcal{H}_{SO} | {}^3\Pi_0 \rangle \langle {}^3\Pi_0 | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} L_- | {}^3\Sigma_1 \rangle \right. \\ & \left. + \langle {}^3\Sigma_0 | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} L_- | {}^3\Pi_1 \rangle \langle {}^3\Pi_1 | \mathcal{H}_{SO} | {}^3\Sigma_1 \rangle \right] \frac{1}{E({}^3\Sigma) - E({}^3\Pi)} \end{aligned} \right\}$$

Pour conclure ce paragraphe, nous voudrions insister sur l'importance des corrections "électroniques" aux facteurs de Landé dans une base de cas a). Plus précisément, nous avons constaté que :

- \mathcal{H}_R^{ND} intervient dans un calcul effectif des éléments de matrice diagonaux,

- c'est par contre \mathcal{H}_{SO} qui intervient dans celui des éléments non diagonaux $\Delta\Omega = \pm 1$.

Dans cette partie, nous avons constaté que le calcul des facteurs de Landé moléculaires fait intervenir de nombreux termes, même dans le cas de molécules diatomiques symétriques et sans spin nucléaire. Ces différents termes peuvent être du même ordre de grandeur et se compenser les uns les autres (g_R et g_E^I). Par ailleurs, la base de cas a) utilisée n'est pas très favorable à l'étude de l'effet Zeeman, car les termes non diagonaux dans cette base dominent en fait, les termes diagonaux. Ceci explique la très grande sensibilité des facteurs de Landé aux diverses perturbations moléculaires (passage du cas a) au cas b), ou perturbations locales). Réciproquement, la mesure de g_J peut donc être un outil sensible d'analyse des états moléculaires.

PARTIE IV

LES PERTURBATIONS MOLECULAIRES

I - NOTION DE PERTURBATION

Notre intention est ici, non pas d'effectuer une étude générale des perturbations moléculaires [32,77], mais d'illustrer les différents aspects des perturbations dans la molécule Se_2 ou les molécules analogues.

Une définition très générale des perturbations pourrait être celle donnée par Hougen [78] : on dit qu'il y a perturbation chaque fois qu'un phénomène imprévu théoriquement apparaît dans un spectre, ou dans tout autre propriété moléculaire. Pour vague qu'elle soit, cette définition met cependant nettement l'accent sur le fait que les perturbations ne se distinguent que par rapport à un modèle théorique préétabli. Si l'on disposait d'une solution exacte du problème moléculaire, celle-ci intégrerait tout ce qui apparaît, en utilisant des solutions approchées, comme des perturbations. Il n'est donc pas inutile de rappeler ici les bases du Hamiltonien moléculaire que nous utilisons. Nous nous sommes placés dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer : celle-ci suppose un découplage des degrés de liberté électronique, vibrationnel et rotationnel de la molécule. La fonction d'onde électronique est alors caractérisée par un ensemble de bons nombres quantiques ($\Lambda, S, \Sigma, \Omega \dots$) ; nous l'avons caractérisée ici par le ket $|\tau, \Lambda, S, \Sigma, \Omega\rangle$

appartenant à une base de fonctions d'onde dite de cas a) de Hund. La fonction d'onde électronique étant donnée, nous avons admis que le mouvement des noyaux s'effectue dans un potentiel moyen $V(r)$, et est caractérisé à son tour par les nombres quantiques v et J . Nous avons choisi cette base de fonctions d'onde de Born-Oppenheimer essentiellement en raison de sa simplicité. Les énergies moléculaires sont alors les éléments de matrice du Hamiltonien moléculaire diagonaux dans cette base, en négligeant donc les termes non diagonaux de \mathcal{H} .

Les perturbations moléculaires sont donc ici issues des termes non diagonaux du Hamiltonien moléculaire dans la base de cas a). Nous avons en fait déjà étudié les principaux termes non diagonaux de \mathcal{H} (\mathcal{H}_{SO} , \mathcal{H}_R^{ND} , \mathcal{H}_v ...). La prise en compte de ces perturbations entraîne deux conséquences observables :

- l'énergie réelle d'un niveau E est différente de l'énergie calculée dans le cas a) ;

- la fonction d'onde de ce niveau n'est plus une fonction d'onde de cas a) pure, mais une superposition de plusieurs fonctions de base caractérisées par des nombres quantiques et des courbes de potentiel différents.

Expérimentalement, la mise en évidence d'une perturbation peut se faire :

- soit par la mesure de l'énergie d'un niveau,
- soit par une étude de sa fonction d'onde : nous avons déjà vu l'importance de la mesure des facteurs de Landé ; nous étudierons ici de plus la modification des propriétés radiatives (existence "d'extra-raies", variation des durées de vie, ...) des niveaux excités perturbés.

Les principaux termes du Hamiltonien moléculaire, non diagonaux dans la base de cas a) sont :

- \mathcal{H}_{SO} et \mathcal{H}_v qui couplent des états de même valeur de Ω ($\Delta\Omega = 0$) et provoquent les perturbations homogènes.
- \mathcal{H}_R^{ND} qui couple des états dont les valeurs de Ω diffèrent de 1 ($\Delta\Omega = \pm 1$), et est la principale origine des perturbations hétérogènes.
- Nous avons vu de plus l'influence des termes non diagonaux de l'interaction Zeeman \mathcal{H}_{ZE} .

Les différentes règles de sélection ont déjà été formulées ; rappelons simplement que pour les Hamiltoniens indépendants d'un champ extérieur $\Delta J = 0$.

♦ Les perturbations homogènes ($\Delta\Omega = 0$) se caractérisent par des éléments de matrice

$$\langle \tau, \Omega, J | \mathcal{H}_{SO} \text{ ou } \mathcal{H}_V | \tau', \Omega, J \rangle \quad \text{indépendants de } J$$

♦ Les perturbations hétérogènes ($\Delta\Omega = \pm 1$) ont des éléments de matrice

$$\langle \tau, \Omega, J | \mathcal{H}_R^{ND} | \tau', \Omega \pm 1, J \rangle \text{ proportionnels à } \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)}$$

Ceci ne concerne que les dépendances explicites en J ; en réalité, les potentiels moléculaires dépendant de J par l'intermédiaire du terme centrifuge $\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1)$, les fonctions d'onde de vibration varient (lentement en général) avec J . En conséquence, la valeur numérique des éléments de matrice vibrationnels dépend elle aussi, mais faiblement, de J .

Dans une théorie de perturbation au deuxième ordre, l'énergie E_1 et la fonction d'onde $|\tilde{1}, v, J\rangle$ perturbées de l'état $|1, v, J\rangle$ s'écrivent :

$$E_1(v, J) = E_1^0(v, J) + \langle 1, v, J | W | 1, v, J \rangle + \sum_{\substack{i \neq 1 \\ v'}} \frac{|\langle i, v', J | W | 1, v, J \rangle|^2}{E_1^0(v, J) - E_i^0(v', J)} \quad (33a)$$

$$|\tilde{1}, v, J\rangle = |1, v, J\rangle + \sum_{\substack{i \neq 1 \\ v'}} \frac{\langle i, v', J | W | 1, v, J \rangle}{E_1^0(v, J) - E_i^0(v', J)} |i, v', J\rangle \quad (33b)$$

Dans cette expression, les niveaux $|1, v, J\rangle$ et $|i, v', J\rangle$ non perturbés ont les énergies $E_1^0(v, J)$ et $E_i^0(v', J)$ et W est le Hamiltonien de perturbation.

On distingue alors :

- Les perturbations globales et lointaines quand les termes de perturbation varient lentement avec v et J , c'est-à-dire quand les états perturbateurs sont suffisamment éloignés pour que les dénominateurs d'énergie

$(E_1^0(v, J) - E_i^0(v', J))$ ne puissent jamais prendre des valeurs très petites (c'est-à-dire du même ordre que $\langle i, v', J | W | 1, v, J \rangle$). Une telle perturbation affecte alors, à des degrés variés, tous les niveaux de vibration-rotation de l'état électronique 1.

• Les perturbations locales pour lesquelles il apparaît pour certains niveaux des termes résonnants dans la somme $\sum_{i \neq 1, v'} \left\{ \right\}$. En général, ces effets résonnants n'affectent que quelques niveaux rovibrationnels consécutifs. Les zones perturbées apparaissent alors aléatoirement réparties parmi les niveaux rovibrationnels de l'état 1. Pour les niveaux $| 1, v, J \rangle$ fortement perturbés, il existe donc au moins un ensemble de niveaux $| i, v', J \rangle$ discrets tels que :

$$|E_1^0(v, J) - E_i^0(v', J)| \lesssim |\langle 1, v, J | W | i, v', J \rangle|$$

• Les prédissociations, dues au couplage de l'état $| 1, v, J \rangle$ avec un continuum de même énergie. Le traitement de perturbation au deuxième ordre donné dans les équations (33) n'est pas adéquat. La principale conséquence du couplage est alors qu'il confère à l'état $| 1, v, J \rangle$ une possibilité de dissociation de la molécule.

Ces trois cas de perturbations sont résumés sur la figure 11.

Nous allons maintenant étudier plus en détail ces différentes situations.

II - PERTURBATIONS LOINTAINES

a) Généralités

La situation est schématisée sur la figure 11a. L'équation (33a) bien connue, donnant le déplacement énergétique $\Delta E^{(2)}(v, J)$ se prête mal à une discussion physique. Il est plus parlant d'utiliser la forme semi-classique correspondante [79] :

$$\Delta E^{(2)}(1, v, J) = \left\langle \sum_i \frac{W_{i1}^2(r)}{U_1(r) - U_i(r)} \right\rangle_{cl, v, J} \quad (34)$$

$W_{i1}(r)$ est la valeur du Hamiltonien d'interaction pour une valeur r donnée de la distance interatomique, $U_1(r)$ et $U_i(r)$ sont les courbes de potentiel moléculaire des états 1 et i .

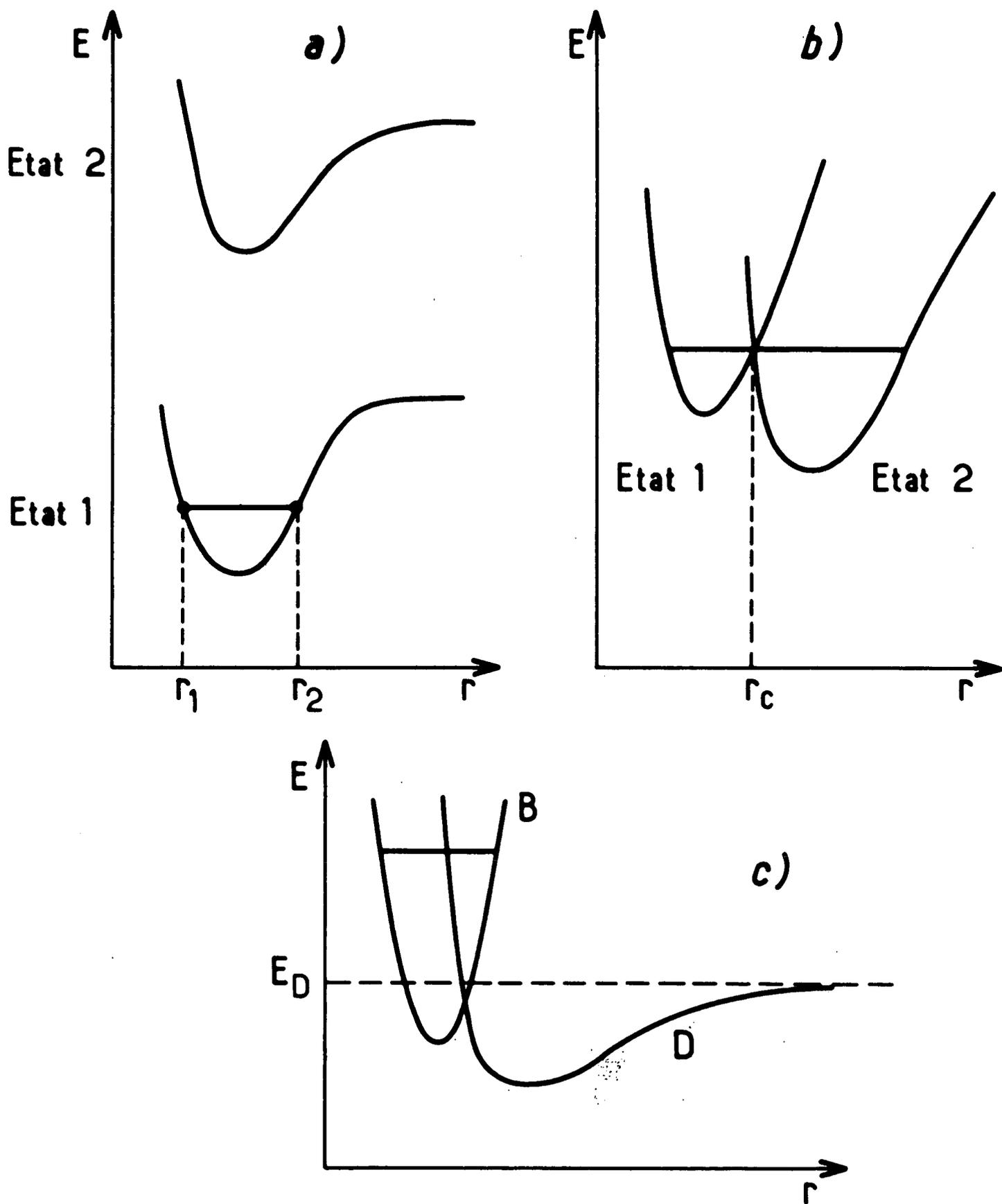


Figure 11 : Schéma des différents types de perturbations :

- a) Perturbation lointaine.
- b) Perturbation locale.
- c) Prédissociation.

La valeur moyenne classique d'une quantité $f(r)$ est donnée par :

$$\langle f(r) \rangle_{cl} = \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{p(r)} f(r) \Big/ \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{p(r)} \quad (35)$$

Elle est obtenue en pondérant chaque point de l'intervalle classiquement autorisé $[r_1, r_2]$ dans l'état électronique considéré par le temps passé en ce point $dt = \frac{\mu dr}{p(r)}$, $p(r)$ étant la valeur classique de l'impulsion radiale donnée par :

$$\frac{p(r)^2}{2\mu} = E_1(v, J) - U_1(r) - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1) \quad (36)$$

Le déplacement $\Delta E^{(2)}(1, v, J)$ apparaît donc comme la moyenne pondérée sur la zone classiquement autorisée dans l'état 1, de $W_{1i}^2(r)/(U_1(r) - U_2(r))$.

La formule semi-classique (34) a donc l'avantage sur la formule (33) de faire apparaître l'état perturbateur $|i\rangle$ globalement par l'intermédiaire de la courbe de potentiel $U_1(r)$, et donc de correspondre à une resommation de l'influence de tous les états vibrationnels $|i, v'\rangle$. A ce titre, elle précise la condition de perturbation lointaine qui est ici :

$$|U_1(r) - U_i(r)| \gg W_{1i}(r) \quad \text{pour} \quad r_1 \leq r \leq r_2$$

r_1 et r_2 étant les points de rebroussement du mouvement classique dans l'état $|1, v\rangle$.

Il apparaît alors que la variation implicite de $\Delta E_{1,v,J}^{(2)}$ avec v et J est lente même si l'interaction $W_{1i}(r)$ varie rapidement avec r : en effet, cette variation ne résulte que du déplacement du domaine d'intégrations $[r_1, r_2]$ avec v et J et non d'un changement de la quantité à intégrer. Les diverses propriétés de l'état 1 induites par cette perturbation, et expérimentalement mesurées, apparaissent donc comme des paramètres effectifs de l'ensemble de l'état [80,81], résultant de la prise en compte au deuxième ordre de perturbation des interactions $1 \leftrightarrow i$.

En particulier, puisque le résultat de la perturbation s'exprime comme une intégrale sur la variable radiale r , on peut ainsi définir une courbe de potentiel effective pour l'état 1 qui est :

$$\tilde{U}_1(r) = U_1(r) + \sum_i \frac{W_{i1}^2(r)}{U_1(r) - U_i(r)} \quad (37)$$

b) Exemples

La structure fine des états $^3\Sigma^-$ illustre bien l'effet des perturbations lointaines. Les variations $2\lambda(v, J)$ dans l'état $X \ ^3\Sigma_g^-$ de $^{80}\text{Se}_2$, dues essentiellement à l'interaction spin-orbite avec $b \ ^1\Sigma_g^+$, peuvent être déduites de [25] :

$$2\lambda(v, J) \approx 511,92 + 1,764 (v + 1/2) + 1,44 \times 10^{-2} (v + 1/2)^2 + \dots$$

$$+ [1,77 \times 10^{-4} + \dots] J(J+1) + \dots \text{ cm}^{-1} \quad ;$$

elles montrent à la fois l'importance et la lenteur des variations de cet effet.

Dans ce modèle, l'écart mesuré des valeurs de la constante rotationnelle dans les composantes $\Omega = 0^+$ et $\Omega = 1^+$ du $^3\Sigma^-$:

$$\Delta B = B_e(1_g^+) - B_e(0_g^+) = (1,77 \pm 0,50) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

a essentiellement deux origines :

- l'interaction rotationnelle non diagonale $\mathcal{K}_R^{\text{ND}}$ entre $\Omega = 1^+$ et $\Omega = 0^+$,

ΔB_1 :

$$\Delta B_1 = \frac{4B^2}{\lambda} = 1,27 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

- la variation avec r des termes perturbateurs spin-orbite précédents ΔB_2 .

La valeur mesurée de ΔB , proche de ΔB_1 , n'est pas connue avec une précision suffisante pour qu'on puisse déterminer la part d'une éventuelle contribution ΔB_2 ; on ne peut donc pas dans ce cas étudier l'écart entre le paramètre P de Veseth [47] et $B\sqrt{2}$.

Intéressons-nous maintenant aux fonctions d'onde.

Pour les différents composantes de l'état $X \ ^3\Sigma_g^-$ de Se_2 , on peut dire que les bons nombres quantiques sont :

pour $^3\Sigma^-(0^+)$: $\Sigma = 0$ pour J faible

pour $^3\Sigma^-(1^+)$: $S = 1$, $|\Sigma| = 1$ pour J faible

pour $^3\Sigma^-(1^-)$: $S = 1$, $|\Sigma| = 1$

Ceci permet de préciser ces fonctions d'onde de cas c) de Hund, en les projetant sur une base limitée ($^1\Sigma_g^+ + ^3\Sigma_g^-$) de fonctions d'onde de cas a).

La situation des états $^3\Sigma^-$ excités est beaucoup moins claire, compte tenu de l'éventuelle proximité d'un grand nombre d'états perturbateurs. En particulier dans les états excités B $^3\Sigma^-$ des molécules du groupe VI-VI, on observe que la structure fine $2\lambda(v) = E(B1^+, v) - E(B0^+, v)$ varie, par exemple :

- . de façon régulière mais très rapide dans O_2 [82],
- . de façon apparemment erratique dans S_2 [83].

On peut simplement espérer que l'étude des transitions optiques, en particulier vers $X \ ^3\Sigma^-$, permette d'analyser ces états et leurs perturbations.

c) Influence des perturbations sur les spectres optiques : application aux transitions B $^3\Sigma_u^- \leftrightarrow X \ ^3\Sigma_g^-$ de Se_2

c1) Probabilités de transition dipolaire électrique - Durée de vie

La probabilité d'émission dipolaire électrique d'un niveau excité $|1, v, J\rangle$ vers un niveau $|0, v'', J''\rangle$ d'énergie inférieure est proportionnelle au carré de l'élément de matrice du dipôle électrique ; le coefficient d'Einstein A qui la décrit est :

$$A(1, v, J ; 0, v'', J'') = \frac{64\pi^4}{3h} \sigma^3(1, v, J ; 0, v'', J'') \times \frac{S_{JJ''}}{2J+1} |\langle 1, v | D(r) | 0, v'' \rangle|^2 \quad (38)$$

où $\sigma(1, v, J ; 0, v'', J'')$ est le nombre d'onde de la transition, $\langle 1, v | D(r) | 0, v'' \rangle$ l'élément de matrice du dipôle électrique, et $S_{JJ''}$ le coefficient de Hönl-London de la transition [15] $\left(\sum_{J''} S_{JJ''} = 2J+1 \right)$.

La durée de vie radiative de l'état $| 1, v, J \rangle$ est alors donnée par :

$$\frac{1}{\tau(1, v, J)} = \Gamma(1, v, J) = \sum_{0, v'', J''} A(1, v, J ; 0, v'', J'')$$

$\Gamma(1, v, J)$ étant la probabilité d'émission radiative de l'état.

Nous nous contenterons ici d'étudier la perturbation de l'état $| 1, v, J \rangle$ par un seul état $| 2, v', J \rangle$ ($i=2$). Dans ces conditions, les fonctions d'onde des états perturbés sont, par exemple :

$$\begin{cases} |\tilde{1}, v, J \rangle = \alpha | 1, v, J \rangle + \beta | 2, v', J \rangle \\ |\tilde{2}, v', J \rangle = -\beta | 1, v, J \rangle + \alpha | 2, v', J \rangle \end{cases}$$

$$(\alpha^2 + \beta^2 = 1, \quad |\alpha| > |\beta|)$$

Nous utilisons systématiquement la notation $\tilde{\nu}$ pour les états perturbés.

Les éléments de matrice du dipôle électrique entre ces états et $| 0, v'', J'' \rangle$ sont donc des combinaisons linéaires de :

$$\mu_{01} = \langle 1, v, J | D | 0, v'', J'' \rangle$$

et
$$\mu_{02} = \langle 2, v', J | D | 0, v'', J'' \rangle$$

Les coefficients d'Einstein perturbés sont proportionnels à :

$$\begin{cases} |\tilde{\mu}_{01}|^2 = \alpha^2 |\mu_{01}|^2 + \beta^2 |\mu_{02}|^2 + 2\alpha\beta \operatorname{Re}(\mu_{01} \mu_{02}^*) \\ |\tilde{\mu}_{02}|^2 = \beta^2 |\mu_{01}|^2 + \alpha^2 |\mu_{02}|^2 - 2\alpha\beta \operatorname{Re}(\mu_{01} \mu_{02}^*) \end{cases} \quad (39)$$

(on suppose ici α, β réels).

De même que les fonctions d'onde, les propriétés radiatives des états 1 et 2 sont donc modifiées par la perturbation. Etudions quelques exemples :

- $\mu_{02} = 0$:

$$\begin{cases} |\tilde{\mu}_{01}|^2 = \alpha^2 |\mu_{01}|^2 \\ |\tilde{\mu}_{02}|^2 = \beta^2 |\mu_{01}|^2 \end{cases}$$

La force de raie $1 \rightarrow 0$ se répartit maintenant sur les 2 transitions $\tilde{1} \rightarrow 0$ et $\tilde{2} \rightarrow 0$; cette dernière forme une extra-raie dans le spectre. Par contre, l'intensité de $1 \rightarrow 0$ est modifiée (ici diminuée) par l'interaction.

- μ_{01} et μ_{02} différents de 0 :

L'existence du terme croisé $\alpha\beta \mu_{02} \mu_{01}$ montre que les intensités des transitions ne sont pas simplement des moyennes pondérées de $|\mu_{01}|^2$ et $|\mu_{02}|^2$, mais plutôt :

$$\begin{cases} |\alpha \mu_{01} + \beta \mu_{02}|^2 \\ |\beta \mu_{01} - \alpha \mu_{02}|^2 \end{cases}$$

Néanmoins la somme des coefficients d'Einstein se conserve puisque :

$$|\tilde{\mu}_{01}|^2 + |\tilde{\mu}_{02}|^2 = |\mu_{01}|^2 + |\mu_{02}|^2$$

Ces différentes relations sont vraies pour chacune des transitions dipolaires électriques ; l'effet de la perturbation sur les probabilités totales d'émission et les durées de vie résulte de la somme de ces effets sur tous les niveaux fondamentaux $|0, v'', J'' \rangle$ possibles.

Si les états $|0\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ sont tous bien décrits (en dehors de la perturbation) par le cas a) de Hund, les facteurs de Hönl-London des différentes transitions possibles sont connus [15]. La table VII de la monographie de Hougen [12] permet un calcul commode de μ_{ij} .

Remarquons en particulier que, quand $J \gg \Omega$:

- pour les transitions dites parallèles ($\Delta\Lambda = \Delta\Omega = 0$) :

$$I_R(J) \propto J(J=J''+1) \quad I_P(J) \propto J(J=J''-1) \quad I_Q(J) \propto 1/J(J=J'')$$

- pour les transitions perpendiculaires ($\Delta\Lambda = \Delta\Omega = \pm 1$) :

$$I_R(J) \propto J \qquad I_P(J) \propto J \qquad I_Q(J) \propto 2J$$

Les transitions parallèles sont donc caractérisées par l'absence de raie Q , en pratique. Par contre, les transitions perpendiculaires ont une raie Q 2 fois plus intense que les raies P ou R .

Nota : La théorie faite ici suppose une perturbation de l'état supérieur d'une transition ; elle est bien sûr valable, à des détails près, si l'état inférieur est perturbé. En particulier dans Se_2 et Te_2 , l'interaction spin-orbite intense $X \ ^3\Sigma_g^- \leftrightarrow b \ ^1\Sigma_g^+$ confère à $b \ ^1\Sigma_g^+$ un caractère partiellement triplet ($S=1$) . Ceci explique l'intensité relativement importante des transitions $B \ ^3\Sigma_u^- \leftrightarrow b \ ^1\Sigma_g^+$ dans ces molécules [26,84] .

c2) Transitions $^3\Sigma^- \leftrightarrow ^3\Sigma^-$

Nous avons vu dans la partie I (I.4.b) les règles de sélection dipolaires électriques entre 2 états $^3\Sigma^-$, bien décrits par le cas a) de Hund. On observe alors les transitions correspondant à $\Delta\Sigma=0$ (et $\Delta S=0$) , c'est-à-dire 2 systèmes indépendants $B \ 0_u^+ \leftrightarrow X \ 0_g^+$ et $B \ 1_u^\pm \leftrightarrow X \ 1_g^\pm$. Ces deux systèmes sont composés uniquement (pour $J \gg 1$) de raies P et R de même intensité.

Considérons maintenant le cas général des transitions dipolaires entre 2 états $^3\Sigma^-$ décrits par le cas c) , c'est-à-dire où seule la valeur de Ω est bien définie. On peut alors [85] ramener le calcul de l'intensité d'une raie à la détermination de 4 moments de transition :

$$\begin{aligned} \mu_{00} &= \langle ^3\Sigma_0' \mid D_z \mid ^3\Sigma_0'' \rangle \\ \mu_{11} &= \langle ^3\Sigma_1' \mid D_z \mid ^3\Sigma_1'' \rangle \\ \mu_{01} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle ^3\Sigma_0' \mid D_x - iD_y \mid ^3\Sigma_1'' \rangle \\ \mu_{10} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle ^3\Sigma_1' \mid D_x + iD_y \mid ^3\Sigma_0'' \rangle \end{aligned}$$

(l'approximation du cas a) correspondant à $\mu_{00} = \mu_{11}$, $\mu_{01} = \mu_{10} = 0$, car l'opérateur dipôle électrique n'agit pas sur le spin électronique).

Les amplitudes μ_{00} et μ_{11} sont celles des transitions parallèles ($\Delta\Omega = 0$), μ_{01} et μ_{10} celles des transitions perpendiculaires ($\Delta\Omega = \pm 1$).

Etudions le mécanisme induisant une des composantes perpendiculaires, par exemple μ_{10} . Par interaction spin-orbite, l'état $^3\Sigma_1^+$ peut être couplé avec un certain nombre d'états de $\Omega = 1$ et de même spin, en particulier un état $^3\Pi_1$ ($\Omega = 1$); en conséquence, on peut écrire comme précédemment :

$$| ^3\Sigma_1^+ \rangle = \alpha | ^3\Sigma_1, \Lambda=0, \Sigma=1 \rangle + \beta | ^3\Pi_1, \Lambda=1, \Sigma=0 \rangle$$

$$(\alpha^2 + \beta^2 = 1)$$

Les transitions $^3\Pi_1 \rightarrow ^3\Sigma_0$ sont autorisées car elles correspondent à $\Delta\Sigma = 0$; soit $\mu_{\Pi\Sigma}$ le moment de transition correspondant. Dans ce modèle, le moment de transition μ_{10} peut donc s'écrire :

$$\mu_{10} = \beta \mu_{\Pi\Sigma}$$

Pour la même raison, le moment de transition $^3\Sigma_1^+ \rightarrow ^3\Sigma_1^+$ décroît, car $\mu_{11} = \alpha \mu_{11}$.

De la même façon, un mélange spin-orbite entre $^3\Sigma_0$ et $^3\Pi_0$ confère à l'état $^3\Sigma_0$ une composante de $|\Sigma| = 1$ et contribue à l'existence du coefficient μ_{01} . Les interactions spin-orbite des états $^3\Sigma$ avec des états de spin $S \neq 1$ n'induisent pas, au premier ordre, de moment de transition vers l'état $^3\Sigma^-$ fondamental.

Nous avons ainsi qualitativement expliqué l'apparition des moments de transition μ_{10} et μ_{01} qui apparaissent lors de l'étude des transitions $^3\Sigma^- \leftrightarrow ^3\Sigma^-$ dans le cas c) de Hund.

De façon indépendante, à partir d'états $^3\Sigma^-$ bien décrits par le cas a), le découplage du spin quand J croît induit de même des transitions perpendiculaires. En effet, si comme nous l'avons déjà vu :

$$| \overset{\sim}{\Omega'} = 1^+, J' \rangle = | \Omega' = 1^+, J' \rangle - \frac{B' \sqrt{J'(J'+1)}}{\lambda'} | \Omega' = 0^+, J' \rangle$$

et

$$| \overset{\sim}{\Omega''} = 0^+, J'' \rangle = | \Omega'' = 0^+, J'' \rangle + \frac{B'' \sqrt{J''(J''+1)}}{\lambda''} | \Omega'' = 1^+, J'' \rangle$$

on trouve :

$$\langle \overbrace{\Omega' = 1^+}, J' \mid D \mid \overbrace{\Omega'' = 0^+}, J'' \rangle = \underbrace{\langle \Omega' = 1^+, J' \mid D \mid \Omega'' = 0^+, J'' \rangle}_0$$

$$+ \sqrt{J'(J'+1)} \left\{ \mu_{11} \frac{B''}{\lambda''} - \mu_{00} \frac{B'}{\lambda'} \right\}$$

(en admettant que $J'' \approx J' \gg 1$)..

Dans le cas de transitions entre états $^3\Sigma$ proches du cas a) de Hund, des transitions perpendiculaires peuvent donc apparaître faiblement comme conséquence d'une transition, soit de a) vers c), soit de a) vers b). En tenant compte des 4 moments de transition précédents et du mélange rotationnel, Tatum et Watson [85] ont calculé dans le cas général les intensités des différentes transitions possibles entre 2 états $^3\Sigma^-$. Les transitions $X \ ^3\Sigma_g^- \leftrightarrow B \ ^3\Sigma_u^-$ semblent pouvoir être décrites par un modèle voisin du cas a). Il apparaît en effet clairement que, en dehors de perturbations locales, les transitions perpendiculaires sont très faibles :

- μ_{10} et $\mu_{01} \ll \mu_{00}$ et μ_{11}

- Par ailleurs, les coefficients de mélange rotationnel peuvent être calculés à partir des données spectroscopiques. Pour $J=100$, on trouve :

$$\epsilon'_{100} = \frac{B' \sqrt{J(J+1)}}{\lambda'} \approx 0,175 \quad \text{dans l'état } B \ ^3\Sigma_u^-$$

$$\epsilon''_{100} = \frac{B'' \sqrt{J(J+1)}}{\lambda''} \approx 0,035 \quad \text{dans l'état } X \ ^3\Sigma_g^-$$

c3) Etude particulière des transitions perpendiculaires $\Delta\Omega = \pm 1$

L'ensemble des transitions possibles entre $B \ ^3\Sigma_u^-$ et $X \ ^3\Sigma_g^-$ est résumé sur la figure 12.

Les transitions parallèles $B \ 1_u^+ - X \ 0_g^+$ et $B \ 1_u^- - X \ 1_g^-$ sont les seules autorisées dans le cas a).

Les transitions perpendiculaires $B \ 1_u^- - X \ 0_g^+$ ou $B \ 0_u^+ - X \ 1_g^-$ sont induites par les déviations au cas a).

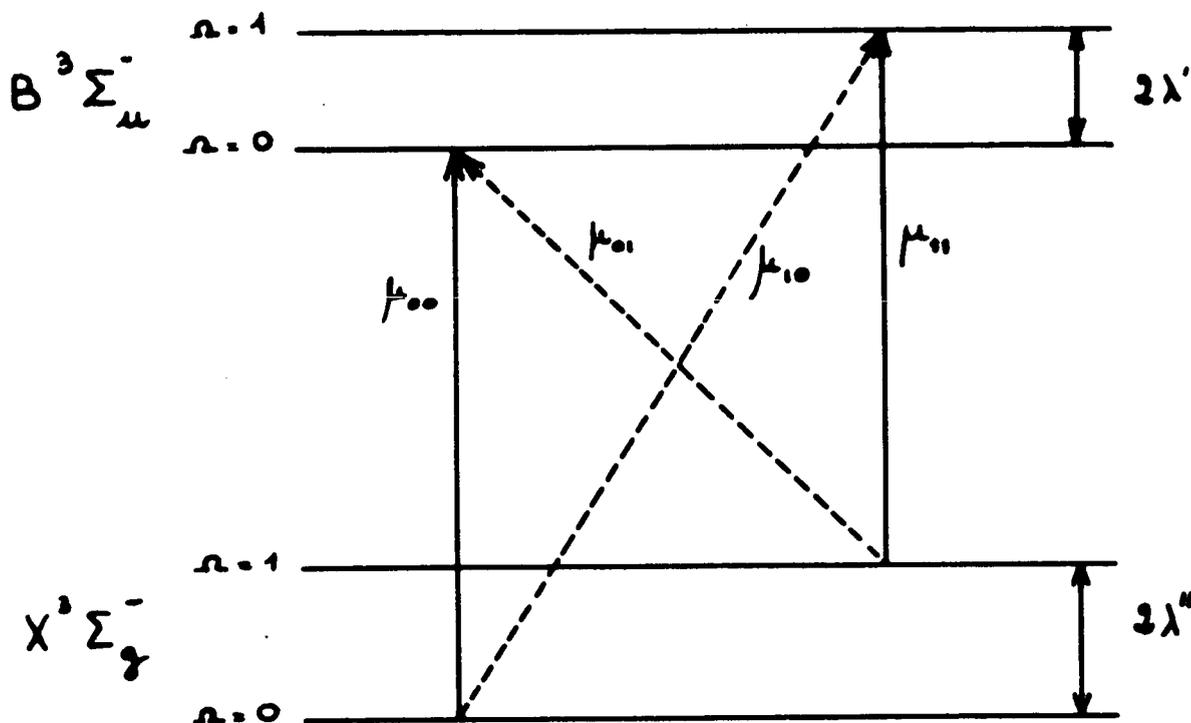


Figure 12 : Schéma des transitions possibles entre $B^3\Sigma_u^-$ et $X^3\Sigma_g^-$.

Etudions par exemple l'intensité des raies issues de $B^3\Sigma_u^+$ et aboutissant dans $X^3\Sigma_g^\pm$.

Comme nous l'avons vu dans la partie I :

- dans $B^3\Sigma_u^+$, J' est impair (niveau noté F_1)
- dans $X^3\Sigma_g^\pm$, J'' est pair dans $X^3\Sigma_g^+$ (niveau noté F_3)
 J'' est impair dans $X^3\Sigma_g^-$ (niveau noté F_2).

A partir d'un niveau $B^3\Sigma_u^+$ (J') donné, les transitions possibles vers $X^3\Sigma_g^\pm$ sont donc $P_{13}(J'+1)$, $R_{13}(J'-1)$ et $Q_{12}(J')$. D'après [85] leurs intensités sont, dans la limite $J' \gg 1$:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{13}(J'+1) \rightarrow J'(\epsilon'' \mu_{00} - \epsilon' \mu_{11} + \mu_{01})^2 = J' \mu_{01}^2 (1 + \mathcal{R})^2 \\ R_{13}(J'-1) \rightarrow J'(\epsilon'' \mu_{00} - \epsilon' \mu_{11} - \mu_{01})^2 = J' \mu_{01}^2 (1 - \mathcal{R})^2 \\ Q_{12}(J') \rightarrow 2J' \left(\frac{\epsilon' \mu_{11}}{J'} + \mu_{01} \right)^2 \approx 2J' \mu_{01}^2 \end{array} \right.$$

en négligeant le terme très petit $\epsilon' \epsilon'' \mu_{01}$, et en posant $\mathcal{R} = \frac{\epsilon'' \mu_{00} - \epsilon' \mu_{11}}{\mu_{01}}$

Si la perturbation rotationnelle existait seule ($\mu_{01} = 0$), on observerait après excitation d'un niveau $B 0_u^+$ (J') et pour chaque valeur de v'' dans $X 1_g$, un doublet de raies P, R d'intensités égales à $J'(\epsilon''\mu_{00} - \epsilon'\mu_{11})^2$, la raie Q correspondante étant très faible.

Si la perturbation spin-orbite existait seule ($\epsilon'' = \epsilon' = 0$), on observerait un triplet P, Q, R d'intensités respectives $J' \mu_{01}^2$, $2J' \mu_{01}^2$, $J' \mu_{01}^2$.

La coexistence des deux perturbations entraîne une dissymétrie des intensités des raies P et R ; il s'agit en fait d'une interférence entre les 2 moments de transition μ_{01} et $(\epsilon'' \mu_{00} - \epsilon' \mu_{11})$ constructive (par exemple) pour la raie P, destructive pour la raie R. Ce phénomène est dû à ce que le moment de transition perpendiculaire μ_{01} change de signe pour une transition P ou R [22,86]. De plus, il existe alors une raie Q. D'après les expressions données, il est clair que le rapport des intensités $\frac{I(P)}{I(R)}$ peut renseigner sur la valeur relative des moments de transition :

$$\mathcal{R} = \frac{\epsilon'' \mu_{00} - \epsilon' \mu_{11}}{\mu_{01}}$$

En fait, les intensités relatives des 3 raies sont extrêmement sensibles à la valeur et au signe de \mathcal{R} . La figure 13 illustre les variations de $\frac{I(R)}{I(P)}$ et de $\frac{I(Q)}{I(P)}$ en fonction de \mathcal{R} (en négligeant le terme $\epsilon'\mu_{11}/J$).

Quand $\mathcal{R} \gg 1$, on ne voit en pratique qu'un doublet P, R dissymétrique. L'intensité de la raie R peut même s'annuler pour $\mathcal{R} = 1$. L'intensité de la raie Q ne devient notable que pour $\mathcal{R} \lesssim 1$.

Par ailleurs, changer le signe de \mathcal{R} revient à intervertir les rôles des raies P et R :

$$\left\{ \begin{array}{ll} I(P) > I(R) & \text{pour } \mathcal{R} > 0 \\ I(P) < I(R) & \text{pour } \mathcal{R} < 0 \end{array} \right.$$

c4) Observation des transitions croisées ${}^3\Sigma_1 \leftrightarrow {}^3\Sigma_0$: structure fine des états B et X de Se_2

Les valeurs de ϵ' et ϵ'' dans les états B et X de Se_2 montrent que, en l'absence de moments de transition μ_{10} et μ_{01} , les intensités des transitions perpendiculaires sont dans ce système très faibles par rapport aux in-

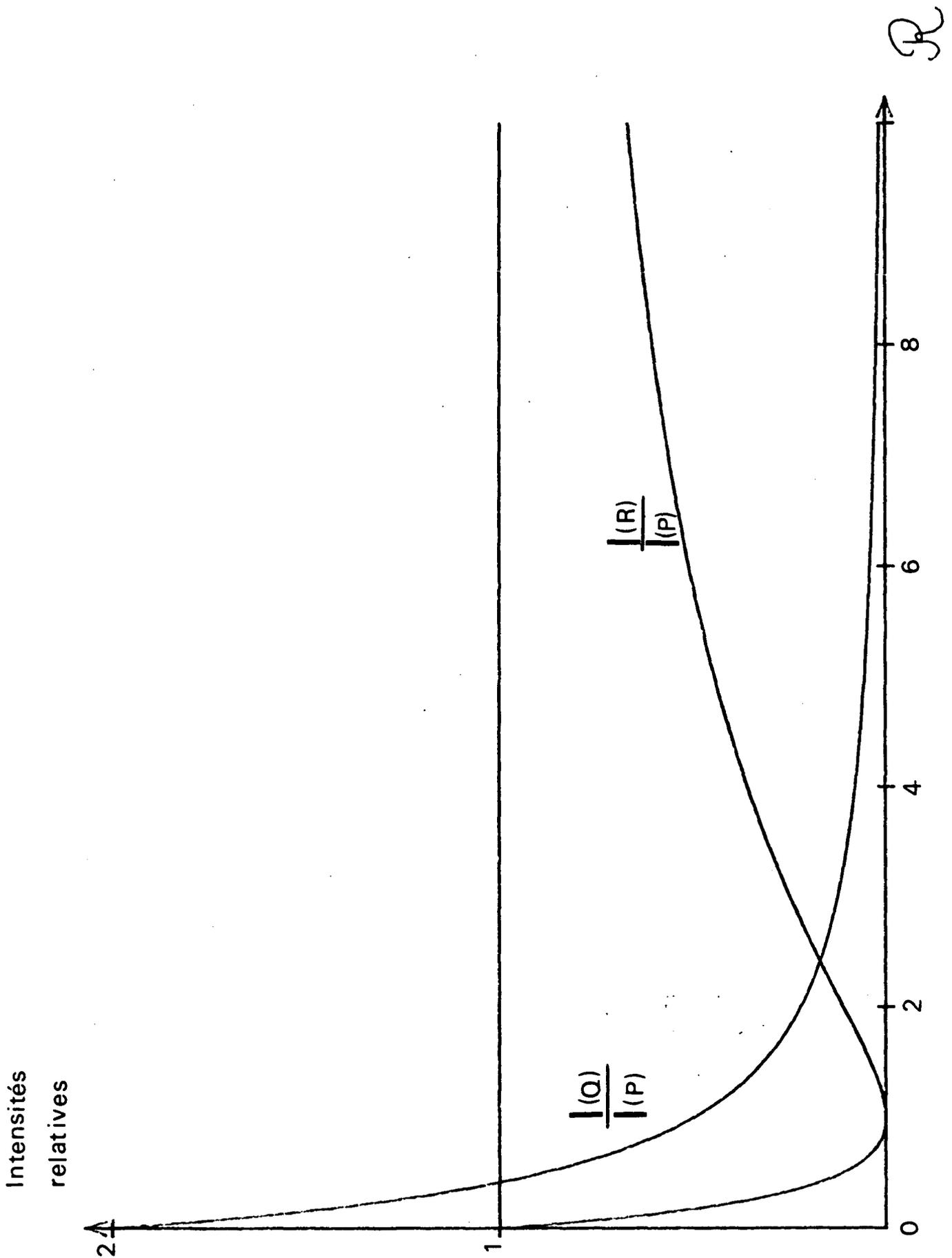


Figure 13 : Intensités relatives des transitions P, Q, R issues d'un même niveau excité ($J' \gg 1$).

tensités parallèles. En supposant $\mu_{11} = \mu_{00}$, on a :

$$\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = (\epsilon' - \epsilon'')^2 = 2 \times 10^{-2}$$

pour une valeur donnée de $J' = 100$.

Ceci explique le fait que les premières n'aient pas été observées dans les spectres d'absorption de Se_2 [6].

Par contre, l'excitation monochromatique de la molécule, en particulier par une raie laser, a l'avantage de fournir des spectres d'une très grande simplicité : en effet, une seule transition moléculaire coïncide en fréquence avec la raie excitatrice ; un seul niveau de vibration rotation (v', J') est donc peuplé dans l'état excité. Il en résulte en général un spectre de fluorescence composé d'une série de doublets P, R ($\Delta\Omega = 0$) correspondant aux différentes valeurs de v'' dans l'état final. La figure 14 donne un exemple d'un tel spectre. La raie laser diffusée coïncide avec une raie de fluorescence : l'excitation et la fluorescence de la molécule appartiennent donc bien à la même transition autorisée :



Nous avons toutefois observé en plusieurs circonstances que, entre les doublets de la série de fluorescence principale, apparaissait une série d'intensité généralement faible, ne contenant pas la raie laser (figures 15 et 16).

La figure 16 illustre de plus le phénomène d'assymétrie P/R précédemment mentionné. Ces séries de fluorescence "anormales" correspondent au fait que les transitions d'absorption et de fluorescence appartiennent à deux systèmes de bandes différentes : pour un même état excité $B \ ^3\Sigma_u^- (\Omega)$, l'état initial de la transition peut être $X \ 0_g^+$ et l'état final $X \ 1_g$, ou réciproquement.

Les transitions parallèles $X \ 0_g^+ \leftrightarrow B \ 0_u^+$ et $X \ 1_g \leftrightarrow B \ 1_u$ ayant donné [6] les valeurs de :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_e (B \ 0_u^+) - T_e (X \ 0_g^+) \\ T_e (B \ 1_u) - T_e (X \ 1_g) \end{array} \right.$$

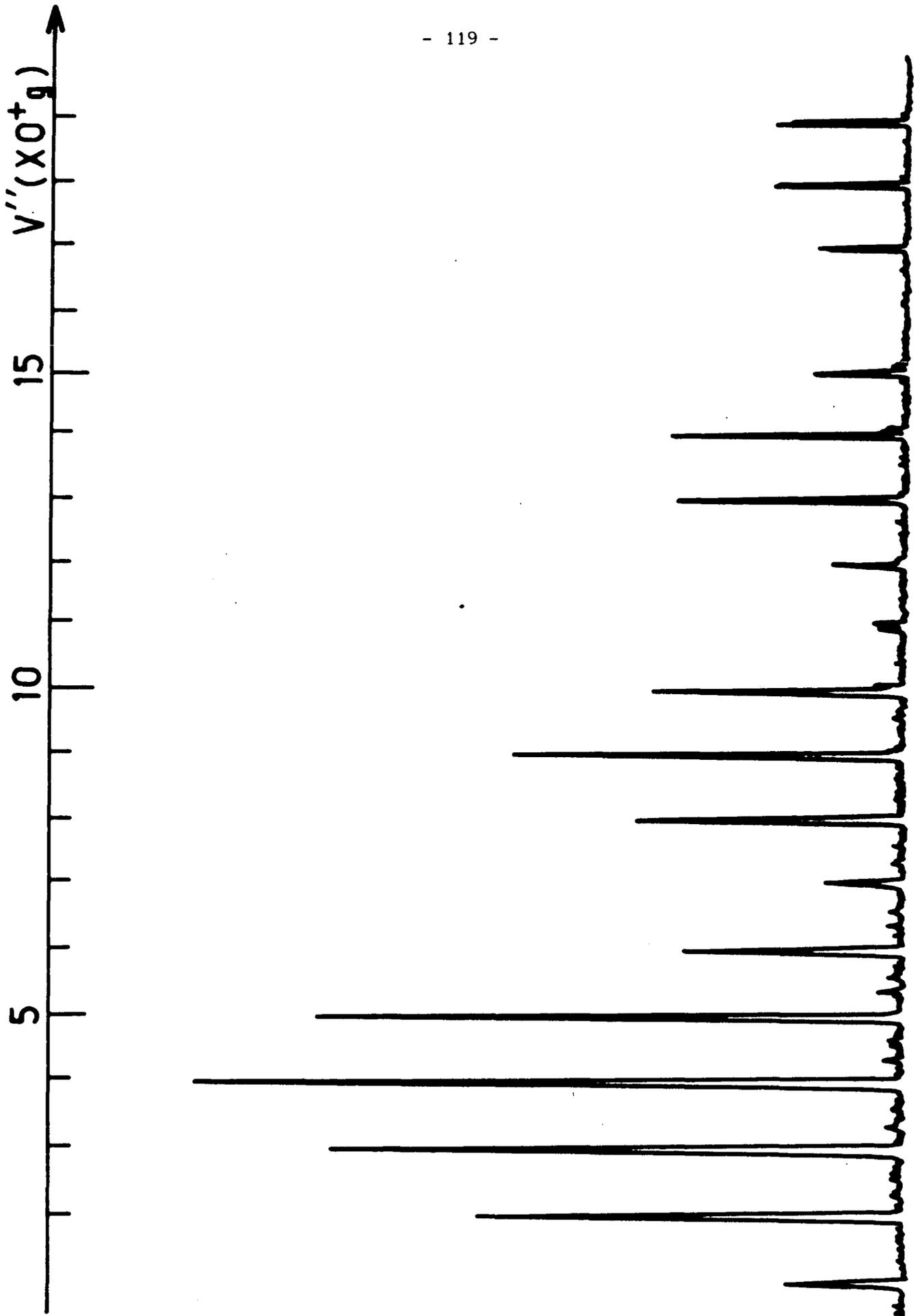


Figure 14 : Spectre de fluorescence d'un niveau peu perturbé excité par un laser à colorant : $B 0_u^+$, $v = 4$, $J = 33$ (la structure P/R n'est pas résolue).

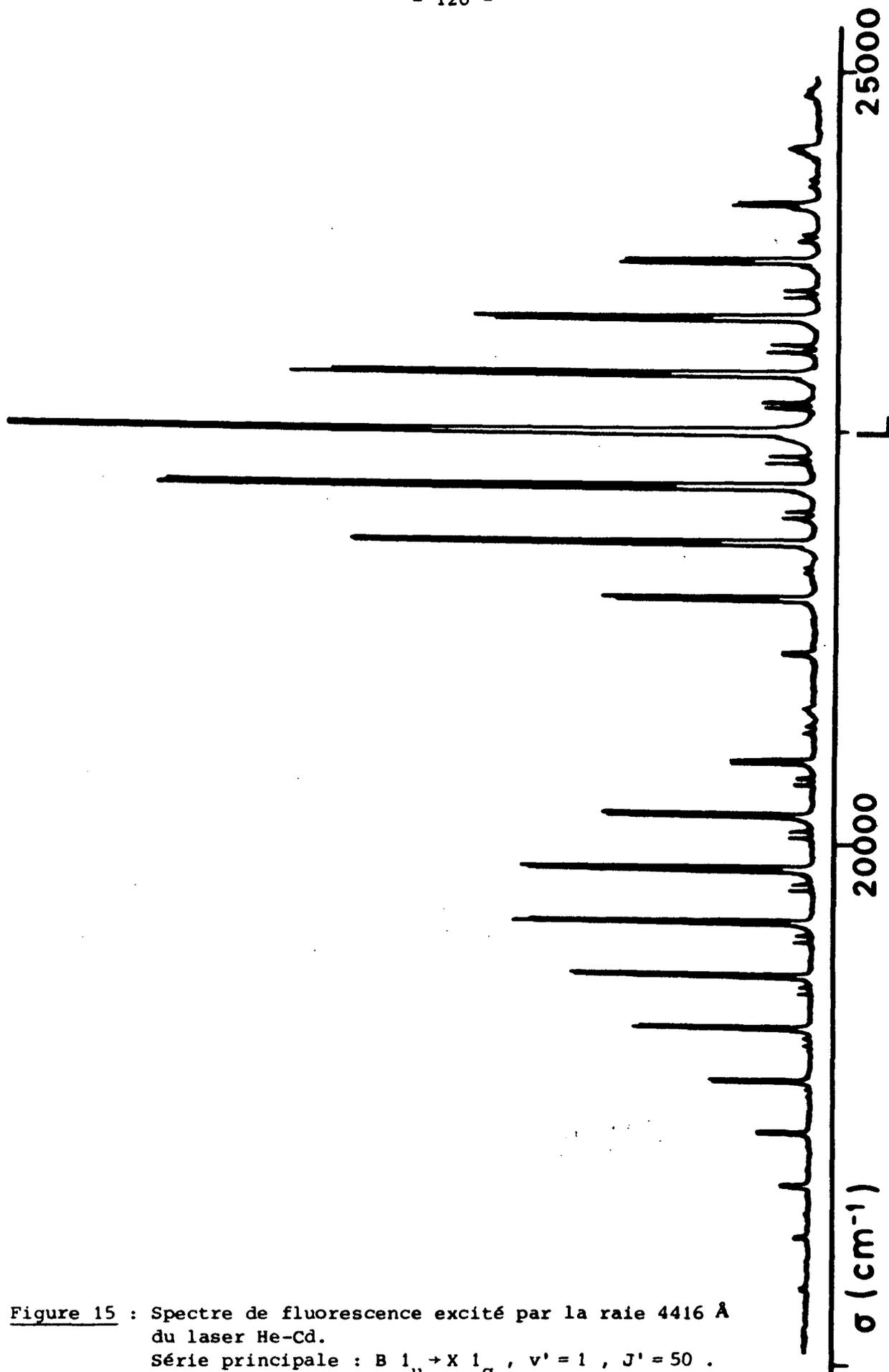


Figure 15 : Spectre de fluorescence excité par la raie 4416 Å du laser He-Cd.

Série principale : $B\ 1_u \rightarrow X\ 1_g$, $v' = 1$, $J' = 50$.

Série anormale : $B\ 0_u^+ \rightarrow X\ 0_g^+$, $v' = 1$, $J' = 129$.

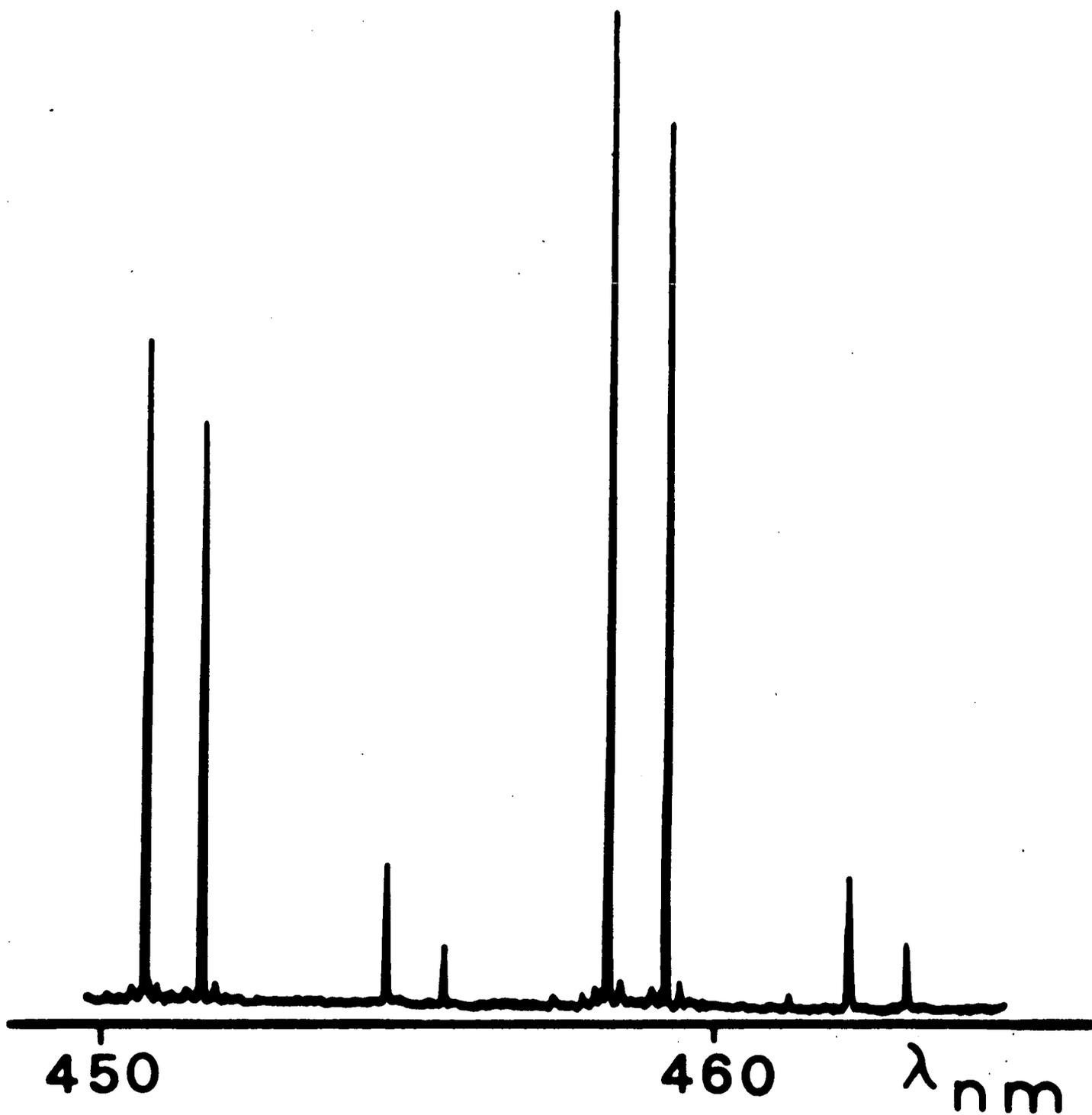


Figure 16 : Détail du spectre de fluorescence excité par la raie laser Ar⁺ 4658 Å . Etat excité : B 1_u , v' = 0 , J' = 129 .

Transitions { principales B 1_u → X 1_g (v'' = 8 , 9)
faibles B 1_u → X 0_g⁺ (v'' = 10 , 11)

d) Constantes rotationnelles de l'état B $^3\Sigma_u^-$

Un premier test de la valeur de λ' est la détermination des constantes rotationnelles des composantes $\Omega=0^+$ et $\Omega=1^+$ de B $^3\Sigma_u^-$; en l'absence de perturbations extérieures, nous avons vu que :

$$B_e(\Omega=1^+) - B_e(\Omega=0^+) = \frac{8B^2}{2\lambda'}$$

et donc :

$$2\lambda' = \frac{8B^2}{B_e(\Omega=1^+) - B_e(\Omega=0^+)}$$

En utilisant les données de Barrow [6], cette expression implique :

$$2\lambda' = (70 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$$

Cette détermination, dont la précision numérique est très faible, confirme cependant bien le signe positif de $2\lambda'$.

e) Signes des facteurs de Landé dans l'état B $^3\Sigma_u^-$ de Se₂

Une seconde méthode indirecte d'étude de λ' est la détermination en grandeur et en signe du facteur de Landé de l'état considéré. Nous avons en effet vu (équation 28 p. 91) que, en dehors de perturbations locales, g est relié au rapport $\frac{4B'}{\lambda'}$ (pour les états $\Omega=1^+$ et 0^+) ; la mesure de g peut donc donner une indication sur λ' . Nous étudierons dans la suite de ce mémoire un ensemble de méthodes permettant la mesure des facteurs de Landé. Contenons-nous pour l'instant de préciser que le signe de g peut être déterminé par l'étude de l'effet Hanle, en utilisant une géométrie convenable. L'excitation de la molécule $^{80}\text{Se}_2$ par diverses raies de lasers ioniques, puis la mesure de g dans les états excités ont donné les résultats suivants [87] :

Raie laser	Niveau excité, v', J'	$10^3 g_J$	$2\lambda'_{\text{calc}}$ (cm^{-1})
5.145 Å	B 1_u^+ , 0 , 95 , F ₃	+ (8,0 ± 0,8)	72 ± 7
4.965 Å	B 0_u^+ , 0 , 131 , F ₁	- (8,5 ± 0,8)	66 ± 6
4.880 Å	B 1_u^+ , 1 , 39 , F ₃	+ 7,4 ± 0,7	91 ± 8
4.727 Å	B 1_u^+ , 0 , 105 , F ₃	+ 8,2 ± 0,5	70 ± 4

($2\lambda'_{\text{calc}}$ = valeurs calculées en utilisant les équations 27 et 28 et les mesures de g).

Ces divers résultats, bien que très imprécis, indiquent sans ambiguïté le signe de λ' : $\lambda' > 0$ et $\lambda' \approx 70 \text{ cm}^{-1}$.

CONCLUSION

La conjonction des trois méthodes précédentes a donc permis d'établir très fermement les nouvelles valeurs de λ' et λ'' . Celles-ci ont d'ailleurs été rapidement confirmées [23], puis largement précisées [24,25]. Nous allons maintenant étudier les perturbations locales de l'état B. Celles-ci ne sont ni assez nombreuses, ni assez intenses pour avoir affecté gravement la spectroscopie de cet état qui est apparu [6] généralement très régulier.

III - LES PERTURBATIONS LOCALES

1) Etude générale

a) Etude d'une perturbation locale

Par contraste avec les perturbations lointaines, qui affectent l'ensemble de la structure de vibration-rotation d'un état électronique, les perturbations locales n'affectent qu'un petit nombre de niveaux ; en pratique, une telle perturbation ne s'observe le plus souvent que pour quelques valeurs de J dans un niveau de vibration donné. Nous avons vu que l'énergie de vibration-rotation dans un état électronique peut être exprimée sous une forme polynomiale en fonction des nombres quantiques v et J : cette énergie varie donc pour un état non perturbé de façon très régulière et continue ; cette propriété de continuité est d'ailleurs la base du dépouillement des spectres moléculaires d'absorption. Il apparaît cependant parfois des écarts à cette régularité, caractéristiques de perturbations locales : certaines raies peuvent être par exemple déplacées (par rapport à leur position attendue), dédoublées, ou d'intensité anormale. Des phénomènes analogues apparaissent aussi quand on étudie, dans les atomes des séries de niveaux de Rydberg [88].

Nous avons vu que les perturbations globales sont dues à des états perturbateurs lointains. Les perturbations locales sont, elles, dues à des états perturbateurs très voisins : c'est en particulier le cas quand deux niveaux vibrationnels se croisent quand J varie. Soit en effet, deux niveaux électroniques de fonctions d'onde non perturbées $|1, J\rangle$ et $|2, J\rangle$ (le paramètre $i = 1$ ou 2 intégrant les caractéristiques électroniques et de vibra-

tion d'un état), et d'énergies :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_1(J) = T_1 + B_1 x \\ E_2(J) = T_2 + B_2 x \end{array} \right. \quad x = J(J+1)$$

Il peut arriver que $E_2(J) = E_1(J)$ pour une valeur $J = J_c$ du moment cinétique total J .

L'écart d'énergie entre les niveaux en interaction $\Delta E(J) = E_1(J) - E_2(J)$ varie alors autour de 0 quand J varie :

$$\Delta E(J) = (T_1 - T_2) + (B_1 - B_2)x = (B_1 - B_2)(x - x_c)$$

avec : $x_c = J_c(J_c+1)$, T_1 et T_2 étant les énergies électronique et de vibration des deux niveaux.

La perturbation est locale si elle n'affecte notablement que les niveaux pour lesquels J est proche de J_c . Si \bar{W} est la valeur moyenne du Hamiltonien d'interaction, ceci implique que \bar{W} soit faible vis-à-vis des écarts vibrationnels ΔG_v . Les perturbations locales sont donc caractéristiques des interactions de faible intensité entre niveaux voisins : ceci permet le plus souvent de se limiter à l'étude de l'interaction des deux niveaux vibrationnels qui se coupent (Figure 17).

L'étude de la perturbation des niveaux de moment cinétique total J voisin de J_c permet de retracer point par point la courbe d'anticroisement des niveaux 1 et 2. Contrairement à certaines études de physique atomique, par exemple où l'on fait varier un paramètre extérieur de façon à balayer continûment la zone d'anticroisement, le paramètre variable est ici le moment cinétique J ; on observe ainsi par échantillonnage (pour les valeurs de J entières par exemple) la zone de perturbation maximale. Il arrive d'ailleurs fréquemment que le nombre de points où la perturbation est mesurable soit insuffisant pour une étude précise.

Soit $W_{12}(J)$ l'élément de matrice d'interaction entre les états 1 et 2 précédents ; nous supposons que les choix de phase sont tels que $W_{12}(J)$ est réel : $W_{12}(J) = \epsilon |W_{12}(J)|$ ($\epsilon = \pm 1$). Si l'on définit l'angle θ caractéristique de la perturbation par :

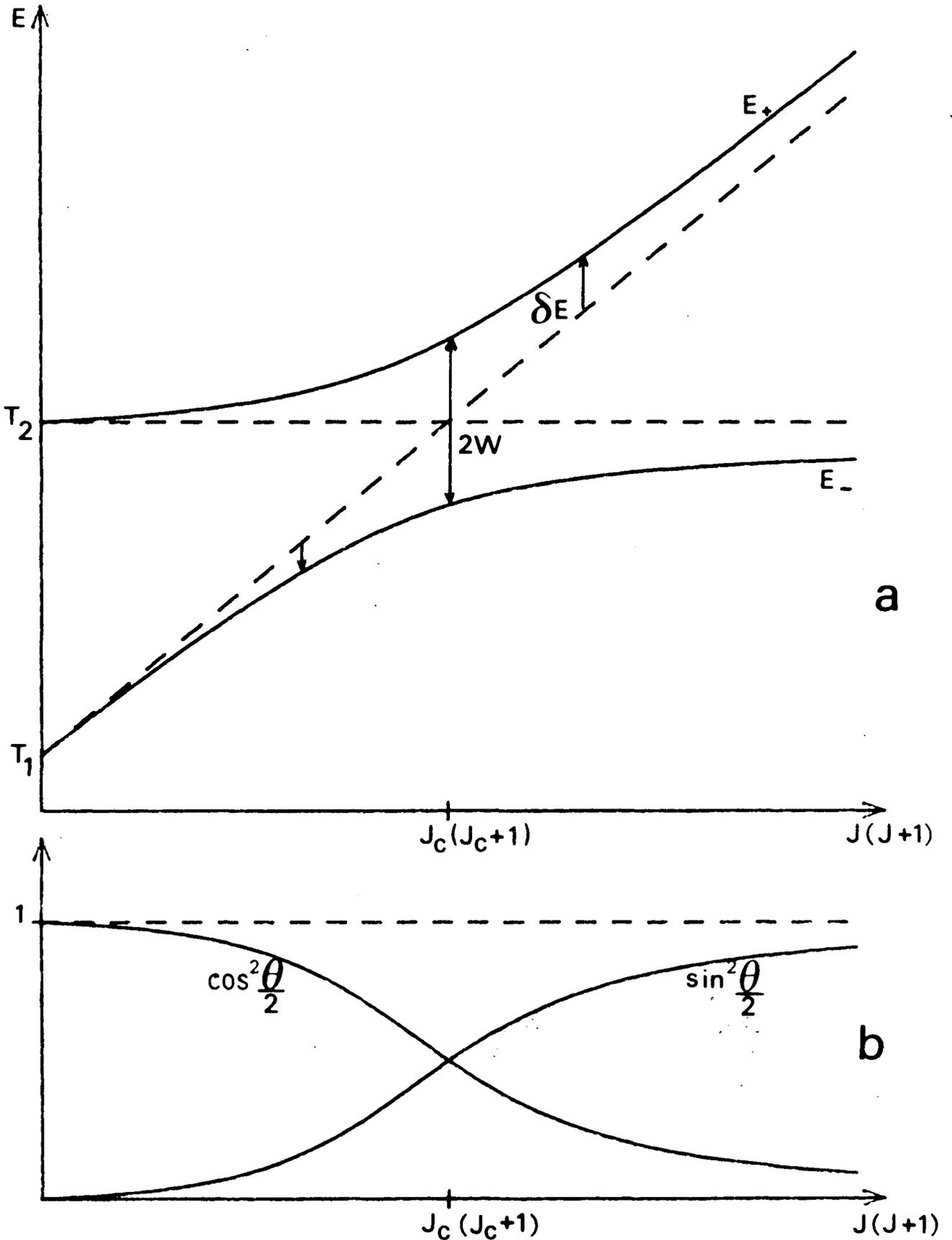


Figure 17 : Schéma d'une perturbation locale.
a) Niveaux d'énergie perturbés.
b) Projections des fonctions d'onde.

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{2|W_{12}|}{E_1 - E_2} \quad [61] \quad (0 \leq \theta < \pi)$$

les énergies perturbées $E_{\pm}(J)$ sont :

$$E_{\pm}(J) = \frac{T_1 + T_2}{2} + \frac{B_1 + B_2}{2} x \pm \left(\frac{T_1 - T_2}{2} + \frac{B_1 - B_2}{2} x \right) \frac{1}{\cos\theta}$$

Les déplacements en énergie dus à la perturbation sont :

$$\begin{cases} \delta E_+ = E_+(J) - \sup(E_1, E_2) = |W_{12}| \operatorname{tg}(\theta/2) \\ \delta E_- = -\delta E_+ \end{cases}$$

Les déplacements énergétiques des deux niveaux sont donc opposés ; la valeur maximale de ces déplacements est $\pm |W_{12}|$ pour $\theta = \pi/2$, c'est-à-dire au point de croisement défini par $E_1 = E_2$.

Les fonctions d'onde réelles sont données par :

$$\begin{cases} |\psi_+\rangle = \cos(\theta/2) |1\rangle + \varepsilon \sin(\theta/2) |2\rangle \\ |\psi_-\rangle = -\varepsilon \sin(\theta/2) |1\rangle + \cos(\theta/2) |2\rangle \end{cases}$$

Les variations de $\cos^2\theta/2$ et $\sin^2\theta/2$ sont indiquées sur la figure 17b .

Supposons que nous ne soyons sensibles qu'aux propriétés de l'état principalement $|1\rangle$; ce sera :

$$\begin{aligned} |\tilde{1}\rangle &= |\psi_+\rangle \quad \text{si} \quad 0 \leq \theta < \pi/2 \quad (E_1(J) > E_2(J)) \\ |\tilde{1}\rangle &= |\psi_-\rangle \quad \text{si} \quad \pi/2 \leq \theta \leq \pi \quad (E_1(J) < E_2(J)) \end{aligned}$$

Les mesures spectroscopiques étant essentiellement sensibles à $\delta E(\tilde{1})$ on constate que :

$$\begin{cases} \delta E(\tilde{1}) = + |W_{12}| \operatorname{tg}(\theta/2) & \text{pour} \quad J > J_c \\ \delta E(\tilde{1}) = - |W_{12}| \operatorname{tg}(\theta/2) & \text{pour} \quad J < J_c \end{cases}$$

(en supposant que nous sommes dans le cas de la figure 17, $B_1 > B_2$).

Les déplacements $\delta E(\hat{1})$ changent donc de signe de part et d'autre de J_c . La perturbation apparaît alors comme une discontinuité autour de $J = J_c$: on saute d'une branche à l'autre de la courbe d'anticroisement.

En pratique, il arrive souvent que l'on observe des transitions $|1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$, $|0\rangle$ étant l'état fondamental de la molécule, les transitions $|2\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ étant interdites. Loin de la perturbation, l'état $|2, J\rangle$ est donc indétectable. Par contre, près de $J = J_c$, compte tenu du mélange des fonctions d'onde, on peut observer les transitions de $|0\rangle$ vers $|\psi_{\pm}(J)\rangle$, c'est-à-dire 2 transitions pour chaque valeur de J : ceci se traduit dans le spectre pour l'existence d'extra-raies. L'observation de celles-ci est souvent fondamentale pour une étude précise de la perturbation.

Un autre paramètre intéressant à mesurer dans l'étude d'une perturbation est la constante rotationnelle effective :

$$B_{\text{eff}}^{\pm} = \frac{\partial E_{\pm}}{\partial x}$$

Avec les notations précédentes, on trouve :

$$B_{\text{eff}}^{\pm} = \frac{B_1 + B_2}{2} \pm \left\{ \left(\frac{B_1 - B_2}{2} \right) \cos\theta + \frac{\partial |W_{12}|}{\partial x} \sin\theta \right\}$$

Si l'on néglige le terme proportionnel à $\sin\theta$, on observe que pour $J = J_c$ $B_{\text{eff}} = \frac{B_1 + B_2}{2}$; cette méthode permet alors de trouver une approximation de la valeur de B_2 , connaissant B_1 .

Les expressions théoriques précédentes ne tiennent pas compte de la nature de la perturbation. Etudions maintenant cette dépendance :

- Pour les perturbations homogènes $\Delta\Omega = 0$:

W_{12} est constant en fonction de J .

La perturbation ne s'annule que pour $E_2 - E_1 \rightarrow \infty$: l'ensemble des niveaux rotationnels est donc perturbé, y compris pour $J = 0$; l'origine de bande est donc déplacée, mais l'effet devient très faible pour $J \gg J_c$.

- Pour les perturbations hétérogènes $\Delta\Omega = \pm 1$:

$$W_{12} = \beta \sqrt{x} \quad (\text{en supposant } \Omega_1 \text{ ou } \Omega_2 = 0) .$$

La perturbation s'annule pour $J = 0$.

Par contre, le déplacement énergétique qui s'écrit, au deuxième ordre de perturbation :

$$\delta E = \frac{\beta^2 x}{(T_1 - T_2) + (B_1 - B_2)x} \xrightarrow{x \gg x_c} \frac{\beta^2}{B_1 - B_2}$$

reste différent de 0 même quand J devient très grand devant J_c (figure 18)*.

Nous avons ici évoqué un certain nombre des méthodes spectroscopiques d'étude des perturbations locales. Il est certain que des perturbations relativement intenses, sensibles sur un nombre suffisant de valeurs de J peuvent ainsi être étudiées de façon précise : si l'on a une bonne connaissance préalable de l'état $|1\rangle$, on en déduit à la fois les paramètres spectroscopiques de $|2\rangle$ (B_2 et T_2), l'élément de matrice W_{12} et les valeurs corrigées de B_1 et T_1 ; c'est le processus habituel de déperturbation. Toutefois, il est aussi fréquent de rencontrer des perturbations très faibles pour lesquelles les techniques précédentes ne permettent pas une déperturbation complète. Si la perturbation est faible, et sauf si $J = J_c$, le déplacement énergétique δE est donné au deuxième ordre de perturbation par :

$$\delta E = \pm \frac{|W_{12}(J_c)|^2}{(T_1 - T_2) + (B_1 - B_2)x}$$

La mesure de δE ne donne donc pas séparément les paramètres physiquement intéressants W_{12} , $T_1 - T_2$ et $B_1 - B_2$, mais une combinaison. Globalement, ces quantités seront donc fortement corrélées. Par contre, à la même approximation, la contamination de la fonction d'onde de l'état 1 par l'état 2 est égale à $\pm \frac{\theta}{2} = \pm \frac{|W_{12}|}{E_1 - E_2}$, donc à une combinaison différente des diverses quantités. Il est alors bien clair que l'ensemble des mesures de δE et θ diminue la corrélation entre les mesures de ces paramètres, et donc augmente grandement la précision de la déperturbation.

Les paramètres sensibles au mélange des fonctions d'onde sont en fait nombreux, comme nous l'avons déjà vu.

Rappelons à cette occasion les expressions :

- des facteurs de Landé g_{\pm} (ou de toute observable des états en interaction) ; d'après l'équation (29) :

(*) La figure de principe 18 fait apparaître une grosse différence entre les interactions homogène et hétérogène ; en pratique, cet écart peut être absorbé par de légères variations des constantes déperturbées, et être indétectable.

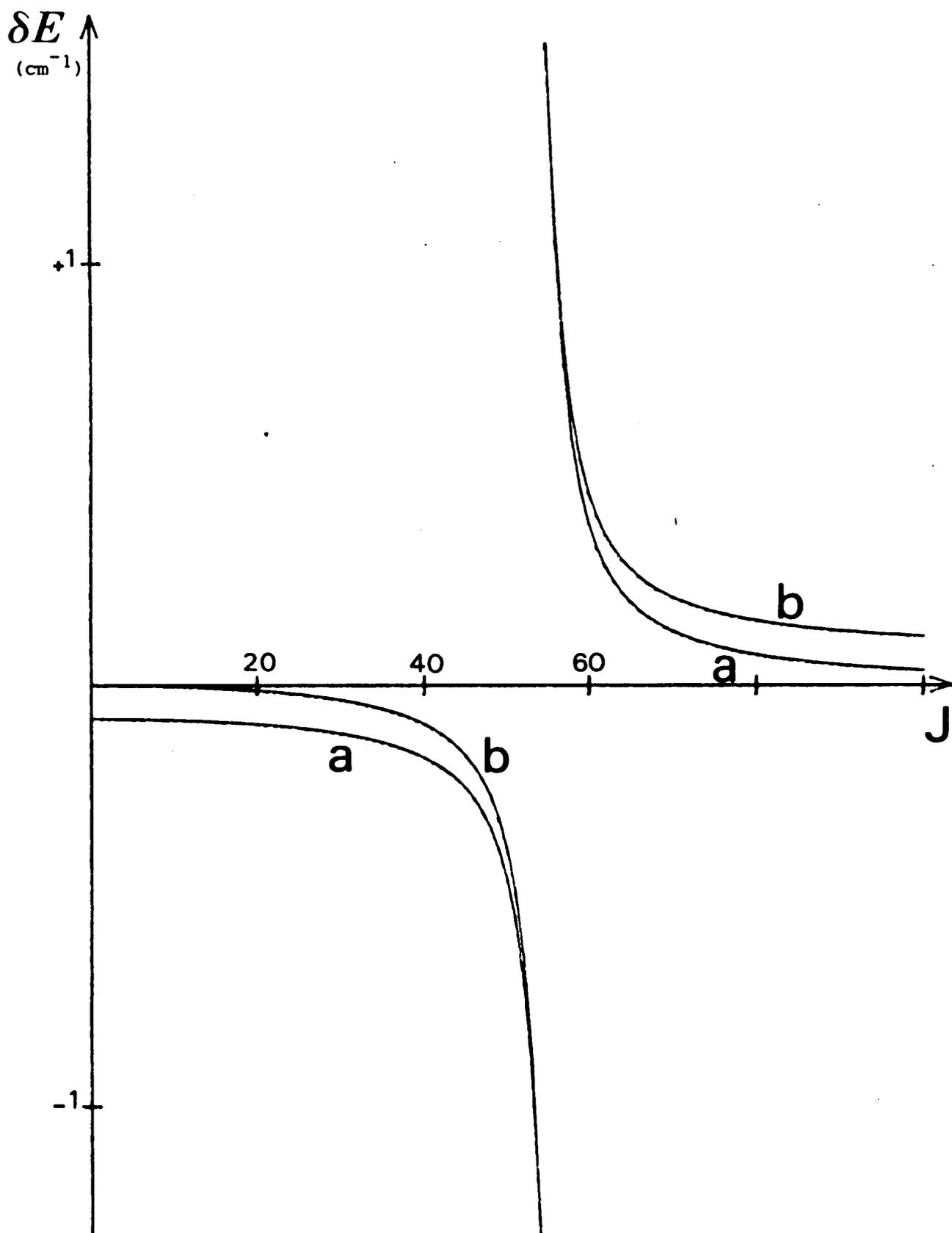


Figure 18 : Déplacements énergétiques dus à une perturbation locale.

a) Homogène $\Delta\Omega = 0$

($J_c = 54,7$)

b) Hétérogène $\Delta\Omega = \pm 1$

($W(J_c) = 1,7 \text{ cm}^{-1}$)

$$g_{\pm} = \frac{g_1 + g_2}{2} \pm \left[\frac{g_1 - g_2}{2} \cos\theta + \epsilon \sin\theta g_{12} \right]$$

avec : $g_{12} = \left(\frac{-1}{\mu_{B_{BM_J}}} \right) \langle 1 \mid J_{ZE} \mid 2 \rangle$

• du carré du dipôle de transition vers un état $|0\rangle$ des fonctions d'onde perturbées $|\psi_{\pm}\rangle$ (cf. équation 39) :

$$\mu_{\pm,0}^2 = \frac{\mu_{10}^2 + \mu_{20}^2}{2} \pm \left\{ \frac{\mu_{10}^2 - \mu_{20}^2}{2} \cos\theta + \epsilon \sin\theta \mu_{10} \mu_{20} \right\}$$

avec : $\mu_{i,0} = \langle i \mid D \mid 0 \rangle$

Remarquons que ces deux quantités comportent en général un terme d'interférence proportionnel à $\sin\theta$. L'existence de cette dépendance implique qu'elles sont sensibles au premier ordre à la perturbation : en pratique celle-ci, étudiée par leur intermédiaire, se fait sentir loin du croisement de niveaux ($J = J_c$). Par contre, les 2 paramètres caractérisant le déplacement énergétique (δE et B_{eff}) varient quadratiquement par rapport à W_{12} et sont donc très faibles loin de J_c .

L'existence du terme d'interférence g_{12} est en fait une signature des perturbations hétérogènes ($\Delta\Omega = \pm 1$) entre états de même spin. En effet, d'après les règles de sélection énoncées précédemment :

$$g_{12} \neq 0 \quad \text{pour} \quad \Delta S = 0 \quad \Delta\Omega = \pm 1 \quad (\Delta\Sigma \text{ ou } \Delta\Lambda = \pm 1)$$

Les règles de sélection du terme $\mu_{10} \mu_{20}$ pourront de même être déduites de celles de μ_{10} . Si l'état perturbé est un état $^3\Sigma^-$, on a par exemple :

$$g_{12} \neq 0 \quad \text{entre} \quad \begin{cases} ^3\Sigma_0 \text{ et } ^3\Sigma_1, ^3\Pi_1 \\ ^3\Sigma_1 \text{ et } ^3\Sigma_0, ^3\Pi_0, ^3\Pi_2 \end{cases}$$

Pour des transitions $^3\Sigma^- \leftrightarrow ^3\Sigma^-$:

$$\mu_{10} \mu_{20} \neq 0 \quad \text{pour} \quad \begin{cases} 1 = ^3\Sigma_0^-, \quad 0 = ^3\Sigma_0^-, \quad 2 = ^3\Pi_1 \\ 1 = ^3\Sigma_1^-, \quad 0 = ^3\Sigma_1^-, \quad 2 = ^3\Pi_0, ^3\Pi_2 \end{cases}$$

Ceci étant, l'amplitude de ces termes d'interférences peut être très variable ; leur importance relative apparaîtra lors de l'étude de cas spécifiques. Notons cependant que g_{12} est un coefficient indépendant de g_1 et g_2 , et éventuellement supérieur. Par contre, le terme d'interférence $\mu_{10} \mu_{20}$ a une importance limitée par :

$$| \mu_{10} \mu_{20} | < \frac{\mu_{10}^2 + \mu_{20}^2}{2}$$

b) L'ensemble des perturbations locales entre 2 états électroniques donnés

Nous avons étudié, de façon assez détaillée, une perturbation locale en isolant l'interaction des 2 niveaux vibrationnels v_1 et v_2 appartenant à deux états électroniques $|1\rangle$ et $|2\rangle$. Tant que les termes d'interaction sont faibles et en particulier si $|W_{12}| \ll \Delta G_v$, ceci est tout à fait justifié. On doit cependant s'attendre à observer d'autres perturbations locales entre les 2 mêmes états électroniques pour d'autres valeurs des nombres de vibration v_1 et v_2 . Chacun possède en effet une échelle de niveaux de vibration-rotation $E_1(v, J)$. Si les échelles de niveaux se coupent en un point tel que $E_1(v_1, J_c) = E_2(v_2, J_c)$, elles se couperont en général en plusieurs autres points. L'ensemble de ces points d'interaction (v_1 et v_2 , $J_1 = J_2$) forme ainsi une figure de Moiré déterminée par les constantes spectroscopiques des 2 niveaux. Ce phénomène est illustré sur la figure de principe 19. L'étude d'une perturbation particulière peut donner, pour un état v_2 , les constantes : $T(v_2)$, $B(v_2)$, $W(v_1, v_2)$. Remarquons au passage que $T(v_2)$ et $B(v_2)$ sont corrélés. Expérimentalement, on détermine en effet :

$$E_2(J) = T(v_2) + B(v_2) J(J+1)$$

pour les valeurs de J proches de J_c . L'extrapolation vers $J=0$ n'est donc pas la façon la plus précise de décrire les résultats.

L'étude, pour un ensemble de valeurs de v_2 , de ces quantités peut permettre de reconstituer l'ensemble $T_e(2)$, $G_2(v)$, $B_2(v)$... des constantes spectroscopiques de l'état 2. On détermine ainsi un ensemble de valeurs relatives de v_2 ; il est par contre le plus souvent impossible d'attribuer des valeurs absolues à v_2 . La technique classique consiste alors à étudier le

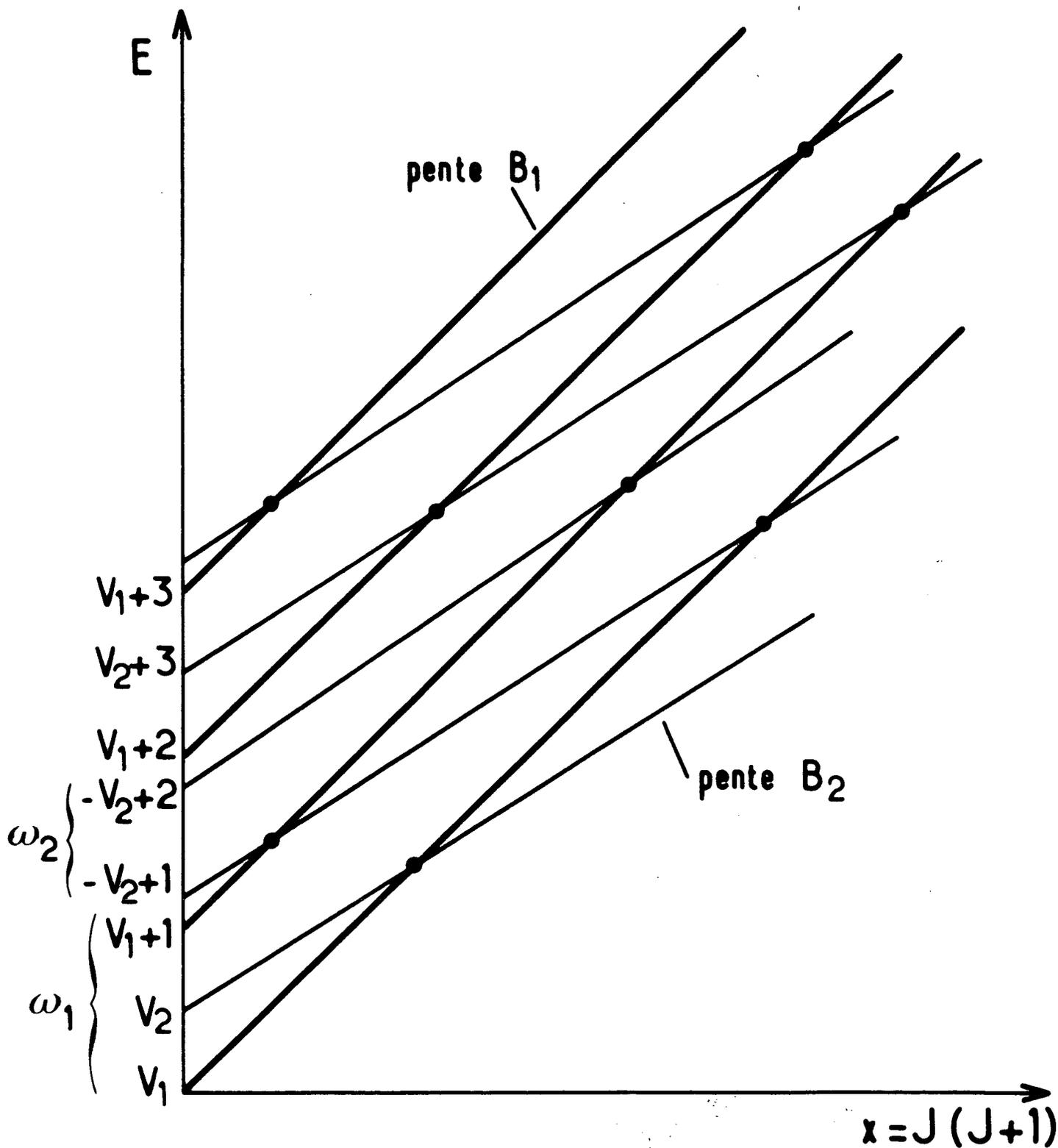


Figure 19 : Ensemble des perturbations locales de deux états électroniques.

même phénomène pour 2 molécules isotopiques : les variations isotopiques des coefficients de Dunham (partie I, p. 12) entraînent un déplacement des différents points d'intersection, à partir duquel on peut remonter aux valeurs absolues de v_2 . Ceci permet de déterminer les constantes spectroscopiques de l'état $|2\rangle$.

Dans la circonstance (très favorable) décrite, on observe aussi un ensemble de valeurs des coefficients d'interaction $W(v_1, v_2, J_c)$. Or nous avons vu que si le Hamiltonien $W(r)$ varie lentement avec r , on peut en première approximation, factoriser l'élément de matrice :

$$W(v_1, v_2, J_c) = \langle v_1 | v_2 \rangle \left\{ \langle 1 | W(J) | 2 \rangle \right\}_e$$

L'intensité des diverses perturbations locales varie donc avec le coefficient de recouvrement vibrationnel $\langle v_1 | v_2 \rangle$. En particulier, elles ne seront intenses que près d'un croisement des courbes de potentiel $U_1(r)$ et $U_2(r)$ (principe de Franck-Condon). Au contraire, certaines perturbations peuvent être trop faibles pour être détectées. Ceci étant, si l'on observe un nombre suffisant de croisements, on détermine les constantes spectroscopiques de l'état 2 . Connaissant aussi celles de l'état 1 , on peut calculer les courbes de potentiel RKR de 1 et 2 (voir Appendice), les fonctions d'onde vibrationnelles $\psi_1(v_1, r)$, $\psi_2(v_2, r)$ et donc les intégrales de recouvrement $\langle v_1 | v_2 \rangle$: il en résulte alors un ensemble de déterminations de $\{\langle 1 | W | 2 \rangle\}_e$. La cohérence de cet ensemble permet de tester les déterminations précédentes, et éventuellement de les corriger ou de les affiner (*).

L'étude d'un ensemble de perturbations locales peut donc ainsi permettre une détermination complète des paramètres décrivant un état non observable directement : elles sont, à ce titre, un outil remarquable d'extension des connaissances concernant les molécules. Ce but ne peut cependant être atteint qu'à condition que le nombre et la précision des déperturbations locales soient suffisants.

2) Illustration

Nous voulons ici illustrer les différents aspects pris par une seule et même perturbation locale. L'exemple choisi est celle affectant l'état $B O_u^+$, $v = 4$, $J = 55$.

(*) Cette méthode a été originellement proposée par R.W. Field qui la dénomme "the matrix element method" [124] ; il l'a en particulier utilisée dans une étude de Si O [125] .

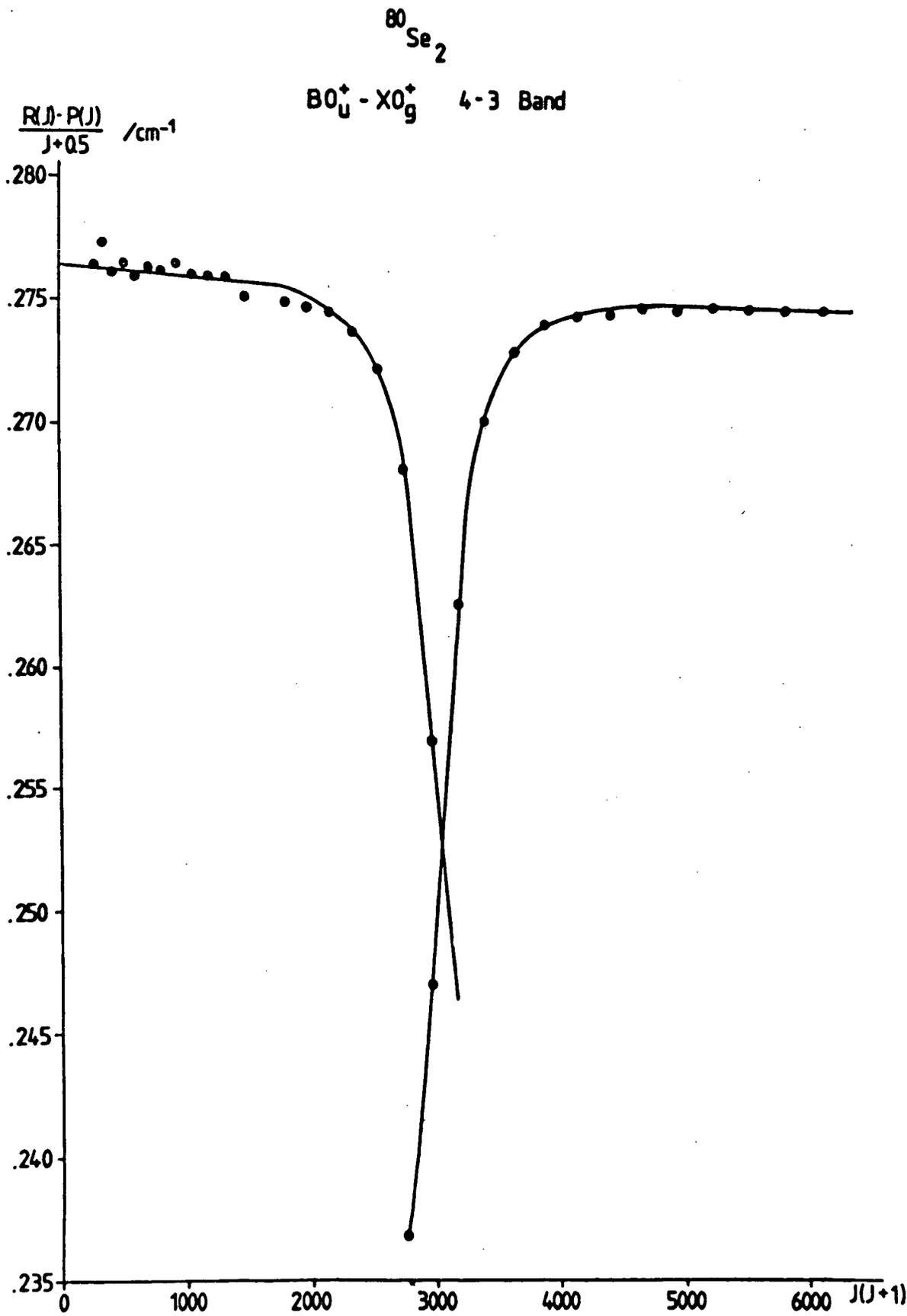


Figure 20 : Variations de $B_{\text{eff}}(J)$ - D'après D. Greenwood [24] .

Cette perturbation a été détectée dans les spectres d'absorption par Barrow [6].

Nous avons étudié les variations avec J des paramètres suivants :

- facteurs de Landé g_J
- durées de vie τ_J
- intensités relatives des transitions croisées $B \ 0_u^+ \rightarrow X \ 1_g$.

Etudions maintenant de façon détaillée la variation de chacune de ces quantités.

a) Energie des niveaux perturbés : constante de rotation effective

$$\underline{B_{eff}}$$

Nous avons vu théoriquement qu'une mesure de la constante de rotation effective B_{eff} dans un niveau de vibration donné permet de détecter une perturbation. L'écart d'énergie entre les niveaux $J' = J+1$ et $J' = J-1$ de $(B \ 0_u^+, v)$ est :

$$E(J' = J+1) - E(J' = J-1) = (4B - 6D) (J + 1/2) - 8D (J + 1/2)^3$$

Ces niveaux $J' = J \pm 1$ sont atteints optiquement à partir d'un niveau J de l'état fondamental par l'intermédiaire des raies R(J) et P(J). Dans une bande donnée, on a donc :

$$B_{eff} \approx \frac{R(J) - P(J)}{4(J + 1/2)} \quad \text{pour} \quad J \rightarrow 0$$

Si l'on peut observer de façon précise la variation avec J de $\frac{R(J) - P(J)}{4(J + 1/2)}$ on peut de plus trouver une valeur de D, en l'absence de perturbation. La figure 20, tirée de la Thèse de D. Greenwood [24] montre à l'évidence une perturbation près de $J = 55$ en plus de l'influence régulière de D. Les paramètres extraits [24] de l'étude de cette perturbation sont, en cm^{-1} :

$$\left\{ \begin{array}{l} B_1 (B \ 0_u^+) = 0,0689 \\ B_2 (P) = 0,0574 \\ W_{12} (J_c) = 1,70 \\ (E_2 - E_1) = 35 \end{array} \right\} \text{ soit } \begin{array}{l} B_1 - B_2 = 0,0115 \\ J_c \approx 54,5 \end{array}$$

L'état perturbateur est ici noté P . Cette perturbation a lieu pour une valeur de J_c trop grande pour que l'éventuelle dépendance en J de $W_{12}(J)$ soit apparente : la courbe calculée correspond à $W_{12}(J)$ constant en fonction de J . On constate qu'elle est en très bon accord avec les points mesurés. La perturbation est ici clairement visible dans la zone $47 \lesssim J \lesssim 61$, elle est donc bien localisée. Dans ce domaine relativement étroit, il n'est pas étonnant que l'on ne puisse pas distinguer la variation de W en fonction de J (seules les valeurs de J impaires existent dans $B 0_u^+$).

b) Variation des facteurs de Landé g_J (figure 21)

Les variations de g_J montrent, elles aussi, un caractère résonnant près de $J=55$. Par contre, l'allure très dissymétrique de la courbe autour de ce point est la preuve de l'existence d'un terme d'interférence g_{12} important et la signature d'une perturbation hétérogène.

Pour interpréter cette variation, nous avons adopté le modèle phénoménologique suivant :

- La perturbation étant hétérogène ($\Delta\Omega = \pm 1$) , on a :

$$|W_{12}| = \beta \sqrt{J(J+1)}$$

L'angle θ précédemment défini est alors :

$$\theta = \text{Arctg} \frac{2|W_{12}|}{(B_1 - B_2)(x - x_c)} = \text{Arctg} A \frac{\sqrt{x}}{x - x_c}$$

avec :

$$A = \frac{2\beta}{B_1 - B_2} = \frac{2 W_{12}(J_c)}{(B_1 - B_2)\sqrt{x_c}}$$

On ne peut ici déterminer que le paramètre A , et non β et $B_1 - B_2$ séparément.

Pour les paramètres magnétiques, nous avons supposé :

- g_1 indépendant de J : ceci correspond à la théorie précédente des facteurs de Landé dans un état $^3\Sigma^-$, $|g(0^+)| \approx \frac{4B}{\lambda}$,
- g_2 indépendant de J par simplification, les mesures n'étant sensibles à g_2 que près de $J=J_c$,
- g_{12} proportionnel à $1/\sqrt{J(J+1)}$, d'après l'équation (12) de la partie III :

$$g_{12} = \frac{h}{\sqrt{J(J+1)}}$$

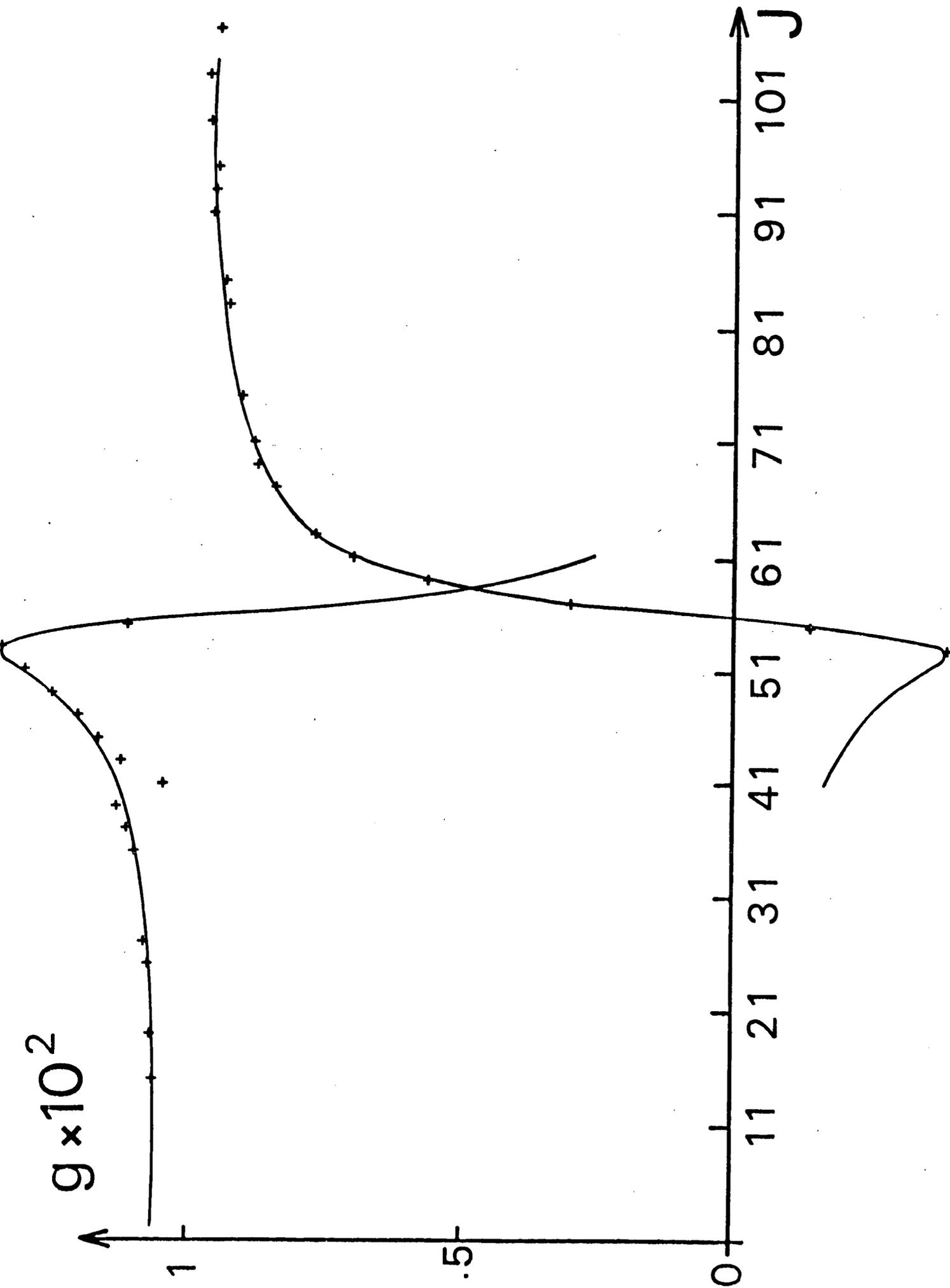


Figure 21 : Variations de $g(J)$ dans le niveau $B 0_u^+$, $v=4$.

La courbe continue obtenue est en très bon accord avec les points expérimentaux, sauf pour $J = 41, 43$. Nous avons supprimé ces points pour l'optimisation ; réciproquement, ceci montre qu'il existe très probablement une autre perturbation très faible près de $B 0_u^+$, $v = 4$, $J \approx 41$; celle-ci est d'ailleurs aussi visible sur la variation de B_{eff} . La perturbation des valeurs du facteur de Landé est tellement violente que, pour 2 valeurs de J , ceux-ci changent de signe. Nous n'avons en fait pas étudié systématiquement le signe de g : le signe négatif n'a été attribué que par continuité ; l'excellent accord théorie-mesure nous conforte dans cette attribution. Par ailleurs, nous avons ici considéré que g est positif en dehors de la perturbation ; ceci est contraire à notre définition initiale : $g(B 0_u^+) < 0$ si $\lambda > 0$. Nous maintiendrons cependant cette nouvelle définition dans toute l'étude de nos résultats expérimentaux.

L'ajustement des différents paramètres décrivant la variation de g_J a donné les résultats suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_c = 54,7 \\ g_1 = (9,89 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \\ g_2 = (-0,26 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \\ h = 0,374 \pm 0,003 \\ A = 5,32 \pm 0,05 \end{array} \right.$$

Comme nous l'avons déjà vu, le paramètre A n'est pas, en lui-même, physiquement significatif. Toutefois, nous pouvons le comparer à la valeur obtenue à partir des données de Greenwood [24], A_{calc} :

$$A_{calc} = \frac{2 W_{12}(J_c)}{(B_1 - B_2) \sqrt{x_c}} = 5,38$$

Les deux valeurs obtenues A et A_{calc} sont donc en très bon accord : ceci montre en particulier la légitimité de notre modèle.

La valeur obtenue de g_1 est à comparer en module à la valeur théorique :

$$|g(B 0_u^+)| = \frac{4B_\Sigma}{\lambda_e} \approx 7 \times 10^{-3}$$

L'écart entre ces deux valeurs est de l'ordre de 30% ; nous pensons toutefois qu'il est satisfaisant d'avoir montré que le modèle $g_J = \text{constante}$, en l'absence de perturbation extérieure à l'état $B \ ^3\Sigma_u^-$, représente bien les variations effectives de g_1 .

La valeur trouvée pour g_2 est très faible par rapport à g_1 ; par contre, l'ajustement précédent n'est sensible aux valeurs de g_2 que pour J voisin de 55 ; on ne teste donc pas vraiment l'allure de la variation $g_2(J)$.

La valeur trouvée pour le paramètre magnétique d'interaction h est, elle aussi, très bien déterminée dans ce modèle. D'après l'équation (12), l'expression de h est :

$$h = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle P \mid g'_L L_+ + g'_S S_+ \mid B \ ^3\Sigma_u^-, \Omega=0 \rangle = 0,374$$

($|P\rangle$ symbolisant l'état perturbateur).

La partie électronique de ce terme ne peut excéder 1 ou 2 unités ; par ailleurs, h contient une intégrale de recouvrement vibrationnel $\langle P, v \mid B O_u^+, v=4 \rangle$. Ce modèle semble donc indiquer une interaction hétérogène étonnamment intense entre $B O_u^+$ et P .

c) Variation des durées de vie τ_J (figure 22)

Nous avons de plus mesuré la durée de vie d'un certain nombre de niveaux ($B O_u^+$, $v=4$, J). Nous reviendrons ultérieurement sur la technique de ces mesures. Les résultats présentés sur la figure 22 montrent que la durée de vie τ_J augmente brutalement aux alentours de $J=55$: l'état perturbateur P a donc une durée de vie supérieure à celle de l'état $B O_u^+$ non perturbé qui, mesurée en dehors de la perturbation, est :

$$\tau(B O_u^+, v=4) = 47 \pm 3 \text{ ns}$$

Par leur médiocre précision, les mesures de τ ne montrent une variation claire que pour $49 \lesssim J \lesssim 61$; on observe de plus les durées de vie correspondant à 2 extra-raies pour les niveaux les plus perturbés $J=53$ et 55 .

L'équation (39) donnant le carré du dipôle entre un état $| \ ^?J' \rangle$ perturbé par un état $| 2 J' \rangle$ et un état fondamental $| 0, J'' \rangle$:

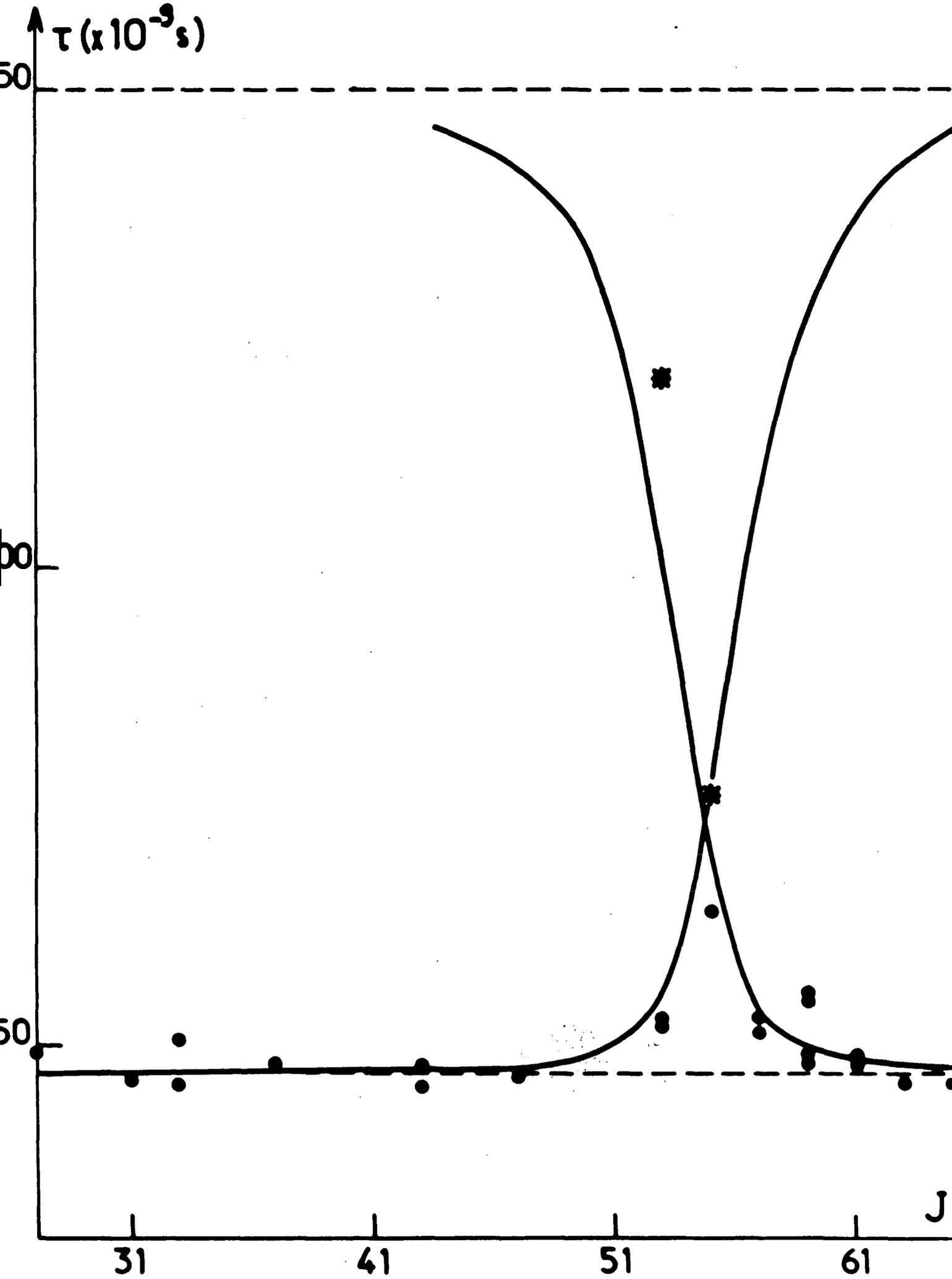


Figure 22 : Mesures des durées de vie $\tau(J)$ dans l'état $(B 0_u^+, v=4)$.
 (* : extra-raies).

$$|\tilde{\mu}_{01}|^2 = \alpha^2 |\mu_{01}|^2 + \beta^2 |\mu_{02}|^2 + 2\alpha\beta \operatorname{Re} (\mu_{01} \mu_{02}^*)$$

fait apparaître dans les intensités des raies individuelles le terme d'interférence $\mu_{01} \mu_{02}^*$: nous en avons vu un exemple dans le calcul des intensités $B \ ^3\Sigma_0 \rightarrow X \ ^3\Sigma_1$, mais ce même phénomène peut exister chaque fois qu'une transition réelle est autorisée de deux façons possibles (dans ce cas, le mélange rotationnel et la transition vers le cas c). Cependant, cet effet d'interférence disparaît, en général, quand on fait la somme de toutes les probabilités de transition d'un état excité $|1J\rangle$ vers tous les niveaux fondamentaux $J'' = J', J' \pm 1$ possibles. En particulier, si la perturbation de l'état excité est $\Sigma \leftrightarrow \Pi$, nous avons vu que les signes relatifs de μ_{01} et μ_{02} s'inversent pour les raies P ou R : la somme $I(P) + I(R)$ ne fait globalement pas apparaître ce terme "croisé". Une exception à ce point serait la perturbation mutuelle de 2 états de même symétrie électronique ($^3\Sigma^- \leftrightarrow ^3\Sigma^-$ par exemple).

En général donc :

$$\begin{aligned} \sum_{0, v'', J''} |\tilde{\mu}_{01}(1, v', J'; 0, v'', J'')|^2 \\ = \sum_{0, v'', J''} \left\{ \alpha^2 |\mu_{01}(J', J'')|^2 + \beta^2 |\mu_{02}(J', J'')|^2 \right\} \end{aligned}$$

$$\text{soit : } \Gamma(\tilde{1}, v, J) = \alpha^2 \Gamma(1, v, J) + \beta^2 \Gamma(2, v', J)$$

La probabilité totale d'émission radiative du niveau perturbé est donc obtenue par une moyenne des probabilités radiatives des états interagissant, pondérée par la probabilité de présence dans chacun de ces états.

De la même façon :

$$\Gamma(\tilde{2}, v', J) = \beta^2 \Gamma(1, v, J) + \alpha^2 \Gamma(2, v', J)$$

$$\text{soit : } \begin{cases} \frac{1}{\tau_1} = \cos^2 \frac{\theta}{2} \frac{1}{\tau_1} + \sin^2 \frac{\theta}{2} \frac{1}{\tau_2} \\ \frac{1}{\tau_2} = \sin^2 \frac{\theta}{2} \frac{1}{\tau_1} + \cos^2 \frac{\theta}{2} \frac{1}{\tau_2} \end{cases} \quad (40)$$

Ces expressions sont bien connues [89,90]. On peut alors constater que si, pour une valeur de J donnée, on observe une raie et une extra-raie, on a :

$$\frac{1}{\tilde{\tau}_1} + \frac{1}{\tilde{\tau}_2} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \quad (41)$$

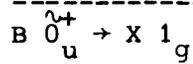
L'observation pour J=53 et J=55 d'une raie et d'une extra-raie permet en utilisant cette relation les deux estimations suivantes :

$$\tau_2 = 160 \text{ ns (J=53)} \quad \text{ou} \quad \tau_2 = 136 \text{ ns (J=55)}$$

Une valeur de $\tau_2 \approx 150$ ns nous paraît être une moyenne convenable.

Sur la figure 21, nous avons tracé la courbe théorique correspondant à $\tau_1 = 47$ ns et $\tau_2 = 150$ ns, en utilisant les valeurs de $\theta(J)$ issues de l'ajustement de Greenwood [24]. Nous n'avons pas cherché à optimiser ces paramètres, compte tenu de l'étroitesse de la zone de variation de τ et du petit nombre de valeurs expérimentales dont nous disposons. De plus, l'incertitude sur les mesures de τ , de l'ordre de $\frac{\Delta\tau}{\tau} = 10\%$ pour les raies les plus intenses correspondant aux niveaux non perturbés, augmente pour les niveaux les plus perturbés. Ces mesures ont été faites à la même pression $p = 0,3$ Torr ; l'effet des collisions peut changer légèrement les valeurs de τ obtenues.

d) Variations de l'intensité relative des transitions croisées



Nous avons précédemment évoqué l'existence de ces transitions croisées $B \overset{\lambda+}{0}_u \rightarrow X 1_g$, comme une des illustrations de l'écart entre la fonction d'onde réelle de l'état excité $B \overset{-}{3}\Sigma_u$ et une fonction d'onde de cas a). Nous avons vérifié, en examinant les spectres de fluorescence de près de 200 niveaux de vibration-rotation dans l'état $B \overset{+}{0}_u$ ($0 \leq v \leq 6$, $J \lesssim 120$) que les transitions croisées $B \overset{+}{0}_u \rightarrow X 1_g$ n'ont une intensité notable ($I(B \overset{+}{0}_u \rightarrow X 1_g) / I(B \overset{+}{0}_u \rightarrow X 0_g^+) \lesssim 10^{-2}$) qu'autour des perturbations locales de l'état $B \overset{+}{0}_u$.

Réciproquement, en dehors de ces perturbations locales, on n'observe que les transitions parallèles $\Delta\Omega = 0$ vers l'état $X \overset{-}{3}\Sigma_g$. Nous avons vu qu'en particulier les nombres quantiques $S = 1$ et $|\Sigma| = 1$ de l'état $X 1_g$ sont bien définis (pour $J \lesssim 100$). L'absence (ou la faiblesse des intensités) des transitions $B \overset{+}{0}_u \rightarrow X 1_g$ implique que, dans l'état $B \overset{+}{0}_u$, $\Sigma = 0$ en dehors des perturbations locales.

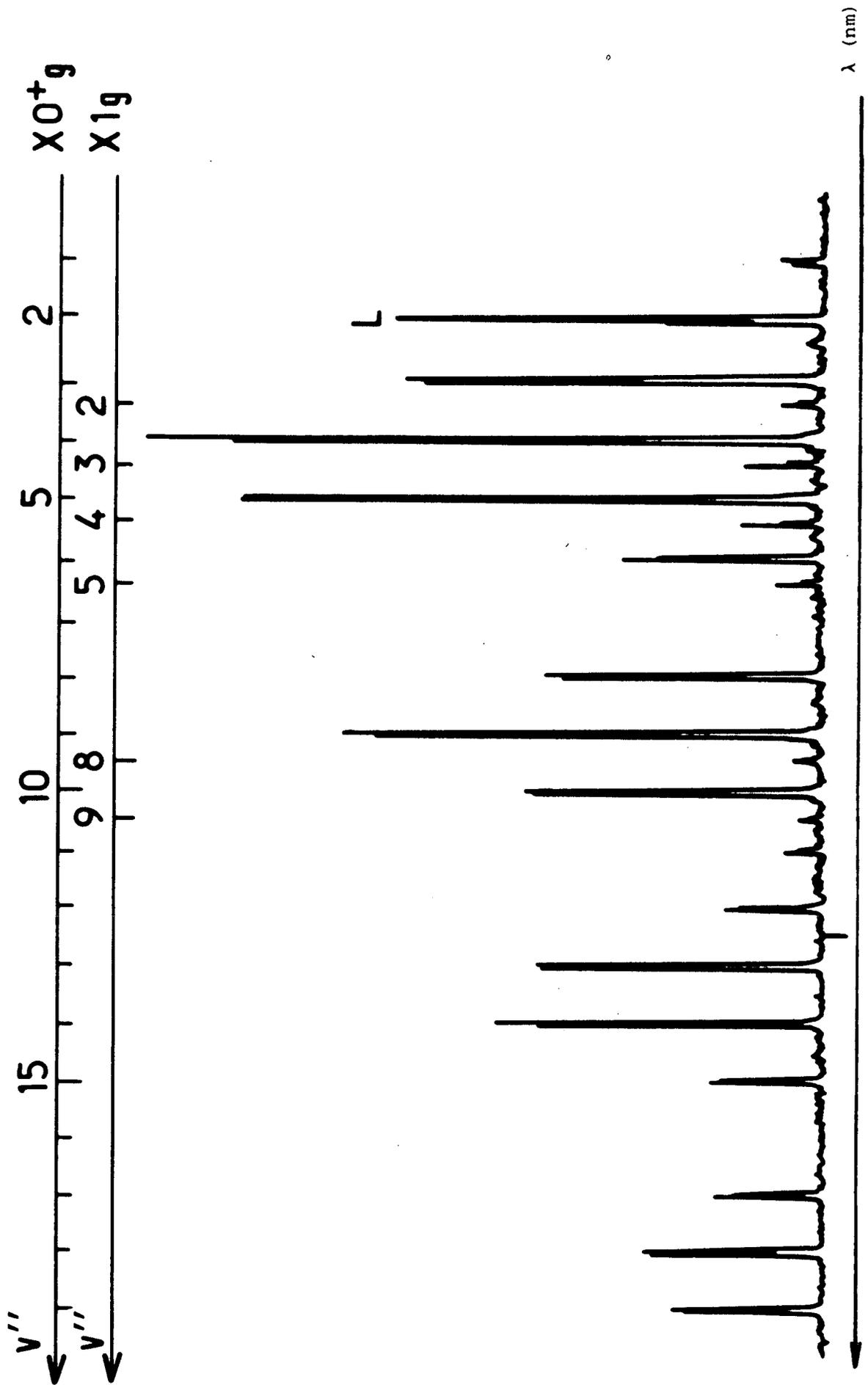


Figure 23 : Spectre de fluorescence d'un niveau perturbé : $B 0_u^+$, $v=4$, $J=51$.

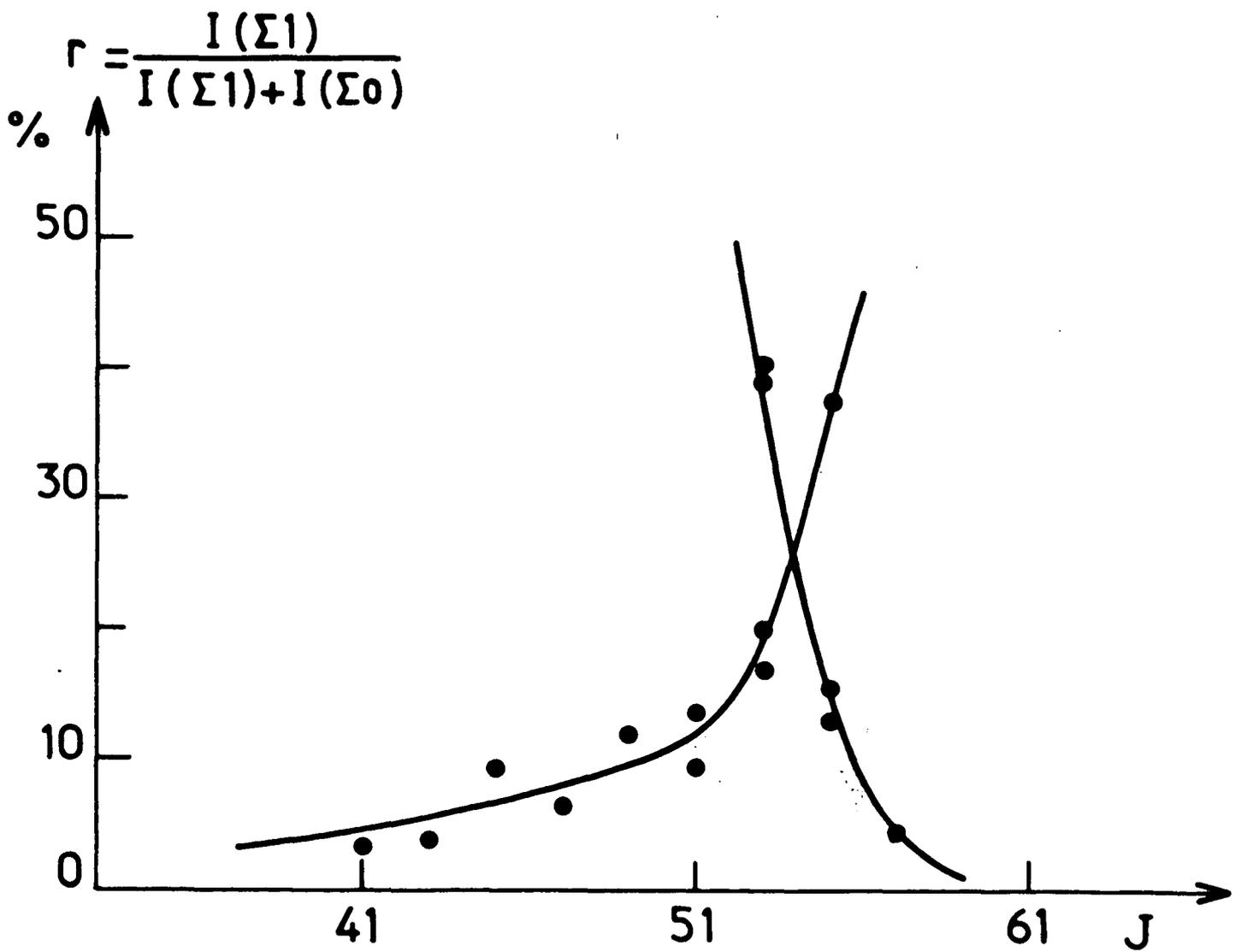


Figure 24 : Intensités relatives des transitions croisées

$(\tilde{B} \ 0_u^+, v' = 4) \rightarrow (X \ 1_g, v' = 4)$ - Variations en fonction de J .

Ces perturbations induisent donc un caractère partiellement $|\Sigma| = 1$ dans $B 0_u^+$. La figure 23 illustre l'aspect du spectre de fluorescence de l'état ($B 0_u^+$, $v = 4$, $J = 51$). Les caractéristiques qualitatives de ces transitions croisées sont :

- leur intensité varie de façon résonnante autour de la perturbation ;
- elles semblent constituées de doublets (R, P) d'intensités inégales :

$$I(P) > I(R) \quad \text{pour} \quad J < 53$$

$$I(P) < I(R) \quad \text{pour} \quad J > 55$$

les raies Q, si elles existent, sont d'intensité plus faible ;

- les intensités relatives des raies croisées sont plus grandes pour $J < J_c = 54,7$ que pour $J > J_c$;

- les facteurs de Franck-Condon des transitions $\tilde{B} 0_u^+ \rightarrow X 1_g$ semblent proches de ceux des transitions $\tilde{B} 0_u^+ \rightarrow X 0_g^+$, pour les faibles valeurs de v'' .

Compte tenu du rapport signal/bruit limité de ces enregistrements, il est difficile de rendre quantitatives ces différentes caractéristiques : seule une étude systématique des différents niveaux excités nous a permis d'extraire ces données. A titre d'illustration, nous avons cependant mesuré les 2 quantités :

- $I_{\perp} = I(P) + I(R)$ pour les transitions $B 0_u^+$, $v = 4$, $J \rightarrow X 1_g$, $v'' = 4$, $J'' = J \pm 1$;

- $I_{\parallel} = I(P) + I(R)$ pour les transitions $B 0_u^+$, $v = 4$, $J \rightarrow X 0_g^+$, $v'' = 4$, $J'' = J \pm 1$.

Nous avons ensuite calculé l'intensité relative $r = I_{\perp} / (I_{\parallel} + I_{\perp})$. Les variations $r(J)$ sont illustrées sur la figure 24. Les courbes continues ont été obtenues par un lissage des différents résultats, et ont essentiellement pour but de signaler la dissymétrie des variations par rapport à $J_c = 54,7$.

Ces différentes observations montrent qu'il y a interférence entre deux moments de transition $\tilde{B} 0_u^+ \rightarrow X 1_g$ (§ II.c2) induits par la perturbation. Nous reviendrons plus en détail sur ces différents points ultérieurement.

e) Résumé de ces diverses observations

Nous pensons que peu de perturbations moléculaires ont été observées sous d'aussi nombreuses facettes ; même si certaines de ces observations ne donnent que des indications très imprécises ou uniquement qualitatives, il nous a semblé intéressant de les rassembler ici.

Ces études ne sont en effet pas redondantes, mais complémentaires, car elles ne donnent pas accès aux mêmes paramètres de l'état B et de l'état perturbateur P ; elles ne sont pas de plus également sensibles aux paramètres communs. Par exemple, le caractère hétérogène de la perturbation apparaît de manière indiscutable lors de l'étude de g_J , alors que l'étude spectroscopique n'y était pas sensible.

Par ailleurs, les études de durée de vie nous renseignent sur la durée de vie de l'état P, et l'étude des transitions croisées nous indique que cet état P rayonne, au moins partiellement vers $X 1_g$.

En résumé, cet état perturbant le niveau ($B 0_u^+$, $v=4$, $J \sim 55$) est très probablement un état $P 1_u$ de durée de vie $\tau_P \approx 150$ ns. L'étude isolée de cette perturbation locale et faible ne donne donc que des renseignements relativement limités sur l'état perturbateur. Nous verrons plus loin que l'étude d'un ensemble de perturbations locales permet d'améliorer considérablement la connaissance de l'état perturbateur. Un ensemble de considérations [25,30] pousse à penser que cet état $P 1_u$ est une composante d'un état $^3\Pi_u$.

Mentionnons toutefois un certain nombre de contradictions sous-jacentes aux études précédentes. Nous avons étudié isolément une perturbation locale qui est apparue hétérogène : $P 1_u \leftrightarrow B 0_u^+$. Cet état $P 1_u$ peut donc, a priori, interagir de façon homogène avec $B 1_u$, par exemple par l'intermédiaire de \mathcal{H}_{SO} . Comme généralement dans les molécules lourdes $\mathcal{H}_{SO} \gg \mathcal{H}_R^{ND}$, l'interaction $P 1_u \leftrightarrow B 1_u$ peut être bien plus importante que $P 1_u \leftrightarrow B 0_u^+$.

De plus, les études spectroscopiques et des facteurs de Landé n'utilisent pas en fait les mêmes états non perturbés $B 0_u^+$ et $P 1_u$: notre traitement phénoménologique des facteurs de Landé tient compte d'une interaction $B 0_u^+ \leftrightarrow B 1_u$ préexistante à la perturbation $B \leftrightarrow P$, et qui seule peut interpréter la valeur trouvée de g_1 , alors que l'étude spectroscopique de Greenwood [24] isole l'ensemble des états $B 0_u^+$ et P.

Nous pensons donc qu'une déperturbation complète des interactions $B \leftrightarrow P$ passe par l'étude simultanée des interactions entre les 3 niveaux $B 1_u$, $B 0_u^+$ et $P 1_u$.

3) Etude de l'interaction à 3 niveaux $B 0_u^+$, $B 1_u$, $P 1_u$

a) Hamiltonien effectif $P 1_u \leftrightarrow B 0_u^+$

La figure 25 montre les énergies des divers niveaux en interaction et schématise les différents couplages possibles.

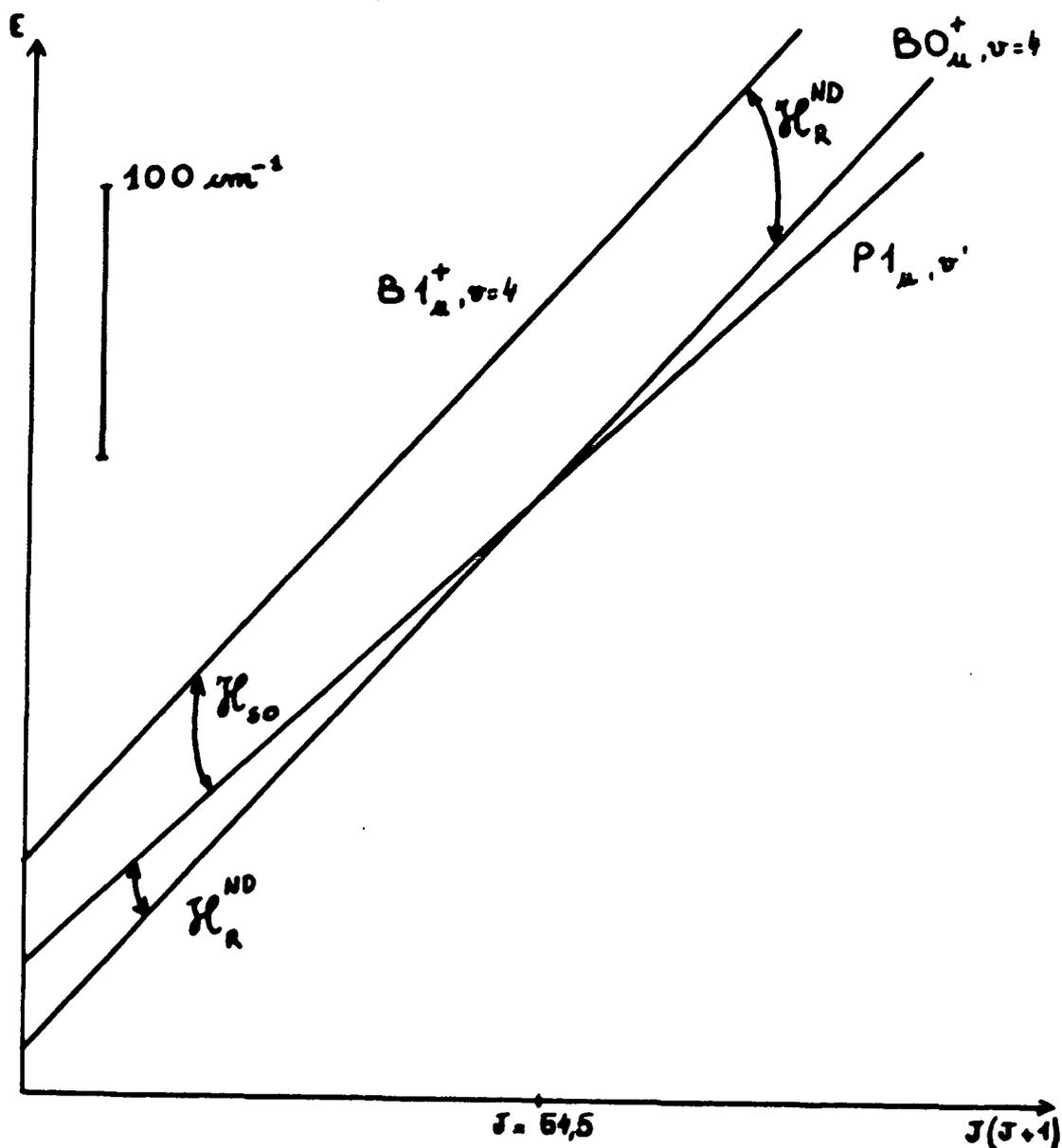


Figure 25 : Schéma des niveaux d'énergie $B 3\Sigma_u^-$ ($\Omega = 0$ et 1 , $v = 4$) et ($P 1_u, v'$).

Nous nous limiterons à considérer le niveau vibrationnel $v=4$ des états $B 0_u^+$ et $B 1_u^+$, et le niveau vibrationnel résonnant de l'état perturbateur $P 1_u$. Nous montrerons plus loin que la contribution des autres états vibrationnels de l'état B est négligeable. Celle des autres états vibrationnels de $P 1_u$ ne présente dans cette zone, aucun caractère résonnant.

Les différentes interactions possibles et les termes de couplage probables correspondant sont alors :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Sigma 0 \leftrightarrow \Sigma 1 & \text{hétérogène due à } \mathcal{H}_R^{ND} \\ \Sigma 0 \leftrightarrow P 1 & \text{hétérogène due à } \mathcal{H}_R^{ND} \\ \Sigma 1 \leftrightarrow P 1 & \text{homogène due à } \mathcal{H}_{SO} \end{array} \right.$$

Ces différentes interactions ne sont très sensibles et ne donnent lieu à des perturbations résonnantes que :

- dans $B 1_u$ pour les faibles valeurs de J ,
- dans $B 0_u^+$ autour de $J_c \approx 54,5$.

Au voisinage du croisement ($B 0_u^+$, $P 1_u$) $J \approx J_c$, les énergies perturbées des niveaux $\tilde{B} 0_u^+$ et $\tilde{P} 1_u$ peuvent être calculées par la diagonalisation d'un Hamiltonien effectif.

$$\langle P 1 | \mathcal{H}_{eff} | \Sigma 0 \rangle = \langle P 1 | \mathcal{H} | \Sigma 0 \rangle + \frac{\langle P 1 | \mathcal{H} | \Sigma 1 \rangle \langle \Sigma 1 | \mathcal{H} | \Sigma 0 \rangle}{\Delta E(\Sigma 0, \Sigma 1)} \quad (42)$$

L'élément de matrice effectif est d'après l'étude de la perturbation locale $P 1 \leftrightarrow \Sigma 0$ [24] :

$$\langle P 1 | \mathcal{H}_{eff} | \Sigma 0 \rangle = 1,70 \text{ cm}^{-1}$$

Toutefois, l'expression (42) montre que cette interaction effective est en fait la somme de deux interactions, l'une directe $P 1 \leftrightarrow \Sigma 0$, l'autre indirecte $P 1 \leftrightarrow \Sigma 1 \leftrightarrow \Sigma 0$.

Une déperturbation complète demande une détermination en grandeur et en signe des différents paramètres entrant dans cette expression. Jusqu'à une date très récente, une telle entreprise était vouée à l'échec. Elle né-

cessite en particulier une bonne connaissance de la perturbation lointaine $\Sigma 0 \leftrightarrow \Sigma 1$, c'est-à-dire de $\langle \Sigma 1 | \mathcal{H} | \Sigma 0 \rangle$ et de $\Delta E(\Sigma 0, \Sigma 1)$. Cet écart d'énergie n'est connu avec une relative précision que depuis peu [25] :

$\Delta E(\Sigma 0, \Sigma 1, v=4) \approx 70 \text{ cm}^{-1}$. D'autre part, l'interaction $\Sigma 0 \leftrightarrow \Sigma 1$ étant une interaction lointaine non résonnante, l'élément de matrice $\langle \Sigma 1 | \mathcal{H} | \Sigma 0 \rangle$ est difficilement mesurable. Nous pouvons prendre sa valeur "théorique" (éq. 12) :

$$\langle \Sigma 1 | \mathcal{H}_R^{\text{ND}} | \Sigma 0 \rangle = | - 2B_\Sigma \sqrt{J(J+1)} | = 7,70 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } J=55$$

Qui plus est l'interaction directe $\langle \Sigma 1 | \mathcal{H} | P 1 \rangle$ est difficilement étudiable ; en effet d'après [24] :

$$\begin{cases} T(P 1_u) - T(B 0_u^+) = 35 \text{ cm}^{-1} \\ T(B 1_u) - T(B 0_u^+) \approx 70 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

Donc, même pour $J=0$, les niveaux $B 1_u$, $v=4$ et $P 1_u$ sont à environ 35 cm^{-1} l'un de l'autre, l'écart augmentant avec J puisque $B_B > B_P$; on ne peut donc observer que très partiellement l'anticroisement de ces deux niveaux.

Toutefois, très récemment, Jenouvrier [91] a mis en évidence cette perturbation de $(B 1_u, v=4, J \text{ faible})$ par $P 1_u$, l'élément de matrice d'interaction étant :

$$| \langle B 1_u, v=4 | \mathcal{H} | P 1_u, v \rangle | = 10,9 \text{ cm}^{-1}$$

Le fait que les deux composantes $B 1_u^\pm$ soient à peu près également affectées prouve que l'état perturbateur P a un nombre quantique $\Omega \neq 0$; l'intensité de la perturbation et son observation pour J faible prouvent que l'interaction est homogène et donc que l'état P est un état 1_u . Ceci confirme bien l'attribution précédente.

Nous sommes donc maintenant en mesure d'estimer la contribution indirecte $\langle P 1_u | \mathcal{H}_{\text{ind}} | B 0_u^+ \rangle$ due à l'effet de l'état $(B 1_u, v=4)$; on trouve pour $J=55$:

$$\begin{aligned} \langle P 1_u | \mathcal{H}_{\text{ind}} | B 0_u^+ \rangle &= \frac{\langle P 1_u | \mathcal{H} | \Sigma 1_u \rangle \langle \Sigma 1_u | \mathcal{H} | \Sigma 0_u^+ \rangle}{\Delta(\Sigma 0 - \Sigma 1)} \\ &\approx \frac{10,9 \times 7,70}{70} \approx 1,20 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Cette estimation très grossière montre que l'interaction indirecte $P 1_u \leftrightarrow B 1_u \leftrightarrow B 0_u^+$ n'est absolument pas négligeable devant l'interaction directe $P 1_u \leftrightarrow B 0_u^+$. Suivant les signes relatifs des différents termes, on a en effet :

$$|\langle P 1_u | \mathcal{H} | B 0_u^+ \rangle| \approx 1,7 \pm 1,2 \text{ cm}^{-1} = 0,5 \text{ ou } 2,9 \text{ cm}^{-1}$$

En conséquence, une déperturbation à 3 niveaux apparaît nécessaire, les différents termes étant du même ordre de grandeur.

On pourrait critiquer le fait que nous limitons les états relais à $(B 1_u, v=4)$. Ceci nous paraît, dans un premier temps, justifié :

- Les autres états vibrationnels de $B 1_u$ sont plus éloignés en énergie, le plus proche est $(B 1_u, v=3)$:

$$\Delta E [B 0_u^+, v=4 ; B 1_u, v=3] \approx 240 - 70 \approx 170 \text{ cm}^{-1}$$

mais surtout ils correspondent à des recouvrements vibrationnels très faibles. Si l'on suppose que les courbes de potentiel de $B 0_u^+$ et $B 1_u$ sont parallèles (ce qui est une bonne approximation), on a en effet $\langle B 0_u^+, v | B 1_u, v' \rangle = \delta_{v,v'}$. L'élément de matrice $\langle B 0_u^+, v | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} | B 1_u, v' \neq v \rangle$ sera, dans ces conditions, très faible.

- Les autres états vibrationnels de $P 1_u$ sont eux aussi éloignés (environ de $\omega_e (P 1_u)$) et sont orthogonaux à $(P 1_u, v)$.

- Si l'état $P 1_u$ est une composante de structure fine d'un état multiplet de spin $S=1$, les autres composantes peuvent avoir une influence. En l'absence d'autres données, celle-ci ne peut être estimée ; nous devons donc éventuellement revenir sur ce point.

Une autre question à poser est : l'interaction $P 1_u \leftrightarrow B 1_u$ est-elle une interaction directe ou indirecte $P 1_u \leftrightarrow B 0_u^+ \leftrightarrow B 1_u$? Dans ce cas, l'interaction directe est homogène, donc $\langle P 1_u | \mathcal{H} | B 1_u \rangle$ est indépendant de J . L'interaction indirecte serait la composition de 2 perturbations hétérogènes, et a priori faibles ($\Delta\Omega=\pm 1$) : $\langle P 1_u | \mathcal{H} | B 0_u^+ \rangle \langle B 0_u^+ | \mathcal{H} | B 1_u \rangle$ serait proportionnel à $J(J+1)$, et d'ordre de grandeur inférieur à $10^{-4} J(J+1)$.

Cette interaction indirecte serait donc, pour l'interaction $B 1_u \leftrightarrow P 1_u$ à J faible, complètement négligeable.

Il nous paraît donc tout à fait justifié d'étudier l'interaction à 3 et seulement 3 niveaux : $(B 0_u^+, v=4)$, $(B 1_u, v=4)$ et $(P 1_u, v)$. Les autres états non résonnants peuvent éventuellement modifier les valeurs numériques des constantes observées par diagonalisation à l'intérieur de cette base réduite.

b) Influence de la perturbation sur les fonctions d'onde

La base des fonctions d'onde à utiliser lors de l'étude des interactions précédentes doit être étendue à $\{ |\Sigma 0\rangle , |\Sigma 1\rangle , |P 1\rangle \}$; chaque état réel dans le domaine considéré est une superposition de ces 3 états :

$$|\psi\rangle = \alpha(\Sigma 0) |\Sigma 0\rangle + \alpha(\Sigma 1) |\Sigma 1\rangle + \alpha(P 1) |P 1\rangle$$

En particulier, le développement au deuxième ordre de perturbation de la fonction perturbée $|\tilde{\Sigma} 0\rangle$ normalisée est [92] :

$$\begin{aligned} |\tilde{\Sigma} 0\rangle = & |\Sigma 0\rangle \left[1 - \frac{1}{2} \left| \frac{\langle \Sigma 0 | \mathcal{H} | \Sigma 1 \rangle}{\Delta E(\Sigma 0 - \Sigma 1)} \right|^2 - \frac{1}{2} \left| \frac{\langle \Sigma 0 | \mathcal{H} | P 1 \rangle}{\Delta E(\Sigma 0 - P 1)} \right|^2 \right] \\ & + \frac{|\Sigma 1\rangle}{\Delta E(\Sigma 0 - \Sigma 1)} \left(\langle \Sigma 1 | \mathcal{H} | \Sigma 0 \rangle + \frac{\langle \Sigma 1 | \mathcal{H} | P 1 \rangle \langle P 1 | \mathcal{H} | \Sigma 0 \rangle}{\Delta E(\Sigma 0 - P 1)} \right) \\ & + \frac{|P 1\rangle}{\Delta E(\Sigma 0 - P 1)} \left(\langle P 1 | \mathcal{H} | \Sigma 0 \rangle + \frac{\langle P 1 | \mathcal{H} | \Sigma 1 \rangle \langle \Sigma 1 | \mathcal{H} | \Sigma 0 \rangle}{\Delta E(\Sigma 0 - \Sigma 1)} \right) \\ & + \frac{|\Sigma' 1, v \neq 4\rangle}{\Delta E(\Sigma 0 - \Sigma' 1)} \left(\frac{\langle \Sigma' 1 | \mathcal{H} | P 1 \rangle \langle P 1 | \mathcal{H} | \Sigma 0 \rangle}{\Delta E(\Sigma 0 - P 1)} \right) \end{aligned} \quad (43)$$

Nous avons ici isolé la contribution des états $B 1_u, v' \neq 4$ qui n'apparaît qu'au deuxième ordre, induite par l'interaction $\Sigma 0 \leftrightarrow P 1$. Ces états peuvent avoir une interaction avec $P 1$ intense, et éventuellement plus intense que $P 1 \leftrightarrow \Sigma 1(v=4)$. Cette contribution n'est donc pas forcément négligeable.

Il est relativement inhabituel, et manifestement très lourd, d'utiliser une approximation au second ordre des fonctions d'onde perturbées. Cependant, ce développement fait apparaître physiquement les différentes contributions à la fonction d'onde, et est de toute façon plus explicite qu'une diagonalisation numérique du problème.

On voit par exemple que la contribution de $|\Sigma 1\rangle$ à la fonction d'onde perturbée $|\tilde{\Sigma} 0\rangle$ est modifiée par l'interaction directe $\Sigma 0 \leftrightarrow P 1$ et varie de façon résonnante près du point de croisement correspondant :

$$\alpha(\Sigma 1) = \frac{1}{\Delta E(\Sigma 0 - \Sigma 1)} \left\{ \langle \Sigma 1 | \mathcal{H} | \Sigma 0 \rangle + \frac{\langle \Sigma 1 | \mathcal{H} | P 1 \rangle \langle P 1 | \mathcal{H} | \Sigma 0 \rangle}{\Delta E(\Sigma 0 - P 1)} \right\}$$

La perturbation locale "ramène" donc dans l'état $|\Sigma 0\rangle$ une contribution de $|\Sigma 1\rangle$. De plus, dans l'état $|\tilde{\Sigma} 0\rangle$ si l'on se place de part et d'autre de la perturbation locale en $J < J_c$ ou $J > J_c$, les deux termes composant $\alpha(\Sigma 1)$ s'ajoutent ou se retranchent. L'évolution de $\alpha(\Sigma 1)$ avec J est donc dissymétrique par rapport à J_c . Par contre, on voit en rapprochant les expressions (42) et (43) que le poids $\alpha(P 1)$ est proportionnel à $\langle P 1 | \mathcal{H}_{eff} | \Sigma 0 \rangle$.

Une étude spectroscopique des états $B 0_u^+$ et $B 1_u$ et de leurs perturbations par $P 1_u$ permet d'obtenir les paramètres suivants :

- $\langle P 1 | \mathcal{H}_{eff} | \Sigma 0 \rangle$
- $\langle P 1 | \mathcal{H} | \Sigma 1 \rangle$
- $\Delta E(\Sigma 0, \Sigma 1)$ en première approximation.

Les paramètres restant à déterminer sont alors, séparément :

- $\langle \Sigma 1 | \mathcal{H} | \Sigma 0 \rangle$
- $\langle P 1 | \mathcal{H} | \Sigma 0 \rangle$

L'expression de $\alpha(\Sigma 1)$ montre que ce terme est une deuxième combinaison linéaire des 2 paramètres précédents, indépendante de la première $\langle P 1 | \mathcal{H}_{eff} | \Sigma 0 \rangle$ (ou $\alpha(P 1)$). Toute mesure de $\alpha(\Sigma 1)$ permettra donc de décorréler ces deux quantités. Nous avons déjà observé que les mesures de g_j sont très sensibles à ce type de coefficients ; nous pouvons donc espérer qu'elles nous permettent une détermination indépendante de $\langle \Sigma 1 | \mathcal{H} | \Sigma 0 \rangle$ et de $\langle P 1 | \mathcal{H} | \Sigma 0 \rangle$.

c) Diagonalisation des interactions entre $B 0_u^+$, $B 1_u$, $P 1_u$

c1) Energies

Nous avons utilisé pour diagonaliser le Hamiltonien dans la base $(B 0_u^+, v=4)$, $(B 1_u^+, v=4)$, $(P 1_u)$ les données spectroscopiques suivantes :

Les nombres d'onde des raies d'absorption P et R :

$$\left\{ \begin{array}{ll} X 1_g^+, v'' = 28 \rightarrow B 1_u^+, v' = 4 & 4 \leq J \leq 82 \\ \text{et } X 0_g^+, v'' = 3 \rightarrow B 0_u^+, v' = 4 & 8 \leq J \leq 50 \end{array} \right.$$

sont ceux donnés par Barrow [6].

Les valeurs de G_v , B_v et D_v dans l'état fondamental $X 3\Sigma_g^-$ ont été tirées de [25]. Ces valeurs maintenant précises et fiables permettent de "placer" énergétiquement les états $B 0_u^+$ et $B 1_u$ l'un par rapport à l'autre. La valeur de l'élément de matrice $B1 \leftrightarrow P1$ est celle tirée de l'article de Jenouvrier [91] :

$$\langle B 1_u, v=4 | \mathcal{H} | P 1_u \rangle = -10,9 \text{ cm}^{-1}$$

La matrice hamiltonienne 3×3 à diagonaliser a pour éléments diagonaux des termes écrits :

$$E_{ii} = T_i + B_i x - D_i x^2 \quad (x = J(J+1))$$

Les valeurs des coefficients D_i ont été fixées à :

$$D(B0) = D(B1) = 2,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \quad D(P1) = 5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$$

La valeur de $T(B0)$ est fixée par la tête de bande $X 0_g^+ (v=3) \rightarrow B 0_u^+ (v=4)$ [6] :

$$T(B0) = 25730,80 \text{ cm}^{-1}$$

On définit et on ajuste ensuite $T(B1)$ et $T(P1)$ par rapport à cette nouvelle origine. On ajuste de même les valeurs de B_i .

Les éléments de matrice non diagonaux ont été écrits :

$$\langle \Sigma 1 | \mathcal{H} | \Sigma 0 \rangle = -2\sqrt{x} B(\Sigma 0, \Sigma 1)$$

$$\langle P 1 | \mathcal{H} | \Sigma 0 \rangle = -2\sqrt{x} B(\Sigma 0, P 1)$$

$$\langle P 1 | \mathcal{H} | \Sigma 1 \rangle = -10,9 \text{ cm}^{-1}$$

avec, d'après les équations (10) et (12) :

$$B(\Sigma 0, \Sigma 1) = \langle \Sigma 1 | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{1}{\sqrt{2}} (L_+ + S_+) | \Sigma 0 \rangle \approx B_v \quad (\text{d'après (12)}) \quad (44a)$$

$$B(\Sigma 0, P1) = \langle P1 | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{1}{\sqrt{2}} (L_+ + S_+) | \Sigma 0 \rangle \quad (44b)$$

Cette définition permet d'éclairer la signification physique de ces 2 paramètres.

Comme nous l'avons vu au § précédent, $B(\Sigma 0, \Sigma 1)$ et $B(\Sigma 0, P1)$ ne peuvent être, en fait, ajustés séparément, puisque seule une combinaison de ces 2 paramètres rend compte de la perturbation près de $(B 0_g^+, v=4, J \sim 55)$. Nous avons en particulier étudié les 2 cas $B(\Sigma 0, P1) = 0$ (ajustement I), et $B(\Sigma 0, \Sigma 1) = 0$ (ajustement II). Il apparaît que dans ces 2 cas, les nombres d'onde des raies considérées sont parfaitement reproduits ($\sigma = 0,02 \text{ cm}^{-1}$). Les constantes obtenues sont résumées dans le tableau suivant :

Unités : cm^{-1}	Ajustement I	Ajustement II	Ajustement (E + g)
B($\Sigma 0$)	0,06948	0,06889	0,06925
B($\Sigma 1$)	0,06825	0,06884	0,06852
B(P1)	0,05761	0,05780	0,05761
T($\Sigma 1$) - T($\Sigma 0$)	71,10	71,12	71,10
T(P1) - T($\Sigma 0$)	36,55	36,08	36,49
B($\Sigma 0, \Sigma 1$)	0,09977	0	0,07825
B($\Sigma 0, P1$)	0	0,0154	0,00354
$\langle \Sigma 1 \mathcal{H} P1 \rangle$ (non ajusté)	- 10,9	- 10,9	- 10,9

Les valeurs de $B(\Sigma 0)$ et $B(\Sigma 1)$ trouvées dans l'ajustement I sont des valeurs déperturbées de l'interaction $\Sigma 0 \leftrightarrow \Sigma 1$.

L'ajustement II est en fait équivalent aux ajustements de Jenouvrier [91], l'accord avec lui est raisonnable ; les petits désaccords proviennent essentiellement des écarts entre les données expérimentales utilisées.

En fait, nous nous sommes intéressés, plus qu'aux résultats numériques eux-mêmes, au fait que ces 2 modèles permettent de façon équivalente l'ajustement des énergies observées. Remarquons que le modèle I demande une interaction $\Sigma 0 \leftrightarrow \Sigma 1$ très intense ; en effet, la valeur $B(\Sigma 0, \Sigma 1)$ est ici $B(\Sigma 0, \Sigma 1) = 0,099$, alors que sa valeur théorique est $B(\Sigma 0, \Sigma 1) = B_{\Sigma} \approx 0,070$. L'élément de matrice du Hamiltonien effectif entre P1 et $\Sigma 0$ est alors, à résonance :

$$\langle P1 | \mathcal{H}_{\text{eff}} | \Sigma 0 \rangle = \frac{10,9 \times 0,09977}{71,10} \times 2\sqrt{J_c(J_c+1)} = 1,69 \text{ cm}^{-1}$$

Cette valeur est en très bon accord avec celle calculée dans l'ajustement II $\langle P1 | \mathcal{H} | \Sigma 0 \rangle = 1,54 \times 10^{-2} \times 2\sqrt{J_c(J_c+1)} = 1,70 \text{ cm}^{-1}$, et bien sûr avec la valeur observée.

c2) Facteurs de Landé

Si l'on diagonalise le Hamiltonien dans la base 3×3 précédente, on peut aussi connaître ses vecteurs propres et leurs composantes sur la base $|\Sigma 0\rangle$, $|\Sigma 1\rangle$, $|P1\rangle$, puis calculer les facteurs de Landé correspondants. La matrice des coefficients g_{ij} est aisément écrite, compte tenu des chapitres précédents.

D'après la partie III de cette thèse, les éléments diagonaux sont, (à l'inversion de signes près que nous avons déjà signalée) :

$$g_{ii} = \frac{(\Lambda + 2\Sigma)\Omega}{J(J+1)}$$

soit : $g(\Sigma 0) = 0$ $g(\Sigma 1) = \frac{2}{J(J+1)}$

Si l'état $P 1_u$ est, comme il est probable, un état $^3\Pi_{1u}$:

$$(\Lambda = 1, \Sigma = 0) \quad g(P1) = \frac{1}{J(J+1)}$$

Les éléments non diagonaux sont :

- nuls pour l'interaction homogène $\Sigma 1 \leftrightarrow P1$
- proportionnels à $1/\sqrt{J(J+1)}$ pour les interactions hétérogènes $\Sigma 0 \leftrightarrow \Sigma 1$ et $\Sigma 0 \leftrightarrow P1$.

	$ \Sigma 0\rangle$	$ \Sigma 1\rangle$	$ P 1\rangle$
$\langle \Sigma 0 $	0	$\frac{g(\Sigma 0, \Sigma 1)}{\sqrt{J(J+1)}}$	$\frac{g(\Sigma 0, P 1)}{\sqrt{J(J+1)}}$
$\langle \Sigma 1 $	$\frac{g(\Sigma 0, \Sigma 1)}{\sqrt{J(J+1)}}$	$\frac{2}{J(J+1)}$	0
$\langle P 1 $	$\frac{g(\Sigma 0, P 1)}{\sqrt{J(J+1)}}$	0	$\frac{1}{J(J+1)}$

D'après l'équation (20), on a :

$$g(\Sigma 0, \Sigma 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \Sigma 1 | (g'_S S_+ + g'_L L_+) | \Sigma 0 \rangle \quad (45a)$$

$$g(\Sigma 0, P 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle P 1 | (g'_S S_+ + g'_L L_+) | \Sigma 0 \rangle \quad (45b)$$

Si l'état B $^3\Sigma_u^-$ est, dans ses divers composantes, très proche du cas a), on a :

$$g(\Sigma 0, \Sigma 1) \approx 2 \langle \Sigma 1 | \frac{S_+}{\sqrt{2}} | \Sigma 0 \rangle \approx 2$$

Si l'état P 1_u est très proche d'un état $^3\Pi_1$ pur :

$$g(\Sigma 0, P 1) \approx \langle ^3\Pi_1 | g'_L \frac{L_+}{\sqrt{2}} | \Sigma 0 \rangle$$

Nous voyons que le nombre des paramètres ajustables devient ici très important. Nous avons préféré dans un premier temps diminuer ce nombre en liant les paramètres non diagonaux $B(\Sigma 0, \Sigma 1)$ et $g(\Sigma 0, \Sigma 1)$ d'une part, $B(\Sigma 0, P 1)$ et $g(\Sigma 0, P 1)$ d'autre part.

En rapprochant les expressions (44) et (45), on constate que :

$$\frac{g(\Sigma 0, \Sigma 1)}{B(\Sigma 0, \Sigma 1)} = \frac{\langle \Sigma 1 | g'_S S_+ + g'_L L_+ | \Sigma 0 \rangle}{\langle \Sigma 1 | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (S_+ + L_+) | \Sigma 0 \rangle}$$

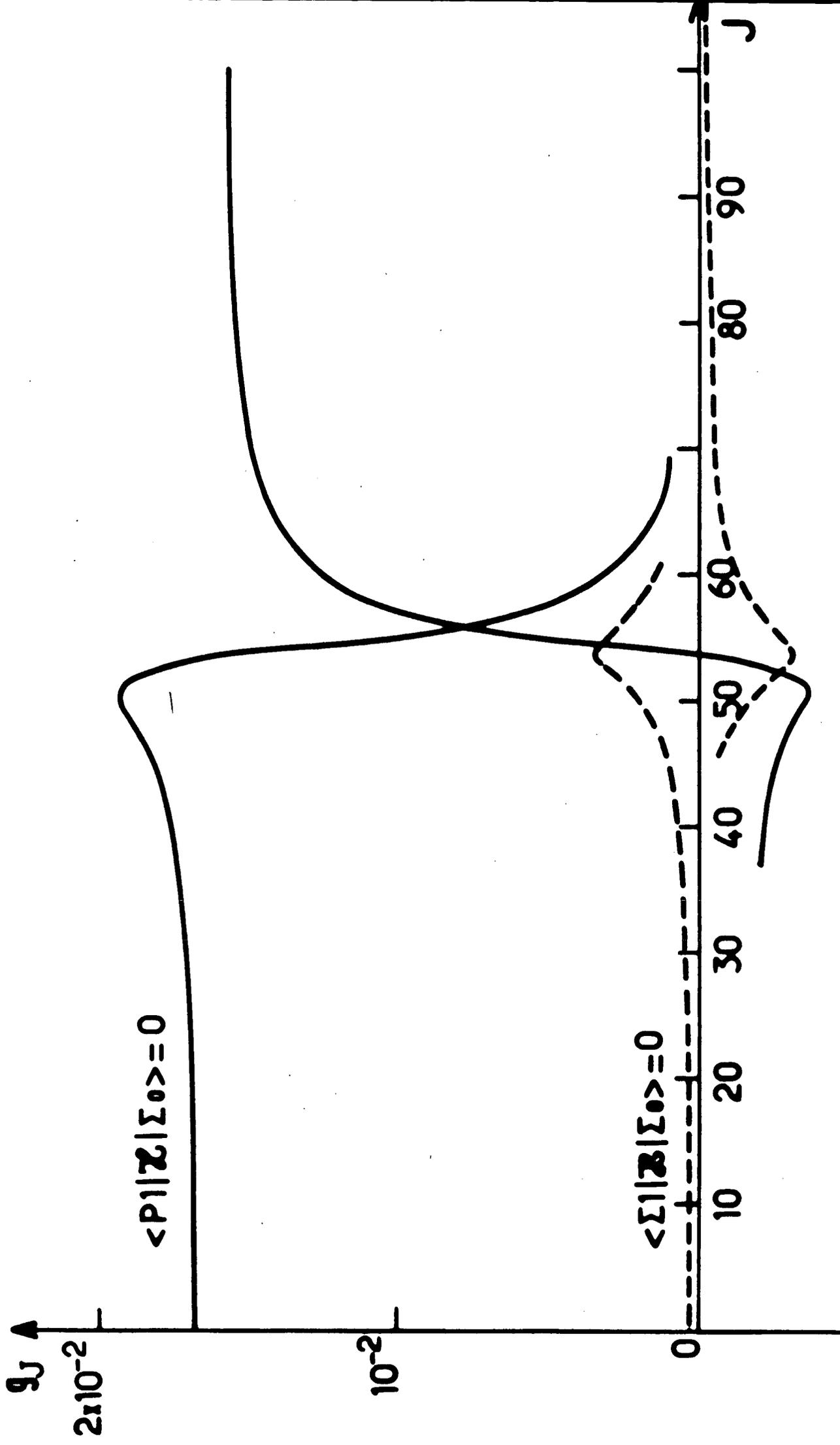


Figure 26 : Variations théoriques des facteurs de Landé dans l'état ($B \ 0_u^+$, $v=4$).

Trait plein $\langle P1 | Z | \Sigma 0 \rangle = 0$ - tireté $\langle \Sigma 1 | Z | \Sigma 0 \rangle = 0$.

On peut ensuite, de façon approchée, factoriser les dépendances électronique et vibrationnelle de ces éléments de matrice, en posant :

$$\langle \Sigma 1 | g'_S S_+ + g'_L L_+ | \Sigma 0 \rangle = \left\{ \langle \Sigma 1 | g'_S S_+ + g'_L L_+ | \Sigma 0 \rangle \right\}_e \times \langle \Sigma 1, v | \Sigma 0, v \rangle$$

et :

$$\langle \Sigma 1 | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (S_+ + L_+) | \Sigma 0 \rangle = B_c \left\{ \langle \Sigma 1 | S_+ + L_+ | \Sigma 0 \rangle \right\}_e \times \langle \Sigma 1, v | \Sigma 0, v \rangle$$

et donc, en définissant la constante rotationnelle de "croisement" B_c par :

$$B_c = \frac{\langle \Sigma 1, v | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} | \Sigma 0, v \rangle}{\langle \Sigma 1, v | \Sigma 0, v \rangle}$$

on obtient finalement :

$$\frac{g(\Sigma 0, \Sigma 1)}{B(\Sigma 0, \Sigma 1)} = \frac{\{ \langle \Sigma 1 | g'_S S_+ + g'_L L_+ | \Sigma 0 \rangle \}_e}{\{ \langle \Sigma 1 | S_+ + L_+ | \Sigma 0 \rangle \}_e} \times \frac{1}{B_c}$$

Si les états $\Sigma 0$ et $\Sigma 1$ sont bien représentés par le cas a), et ont des potentiels analogues, le seul élément de matrice non nul est celui de S_+ , et $B_c = B_v$, donc :

$$\frac{g(\Sigma 0, \Sigma 1)}{B(\Sigma 0, \Sigma 1)} = \frac{g'_S}{B_v} = \frac{2}{B_v} \quad (g'_L \approx 1)$$

De même pour l'interaction $\Sigma 0 \leftrightarrow P1$, en supposant qu'agit essentiellement L_+ :

$$\frac{g(\Sigma 0, P1)}{B(\Sigma 0, P1)} = \frac{1}{B_c}$$

Nous prendrons pour B_c , qui correspond au croisement des potentiels de $\Sigma 0$ et $P1$, la valeur $B_c = 0,085 \text{ cm}^{-1}$. Nous justifierons ultérieurement cette valeur.

Dans ces conditions, nous avons calculé la valeur des facteurs de Landé correspondant aux ajustements I et II précédents ($B(\Sigma 0, P1) = 0$ et $B(\Sigma 0, \Sigma 1) = 0$). Les variations de $g(\tilde{B} 0_u^+)$ obtenues sont tracées sur la figure 26. Elles illustrent de façon frappante la sensibilité du facteur de Landé à ces coefficients d'interaction, puisqu'on observe des écarts de plus d'un ordre de grandeur entre les valeurs calculées dans ces deux hypothèses.

En particulier, comme il était tout à fait prévisible, l'hypothèse $B(\Sigma 1, \Sigma 0) = 0$ est à rejeter complètement : pour tenir compte de tous les aspects des perturbations de $B 0_u^+$, il faut donc bien intégrer l'interaction $B 0_u^+ \leftrightarrow B 1_u$.

Nous avons donc ajusté simultanément les valeurs des énergies et des facteurs de Landé des niveaux $B 0_u^+$ et $B 1_u$, $v=4$ (facteurs de Landé pour $B 0_u^+$ uniquement) ; les constantes obtenues figurent dans la colonne (III) du tableau de la page 149. Il est remarquable de constater que l'inclusion des valeurs de g ne dégrade pas l'ajustement des énergies, mais fixe les valeurs de $B(\Sigma 1, \Sigma 0)$ et $B(P 1, \Sigma 0)$. Les variations calculées et observées de g_J apparaissent sur la figure 27 : l'accord des valeurs calculées et mesurées de g_J est très bon, et sur une très large gamme de valeurs de J . Nous pouvons ainsi vérifier le fait annoncé plus haut que les valeurs de g_J sont perturbées très loin de $J=55$.

Dans ce cas particulier, les mesures de g_J sont donc un excellent moyen de détecter la perturbation, et surtout de discriminer les composantes directes et indirectes de l'interaction $P 1_u \leftrightarrow B 0_u^+$. De plus, malgré le grand nombre d'approximations faites, notre modèle rend bien compte des variations de l'énergie et des facteurs de Landé.

Les variations de g_J ($B 0_u^+$) peuvent être, relativement loin de la perturbation, interprétées en termes simples. Pour $J < J_c$, les états $\Sigma 1$ et $P 1$ ont une énergie supérieure (à J donné) à $\Sigma 0$: les contributions de ces 2 états au facteur de Landé s'ajoutent ; comme $P 1$ s'approche de $\Sigma 0$, sa contribution augmente avec J et g_J augmente jusqu'à un maximum. Au contraire pour $J > J_c$, $\Sigma 1$ a toujours une énergie supérieure à $\Sigma 0$, mais $P 1$ a une énergie inférieure : les 2 contributions de $\Sigma 1$ et de $P 1$ à g_J se retranchent et g_J est plus faible que pour $J < J_c$. Quand J augmente encore, l'état $P 1$ s'éloigne et g_J se rapproche de la valeur due à l'interaction $\Sigma 0 \leftrightarrow \Sigma 1$ seule.

c3) Transitions optiques - Discussion des intensités

Rappelons tout d'abord les transitions induites, en théorie, par des perturbations de l'état $B 3\Sigma_u^-$, vers $X 3\Sigma_g^-$.

Nous supposons que l'état perturbateur est une des composantes d'un état $3\Pi_u$, $\Omega = 0, 1$ ou 2 .

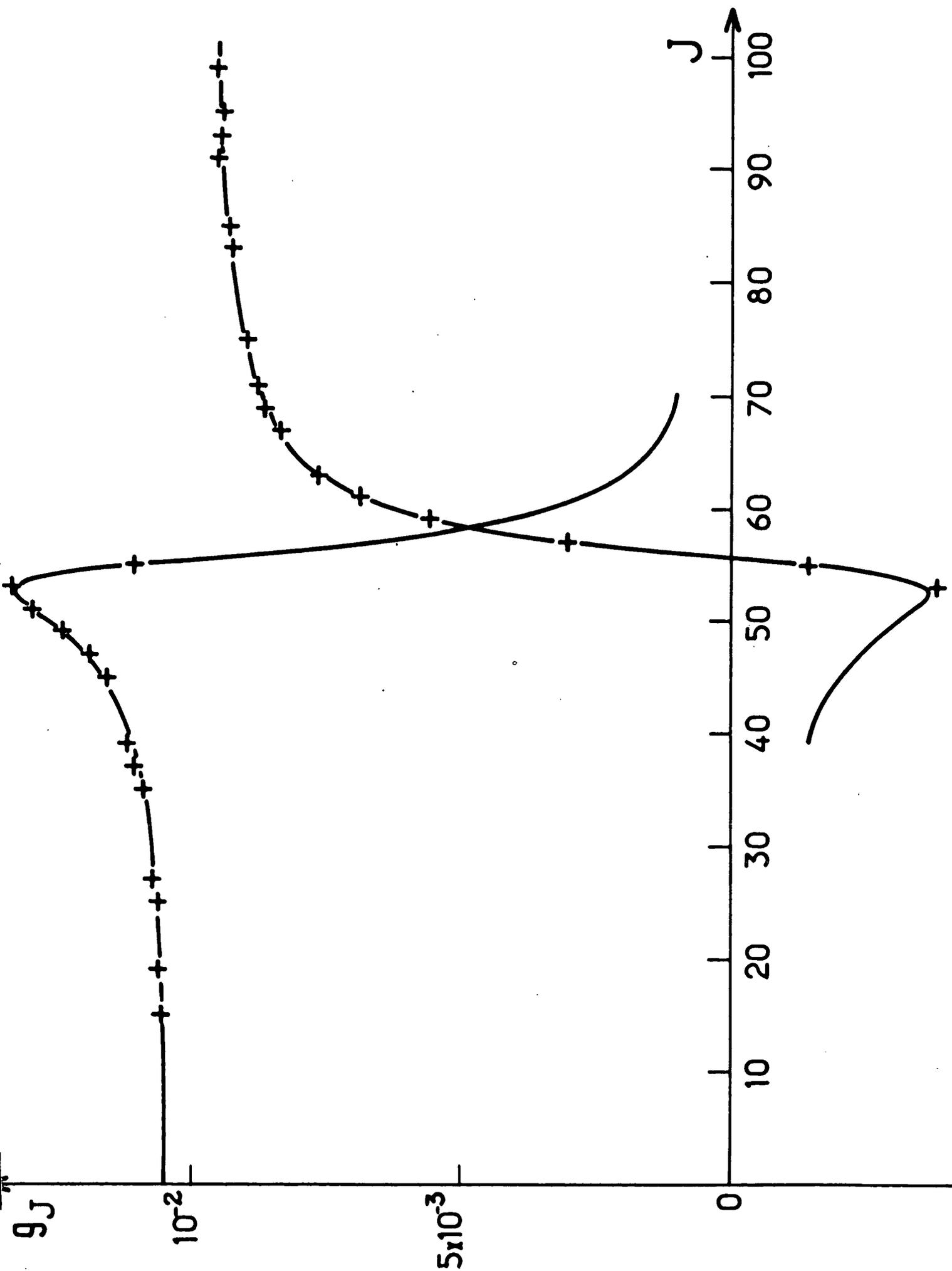


Figure 27 : Ajustement des valeurs mesurées $g_J(B 0_u^+, v=4)$.
Modèle à 3 niveaux.

Transitions induites par des perturbations
de l'état excité B ${}^3\Sigma_u^-$ vers X ${}^3\Sigma_g^-$

Composante perturbée	Etat perturbateur	v	Transitions induites vers	Raies
${}^3\Sigma^- (\Omega = 0^+)$	${}^3\Sigma^- (\Omega = 1^+)$	\mathcal{H}_R^{ND}	X ${}^3\Sigma^- (\Omega = 1^+)$	P , R
	${}^3\Pi (\Omega = 0^+)$	\mathcal{H}_{SO}	X ${}^3\Sigma^- (\Omega = 1^\pm)$	P , Q , R
	${}^3\Pi (\Omega = 1^+)$	\mathcal{H}_R^{ND}	X ${}^3\Sigma^- (\Omega = 0^+)$	P , R
${}^3\Sigma^- (\Omega = 1^+)$	${}^3\Sigma^- (\Omega = 0^+)$	\mathcal{H}_R^{ND}	X ${}^3\Sigma^- (\Omega = 0^+)$	P , R
${}^3\Sigma^- (\Omega = 1^\pm)$	${}^3\Pi (\Omega = 0^\pm)$	\mathcal{H}_R^{ND}	X ${}^3\Sigma^- (\Omega = 1^\pm)$	P , Q , R
${}^3\Sigma^- (\Omega = 1^\pm)$	${}^3\Pi (\Omega = 1^\pm)$	\mathcal{H}_{SO}	X ${}^3\Sigma^- (\Omega = 0^+)$	$\left\{ \begin{array}{l} + \rightarrow P , R \\ - \rightarrow Q \end{array} \right.$
${}^3\Sigma^- (\Omega = 1^\pm)$	${}^3\Pi (\Omega = 2^\pm)$	\mathcal{H}_R^{ND}	X ${}^3\Sigma^- (\Omega = 1^\pm)$	P , Q , R

Rappelons de plus que le mélange rotationnel entre ${}^3\Sigma_0$ et ${}^3\Sigma_1$ (c'est-à-dire la transition cas a) \rightarrow cas b)) est pratiquement négligeable dans l'état fondamental de Se_2 , à cause de la grande valeur de λ'' .

L'apparition des transitions croisées B ${}^3\Sigma(0_u^+) \rightarrow$ X ${}^3\Sigma(1_u^\pm)$ a donc deux causes possibles :

- un mélange hétérogène B $0_u^+ \leftrightarrow$ B 1_u^+ , quelle que soit l'origine de ce mélange, rotationnel ou indirect par la perturbation de P 1_u ;
- un mélange homogène B $0_u^+ \leftrightarrow$ ${}^3\Pi(0_u^+)$, la transition ${}^3\Pi(0_u^+) \rightarrow$ X ${}^3\Sigma(1_g)$ étant autorisée.

Le mélange B $0_u^+ \leftrightarrow$ B 1_u^+ ($v=4$), tel qu'on peut le déduire des fonctions d'onde perturbées précédentes, ne suffit pas à expliquer l'intensité des transitions croisées. Pour les états proches du croisement (B 0_u^+ , $v=4$) - P 1_u , la diagonalisation montre que la composante sur l'état (B 1_u^+ , $v=4$) des états en interaction, n'excède jamais :

$$\alpha(\Sigma 1) \approx 0,20$$

Si l'on calcule le rapport des intensités croisées aux intensités directes, on trouve alors :

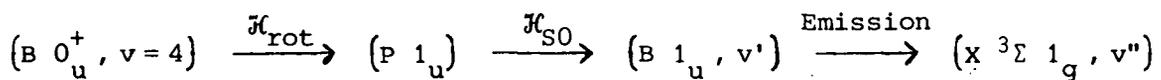
$$\frac{(I_P + I_R) (\overset{\sim}{0}_u^+ \rightarrow 1_g)}{(I_P + I_R) (\overset{\sim}{0}_u^+ \rightarrow 0_g^+)} \approx \left| \frac{\alpha(\Sigma 1)}{\alpha(\Sigma 0)} \right|^2 \left| \frac{\mu_{11}}{\mu_{00}} \right|^2 \approx 4 \times 10^{-2}$$

(en supposant $\mu_{11} = \mu_{00}$) .

Au contraire, la figure 24 montre que ce rapport peut atteindre environ 50% .

L'interprétation de ces intensités ($\tilde{B} 0_u^+ \rightarrow X 1_g$) anormalement fortes est la suivante : il faut que l'état $B \ ^3\Sigma(0_u^+)$ (et l'état perturbateur $P \ 1_u$) prennent, au voisinage de la perturbation, un fort caractère $\ ^3\Sigma(1_u)$. Pour expliquer ce mélange résonnant, il faut admettre que l'état $P \ 1_u$ est fortement mélangé avec $B \ ^3\Sigma \ 1_u$, et plus spécialement avec des niveaux vibrationnels différents de l'état $v=4$, dont la contribution a déjà été "extraite" par la déperturbation à 3 niveaux. Cette hypothèse est en bon accord avec le fait que la fluorescence croisée ($\tilde{B} 0_u^+ \rightarrow X 1_g$) est formée de doublets P , R sans raie Q intense, ce qui est caractéristique d'une transition parallèle $\Delta\Omega = \Delta\Lambda = 0$, $B \ ^3\Sigma \ 1_u \rightarrow X \ ^3\Sigma \ 1_g$.

Le mélange des états $\ ^3\Sigma \ 1_u$ et $\ ^3\Pi \ 1_u$ n'est pas a priori étonnant, car c'est une interaction homogène, donc relativement intense. Pour la discuter en détail dans le formalisme du cas a) , il nous faudrait avoir l'ensemble des facteurs de recouvrement vibrationnel, dont nous disposerons après l'étude de toutes les perturbations (cf. partie VI). On peut simplement remarquer dès maintenant que dans ce formalisme, l'intensité d'une transition $B \ ^3\Sigma \overset{\sim}{0}_u^+ (v=4) \rightarrow \ ^3\Sigma \ 1_g, v''$ fera intervenir tous les chemins :



De façon plus simple et plus intuitive, on peut appliquer le formalisme de Born-Oppenheimer "jusqu'au bout" et diagonaliser le Hamiltonien spin-orbite dans la base de cas a) , et écrire explicitement :

$$\begin{aligned} | \ ^3\Sigma \overset{\sim}{1}_u > &= \alpha(r) | \ ^3\Sigma_1 > + \beta(r) | \ ^3\Pi_1 > \\ | \ ^3\Pi \overset{\sim}{1}_u > &= -\beta(r) | \ ^3\Sigma_1 > + \alpha(r) | \ ^3\Pi_1 > \end{aligned}$$

La figure 4 de la partie I montre les dispositions relatives des potentiels $B \ ^3\Sigma_u^-$ et $P \ ^3\Pi_1$, telles que nous les avons déduites de l'analyse de l'ensemble des perturbations $B \ 0_u^+ \leftrightarrow \ ^3\Pi_1$. La faible distance des courbes sur l'aile interne laisse penser que le mélange peut y être très fort ($\alpha(r)$ et $\beta(r)$ s'approchant en module de $1/\sqrt{2}$), tandis que sur l'aile externe, $\alpha(r)$ tend vers 1 et $\beta(r)$ vers 0.

Cette nouvelle base (où seule la valeur de $\Omega=1$ est bien définie) n'annule pas toute perturbation, mais le couplage n'est plus spin-orbite, mais vibrationnel [32].

Cette dépendance en r du couplage $\ ^3\Pi_1 \leftrightarrow \ ^3\Sigma_1$ peut être testée par la dépendance vibrationnelle (avec v'') des raies de fluorescence croisée : nous avons effectivement observé que l'intensité des transitions croisées est plus forte pour les faibles valeurs de v'' , donc pour les valeurs de r faibles dans l'état excité.

La contamination de $B \ 0_u^+$ par $B \ 1_u$ peut s'écrire, autour de ($B \ 0_u^+$, $v=4$, $J=55$) :

$$\alpha(\Sigma 1) = \alpha_D(\Sigma 1) + \alpha_R(\Sigma 1)$$

α_D étant dû à l'interaction directe $B \ 0_u^+ \leftrightarrow B \ 1_u$,

α_R étant dû à l'interaction indirecte résonnante, par l'intermédiaire de $P \ 1_u$. L'intensité des transitions croisées $\tilde{B} \ 0_u^+ \rightarrow X \ 1_g$ est alors proportionnelle à :

$$| \alpha_D(\Sigma 1) + \alpha_R(\Sigma 1) |^2$$

Or, α_R change de signe au point de croisement, ceci explique la dissymétrie observée de part et d'autre de J_c .

Pour $J < J_c$, α_D et α_R sont de même signe, et de signes contraires pour $J > J_c$. En prenant le carré du rapport $(\alpha_D + \alpha_R) / (\alpha_D - \alpha_R)$, on constate que la dissymétrie peut être importante, même si $\alpha_D < \alpha_R$.

Reste à expliquer la dissymétrie P/R observée : celle-ci prouve l'existence supplémentaire d'un élément de matrice de transition $\tilde{B} \ 0_u^+ \rightarrow X \ 1_g$, de nature perpendiculaire ($|\Delta\Lambda| = 1$). Ce type de terme peut être induit par un mélange homogène lointain :

$$B \ ^3\Sigma_u^- (\Omega=0) \leftrightarrow \ ^3\Pi \ 0_u^+ (\Lambda=1, \Sigma=-1)$$

Ce mélange peut être, en fait, très faible : en effet, la dissymétrie P/R apparaît nettement ($I(P)/I(R) > 1,5$) pour des valeurs de $\mathcal{R} = \mu_{\parallel} / \mu_{\perp} \lesssim 10$ (cf. figure 13). Cette interaction homogène $B 0_u^+ \leftrightarrow {}^3\Pi 0_u^+$ serait d'ailleurs l'homologue de $B 1_u \leftrightarrow {}^3\Pi 1_u$.

L'intérêt de l'étude des transitions croisées $\tilde{B} 0_u^+ \rightarrow X 1_g^+$ est que celles-ci sont uniquement induites par les perturbations de $B 0_u^+$. Les transitions directes autorisées $B 0_u^+ \rightarrow X 0_g^+$ masquent généralement, quant à elles, des effets de perturbation. Par exemple, l'état ${}^3\Pi 1_u$ doit rayonner, en principe, vers $X 0_g^+$, mais ces transitions se superposent aux transitions normales (il ne peut y avoir de raies $Q {}^3\Pi 1_u^+ \rightarrow X 0_g^+$ car dans l'état fondamental n'existent que les niveaux de J pair). L'étude des extra-raies (J = 53 et 55) semble indiquer effectivement une probabilité de transition $P 1_u \rightarrow X 0_g^+$.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons décrit le plus finement possible les perturbations mutuelles des 3 niveaux ($B 0_u^+, v=4$), ($B 1_u, v=4$), ($P 1_u, v$) dans une base correspondant au cas a) de Hund, en étudiant les variations des énergies, des facteurs de Landé, des durées de vie et des diagrammes de rayonnement. Ceci nous a donné une image précise des différents phénomènes :

- L'interaction $P 1_u \leftrightarrow B 0_u^+$ ne peut pas être traitée indépendamment des interactions $P 1_u \leftrightarrow B 1_u$ et $B 0_u^+ \leftrightarrow B 1_u$.
- L'interaction homogène $P 1_u \leftrightarrow B 1_u$ est certainement assez intense pour que l'influence des niveaux ($B 1_u, v \neq 4$) doive être prise en compte.
- L'étude des facteurs de Landé de $B 0_u^+$ montre très clairement l'importance des interactions hétérogènes $B 0_u^+ \leftrightarrow B 1_u$.
- Les hypothèses que nous avons utilisées pour décrire les variations de ces facteurs de Landé sont certainement sujettes à caution, en particulier celle concernant la valeur de $g(\Sigma 0, P1)$. Toutefois, nous avons montré que l'on peut, avec une bonne précision, décrire les variations de g_J .
- Par analogie avec le cas de la molécule S_2 [25,30], il est extrêmement probable que l'état $P 1_u$ est ${}^3\Pi 1_u$. Nous avons cependant montré que les propriétés radiatives de cet état sont, localement, profondément modifiées par l'interaction $B 1_u \leftrightarrow P 1_u$. Ceci explique d'ailleurs que la durée

de vie trouvée $\tau(P 1_u) \approx 150$ ns , soit notablement inférieure à celle de la composante $^3\Pi 0_u^+$ de cet état : $\tau(^3\Pi 0_u^+) = 780$ ns [30] .

L'étude de ces différents phénomènes, nous a donc permis de comprendre pour les différents états considérés, les mécanismes de passage du cas a) au cas c) de Hund.

IV - PREDISSOCIATIONS

1) Généralités

Après avoir envisagé les perturbations globales (interactions entre deux états d'énergies bien séparées), et locales (interactions entre états discrets presque dégénérés), nous allons maintenant étudier l'interaction d'un état moléculaire discret avec un continuum de même énergie (cf. figure 11c). Le mélange des fonctions d'onde confère à l'état discret une certaine probabilité de dissociation de la molécule en deux atomes. La durée de vie τ de l'état est alors limitée par les deux phénomènes :

- d'émission radiative, de probabilité par unité de temps Γ_{rad} ,
- de dissociation, de probabilité par unité de temps $\Gamma_{préd}$:

$$\frac{1}{\tau} = \Gamma_{rad} + \Gamma_{préd}$$

Les manifestations essentielles de la prédissociation (sans effet parasite de collision) sont donc :

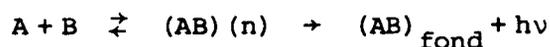
- une durée de vie réduite par rapport à sa valeur purement radiative,
- un rendement de fluorescence $\rho = \Gamma_{rad} / (\Gamma_{rad} + \Gamma_{préd})$ réduit, et éventuellement très faible si $\Gamma_{préd} \gg \Gamma_{rad}$,
- une largeur naturelle des raies $\Gamma = \Gamma_{rad} + \Gamma_{préd}$ augmentée.

De ces propriétés sont déduites les principales méthodes [15] d'étude et de mise en évidence des prédissociations : mesures de durée de vie, études des intensités de fluorescence, largeur des raies d'absorption (si $\Gamma_{préd}$ excède la largeur Doppler de ces raies), et détection des atomes produits par la dissociation.

Il est important de connaître les prédissociations éventuelles d'un état moléculaire, car ce phénomène influence considérablement la durée de

vie de l'état, et l'état final d'un cycle d'excitation. Parmi les applications, notons que, si l'état excité est fortement prédissocié, une détection par fluorescence sera difficile.

Un autre phénomène relativement peu connu est la prédissociation inverse : si l'état excité (n) de la molécule AB est prédissocié, la réaction à 2 corps :



est possible.

2) Prédissociation par couplage entre deux états

Soit un état excité $|B, v, J\rangle$ couplé au continuum d'un autre état électronique $|D, E, J\rangle$ (E désignant l'énergie du niveau dans le continuum). La probabilité de dissociation par unité de temps de l'état $|B, v, J\rangle$ est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma_{\text{préd}}(B, v, J) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle B, v, J | W | D, E, J \rangle|^2$$

où :

- l'énergie E est $E = E(B, v, J)$,

- W est le terme du Hamiltonien couplant les deux états. Les règles de sélection sur W ont déjà été abondamment précisées à propos des perturbations ;

- les fonctions d'onde du continuum sont normalisées par :

$$\langle DE'J | DEJ \rangle = \delta(E - E')$$

On peut montrer [93] que ce traitement est valable si la valeur de $\Gamma_{\text{préd}}$ ainsi calculée vérifie :

$$\Gamma_{\text{préd}} \ll \omega_e$$

où ω_e est l'ordre de grandeur du quantum de vibration de l'état B. Ceci

revient à dire que les états vibrationnels de B gardent leur individualité. La condition pour que le spectre d'absorption de B reste un spectre de raies isolées est beaucoup plus stricte :

$$\Gamma_{\text{préd}} \ll B J \quad \text{en ordre de grandeur}$$

La dépendance de $\Gamma_{\text{préd}}$ avec v et J est en général assez rapide :

- La dépendance avec v est dominée par les variations des facteurs de Franck-Condon $|\langle B, v | D, E \rangle|^2$ qui sont en général des fonctions plus ou moins rapidement oscillantes de v . La rapidité de ces oscillations dépend des formes et positions respectives des courbes de potentiel des états B et D, ce qui a été étudié en détail par Mulliken [94]. Plus précisément, Child a développé une généralisation [95] de la méthode RKR qui permet de déduire de la dépendance vibrationnelle de $\Gamma_{\text{préd}}$ la "différence" $V_B(r) - V_D(r)$ des potentiels entre les deux états.

- La dépendance en J de $\Gamma_{\text{préd}}$ dépend de la nature du Hamiltonien de couplage. Si l'interaction $B \leftrightarrow D$ est homogène ($\Omega_D = \Omega_B$), l'élément de matrice de West indépendant de J , tandis qu'il croît comme $\sqrt{J(J+1)}$ pour une interaction hétérogène ($\Omega_D - \Omega_B = \pm 1$). Dans ce deuxième cas, $\Gamma_{\text{préd}}$ est proportionnelle à $J(J+1)$, et est donc très faible pour les petites valeurs de J ; en conséquence, les têtes de bandes des spectres moléculaires ne sont pas affectées par la prédissociation.

Une cause évidente de variation avec J apparaît : comme l'énergie $E(B, v, J)$ croît avec J , il est possible que, à v fixé, la prédissociation ne soit autorisée que pour des valeurs de J supérieures à une valeur seuil J_S , car pour $J < J_S$:

$$E(B, v, J) < V_D(\infty)$$

Par contre, dès que $J > J_S$, la prédissociation est énergétiquement autorisée. Ce fait bien connu sera étudié plus en détail au § 4.

3) Prédissociation rotationnelle

Ce cas particulier "d'autoprédissociation" est en fait important par ses conséquences. On considère un potentiel moléculaire présentant un minimum,

tel que représenté sur la figure 28a . Ce potentiel, pour $J=0$, supporte une série d'états liés et un continuum commençant à $E=V_D(\infty)$. Si l'on tient compte de la rotation moléculaire, le potentiel effectif tenant compte du terme centrifuge s'écrit :

$$V_D^J(r) = V_D(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1)$$

Dans le potentiel V_D^J , il peut aussi exister des états liés (d'énergie $E < V_D(\infty)$) , mais il apparaît de plus des états quasi-liés (ou résonances) derrière la barrière de potentiel rotationnelle ($V_D(\infty) < E < V_M^J$) . Ces états sont dits prédissociés par rotation [96] , le couplage entre les états discrets (à l'intérieur de la barrière) et le continuum (à l'extérieur) se faisant par effet Tunnel.

L'universalité de ce phénomène (tout état moléculaire ayant des états liés doit a priori présenter des résonances de ce type) mérite un peu d'attention. Les deux résultats que nous donnerons sont les suivants :

- Le nombre d'états (vibrationnels) quasi-liés de valeur de J fixée a été calculé par Dickinson et Bernstein [97] . Ce nombre, obtenu pour divers potentiels analytiques, est voisin de $0,05 (J + \frac{1}{2})$, soit 1 état lié pour $J=20$, et environ 5 états liés pour $J=100$. Bien qu'approximatifs, ces résultats montrent le faible nombre d'états quasi-liés.

- La probabilité de prédissociation de ces états est directement reliée à la transparence de la barrière de potentiel [96] : elle est donc très rapidement variable avec la position respective de l'état et du sommet de cette barrière. Le continuum d'énergie comprise entre $V_D(\infty)$ et V_M^J a donc une structure complexe formée d'une petite série de résonances de largeurs très différentes.

- un paramètre important est donc la valeur de V_M^J . Si l'on admet que V_D est donné par le premier terme d'un développement asymptotique en $\frac{1}{r}$:

$$V_D(r) = V_D(\infty) - \frac{C}{r^n} ,$$

on obtient aisément [98] :

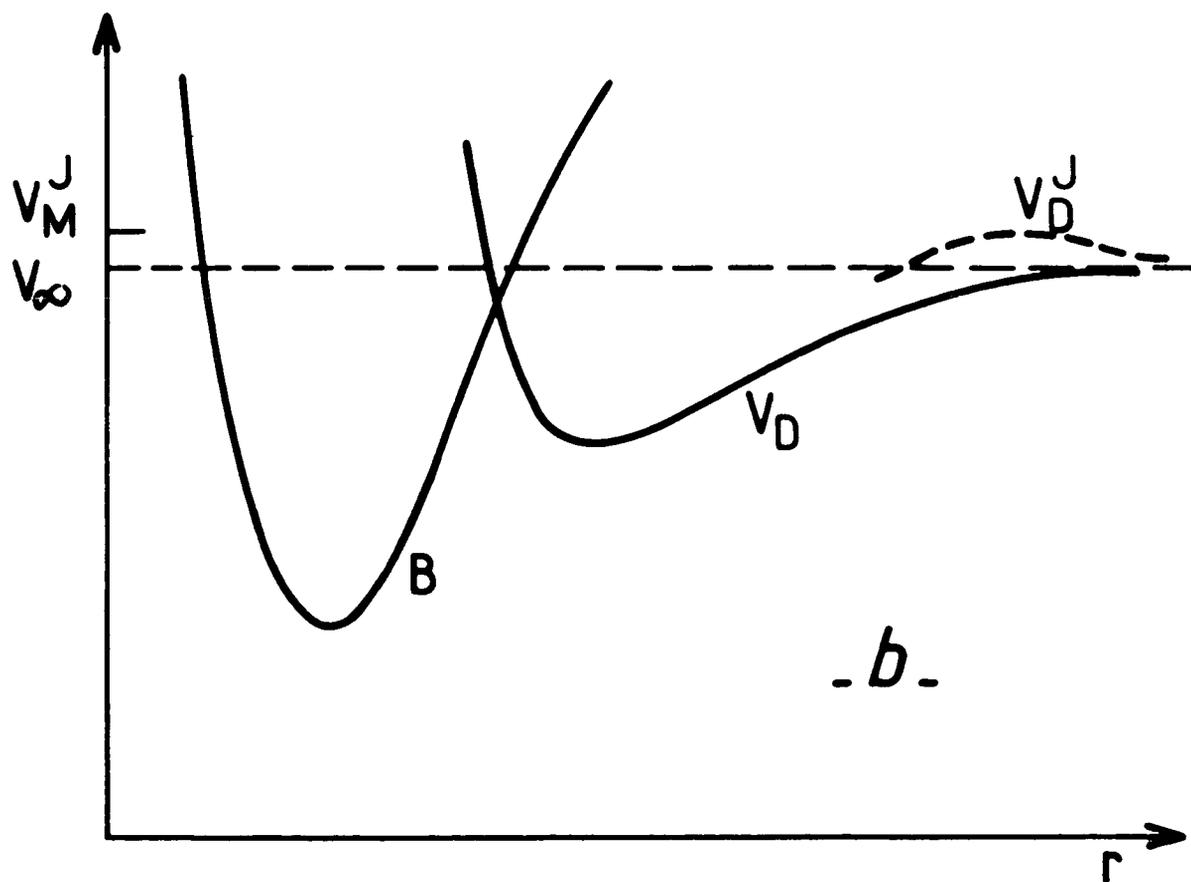
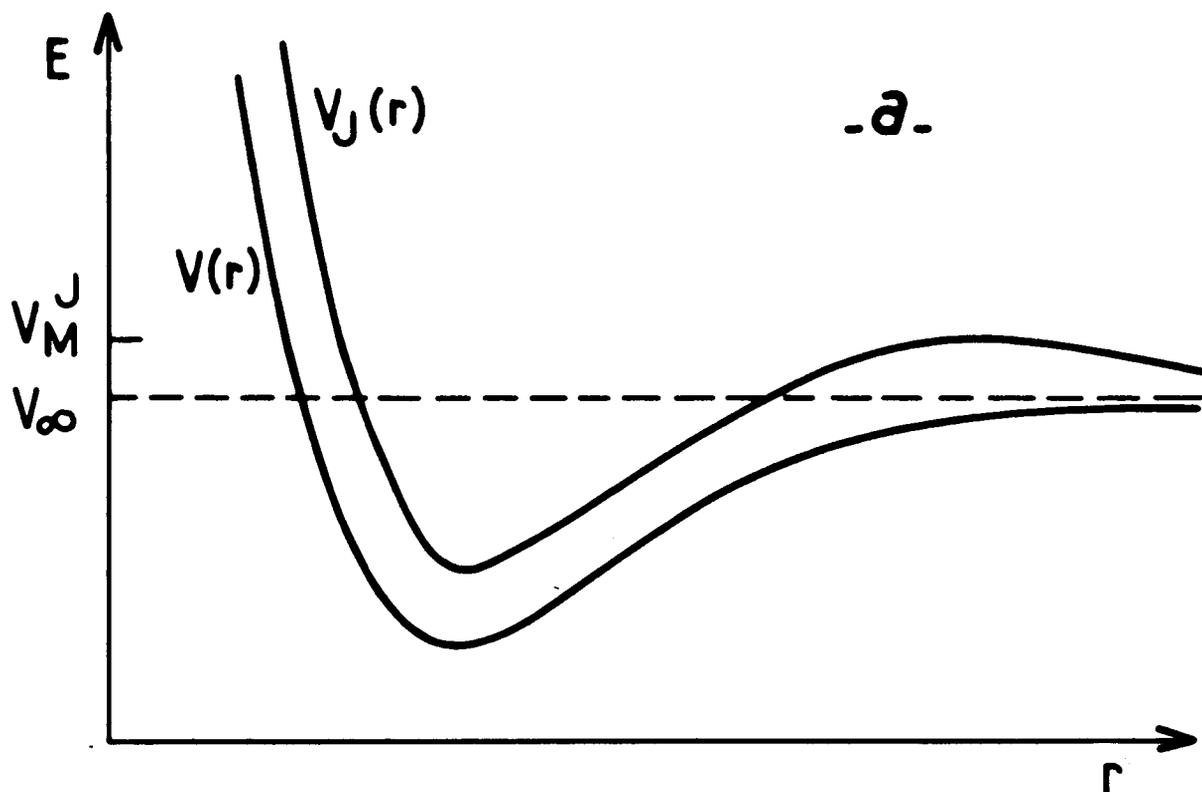


Figure 28 : Prédissociations.

a) Prédissociation par rotation.

b) Prédissociation de l'état B par l'état D .

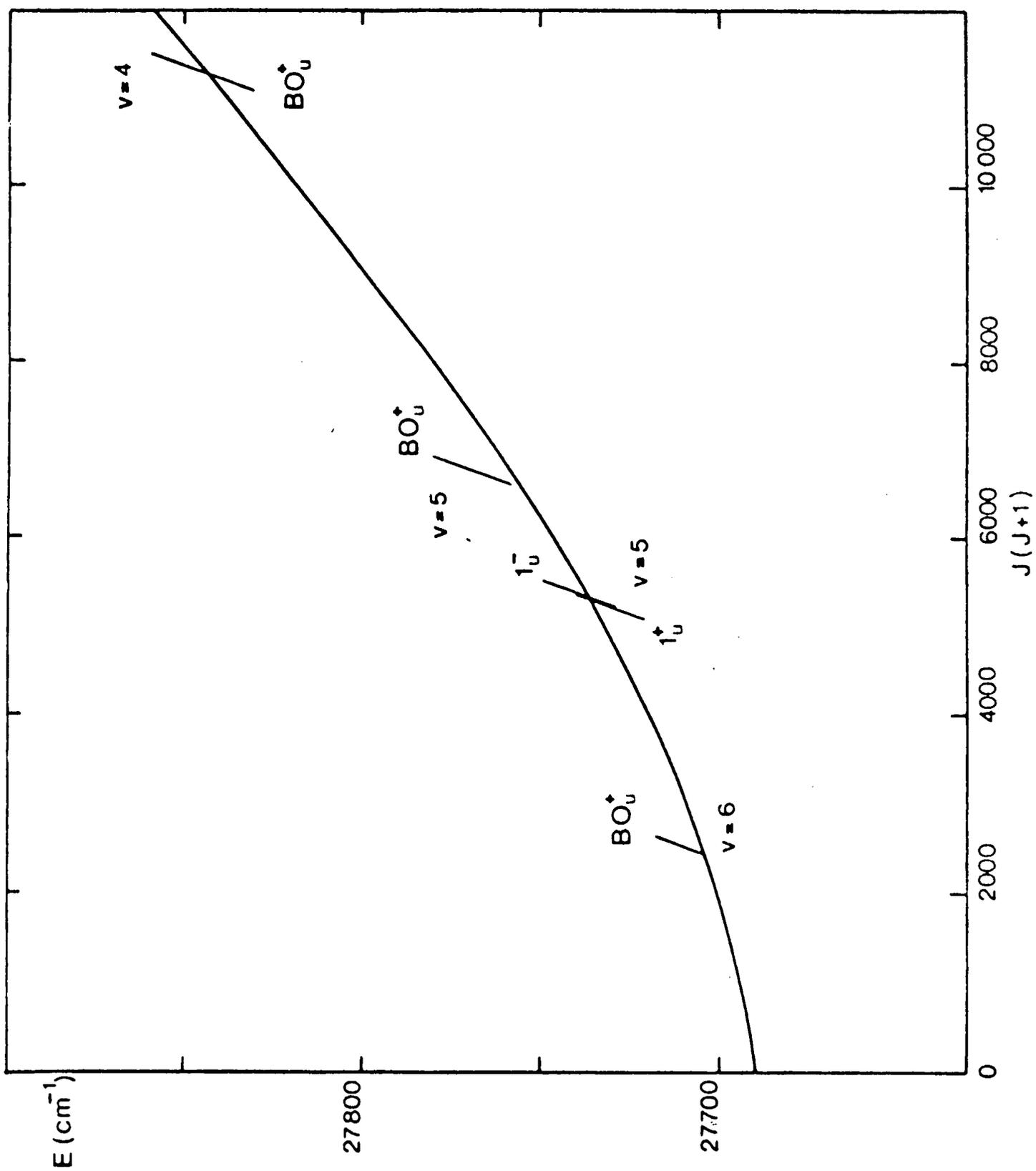


Figure 29 : Courbe limite de prédissociation de l'état $B \ ^3\Sigma_u^-$ ($v=4, 5, 6$) -
 D'après S.J. Prosser et al. [25] .

$$\begin{aligned}
 V_M^J(r) &= V_D(\infty) + \left[\frac{\hbar^2}{2\mu} J(J+1) \right]^{\frac{n}{n-2}} \left(1 - \frac{2}{n} \right) \left(\frac{2}{nC_n} \right)^{\frac{2}{n-2}} \\
 &= V_D(\infty) + K [J(J+1)]^{\frac{n}{n-2}}
 \end{aligned}$$

Une valeur typique de K , pour la molécule de Se_2 , est assez aisée à estimer : l'interaction des deux états 3P est dominée par le terme quadrupole-quadrupole ($n=5$) avec $C_5 \sim 10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{\AA}^5$, ce qui mène à $K \sim 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

4) Prédissociation au seuil

La figure 28b présente ce qui se passe au seuil de prédissociation. Les états liés de l'état B interagissent avec l'état D. Si l'énergie du niveau $|B, v, J\rangle$ est inférieure à $V_D(\infty)$, le niveau n'est pas prédissocié ; si $E(B, v, J)$ est supérieure à V_M^J , le niveau interagit avec un vrai continuum et est a priori fortement prédissocié si W est suffisant. On admet en général que c'est cette dernière condition qui détermine le seuil de prédissociation :

$$E(B, v, J) \geq V_M^J$$

On trace alors dans le plan $(E, J(J+1))$ une courbe limite de prédissociation : la figure 29 (tirée de [25]) illustre l'allure de cette courbe pour la première dissociation de Se_2 .

Dans le cas de S_2 [99], une telle courbe a permis de trouver une valeur précise de K , et d'en déduire la nature des niveaux atomiques correspondants.

Dans le cas présent, on peut estimer la valeur de $V_D(\infty)$ et de K pour la prédissociation 1 signalée par Barrow [6] :

$$V_D(\infty) \approx 27\,695 \text{ cm}^{-1}, \quad K = 2,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

en supposant l'interaction en $1/r^5$, on trouve une constante C_5 de l'ordre de

$$C_5 \approx 3 \times 10^{-51} \text{ erg.cm}^5 \quad (\text{ou } 1,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{\AA}^5)$$

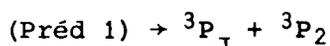
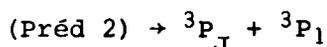
Remarquons que la prédissociation de l'état $(B\ 1_u^\pm, v=5, J > 72, 73)$ se place parfaitement sur les courbes obtenues à partir des prédissociations observées dans $B\ 0_u^+$, grâce à la nouvelle détermination de la structure fine de l'état B que nous avons introduite. Cette prédissociation affecte de manière plus intense l'état $B\ 1_u$ que l'état $B\ 0_u^+$; en particulier, aucun spectre de raies résolues n'a été observé pour $B\ 1_u, v \geq 6$. Par contre, pour $B\ 0_u^+$, on observe au moins partiellement des bandes nettes correspondant à $v > 6$. L'état dissociatif responsable de la prédissociation (1) est donc un état 1_u .

La figure 30 donne, avec les courbes RKR de $B\ 0_u^+$ et $B\ 1_u$, l'allure possible de ces 2 niveaux prédissociants. L'état d'énergie :

$$E_D^2 - E_D^1 = 1990 \pm 40\ \text{cm}^{-1}$$

est égal à l'écart d'énergie $^3P_1 - ^3P_2 = 1990\ \text{cm}^{-1}$ de l'atome de Sélénium; les deux niveaux dissociants $B\ ^3\Sigma_u^-$ n'ont donc pas de maximum de potentiel supérieur à environ $40\ \text{cm}^{-1}$ pour les grandes valeurs de la distance inter-nucléaire.

Les combinaisons d'états atomiques possibles sont donc :



La corrélation entre états des atomes séparés et états moléculaires (figure 3 p. 26) montre que les diverses valeurs possibles de $J=0, 1, 2$ peuvent donner naissance à des états 1_u . La détermination de J est encore sujette à controverses [6,30,31,91].

Cette détermination affecte celle de l'énergie de dissociation de l'état fondamental $X\ 0_g^+$, D_e , qui est inconnue par ailleurs. En effet, on a :

$$E(^3P_J + ^3P_2) - E_e(X\ 0_g^+) = 27\ 700\ \text{cm}^{-1}$$

D'autre part, $X\ 0_g^+$ se dissocie de façon évidente vers la combinaison atomique $^3P_2 + ^3P_2$, soit :

$$E(^3P_2 + ^3P_2) - E_e(X\ 0_g^+) = D_e$$

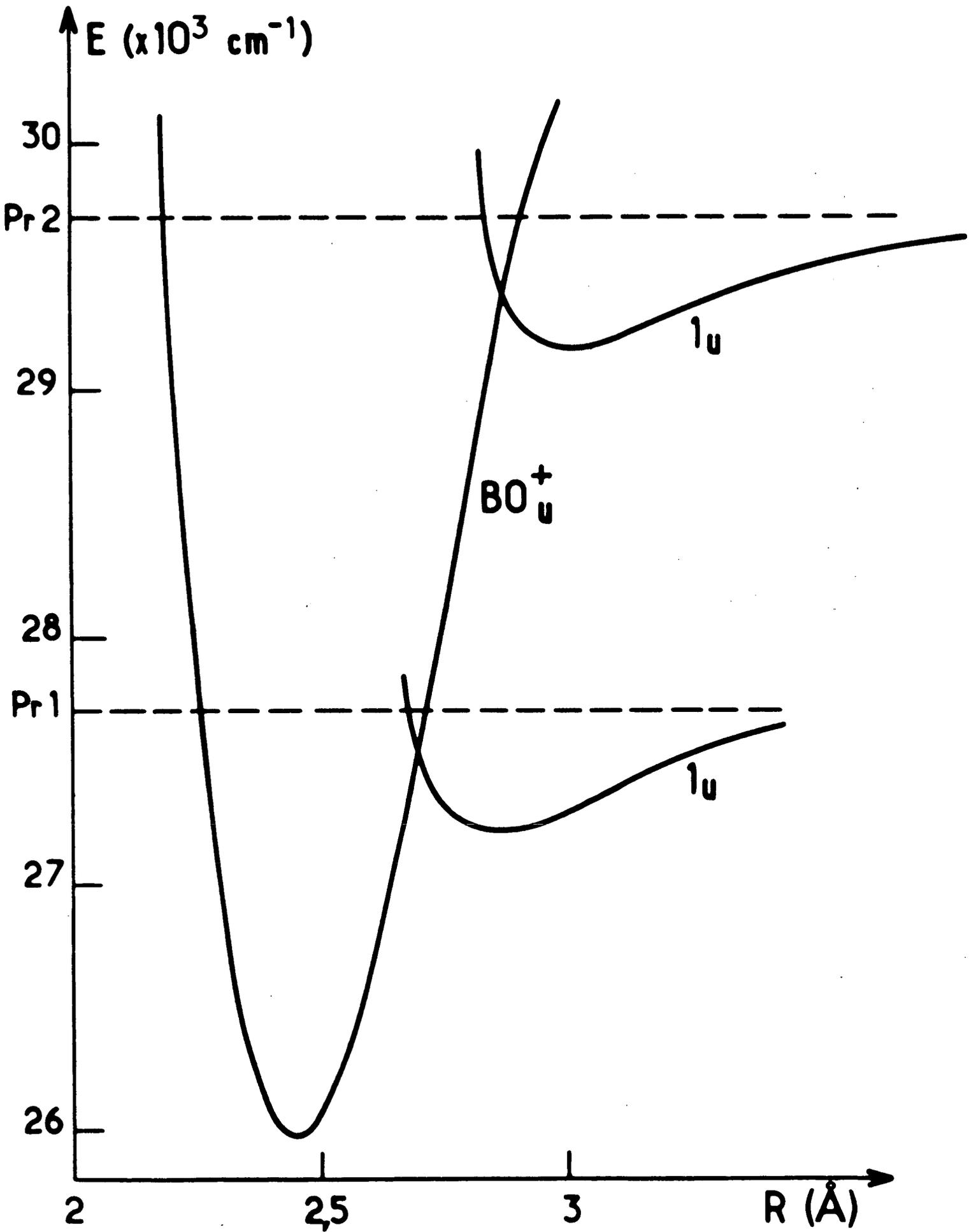


Figure 30 : Prédissociations de l'état $B \ ^3\Sigma_u^-$ de Se_2 (les courbes de potentiel des deux états 1_u sont schématisées).

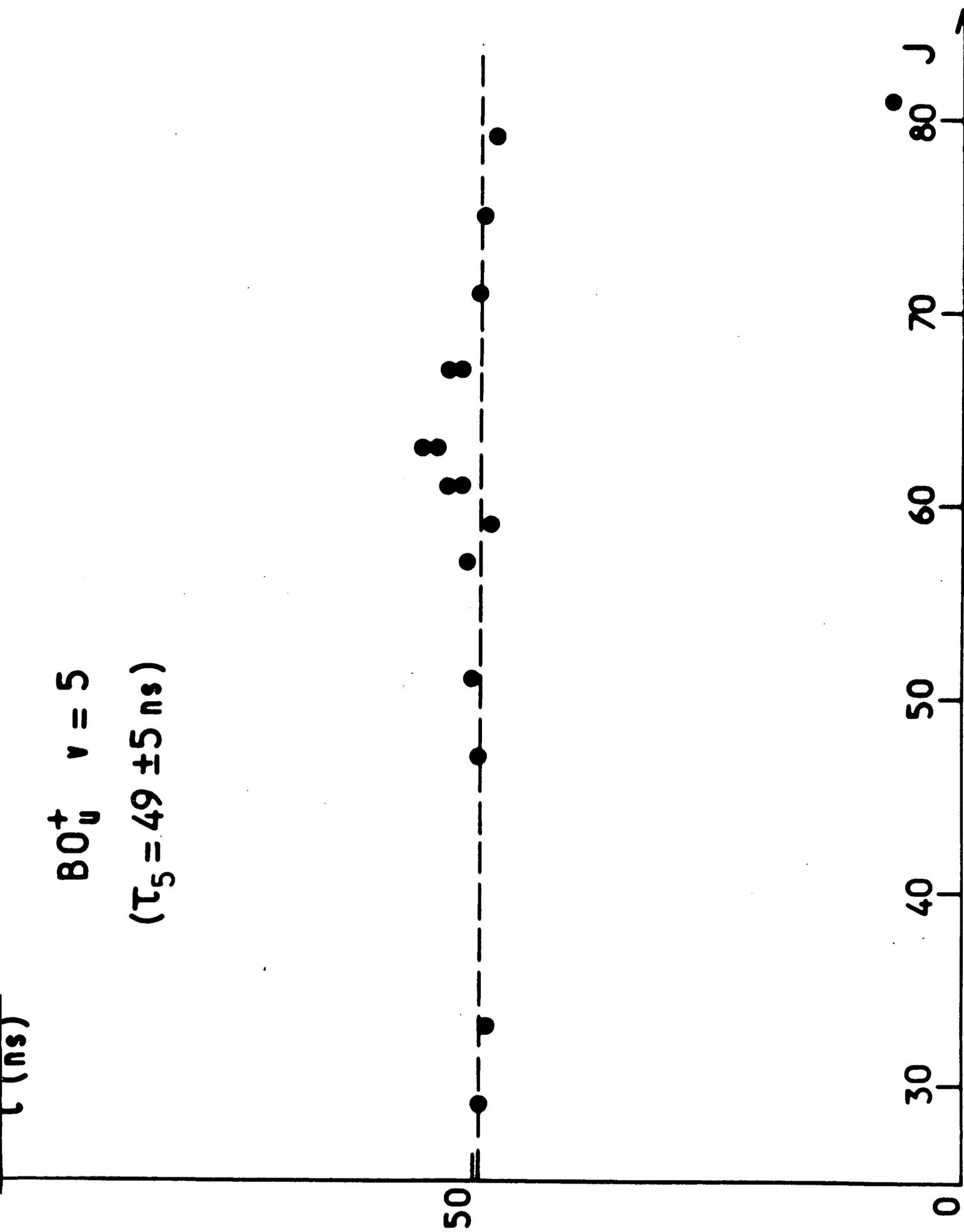


Figure 31 : Mesures des durées de vie dans l'état $B 0_u^+$, $v = 5$.

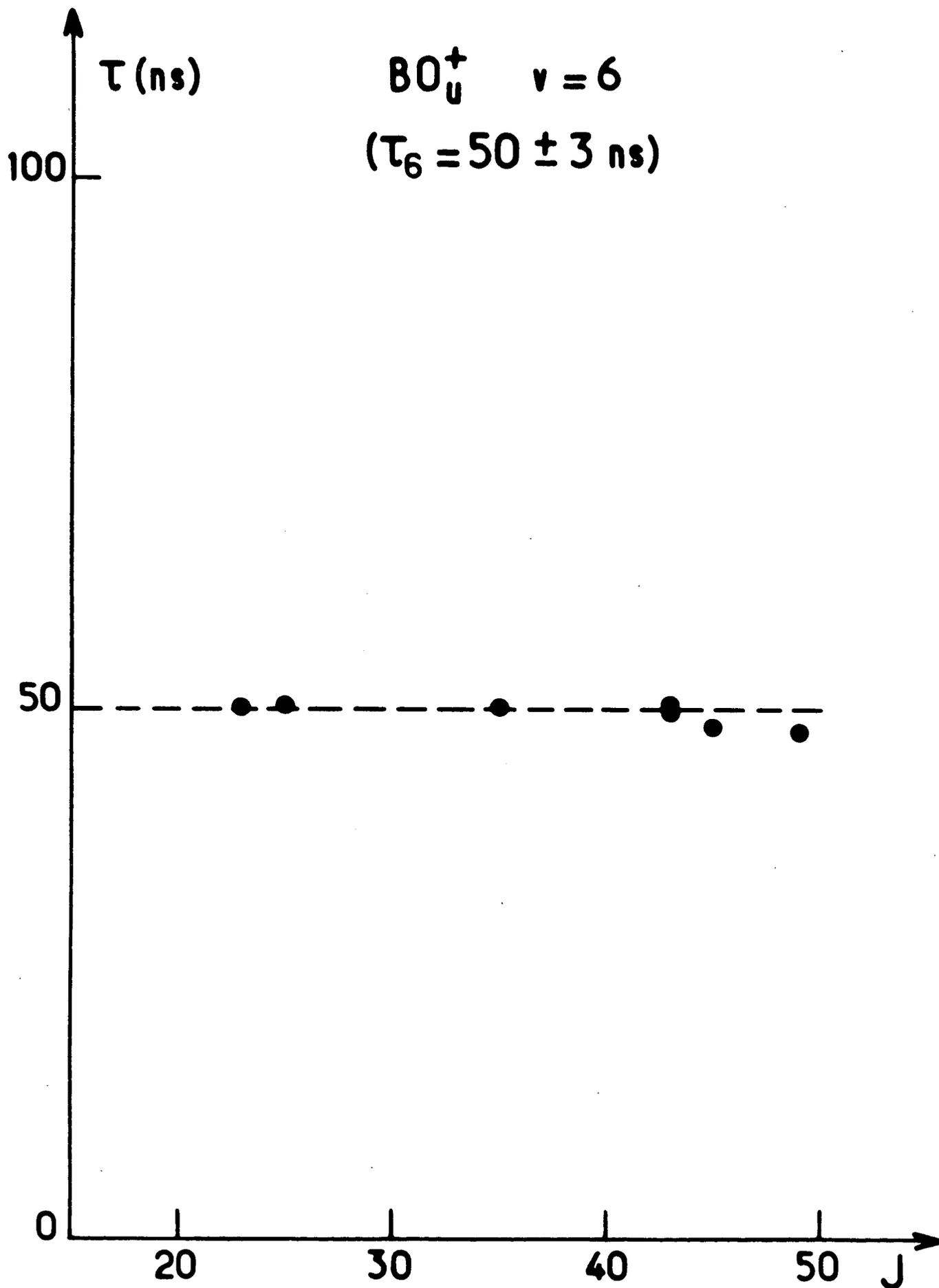


Figure 32 : Mesures des durées de vie dans l'état (B O_u^+ , $v=6$) .

En combinant ces 2 relations, on trouve :

$$D_e = 27\,700 \text{ cm}^{-1} + E(^3P_J) - E(^3P_2)$$

soit si :

$$\left\{ \begin{array}{ll} J = 2 & D_e = 27\,700 \text{ cm}^{-1} \\ J = 1 & D_e = 25\,710 \text{ cm}^{-1} \\ J = 0 & D_e = 25\,165 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$$

Cette valeur influe sur les propriétés thermodynamiques de Se_2 [31] .

5) Nos résultats

Nos études ne sont sensibles qu'aux états qui émettent une fluorescence notable. Nous n'avons donc pas pu étudier les états fortement prédissociés pour lesquels le rendement de fluorescence doit être faible. Nous avons cependant étudié la variation en fonction de J des durées de vie dans les états vibrationnels $v=5$ et 6 de $B\,0_u^+$. Dans $v=5$, nos études montrent (figure 31) que la durée de vie de $B\,0_u^+$, $v=5$, $J=81$ est déjà notablement réduite ; dans $v=6$ (figure 32) le niveau $J=49$ semble aussi légèrement prédissocié. Ceci montre que l'établissement de la prédissociation, au seuil, est un phénomène graduel. La hauteur de la bosse de potentiel centrifuge :

$$V_M^J - V_D(\infty) = K [J(J+1)]^{n/n-2}$$

est aisément déduite des mesures ; pour $J=50$, elle vaut environ 20 cm^{-1} (cf. figure 29) pour la prédissociation 1. Ceci est toutefois assez petit par rapport à l'écart d'énergie rotationnelle entre 2 états consécutifs (J est impair dans $B\,0_u^+$) :

$$\Delta E_R \approx 4BJ \quad \text{soit } 14 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } J=50$$

Remarquons simplement pour conclure que le traitement exact de la prédissociation, au seuil, est un problème difficile. En particulier, le couplage $B \leftrightarrow D$ peut excéder notablement la largeur des résonances qui apparaissent dans l'état D ; dans ce cas, le traitement habituel (du type règle d'or de Fermi) du couplage état discret - continuum n'est plus adéquat ; on ne peut plus alors traiter indépendamment les états B et D. Une pareille étude

nécessiterait des données plus abondantes et une réelle motivation (ce serait par exemple le cas dans une molécule d'intérêt fondamental comme H_2).

PARTIE V

POMPAGE OPTIQUE MOLECULAIRE

APPLICATION A L'ETUDE DES FACTEURS DE LANDE
DE L'ETAT B $^3\Sigma_u^- (0^+)$ DE $^{80}\text{Se}_2$

INTRODUCTION

Dans un premier temps, nous allons présenter les résultats concernant le pompage optique des molécules, et particulièrement la théorie des effets de cohérence Zeeman dans l'état moléculaire excité. Ceci permettra de dégager les principaux résultats concernant les signaux :

- d'effet Hanle,
- de résonance en lumière modulée,
- de battements quantiques Zeeman.

De façon générale, ces phénomènes ne sont en rien propres aux molécules ; toutefois, l'existence de grandes valeurs des moments cinétiques rend nécessaire l'usage d'un formalisme adapté (les opérateurs tensoriels irréductibles), et peut permettre une approche semi-classique du phénomène.

Dans un second temps, nous présenterons l'aspect expérimental et les résultats de nos expériences, qui ont été principalement des mesures de facteurs de Landé.

A - THEORIE DU POMPAGE OPTIQUE

I - INTRODUCTION

Nous désirons ici étudier le problème du pompage optique moléculaire. Le formalisme général de l'équation pilote dans l'état excité sera introduit. Nous discuterons ensuite l'évolution de la matrice densité dans les 3 cas suivants :

- pompage continu,
- pompage modulé en amplitude,
- pompage impulsionnel.

Nous n'envisagerons que le cas de molécules sans spins nucléaires : ce cas, formellement le plus simple, dégage les principaux résultats, et de plus correspond à celui de la molécule $^{80}\text{Se}_2$. Les aspects spécifiques liés à l'existence des spins nucléaires ont été traités en détail, par exemple par J. Vigué [1⁰⁰] et M. Broyer [2].

Nous nous placerons essentiellement dans le cas d'excitation par des sources :

- d'intensité faible, les problèmes de saturation n'étant que très brièvement envisagés,
- de largeur spectrale grande devant la largeur des raies d'absorption.

II - FORMALISME GENERAL DE L'EQUATION PILOTE

1) Ecriture de l'équation pilote

Le problème à résoudre est celui de l'évolution d'un état moléculaire excité en présence d'un champ magnétique, afin de prédire les variations de

l'intensité et de la polarisation de la lumière de fluorescence en fonction de ce champ.

Le formalisme général, largement développé dans le cas des atomes, est aisément adaptable au cas des molécules. Une telle généralisation a été faite par R.N. Zare [101], et reprise par nous-mêmes [1,102], en appliquant les résultats obtenus dans le cas atomique par Barrat et Cohen-Tannoudji [103]. Ces résultats sont valables dans le cas d'un faisceau exciteur en raie large et peu intense (source classique); Dumont [104] et Ducloy [105] ont montré que l'on peut les généraliser au cas du pompage par des sources lasers peu intenses.

Nous n'avons pas étudié systématiquement des problèmes de saturation liés à une grande puissance laser; ceux-ci n'ont été pour nous que des sources lumineuses techniquement commodes.

Précisons les notations qui nous serviront dans cette étude: soit X l'état moléculaire fondamental, et B l'état moléculaire excité. L'excitation se fait à partir des niveaux rovibrationnels $|X, v, J\rangle$, peuplés thermiquement.

Si le laser est suffisamment monochromatique et la densité de raies d'absorption pas trop élevée, la fréquence laser coïncide en général avec une seule transition intense d'absorption $|X, v, J\rangle \rightarrow |B, v', J'\rangle$. L'état excité instable relaxe, en particulier par émission spontanée de fluorescence, mais aussi par prédissociation ou transfert collisionnel. Nous étudierons l'intensité des transitions optiques $|B, v', J'\rangle \rightarrow |X'', v'', J''\rangle$. L'état électronique final X'' du pompage optique n'est pas forcément identique à l'état initial X , mais nous n'avons en pratique étudié que ce cas $X'' = X$. Par ailleurs, la théorie sera faite en ne considérant qu'une seule valeur de J'' : on suppose alors résolue spectralement la structure de rotation du spectre de fluorescence; nous étudierons l'importance d'une sommation éventuelle sur J'' , pour une valeur donnée de v'' .

Dans le cas d'une excitation par une source classique ou un laser peu intense, on peut se contenter de décrire l'équation pilote concernant l'évolution de la matrice densité ρ dans l'état excité $|B, v', J'\rangle$. Ceci revient à admettre que l'état fondamental $|X, v, J\rangle$ est très peu perturbé par l'excitation, et en particulier que les phénomènes dus à des cycles (absorption \rightarrow émission stimulée) multiples sont négligeables. Rappelons que

la matrice densité ρ peut s'écrire $\rho(t) = |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)|$ si $|\psi(t)\rangle$ existe : c'est l'opérateur de projection sur l'état excité. Dans la base d'états $|B, v', J', M\rangle$, les éléments de matrice de ρ sont :

$$\rho(M, M') = \langle B, v', J', M | \psi \rangle \langle \psi | B, v', J', M' \rangle ;$$

dans cette base :

- $\rho(M, M)$ est la population du sous-niveau $|B, v', J', M\rangle$,
- $\rho(M, M')$ ($M' \neq M$) est la cohérence hertzienne entre les sous-niveaux M et M' .

L'évolution de ρ est régie par l'équation pilote :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\mathcal{E}}{T_p} + \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \rho] + \left. \frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{relax}} \quad (46)$$

Cette évolution est due :

- au terme source $\frac{\mathcal{E}}{T_p}$
 - \mathcal{E} est l'opérateur excitation optique [103, 106],
 - T_p est le temps de pompage, inversement proportionnel à l'intensité lumineuse excitatrice.
- au terme d'évolution libre dans l'état excité $\frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \rho]$. Ce terme ne dépend pas du "zéro" d'énergie : nous prendrons comme origine l'énergie du niveau excité, en l'absence de champ magnétique.
- au terme de relaxation $\left. \frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{relax}}$ qui regroupe toutes les possibilités de départ de l'état excité considéré.

L'intensité de fluorescence détectée sur la transition $B v' J' \rightarrow X v'' J''$ est donnée par [106] :

$$\mathcal{J} \propto \frac{3}{8\pi} \Gamma_{\text{rad}}(B v' J' \rightarrow X v'' J'') T_r (\rho \mathcal{D}) \quad (47)$$

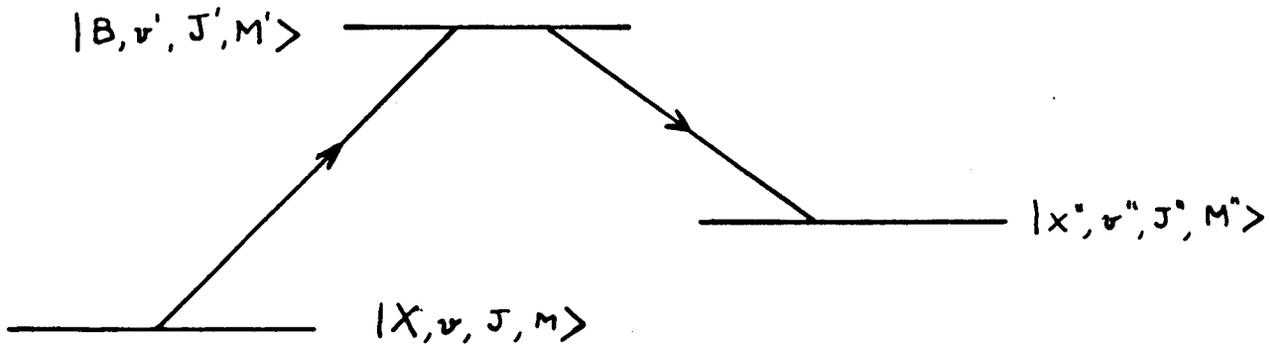
où \mathcal{D} est l'opérateur de détection.

2) Opérateurs excitation & et détection \textcircled{D}

Ces opérateurs ont été définis et discutés dans le cas des transitions dipolaires électriques [103,106], auquel nous nous sommes limités. Ils ne sont valables que si le faisceau excitateur a une largeur spectrale supérieure à la structure de la raie d'absorption, et l'appareil de détection une sensibilité spectrale constante sur toutes les composantes de la raie de fluorescence. On est alors dans le cas de l'excitation et de la détection "Broad-Line".

Nous considérerons ici que la structure des niveaux excités ou fondamentaux est composée de l'ensemble des sous-niveaux Zeeman $|J, M\rangle$, dont la levée de dégénérescence est assurée par le champ magnétique B.

L'ensemble des transitions considérées est résumé sur le schéma suivant où J, J' et J'' sont fixés :



L'amplitude de probabilité $A_{MM'}$, des transitions $|X, v, J, M\rangle \rightarrow |B, v', J', M'\rangle$ induites par l'absorption d'un photon de vecteur polarisation \vec{e}_e est proportionnelle à :

$$\langle B, v', J', M' | \vec{e}_e \cdot \vec{D} | X, v, J, M \rangle$$

D'après le théorème de Wigner-Eckart, ceci est égal à :

$$\langle B, v', J' || D || X, v, J \rangle \langle J' M' | (\vec{e}_e \cdot \vec{d}) | J M \rangle$$

\vec{d} est la partie angulaire, dans le référentiel du laboratoire, du dipôle électrique.

$A_{MM'}$ est donc proportionnelle à :

- l'élément de matrice réduit $\langle B, v', J' \parallel D \parallel X, v, J \rangle$ indépendant de M et M' ,
- l'élément de matrice du produit scalaire $(\vec{e}_e \cdot \vec{d})$, qui, pour une polarisation lumineuse donnée \vec{e}_e , ne dépend que de l'orientation de la molécule.

Nous retrouvons ici la définition des moments de transition de la partie précédente, en posant :

$$\mu(B, v', J' ; X, v, J) = \langle B, v', J' \parallel D \parallel X, v, J \rangle$$

Cette factorisation des propriétés d'intensité et de dépendance angulaire des éléments de matrice du dipôle électrique est fondamentale. L'aspect angulaire qui ne dépend que de (J, M) et (J', M') est indépendant de la structure interne du système étudié ; il est en particulier le même pour des atomes ou des molécules. Par contre, les intensités des raies, dépendant des nombres quantiques internes au système, sont tout entières contenues dans l'élément de matrice réduit.

La probabilité d'excitation de cohérence entre les sous-niveaux excités $| J', M'_1 \rangle$ et $| J', M'_2 \rangle$ est proportionnelle à :

$$\sum_M |\langle B, v', J' \parallel D \parallel X, v, J \rangle|^2 \langle J', M'_1 | (\vec{e}_e \cdot \vec{d}) | J, M \rangle \times \langle J, M | (\vec{e}_e \cdot \vec{d})^\dagger | J', M'_2 \rangle ,$$

donc à l'élément de matrice, dans la base $\{| B, v', J', M' \rangle\}$ de l'opérateur excitation \mathcal{E} :

$$\mathcal{E} = \sum_M |\langle B, v', J' \parallel D \parallel X, v, J \rangle|^2 \times (\vec{e}_e \cdot \vec{d}) | JM \rangle \langle JM | (\vec{e}_e \cdot \vec{d})^\dagger \quad (48a)$$

On pourrait écrire, dans l'état excité, les éléments de matrice de \mathcal{E} , ρ , \mathcal{D} dans la base précédente $\{| B, v', J', M' \rangle\}$ et les équations les reliant.

Toutefois, l'étude de ces opérateurs est indépendante de la base par-

ticulière choisie dans l'état excité. Aussi préférons-nous conserver l'équation pilote entre opérateurs (équ. 46), l'utilisation de la base $\{| J', M' \rangle\}$ nous ayant uniquement servi à illustrer l'origine de la définition de l'opérateur excitation \mathcal{E} défini dans l'état excité par l'équation 48a .

De même, l'opérateur détection de la lumière de fluorescence de polarisation \vec{e}_d est-il :

$$\mathcal{D} = \sum_{M''} |\langle B, v', J' || \mathcal{D} || X, v'', J'' \rangle|^2 \times (\vec{e}_d \cdot \vec{d}) | J'', M'' \rangle \langle J'', M'' | (\vec{e}_d \cdot \vec{d})^\dagger \quad (48b)$$

La définition précise des vecteurs polarisation \vec{e}_e et \vec{e}_d , éventuellement complexes, est donnée dans la référence [106] .

Il apparaît que les différents opérateurs \mathcal{E} , \mathcal{D} , ρ agissant dans l'état excité (BJ') sont très aisément décrits dans une base orthonormée d'opérateurs tensoriels irréductibles T_q^k [107] agissant à l'intérieur de l'état excité de J' donné ; les éléments de matrice de T_q^k sont :

$$\langle J' M' | T_q^k | J' M \rangle = (-1)^{J'-M'} \begin{pmatrix} J' & k & J' \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \langle J' || T^k || J' \rangle \quad (49)$$

En prenant pour l'élément de matrice réduit la valeur :

$$\langle J' || T^k || J' \rangle = \sqrt{2k+1} \quad ,$$

on obtient que :

$$\text{Tr}_{J'} \left\{ T_q^k (T_{q'}^{k'})^\dagger \right\} = \delta_{kk'} \delta_{qq'}$$

Ces opérateurs sont bien orthonormés.

Les éléments de matrice (49) permettront, si on le désire, d'exprimer les différents éléments de matrice d'opérateurs dans la base $| J, M \rangle$.

Dans l'espace des opérateurs, les composantes tensorielles irréductibles de \mathcal{E} sont définies par :

$$\mathcal{E} = \sum_{k=0}^2 \sum_q \mathcal{E}_q^k T_q^k$$

L'ordre tensoriel k est inférieur ou égal à 2, car \mathcal{E} est obtenu par couplage de deux opérateurs vectoriels \vec{d} , d'ordre tensoriel 1. Ceci fait un des intérêts de cette représentation où le nombre de termes à calculer est faible.

L'expression de \mathcal{E}_q^k est donnée par :

$$\mathcal{E}_q^k = |\langle B, v', J' || D || X, v, J \rangle|^2 a_k(J', J) \times \sum_{pp'} (e_e)_{-p} (e_e^\star)_{-p'} \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ -p & -p' & q \end{pmatrix}$$

avec : $a_k(J', J) = (-1)^{J'} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k \\ J' & J' & J \end{matrix} \right\} \sqrt{2k+1}$ (50)

Dans ces expressions, $(e_e)_{-p}$ est la composante tensorielle irréductible du vecteur polarisation complexe \vec{e}_e :

$$\left(e_0^1 = e_z, \quad e_{\pm 1}^1 = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (e_x \pm i e_y) \right)$$

Nous retrouvons ainsi dans l'expression de \mathcal{E}_q^k la propriété de factorisation précédemment mentionnée. En effet, si l'intensité des raies est proportionnelle à :

$$|\langle B, v', J' || D || X, v, J \rangle|^2,$$

leur polarisation ne dépend que des termes $a_k(J', J)$ et $\sum_{pp'}$.

Les composantes tensorielles de \mathcal{D} sont définies et s'expriment de la même manière que celles de \mathcal{E} .

D'après l'équation (50) donnant la valeur de \mathcal{E}_q^k (ou de \mathcal{D}_q^k), il est aisé de constater que :

- une polarisation linéaire (\vec{e}_e et \vec{e}_d réels) ne crée ou ne détecte que de l'alignement ($k=2$) et de la population ($k=0$). Si de plus \vec{e}_e (ou \vec{e}_d) est parallèle ou perpendiculaire à \vec{B} , $q=0, \pm 2$. Dans ces conditions, les seules cohérences hertziennes créées dans l'état excité correspondent à :

$$\Delta M = q = \pm 2$$

On ne peut alors observer qu'une seule pulsation de Larmor : $\omega_L = 2 \frac{g_J \mu_B B}{\hbar}$.

• par contre, des polarisations circulaires permettent de créer ou de détecter, en plus de la population et de l'alignement, de l'orientation ($k = 1$) et des cohérences $\Delta M = \pm 1$ [100] .

3) Termes de relaxation

Le terme de relaxation est la somme de tous les termes contribuant à la disparition de l'état excité : l'émission radiative, les collisions, les prédissociations, ...

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

a) Le terme de relaxation par émission radiative s'écrit simplement :

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{rad}} = - \Gamma_{\text{rad}} \rho$$

avec :

$$\Gamma_{\text{rad}} = \sum_r \Gamma_{\text{rad}}(B, v', J' ; r)$$

r parcourant l'ensemble des niveaux vers lesquels il y a émission de rayonnement. Ce terme de relaxation radiative est totalement symétrique.

b) Le terme de relaxation par collisions

En supposant que les partenaires de collisions sont répartis de manière isotrope, on peut montrer [108] que, pour une molécule sans spins nucléaires :

• la relaxation par collision ne couple pas les composantes tensorielles d'ordres différents,

• chaque ordre tensoriel k de la matrice densité possède sa propre constante de relaxation Γ_k , indépendante de q .

En écrivant :

$$\rho = \sum_{k,q} \rho_q^k T_q^k$$

on trouve alors :

$$\left. \frac{d}{dt} \rho_q^k \right)_{\text{coll}} = - \Gamma_k^{\text{coll}} \rho_q^k$$

De façon générale, on montre que $\Gamma_k^{\text{coll}} \geq \Gamma_0^{\text{coll}}$. En effet, toute collision détruisant la population du niveau ($k=0$) détruit a fortiori son orientation ($k=1$) ou son alignement ($k=2$). Par contre, pour les molécules lourdes, les transferts de (B, J') vers les niveaux rotationnels voisins ont une grande probabilité ($\Delta E \ll kT$) : Γ_0^{coll} est donc important et souvent peu inférieur à Γ_1^{coll} ou Γ_2^{coll} , les différences ($\Gamma_1^{\text{coll}} - \Gamma_0^{\text{coll}}$) et $\Gamma_2^{\text{coll}} - \Gamma_1^{\text{coll}}$ représentant les transferts entre sous-niveaux Zeeman de l'état $|B, v', J' \rangle$.

On note : $\Gamma_k^{\text{coll}} = n \langle \sigma^{(k)} v_r \rangle$

- n est la densité des partenaires de collision,
- v_r la vitesse relative moyenne,
- $\sigma^{(k)}$ la section efficace de destruction des composantes tensorielles d'ordre k ,
- $\langle \rangle$ désigne la moyenne du produit $\sigma^{(k)} v_r$ sur la répartition des vitesses relatives.

c) Le terme de relaxation par prédissociation

Il est complètement symétrique si le Hamiltonien de couplage état excité discret \leftrightarrow état dissociatif est un Hamiltonien interne à la molécule. Il a donc dans ce cas la même symétrie que celui de relaxation par émission spontanée :

$$\left. \frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{préd}} = - \Gamma_{\text{préd}} \rho$$

Si la prédissociation est induite par le champ magnétique, ce terme perd cette symétrie [100]. Nous n'étudierons pas de tels cas.

4) Le terme d'évolution $\frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \rho]$

Le Hamiltonien considéré dans l'état excité est le Hamiltonien Zeeman

$$\mathcal{H}_Z = \mathcal{H}_{ZL} + \mathcal{H}_{ZQ}$$

Le Hamiltonien Zeeman linéaire \mathcal{H}_{ZL} est proportionnel à la composante J_Z du moment cinétique total :

$$\mathcal{H}_{ZL} = -g_J \mu_B B J_Z$$

Le Hamiltonien Zeeman quadratique \mathcal{H}_{ZQ} est une somme de termes :

- d'ordre $k=0$, inintéressant, car il déplace en bloc tous les sous-niveaux,
- d'ordre $k=2$, $q=0$ (cf. Partie III).

Nous avons vu que, sauf coïncidence accidentelle de niveaux, il ne joue qu'un rôle très faible. Nous l'étudierons donc très brièvement.

Le terme d'évolution libre s'écrit donc, dans la base des opérateurs T_q^k , en négligeant \mathcal{H}_{ZQ} :

$$\begin{aligned} \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}_{ZL}, \rho] &= \sum_{kq} \frac{1}{i\hbar} (-g_J \mu_B B) \rho_q^k [J_Z, T_q^k] \\ &= \sum_{kq} \frac{-g_J \mu_B B}{i\hbar} q \rho_q^k T_q^k \end{aligned}$$

III - RESOLUTION DE L'EQUATION PILOTE

Dans le paragraphe précédent, nous avons présenté tous les termes intervenant dans l'équation pilote, et leur expression dans une base d'opérateurs T_q^k . Si les effets quadratiques en champ sont négligeables, chaque composante ρ_q^k évolue indépendamment :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (\rho_q^k) &= \frac{\mathcal{E}_q^k}{T_p} + iq \frac{g_J \mu_B B}{\hbar} \rho_q^k \\ &\quad - \underbrace{\left(\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_k^{\text{coll}} + \Gamma_{\text{préd}} \right)}_{\Gamma_k} \rho_q^k \end{aligned} \quad (51)$$

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

$$\mathcal{J} = \frac{3}{8\pi} \Gamma_{\text{rad}} (B v' J' ; X, v'', J'') \sum_{kq} (-1)^q \rho_q^k \mathcal{D}_{-q}^k$$

Dans cette base, on obtient un ensemble d'équations différentielles du premier ordre, découplées, permettant de calculer le signal de fluorescence d'une façon très compacte.

Nous adopterons les notations condensées suivantes :

• $\Gamma_k = \Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{préd}} + \Gamma_k^{\text{coll}}$ est la constante de relaxation totale de l'ordre k de la matrice densité,

• $\frac{g_J \mu_B B}{\hbar} = \omega$ est la pulsation de Larmor dans l'état excité.

L'équation d'évolution des composantes ρ_q^k de la matrice densité :

$$\frac{d}{dt} \rho_q^k + (\Gamma_k - iq\omega) \rho_q^k = \frac{\mathcal{E}_q^k}{T_p}, \quad (52)$$

peut, d'une manière formelle, s'intégrer pour donner :

$$\rho_q^k(t) = \int_{-\infty}^t \mathcal{E}_q^k(t_0) e^{-(\Gamma_k - iq\omega)(t-t_0)} dt_0 \frac{1}{T_p} \quad (53)$$

Cette expression donne la loi d'évolution de $\rho_q^k(t)$ dans tous les cas.

On peut étudier de façon extrêmement simple l'évolution de $\rho_q^k(t)$ dans différents cas particuliers :

1°) Excitation impulsionnelle $\mathcal{E}_q^k(t_0) = \mathcal{E}_q^k(0) \delta(t_0)$:

$$\rho_q^k(t) = \frac{\mathcal{E}_q^k(0)}{T_p} e^{-(\Gamma_k - iq\omega)t} \quad (54)$$

Cette expression est celle d'une exponentielle décroissante de constante de temps Γ_k^{-1} , modulée à la fréquence $q\omega$; si $\mathcal{D}_{-q}^k \neq 0$, on observera sur la lumière de fluorescence une modulation d'intensité à la même fréquence. C'est le phénomène des battements quantiques Zeeman [109, 110] .

2°) Excitation continue $\mathcal{E}_q^k(t_0) = \overline{\mathcal{E}_q^k}$:

$$\rho_q^k = \frac{1}{T_p} \overline{\mathcal{E}_q^k} \frac{1}{\Gamma_k - iq\omega} = \overline{\mathcal{E}_q^k} \left(\frac{\Gamma_k + iq\omega}{\Gamma_k^2 + q^2\omega^2} \right) \frac{1}{T_p} \quad (55)$$

Les parties réelles et imaginaires de ρ_q^k sont alors des fonctions lorentziennes respectivement d'absorption et de dispersion. Remarquons en parti-

culier que $\Im_m(\rho_q^k)$ est une fonction impaire de ω , donc sensible au signe du facteur de Landé g_J . Les variations de ρ_q^k avec B et donc ω autour de la valeur $\omega=0$ donnent naissance à l'effet Hanle [111].

3°) Excitation modulée $\mathcal{E}_q^k(t_0) = \mathcal{E}_q^k(1 + \cos \omega_0 t_0)$:

On trouve dans ce cas :

$$\rho_q^k = \frac{\mathcal{E}_q^k}{T_p} \left(\frac{1}{\Gamma_k - iq\omega} + \frac{1}{2} \frac{e^{i\omega_0 t}}{\Gamma_k - i(q\omega - \omega_0)} + \frac{1}{2} \frac{e^{-i\omega_0 t}}{\Gamma_k - i(q\omega + \omega_0)} \right) \quad (56)$$

L'expression de ρ_q^k est ici la somme :

- d'une composante continue résonnant en amplitude à $\omega=0$,
- de deux composantes modulées à la fréquence excitatrice ω_0 et d'amplitudes résonnant pour $\omega_0 = \pm q\omega$.

Ce sont les "résonances en lumière modulée" [110, 111].

Nous voudrions insister sur le fait que les trois phénomènes présentés ici :

- effet Hanle,
- battements quantiques,
- résonances en lumière modulée,

sont trois solutions particulières d'une même équation correspondant à trois termes sources différents. Ce sont donc trois illustrations d'un seul et même phénomène physique qui est la création dans un état moléculaire ou atomique excité de cohérences hertziennes ρ_q^k ($k \neq 0$, $q \neq 0$). Les renseignements tirés de l'étude expérimentale de l'un quelconque de ces effets pourront être pratiquement identiques.

La supériorité des expériences de battements quantiques ou de résonance en lumière modulée sur l'effet Hanle est que celles-ci permettent de déterminer séparément $(q\omega)$ et Γ_k , et pas simplement le rapport $(\Gamma_k/q\omega)$.

Par ailleurs, la relation entre battements quantiques et résonances en lumière modulée est particulièrement simple : il est en effet bien connu, par exemple en Radioélectricité, que les spectres des fréquences propres $(q\omega)$ d'un système, associées à leurs constantes de temps (Γ_k) , est la transformée de Fourier de la réponse impulsionnelle de ce système.

L'intérêt de l'une ou l'autre de ces études dépend donc essentiellement de considérations expérimentales. Notons que dans ce cas le spectre de fréquences Zeeman se réduit à une composante ω , et à ses multiples, ce qui rend toute étude particulièrement simple.

En particulier, en utilisant des polarisations linéaires à l'excitation et à la détection, on n'observe que la fréquence de Larmor $2g_J \mu_B B / \hbar$ correspondant aux cohérences $\Delta M = \pm 2$. Ceci est dû au fait que nous n'avons considéré qu'un effet Zeeman linéaire. Dans ce cas en effet, $(E_{M+2} - E_M)$ est indépendant de M : il y a donc $(2J - 1)$ résonances confondues. Par contre si l'on tient compte de \mathcal{H}_{ZQ} , l'énergie Zeeman peut s'écrire :

$$E_M = -g_J \mu_B B M - A_2 M^2 B^2 + \text{termes indépendants de } M$$

Le terme d'évolution libre $\frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \rho]$ perd sa symétrie dans la base des T_q^k ; il vaut alors mieux développer la matrice densité ρ sur la base d'opérateurs $|JM\rangle\langle JM'|$. On trouve alors :

$$\rho_{MM'} = \frac{\mathcal{G}_{MM'}}{\Gamma - i\omega_{M'M}} \frac{1}{T_p}$$

avec :

$$\omega_{M+1, M-1} = \frac{2g_J \mu_B B}{\hbar} + 4 \frac{A_2 B^2}{\hbar} M$$

Dans ces conditions, la fréquence $\omega_{M+1, M-1}$ dépend de M . Les fréquences propres correspondant à l'ensemble des couples de sous-niveaux Zeeman "s'étalent" autour de la valeur moyenne $2g_J \mu_B B / \hbar$. Ceci peut apparaître dans l'observation des battements quantiques, comme un amortissement très rapide de ces battements dû au déphasage progressif des différentes oscillations : nous avons rencontré quelques exemples très localisés d'un tel phénomène sur lesquels nous reviendrons.

IV - CALCUL DES SIGNAUX OBTENUS

L'intensité réelle de fluorescence observée est proportionnelle, comme nous l'avons vu, à :

- l'intensité de la raie de fluorescence $\Gamma_{\text{rad}}(B, \nu', J ; X, \nu'', J'')$,

- des facteurs géométriques et expérimentaux tels que l'angle solide d'observation, le rendement des spectromètres et des photomultiplicateurs, etc... On cherche donc à optimiser tous ces facteurs, mais leur valeur numérique est le plus généralement mal connue. Nous préférons n'étudier que les variations relatives d'intensités en étudiant :

$$\eta' = \sum_{kq} (-1)^q \rho_q^k \mathcal{D}_{-q}^k$$

1) Effet Hanle

$$\eta' = \sum_{kq} (-1)^q \frac{\bar{g}_q^k \mathcal{D}_{-q}^k}{\Gamma_k - iq\omega} \frac{1}{T_p}$$

Nous avons étudié l'effet Hanle dans une géométrie où la lumière excitatrice se propage dans la direction \vec{OY} et est polarisée dans la direction \vec{OX} . (Rappelons que \vec{B} est parallèle à \vec{OZ}). La polarisation \mathcal{P} de la lumière de fluorescence est alors définie par :

$$\mathcal{P} = \frac{I_X - I_Y}{I_X + I_Y}$$

I_X étant l'intensité de la lumière de fluorescence polarisée parallèlement à \vec{OX} , I_Y ayant une polarisation parallèle à \vec{OY} . La figure (33) résume l'arrangement géométrique utilisé.

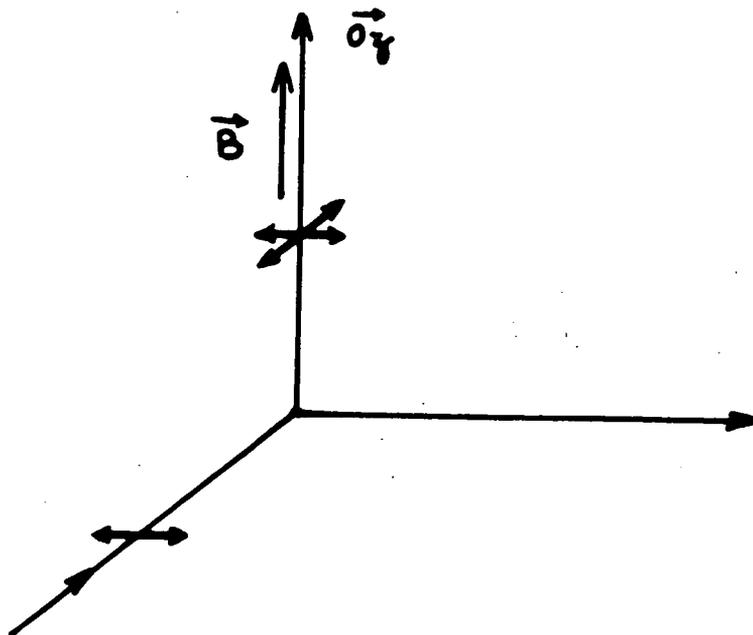


Figure 33 : Mesure de la polarisation \mathcal{P} de la lumière de fluorescence.

Dans cette géométrie, les seuls termes de \mathcal{G}_q^k (ou \mathcal{D}_q^k) non nuls sont ceux correspondants à :

$$\left\{ \begin{array}{ll} k = 0 & \text{Population} \\ k = 2, \quad q = 0, \pm 2 & \text{Alignement} \end{array} \right.$$

En utilisant les équations 50 & 51, le calcul de \mathcal{P} , polarisation en champ nul, conduit à :

$$\mathcal{P}(J, J', J'') = \frac{3 a_2(J, J') a_2(J', J'')}{10 a_0(J, J') a_0(J', J'') \frac{\Gamma_2}{\Gamma_0} + a_2(J, J') a_2(J', J'')} \quad (57)$$

A pression nulle, $\Gamma_2 = \Gamma_0$.

Les valeurs de \mathcal{P} (à pression nulle) pour les différentes transitions en absorption ou en émission, et en fonction de J' (valeur du moment cinétique total dans l'état excité) sont rassemblées dans le tableau suivant. Elles ne dépendent pas en particulier de l'ordre des transitions (absorption - émission).

Dans le cas de polarisations linéaires, étudié ici, le signe de \mathcal{P} ne dépend que de la parité de $(J - J'')$: ceci a une conséquence pratique très importante : la polarisation observée sur des raies P ou R de fluorescence a même signe. L'étude d'un doublet (P, R) non résolu est donc possible ; une raie Q aurait une polarisation de signe contraire.

Ces résultats désormais classiques [101, 102] sont cependant remarquables : on constate en particulier que la polarisation des raies de fluorescence reste importante, même pour de très grandes valeurs de J . Ce phénomène est donc tout à fait général. J'ai développé dans ma Thèse de 3ème Cycle, une théorie semi-classique qui permet de retrouver les résultats correspondant à $J' \rightarrow \infty$ [1].

Etudions maintenant la variation de cette polarisation en fonction du champ magnétique appliqué selon les géométries présentées dans la figure (34).

Polarisation des raies de fluorescence

Raies	\mathcal{D}	$\mathcal{D}(J' \rightarrow \infty)$
(P \uparrow , P \uparrow)	$\frac{J'(2J' - 1)}{14J'^2 + 33J' + 20}$	$\frac{1}{7}$
(P \uparrow , Q \uparrow) ou (Q \uparrow , P \uparrow)	$-\frac{2J' - 1}{6J' + 7}$	$-\frac{1}{3}$
(P \uparrow , R \uparrow) ou (R \uparrow , P \uparrow)	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{7}$
(Q \uparrow , Q \uparrow)	$\frac{(2J' + 3)(2J' - 1)}{8J'^2 + 8J' - 1}$	$\frac{1}{2}$
(Q \uparrow , R \uparrow) ou (R \uparrow , Q \uparrow)	$-\frac{2J' + 3}{6J' - 1}$	$-\frac{1}{3}$
(R \uparrow , R \uparrow)	$\frac{(2J' + 3)(J' + 1)}{14J'^2 - 5J' + 1}$	$\frac{1}{7}$

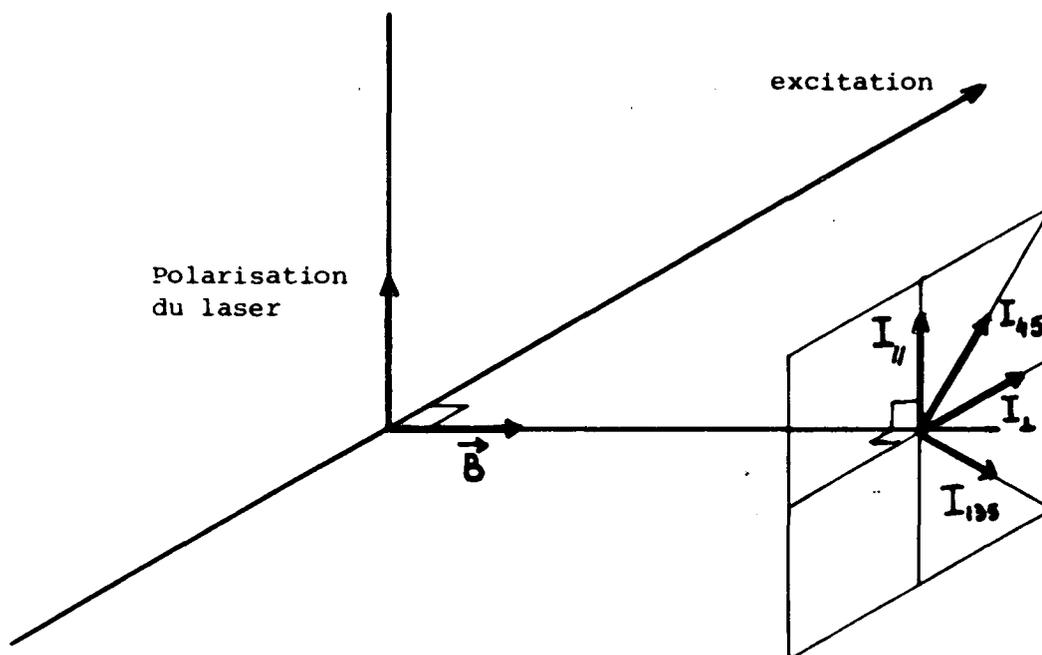


Figure 34 : Polarisations linéaires d'excitation et de détection de la fluorescence.

On obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} = \mathcal{P}(J, J', J'') \frac{\Gamma_2^2}{\Gamma_2^2 + 4\omega^2} \\ \frac{I_{45} - I_{135}}{I_{45} + I_{135}} = \mathcal{P}(J, J', J'') \frac{2\omega \Gamma_2}{\Gamma_2^2 + 4\omega^2} \end{array} \right.$$

Ces deux courbes sont des courbes de Lorentz, d'absorption ou de dispersion ; on constate que cette dernière permet une détermination du signe de g_J .

La largeur des courbes $\Delta B_{1/2}$ (largeur totale à mi-hauteur pour la courbe d'absorption, distance entre extrema pour la courbe de dispersion) est donnée par :

$$\frac{g_J \mu_B \Delta B_{1/2}}{\hbar} = \Gamma_2 = \Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{préd}} + n \langle \sigma^{(2)} v_r \rangle$$

C'est donc une fonction linéaire de la densité moléculaire n . A pression nulle, on a :

$$\Delta B_{1/2} (n=0) = \frac{\hbar}{\mu_B} \frac{1}{g_J \tau}$$

où τ est la durée de vie du niveau excité.

La largeur des courbes d'effet Hanle ne donne donc accès qu'au produit $g_J \tau$ du facteur de Landé par la durée de vie. Une détermination indépendante de l'un de ces deux paramètres est donc nécessaire en général.

2) Résonances en lumière modulée

Nous ne considérerons que les composantes modulées à la fréquence excitatrice de la lumière de fluorescence (la composante non modulée est analogue à celle trouvée au § 1) :

$$I(\omega_0) = \sum_{kq} (-1)^q \frac{g_q^k D_{-q}^k}{2 T_P} \left(\frac{e^{i\omega_0 t}}{\Gamma_k - i(q\omega - \omega_0)} + \frac{e^{-i\omega_0 t}}{\Gamma_k - i(q\omega + \omega_0)} \right)$$

En utilisant des polarisations linéaires et perpendiculaires à \vec{B} à l'excitation et à la détection, les seuls termes résonnants correspondent à $k=2$, $q=\pm 2$. La contribution résonnante en fonction de ω , $I_R(\omega_0)$ est proportionnelle à :

$$I_R(\omega_0) \propto \cos(\omega_0 t) \Gamma_2 \left(\frac{1}{\Gamma_2^2 + (2\omega - \omega_0)^2} + \frac{1}{\Gamma_2^2 + (2\omega + \omega_0)^2} \right) + \sin(\omega_0 t) \left(\frac{\omega_0 - 2\omega}{\Gamma_2^2 + (2\omega - \omega_0)^2} + \frac{\omega_0 + 2\omega}{\Gamma_2^2 + (2\omega + \omega_0)^2} \right)$$

Notons que, en l'absence de champ magnétique ($\omega=0$), on retrouve le résultat bien connu que la lumière de fluorescence modulée à la fréquence excitatrice est déphasée par rapport à l'excitation d'un angle ϕ , tel que $\text{tg } \phi = \omega_0/\Gamma$; ceci est la base d'une méthode de mesure des durées de vie (voir par exemple [90]).

Nous ne nous intéressons cependant pas ici à la variation de I_R avec une fréquence excitatrice variable ω_0 , mais à la variation de I_R avec le champ magnétique B , donc avec ω . On constate alors des variations résonnantes de I_R autour de $\omega = \pm\omega_0/2$, c'est-à-dire :

$$\frac{2g_J \mu_B B}{\hbar} = \omega_0$$

Cette mesure permet une mesure de $|g_J|$:

$$|g_J| = \frac{\hbar \omega_0}{2\mu_B B}$$

Ces résonances sont situées à la même position que celles obtenues dans les expériences de double résonance (Optique - Radiofréquence) [112].

Remarquons que cette variation résonnante apparaît :

- sous forme de courbes lorentziennes d'absorption quand on étudie la composante de la lumière de fluorescence en phase avec l'excitation,
- sous forme de courbes lorentziennes de dispersion quand on étudie la composante en quadrature de phase par rapport à l'excitation.

Par ailleurs, la valeur efficace de l'intensité $|I_R(\omega_0)|$ de la lumière de fluorescence modulée varie aussi, mais de façon plus complexe.

La figure 35 illustre les deux variations $I(\phi=0)$ et $I(\phi=\pi/2)$ en fonction de ω . Tant que ω_0 n'est pas très supérieur à Γ , les deux résonances en $\omega = \pm\omega_0/2$ ne sont pas bien séparées.

3) Battements quantiques

L'expression de l'intensité de fluorescence après une impulsion lumineuse brève est :

$$J'(t) = \sum_q (-1)^q g_q^k(0) \mathcal{D}_{-q}^k e^{-(\Gamma_k - iq\omega)t} \frac{1}{T_p}$$

Comme précédemment, nous ne considérerons que des polarisations linéaires et perpendiculaires au champ magnétique \vec{B} : calculons précisément l'intensité de fluorescence I_Y (polarisée suivant \vec{OY}) suivant une excitation polarisée parallèlement à \vec{OX} ; on trouve à basse pression ($\Gamma_k = \Gamma_0 = \Gamma$) :

$$I_Y \propto \left(-\frac{1}{10} a_2(J, J') a_2(J', J'') \cos(2\omega t) + \frac{1}{30} a_2(J, J') a_2(J', J'') + \frac{1}{3} a_0(J, J') a_0(J', J'') \right) e^{-\Gamma t}$$

soit :

$$I_Y \propto \left\{ 1 - \mathcal{P}(J, J', J'') \cos(2\omega t) \right\} e^{-\Gamma t}$$

On obtient bien une courbe de décroissance exponentielle modulée à la pulsation $2\omega = 2g_J \mu_B B / \hbar$, la profondeur de modulation étant égale à $2\mathcal{P}(J, J', J'')$. On peut alors :

- mesurer Γ , donc la durée de vie $\tau = 1/\Gamma$ du niveau excité considéré,
- mesurer la fréquence des battements (2ω) pour une valeur donnée du champ, qui donne le facteur de Landé de ce niveau,
- en utilisant une géométrie convenable (fig. 34), on pourrait de plus étudier le signe de g_J (en observant I_{45° ou I_{135°).

D'un point de vue expérimental, la période des battements pourra être mesurée avec précision si elle est inférieure ou de l'ordre de la durée de

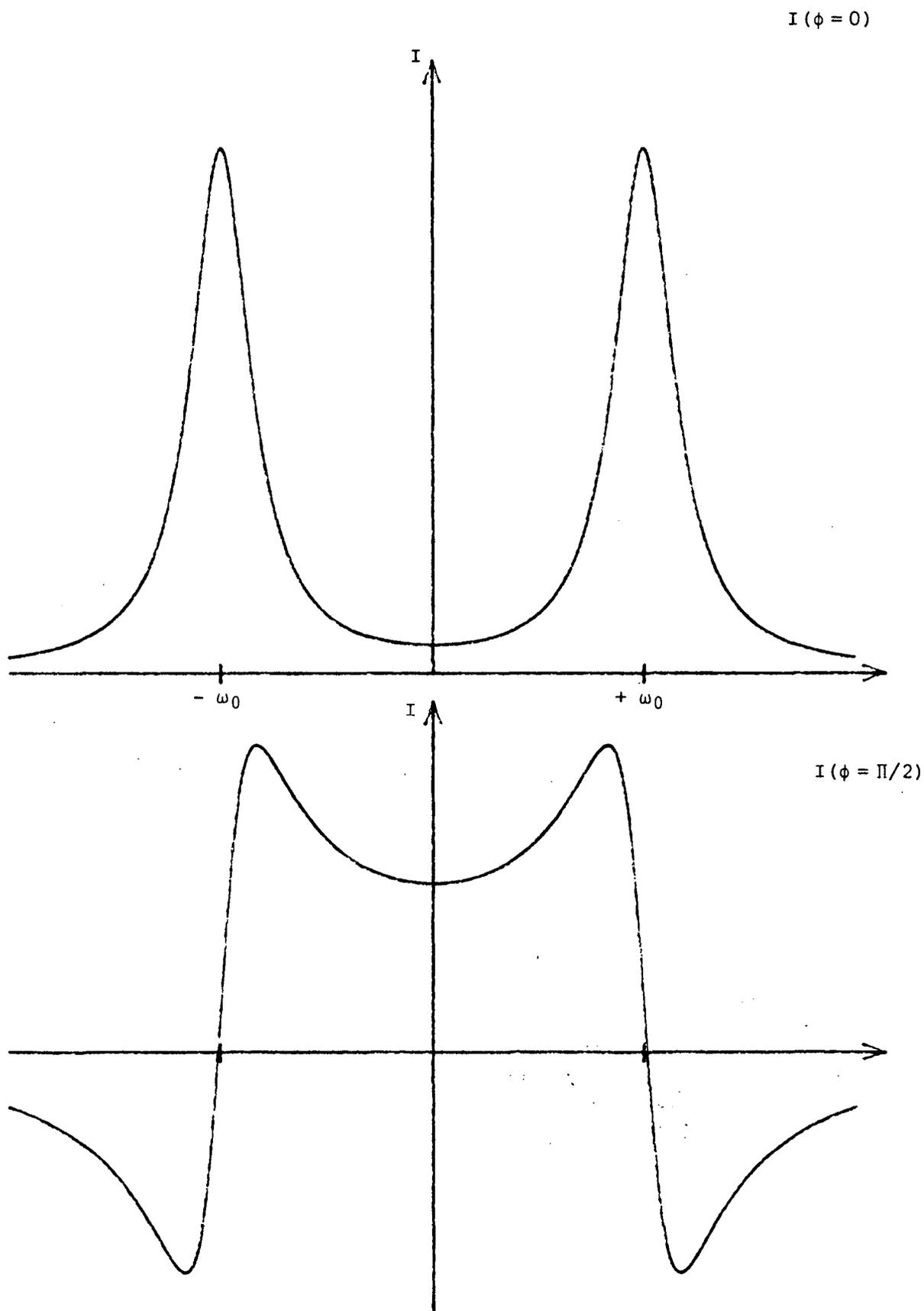


Figure 35 : Courbes théoriques : résonances en lumière modulée
 (ici $\omega_0 = 6\Gamma$).

vie $1/\Gamma$ du niveau (on peut aussi observer avec un bon rapport signal/bruit plusieurs périodes) :

$$T_{BQ} = \frac{2\pi \hbar}{2g_J \mu_B B} \lesssim \frac{1}{\Gamma}$$

En utilisant les données obtenues sur l'effet Hanle, ceci implique :

$$B \gtrsim \pi \Delta B_{1/2}$$

Le champ magnétique utilisé pour observer les battements quantiques de façon "confortable" doit donc être supérieur à la largeur, en champ magnétique, de l'effet Hanle.

Compte tenu des valeurs de \mathcal{P} indiquées dans le tableau de la p. 182 on conçoit donc que les battements quantiques Zeeman sont, même pour les grandes valeurs de J , très aisément observables, à condition d'avoir une résolution en temps, Δt_0 , suffisante. On constate qu'il faut que :

$$\Delta t_0 \ll T_{BQ} \quad \text{et} \quad \Delta t_0 \ll \tau$$

Par ailleurs, nous avons ici supposé une excitation lumineuse infiniment brève : il est clair que si celle-ci a une durée finie Δt_e , le contraste des battements sera diminué. Leur observation est donc liée à la condition supplémentaire :

$$\Delta t_e \ll T_{BQ}$$

On peut aussi retrouver, de façon qualitative et paradoxale, le phénomène de l'effet Hanle : supposons une excitation d'intensité constante en fonction du temps. L'intensité observée à l'instant t est :

$$I(t) = \int_{-\infty}^t I_e(t_0) \left\{ 1 - \mathcal{P} \cos(2\omega(t-t_0)) \right\} e^{-\Gamma(t-t_0)} dt_0$$

l'intensité excitatrice est $I_e(t_0) = I_e$.

L'intensité de fluorescence à l'instant t est sensible au nombre de molécules excitées pendant l'intervalle de temps $t-t_0 \approx \tau = 1/\Gamma$ auparavant.

En présence d'un champ magnétique fort tel que $2\omega/\Gamma \gg \Pi$, pendant τ , le terme de modulation $\cos 2\omega(t-t_0)$ oscille de nombreuses fois autour de 0, et :

$$I_B(t) = \int_{-\infty}^t I_e e^{-\Gamma(t-t_0)} dt_0$$

Au contraire, pour un champ magnétique nul $\omega=0$, et :

$$I_{B=0}(t) = (1 - \mathcal{P}) \int_{-\infty}^t I_e e^{-\Gamma(t-t_0)} dt_0$$

L'intensité de la lumière de fluorescence polarisée parallèlement à \vec{OY} varie donc en fonction du champ magnétique : c'est l'effet Hanle.

De même, si l'intensité d'excitation est modulée :

$$I_e(t_0) = I_e (1 + \cos \omega_0 t_0)$$

le produit des termes oscillant $\cos \omega_0 t_0 \cos 2\omega(t-t_0)$ s'annule en moyenne, sauf si $\omega_0 = \pm 2\omega$. On observe alors les résonances en lumière modulée.

B - ETUDE EXPERIMENTALE DU POMPAGE OPTIQUE

DE LA MOLECULE DE SELENIUM

INTRODUCTION

Nous avons vu dans le paragraphe A précédent les liens très étroits existant entre les études :

- d'effet Hanle,
- de résonances en lumière modulée,
- de battements quantiques Zeeman.

Nous voudrions ici présenter les différents montages expérimentaux que nous avons utilisés pour étudier ces phénomènes, et les résultats que nous avons obtenus. Notre but a été la mesure des facteurs de Landé dans l'état B $^3\Sigma_u^-$ de Se_2 ; nos premières expériences d'effet Hanle et de résonances en lumière modulée ont utilisé des raies de lasers continus (et éventuellement modulés), à argon ou krypton ionisé, ou hélium-cadmium. Leurs premiers résultats ont montré que seule une étude systématique des variations des facteurs de Landé g avec les nombres quantiques de vibration et rotation peut apporter des informations aisément interprétables : c'est ce que nous avons réalisé ensuite, en utilisant comme source d'excitation un laser accordable en impulsion (laser à colorant pompé par un laser à azote), source idéale pour l'observation des battements quantiques. Nous allons entreprendre une description détaillée de ces différentes expériences, après avoir décrit leurs parties communes.

I - GENERALITES

Comme nous l'avons indiqué dans la partie I de ce mémoire, la molécule de sélénium est une molécule symétrique du groupe VI-VI que l'on peut obtenir en phase vapeur de façon relativement aisée, et qui absorbe dans la zone spectrale du proche ultraviolet. Nous donnerons ici quelques détails sur :

- l'obtention de cette vapeur,
- la technique d'observation de la fluorescence,
- l'établissement et la mesure du champ magnétique éventuellement appliqué.

1) Obtention de la vapeur de sélénium

L'isotope ^{80}Se du sélénium peut être obtenu commercialement avec une très bonne pureté ($\geq 98\%$ - A.E.R.E. Harwell G.B.). Quelques milligrammes de Sélénium sont introduits par distillation sous vide, après plusieurs dégazages, dans une cellule de silice fondue, elle aussi soigneusement dégazée (chauffée à $\sim 900^\circ\text{C}$ pendant 15h.). Cette cellule est essentiellement constituée d'un cube ou d'un cylindre polis (dimensions d'environ 3×3 cm), et munis d'un queusot de 10 cm de long. Le sélénium (solide à la température ordinaire) se regroupe à l'extrémité du queusot. La pression de vapeur régnant dans la cellule est celle de la vapeur saturante à la température de ce point froid, mesurée par un thermocouple.

La variation $p_s(T)$ a été obtenue d'après les tables de Nesmeyanov [5].

La tête de la cellule est chauffée à une température supérieure, afin :

- d'éviter une condensation sur les fenêtres,

- d'augmenter la proportion de molécules diatomiques Se_2 . En effet, l'évaporation de sélénium produit un mélange : Se_2 , Se_4 , Se_6 , Se_8 ...

Une "surchauffe" permet alors de casser les plus grosses molécules peu liées sans pour autant dissocier Se_2 ($D_e(\text{Se}_2) \approx 25\,000 \text{ cm}^{-1}$, soit $\frac{E}{k} \sim 4 \times 10^4 \text{ K}$) ; la température $T_{\text{cell}} \approx 600^\circ\text{C}$ assure, avec des températures de point froid $T_f \sim 300 - 350^\circ\text{C}$, que la proportion de Se_2 dans la vapeur est très importante ($\approx 80\%$ [113]).

La température typique $T_{\text{cell}} \approx 600^\circ\text{C}$ permet une population importante des niveaux de vibration-rotation excités de l'état fondamental $X^3\Sigma_g^-$ de Se_2 .

Dans chaque niveau de vibration, le niveau rotationnel le plus peuplé est donné par [15] :

$$J_{\text{max}} = 0,5896 \sqrt{\frac{T}{B}} - \frac{1}{2} \approx 60$$

(T étant en Kelvin, B en cm^{-1}).

En conséquence, dans un même niveau de vibration (X, v), la population des niveaux de J allant jusqu'à environ 100 reste importante.

Par ailleurs, la décroissance des populations des niveaux vibrationnels v successifs est simplement gouvernée par le facteur de Boltzmann $e^{-hc\omega_e/kT} \approx 0,53$; ainsi par exemple, la population du niveau ($X 0_g^+$, $v=5$) est encore environ 4% de la population du niveau ($X 0_g^+$, $v=0$).

La population totale relative du niveau $X 1_g$ par rapport au niveau $X 0_g^+$ est d'environ :

$$\frac{P(X 1_g)}{P(X 0_g^+)} = 2 \times e^{-hc(2\lambda'')/kT} \approx 0,85$$

(le facteur 2 tient compte de la multiplicité de l'état $X1$).

Toutefois, la population d'un niveau rovibrationnel ($X 1_g, v, J$) donné est environ 0,43 fois la population du niveau homologue ($X 0_g^+, v, J$). Les transitions $X 1_g \rightarrow B 1_u$ sont donc légèrement moins intenses que les transitions $X 0_g^+ \rightarrow B 0_u^+$.

L'absorption de la molécule de sélénium peut, dans ces conditions, être aisément observée jusqu'à des valeurs de v relativement importantes ($v \lesssim 10$); en effet, en l'absence de saturation, le nombre de molécules excitées dans la transition ($X, v, J \rightarrow B, v', J'$) fait intervenir le produit de la population initiale $P(X, v, J)$ par le facteur de Franck-Condon $|\langle B v' | X v \rangle|^2$. La table des facteurs de Franck-Condon (calculée dans l'Appendice) montre que ceux-ci, pour les niveaux excités étudiés ($0 \leq v' \leq 6$), sont très petits pour $v=0$, mais croissent rapidement quand la valeur de v augmente. Cette propriété est due au décalage radial des courbes de potentiel des états X et B . La baisse de population $P(X, v)$ quand v augmente est plus que compensée par l'augmentation du facteur de Franck-Condon.

Nous avons construit un petit four contenant la cellule de sélénium précédemment décrite, et permettant l'excitation de la vapeur par un faisceau laser et l'observation de la fluorescence dans une direction orthogonale. Le schéma de principe de ce four est donné dans la figure 36.

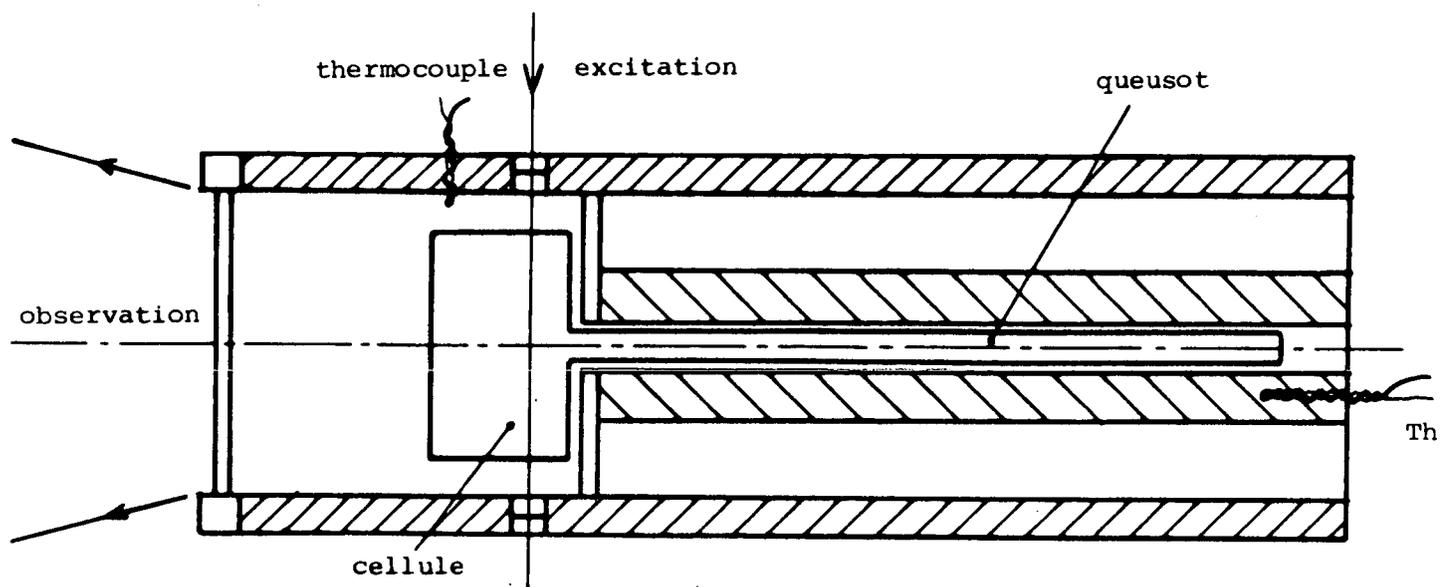


Figure 36 : Schéma du four et de la cellule contenant le sélénium.

Ce four, chauffé par deux bobinages Thermocoax (Philips) permet, par ailleurs, une régulation indépendante des températures de la tête de la cellule et du queusot.

2) Production du champ magnétique

Compte tenu de son faible diamètre (6 cm), ce four peut être placé dans l'entrefer d'un électroaimant capable de fournir un champ maximum d'environ 10 000 Gauss. Une résistance étalon en série permet la mesure du courant passant dans cet électroaimant ; après un étalonnage $B(I)$ effectué au moyen d'une sonde RMN, la mesure du champ magnétique est effectuée avec une incertitude relative $\Delta B/B < 10^{-3}$. (La haute température régnant dans l'entrefer de l'électroaimant prohibe l'utilisation de sondes à effet Hall).

Ce champ magnétique peut être balayé autour de la valeur $B=0$ et inversé.

3) Détection de la fluorescence

La fluorescence des molécules de sélénium excitées est résolue, au moins partiellement, par un spectromètre Jobin Yvon de 60 cm de distance focale (HRS), et détectée par un photomultiplicateur EMI 9658 (de réponse spectrale S20). L'utilisation systématique du spectromètre nous a permis

(essentiellement pour les expériences utilisant un laser accordable) d'éviter au maximum l'excitation simultanée de plusieurs niveaux (B, v', J'), en étudiant le spectre de fluorescence avant toute mesure des propriétés magnétiques.

Pour un certain nombre de mesures spectroscopiques quantitatives, nous avons par ailleurs utilisé un spectromètre Jobin Yvon HR1500. Ceci nous a en particulier permis la mesure :

- des longueurs d'onde des transitions croisées $B \ ^3\Sigma_u^- \rightarrow X \ ^3\Sigma_g^-$
($\Delta\Omega = \pm 1$) [22],

- des longueurs d'onde émises par le laser excitateur accordable.

Ces mesures ont été effectuées avec une précision $\Delta\sigma \approx 0,3 \text{ cm}^{-1}$, le spectromètre étant calibré par rapport aux raies de lampes spectrales à argon ou krypton.

Par ailleurs, les effets que nous avons étudiés étant dus à l'existence d'une cohérence entre sous-niveaux Zeeman excités, nous avons :

- utilisé à l'excitation des faisceaux lasers polarisés linéairement et perpendiculairement au champ magnétique appliqué (excitation cohérente σ linéaire),

- observé la fluorescence polarisée, généralement dans les mêmes conditions (détection σ linéaire).

La figure 37 schématise l'ensemble des caractéristiques communes à nos expériences.

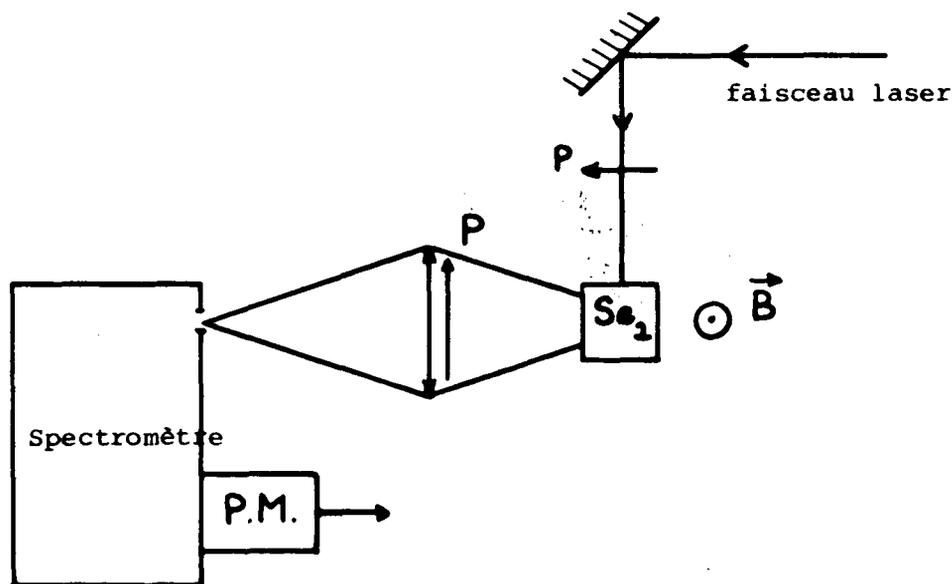


Figure 37 : Schéma succinct de l'ensemble des montages expérimentaux.

II - ETUDE DE L'EFFET HANLE

L'effet Hanle [111], bien connu dans les atomes, n'est que depuis assez peu de temps [114] utilisé pour l'étude de l'effet Zeeman des molécules. Ceci est en particulier dû au fait qu'il ne peut être observé que sur des signaux de fluorescence, et d'autre part qu'il nécessite en général l'excitation et la détection sélectives d'un seul niveau rovibrationnel, car a priori, aussi bien la durée de vie que le facteur de Landé d'un état moléculaire excité dépendent des nombres quantiques de vibration et de rotation.

Cette excitation sélective peut être obtenue par :

- une lampe spectrale émettant une raie atomique en coïncidence fortuite avec une raie d'absorption moléculaire,
- une raie laser étroite.

La grande majorité des études d'effet Hanle moléculaire ont été réalisées dans ces conditions [114] .

Nous avons utilisé pour l'observation de l'effet Hanle, des raies provenant de lasers continus ioniques : Ar^+ , Kr^+ et du laser He-Cd , au gré des coïncidences. Le tableau de la page 194 résume l'ensemble des raies utilisées, l'attribution des principales transitions d'absorption correspondantes. Ces attributions ont été réalisées par l'équipe du Professeur Barrow [7 ' 8 ' 24 ' 25] , ou par nous-mêmes, en utilisant les données spectroscopiques de même origine [6] . La largeur spectrale d'un laser fonctionnant en régime multimode est de l'ordre de 1 à 10 GHz . Ces raies peuplent en général, mais de façons très inégales, plusieurs niveaux excités : dans nos conditions expérimentales, nous nous sommes efforcés de n'observer que la fluorescence issue d'un seul de ces niveaux : ceci peut être obtenu par exemple en choisissant une zone spectrale d'observation telle que tous les facteurs de Franck-Condon, sauf 1 , soient nuls ou très petits.

Nous avons en fait repris, dans de meilleures conditions expérimentales, certaines des études d'effet Hanle de Dalby [9] . La figure 38 donne l'exemple d'une courbe d'effet Hanle que j'ai obtenue par excitation du niveau ($B\ 1_u, v' = 0, J' = 105$) par la raie 4727 Å d'un laser à argon ionisé, et la figure 39 montre la variation de la largeur $\Delta B_{1/2}$ en fonction de la pression totale de sélénium. Les renseignements qui peuvent être tirés d'une

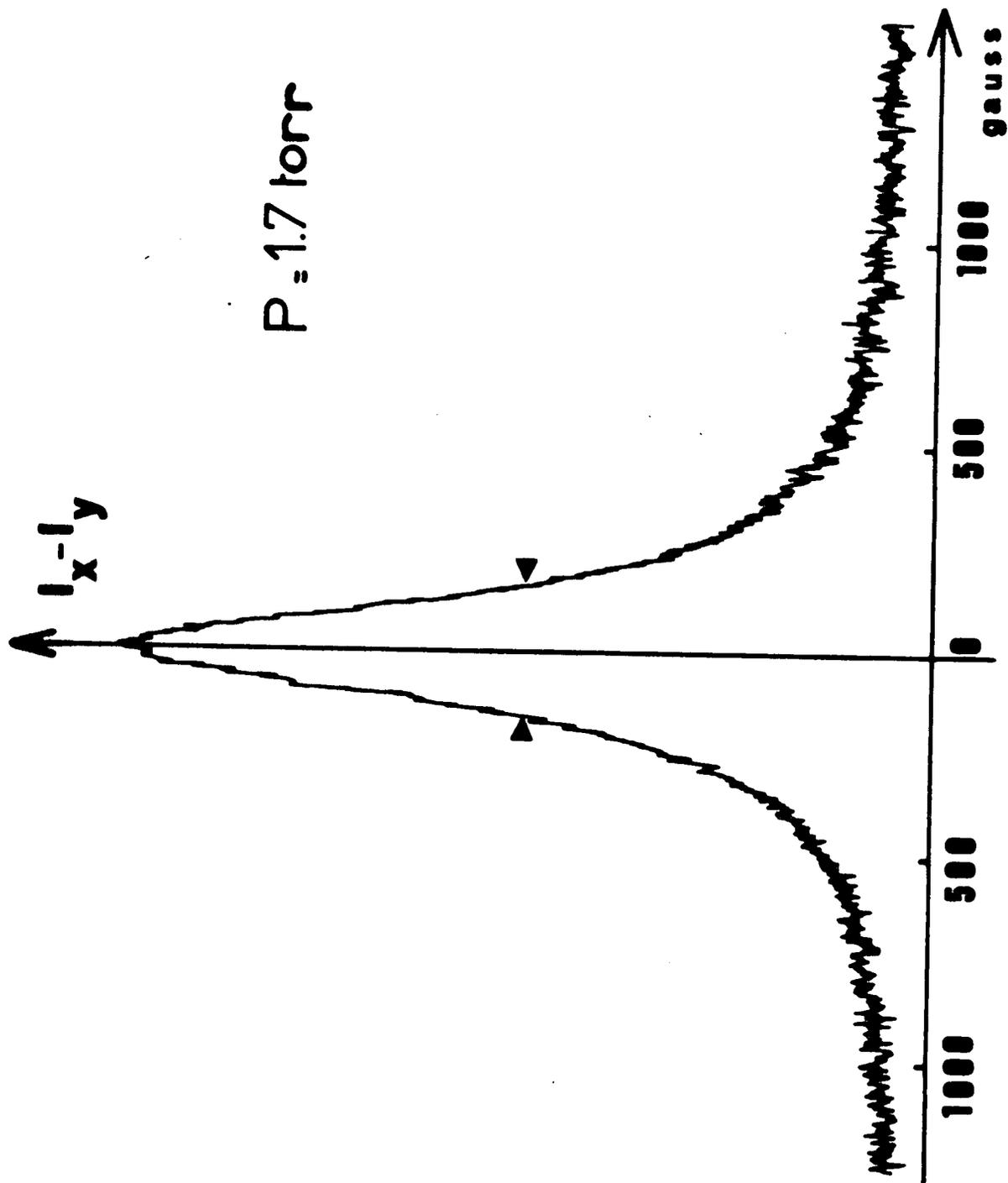


Figure 38 : Effet Hanle observé sur le niveau B 1_u , $v=0$, $J=105$ excité par la raie 4727 Å du laser Ar^+ .

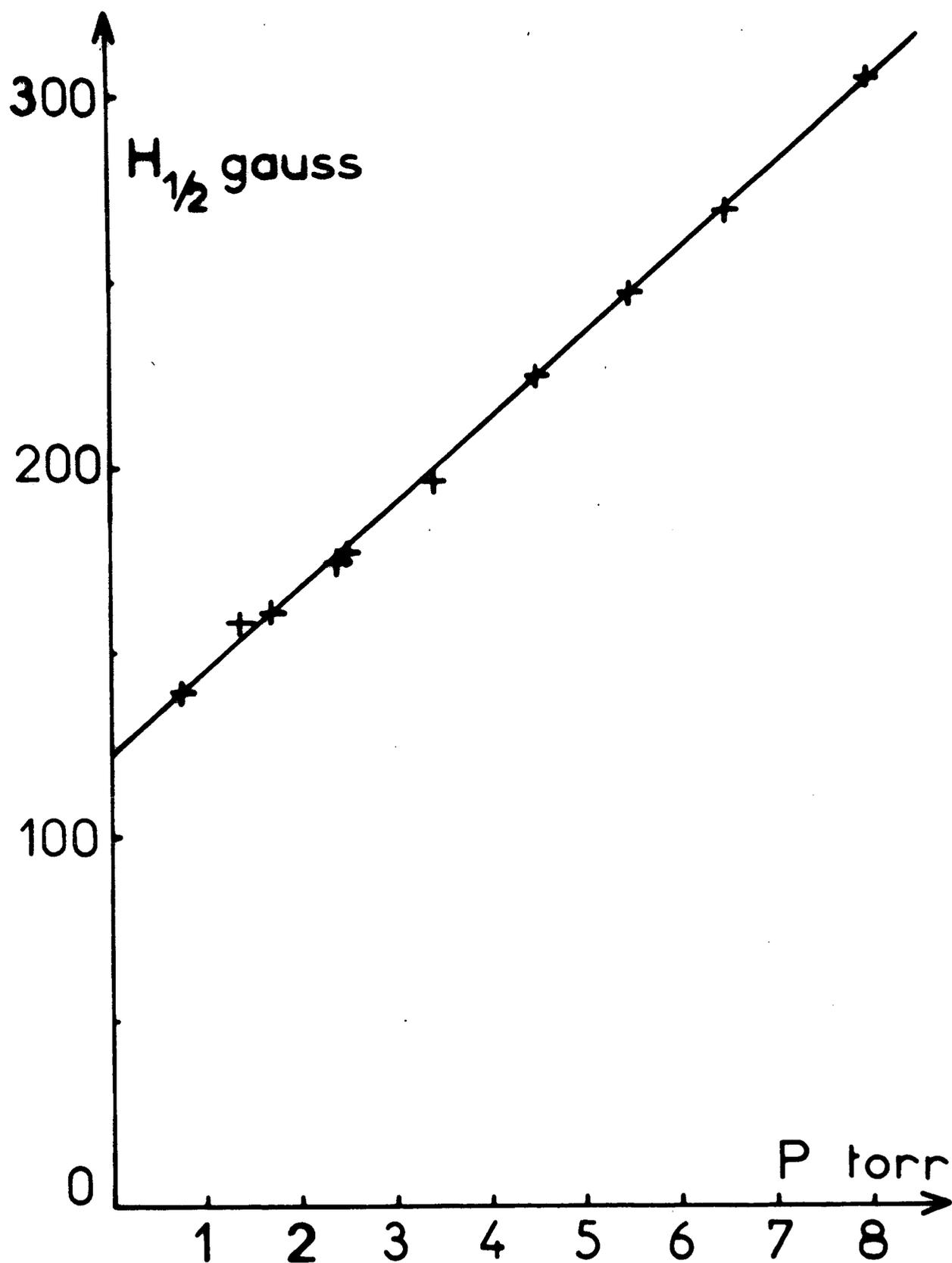


Figure 39 : Variation de largeur de la courbe d'effet Hanle avec la pression de sélénium.

Niveaux de $^{80}\text{Se}_2$ étudiés par excitation laser continue

Raie laser	Système	$v \rightarrow v'$	Raie d'absorption	J'	Remarques
Ar^+ 5145 Å	$1_g \rightarrow 1_u$	16 - 0	R(94)	95	
5017 Å	-	-	-	-	
4965 Å	$0_g^+ \rightarrow 0_u^+$	15 - 0	R(128)	129	
4880 Å	$1_g \rightarrow 1_u$	14 - 1	R(38)	39	
4765 Å	$1_g \rightarrow 1_u$	12 - 0	R(15)	16	
4727 Å	$1_g \rightarrow 1_u$	11 - 0	P(106)	105	F.C.
4658 Å	$1_g \rightarrow 1_u$	10 - 0	R(128)	129	F.C.
4579 Å	$1_g \rightarrow 1_u$	11 - 3	R(120)	121	
4545 Å	$1_g \rightarrow 1_u$	9 - 0	R(74)	75	F.C.
3511 Å	$0_g^+ \rightarrow 0_u^+$	0 - 11	P(12)	11	Effet laser [126]
Kr^+ 5208 Å					
4825 Å	$1_g \rightarrow 1_u$	12 - 0	P(\sim 123)	\sim 124	
4762 Å	$1_g \rightarrow 1_u$	11 - 0	P(\sim 144)	\sim 143	
	$0_g^+ \rightarrow 0_u^+$	13 - 0	P(66)	65	
He Cd 4416 Å	$1_g \rightarrow 1_u$	8 - 1	P(51)	50	F.C.
3250 Å					Abs. continuum

F.C. : existence d'une fluorescence croisée intense.

telle étude sont :

- en extrapolant à pression nulle, le produit :

$$g_J \tau = \frac{1}{2\mu_B \Delta B_{1/2}} = (4,74 \pm 0,20) 10^{-10} \text{ s}$$

- la pente de la variation $\Delta B_{1/2}(p)$ donne accès à la variation $\Gamma_2(p)$; on trouve pour ce niveau :

$$\frac{\Delta \Gamma_2}{\Gamma_2} \approx 0,2 \text{ Torr}^{-1}$$

Nous avons en fait considéré que ce résultat est général pour l'ensemble des niveaux observés de l'état B, en estimant que, au-dessous de 0,3 Torr, la variation $\Delta \Gamma_2 / \Gamma_2 \lesssim 10\%$ est inférieure à l'incertitude propre des durées de vie.

Par ailleurs, nous avons profité du bon rapport signal/bruit obtenu dans ces expériences pour étudier le signe des facteurs de Landé mesurés. Nous avons déjà indiqué les résultats de cette étude dans la partie IV (tableau page 123).

Les études de l'effet Hanle, ne donnant que la valeur du produit ($g_J \tau$), ne sont en général, comme nous l'avons déjà indiqué, pas utilisables directement pour une étude de ces 2 paramètres physiquement significatifs. Elles permettent cependant, par les mesures de $\Delta B_{1/2}$, de $\sigma^{(2)}$, de \mathcal{P} et du signe de g_J , de préparer, en général dans de bonnes conditions de rapport signal/bruit, des mesures ultérieures séparées de g_J et τ .

III - BALAYAGE MAGNETIQUE

Nous voudrions ici indiquer une incidente à ces différents travaux, correspondant à l'excitation des molécules par une raie laser monomode. En utilisant un laser fonctionnant en régime multimode, nous avons constaté en plusieurs occasions que plusieurs niveaux étaient excités simultanément. Nous avons alors réalisé une excitation en raie étroite de façon à choisir l'un particulier de ces niveaux, ceci afin de simplifier et d'interpréter les spectres de fluorescence.

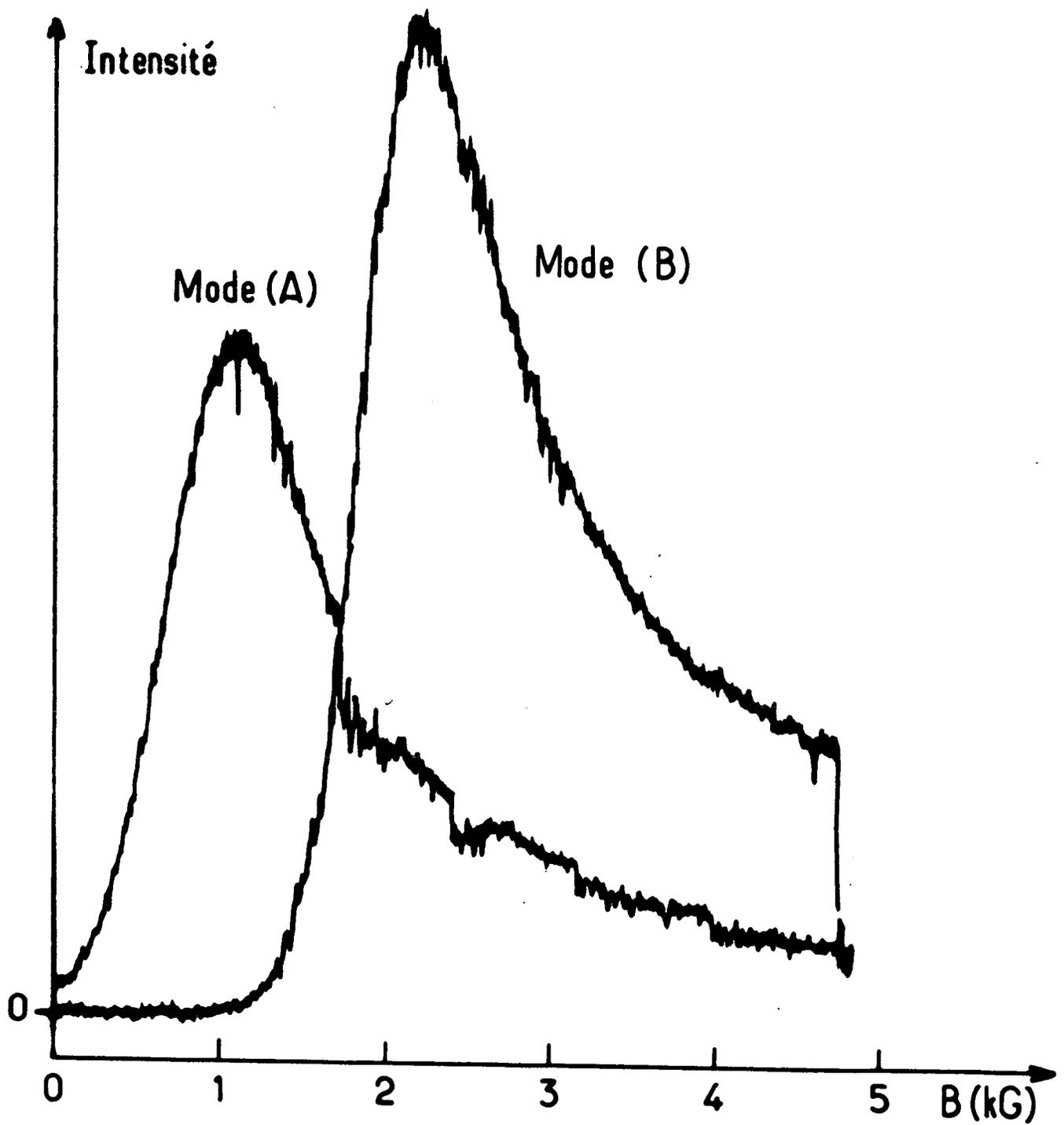
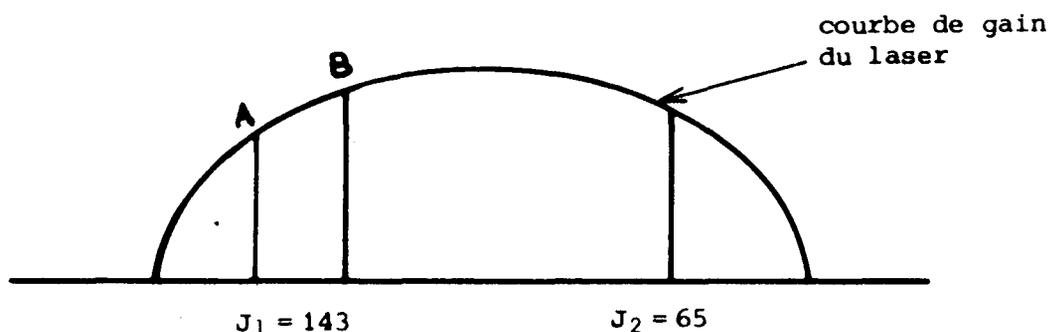


Figure 40 : Balayage magnétique de la fluorescence ($\Delta\nu_{A-B} \approx 1,4$ GHz) .

Nous avons constaté en particulier que la raie émise à 4762 Å par un laser à krypton ionisé excite principalement 2 niveaux dans l'état B :

$$\left\{ \begin{array}{l} B 1_u^+ , \quad v = 0 , \quad J_1 = 143 \\ B 0_u^+ , \quad v = 0 , \quad J_2 = 65 \end{array} \right.$$

En utilisant le laser en régime monomode, et en balayant le mode à l'intérieur de la courbe de gain, nous avons mis en évidence le fait que ces deux niveaux sont excités par des modes lasers situés de part et d'autre du maximum de la courbe de gain ; cette situation est schématisée ci-dessous.



Nous avons de plus constaté que la fluorescence issue de $J_1 = 143$ est d'intensité très faible, en l'absence d'un champ magnétique. La figure 40 indique les variations $I(143)$ en fonction du champ magnétique appliqué pour une excitation monomode correspondant aux points A et B de la figure. (Le déplacement $\nu_A - \nu_B$, de l'ordre de 1,4 GHz, est obtenu en provoquant un certain nombre de sauts de mode du laser).

Nous retrouvons ainsi un phénomène très anciennement connu qui est celui du balayage magnétique des raies d'absorption moléculaires, l'originalité du présent résultat étant simplement la finesse (~ 50 MHz) de la raie excitatrice.

Ici la raie laser est polarisée linéairement et perpendiculairement au champ magnétique appliqué. La probabilité d'excitation d'un sous-niveau Zeeman $| B, v, J, M_J \rangle$ est, pour une raie d'absorption P ou R [12] :

$$n(J, M_J) \propto (J(J+1) + M_J^2)$$

On excite alors un maximum de molécules quand les sous-niveaux Zeeman $M_J = \pm J$ sont en résonance avec la raie laser. L'effet Doppler contribue ici bien sûr à l'élargissement des courbes observées mais n'est pas, pour les grandes valeurs de B, la contribution majeure à la largeur des raies d'absorption. Si on le néglige, la résonance du sous-niveau $|J', M_J\rangle$ est obtenue pour :

$$\nu_L = \nu_0 + \frac{\mu_B B}{h} (g_J' - g_J'') M_J$$

ν_L étant la fréquence laser, ν_0 celle de la raie d'absorption en champ nul, et en admettant que $M'' = M \pm 1 \approx M$ ($M \gg 1$).

En répétant l'expérience de balayage magnétique pour 2 fréquences ν_A et ν_B , on peut déduire un ordre de grandeur de la différence $(g_J' - g_J'') \approx 6,5 \times 10^{-3}$ (en unités μ_B).

Pour des valeurs du champ magnétique appliqué de quelques kG, le balayage magnétique des raies d'absorption de Se_2 peut donc être important. Ceci peut certainement expliquer au moins partiellement, les variations d'intensité de fluorescence de Se_2 excitée par les raies d'une lampe à mercure, observées depuis très longtemps par Genard [115].

IV - RESONANCES EN LUMIERE MODULEE

Cette technique est l'une de celles permettant la mesure des facteurs de Landé dans un état moléculaire excité. La théorie faite au paragraphe A précédent montre que ces résonances peuvent être observées en modulant l'intensité lumineuse excitatrice avec une période de modulation inférieure à la durée de vie du niveau.

La base du schéma expérimental est identique à celle utilisée dans l'étude de l'effet Hanle (en particulier les raies lasers utilisées sont les mêmes) : on excite les molécules avec une lumière polarisée et on détecte de même la lumière de fluorescence polarisée perpendiculairement au champ magnétique appliqué B (polarisation σ).

Il est par contre nécessaire de moduler à haute fréquence l'intensité excitatrice, et de détecter en phase la modulation de la lumière de fluorescence, donc d'en réaliser une détection synchrone. Nous allons décrire plus en détail ces deux parties de l'expérience.

1) Le modulateur acousto-optique

Le modulateur commercial (de marque Isomet) que nous avons employé utilise la réflexion de Bragg du faisceau laser sur un réseau d'indice créé dans un verre par une onde acoustique plane progressive. L'élément actif de ce modulateur est un verre de molybdate de plomb (Pb Mn O_4), auquel est appliqué une onde acoustique progressive de fréquence $f = 110$ MHz. Cette onde crée dans le milieu une variation de l'indice de réfraction n , de période spatiale $\Lambda = v/f$, où v est la vitesse acoustique dans le milieu.

Soit i l'angle d'incidence du faisceau lumineux sur les plans d'indice ; la réflexion spéculaire sur ces plans est maximale quand :

$$\sin i_B = \frac{\lambda}{2\Lambda}$$

Le faisceau laser est alors partiellement défléchi d'un angle $\theta = 2i_B$; l'intensité laser défléchie est proportionnelle à I_f , intensité de l'onde acoustique de fréquence f .

Si l'on module I_f à la fréquence ν_0 , on obtient donc, dans la direction $\theta = 2i_B$, un faisceau lumineux d'intensité modulée à la même fréquence ν_0 . Compte tenu des sources de modulations dont nous disposons, nous avons utilisé des fréquences $\nu_0 < 30$ MHz.

L'intérêt d'utiliser pour exciter les molécules la partie défléchie du faisceau laser, est que l'on peut obtenir une modulation réellement complète de l'intensité :

$$I = I_0 (1 + \cos \omega_0 t)$$

(en effet $I = 0$ quand $I_f = 0$) .

Il est clair que l'ouverture angulaire Δi d'un tel appareillage est très faible ($\Delta i \ll i_B$), aussi est-il bien adapté à la modulation de faisceaux lasers.

L'avantage d'un tel appareillage par rapport aux modulateurs à cellule de Pockels est qu'il ne demande qu'une puissance électrique de pilotage à la fréquence ν_0 faible (la source de puissance fonctionnant ici à $f = 110$ MHz). Ceci est très important car on doit ensuite détecter des signaux de fluorescence faibles à la même fréquence ; cette détection est très sensible aux ondes parasites rayonnées.

2) Détection synchrone de la lumière de fluorescence

La variation de l'intensité de la lumière de fluorescence modulée à la fréquence ν_0 $|I_F(\nu_0)|$ a été étudiée, dans un cas analogue, par Dumont [104]. Nous avons par contre cherché à détecter la composante en phase avec l'excitation $I_F(\omega_0, \phi = 0)$, qui, elle, a une variation simplement lorentzienne avec B . Le problème est alors de réaliser une détection synchrone à la fréquence $\nu_0 \leq 30$ MHz. Un tel type d'appareil n'existait pas quand nous avons réalisé ces expériences, aussi avons-nous développé une technique d'hétérodynage introduite dans le même but par Michel Broyer [116].

Son schéma de principe est illustré sur la figure 41, ainsi que l'ensemble du montage expérimental.

On dispose de 2 générateurs stabilisés (synthétiseurs de fréquences) fournissant les fréquences ν_0 et $(\nu_0 + 50$ kHz). Le générateur à la fréquence ν_0 permet la modulation de l'intensité laser $I(\nu_0)$; le signal de fluorescence $I_F(\nu_0)$ est détecté par un photomultiplicateur, puis amplifié. On utilise le générateur auxiliaire à la fréquence $(\nu_0 + 50$ kHz) à travers 2 cristaux mélangeurs :

- Le premier mélangeur sur la voie référence extrait un battement à 50 kHz, dont la phase est reliée à celle de $I(\nu_0)$.

- Le second mélangeur, sur la voie détection, extrait le même battement à 50 kHz, donc la phase est reliée à celle de la modulation de l'intensité de fluorescence $I_F(\nu_0)$.

Ces 2 modulations à 50 kHz sont ensuite envoyées respectivement sur les entrées "référence" et "signal" d'une détection synchrone fonctionnant à 50 kHz : on détecte ainsi les variations de $I_F(\nu_0, \phi)$.

L'ensemble de ces processus (amplifications, mélanges) introduit en fait des déphasages incontrôlables, mais indépendants du champ magnétique, sur les voies référence et signal. Aussi le réglage de la phase est fait par tâtonnements, pour chaque fréquence excitatrice ν_0 .

3) Résultats

La figure 42 montre le résultat d'une étude des résonances en lumière modulée obtenue sur le niveau $(B 1_u^+, v=0, J=105)$ excité par la raie 4727 Å

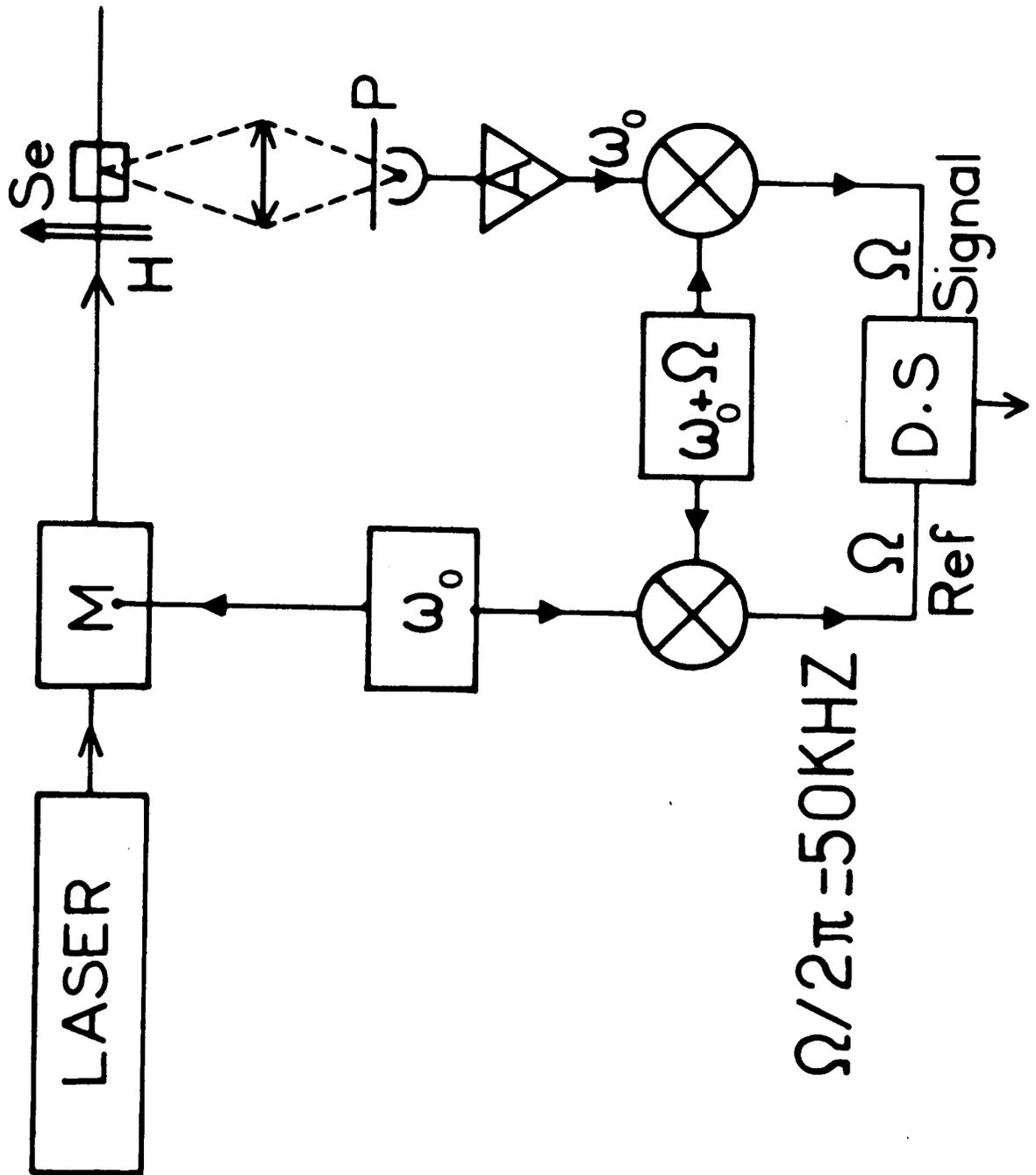


Figure 41 : Montage expérimental d'observation des résonances en lumière modulée.

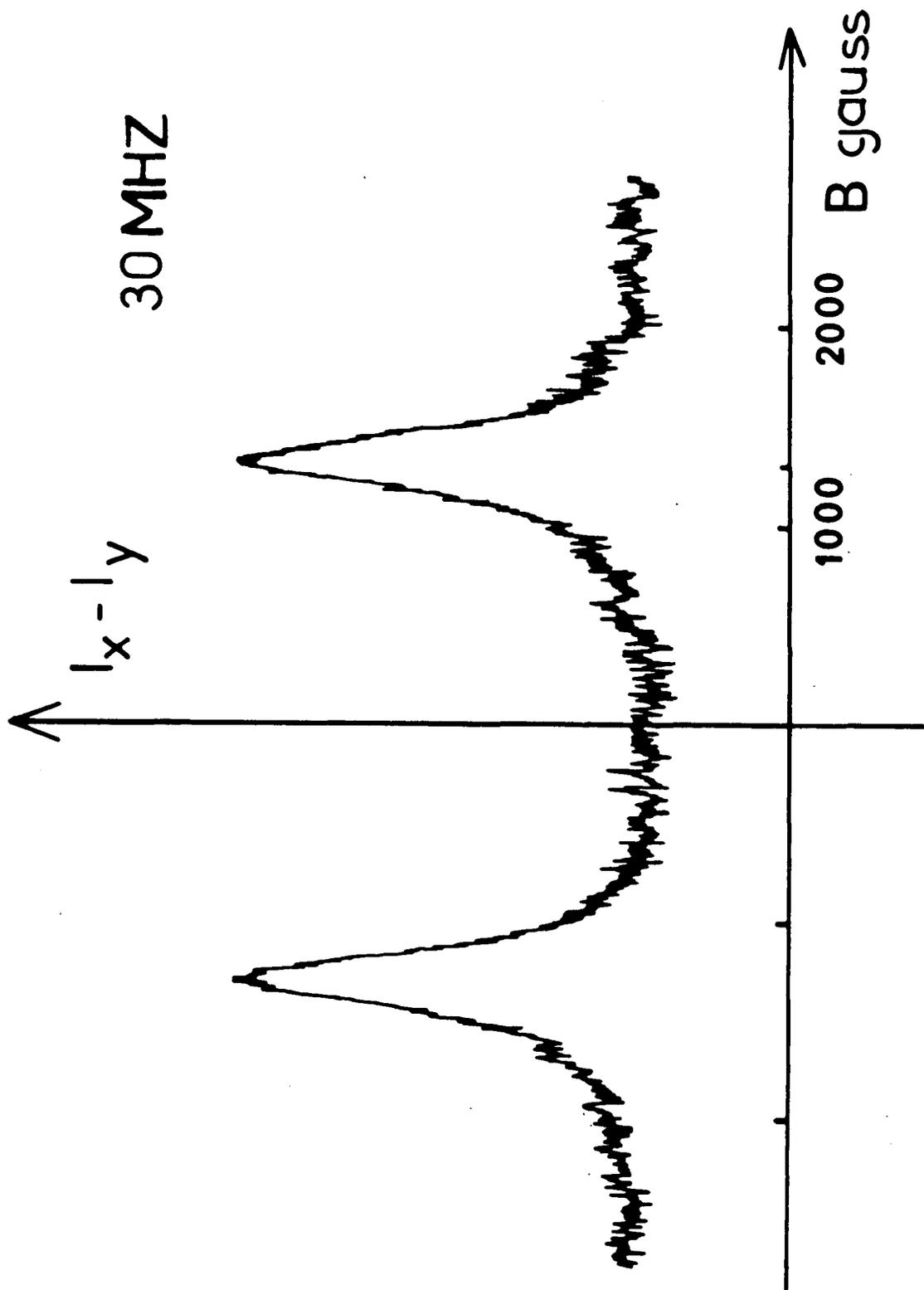


Figure 42 : Résonances en lumière modulée observées sur le niveau $B 1_u$, $v=0$, $J=105$.

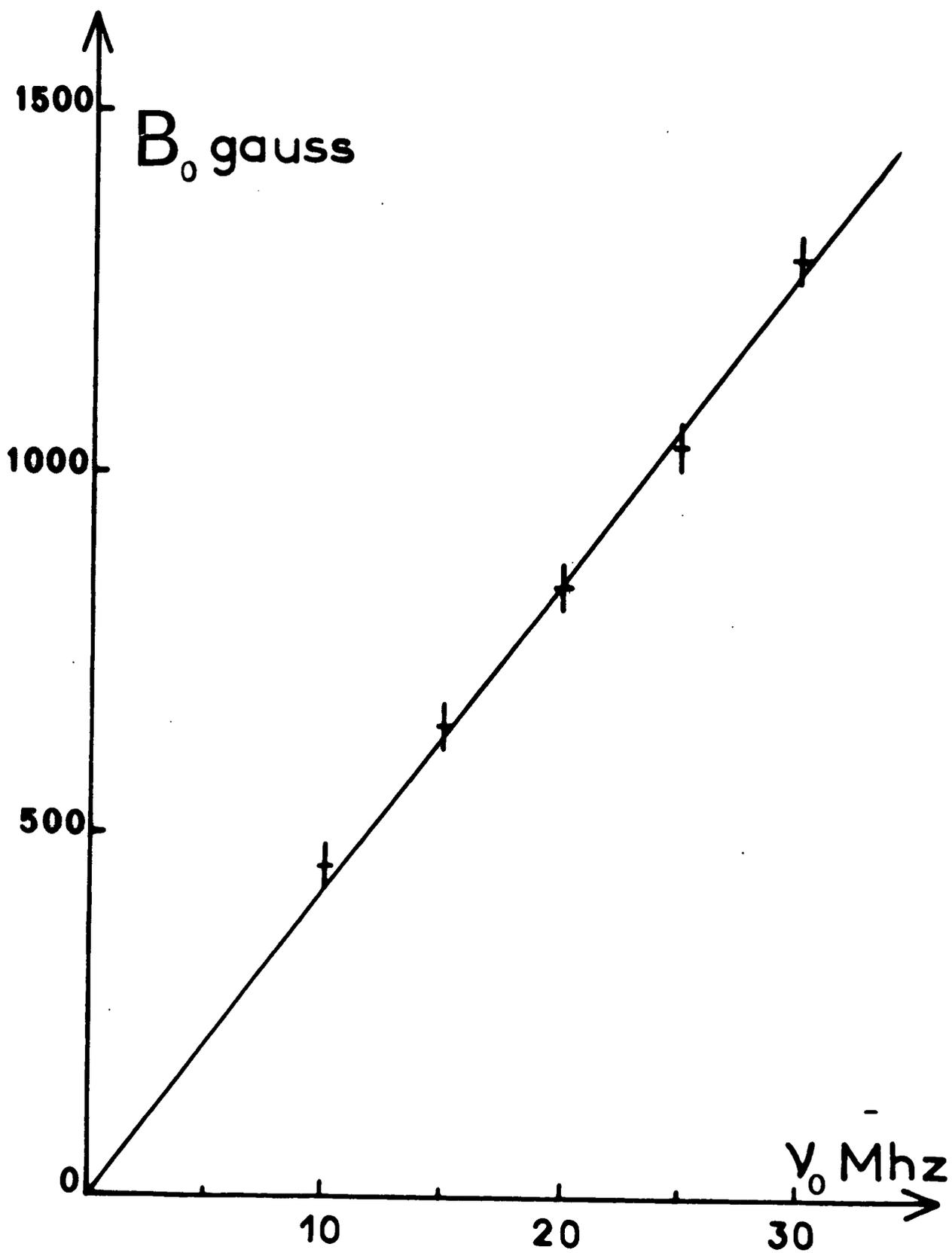


Figure 43 : Déplacement des résonances en fonction de la fréquence de modulation $B_0 = f(\nu_0)$.

d'un laser à argon ionisé. Une comparaison qualitative avec la courbe d'effet Hanle (figure 38) permet de constater ici un rapport signal/bruit légèrement dégradé, mais toutefois tout à fait utilisable.

La courbe $B_0 = f(\nu_0)$ (figure 43) montre effectivement une variation linéaire du champ magnétique de résonance B_0 avec la fréquence excitatrice. On peut ainsi déduire la valeur du facteur de Landé du niveau considéré :

$$g_J(B 1_u^+, \nu=0, J=105) = + (8,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$$

Cette mesure, jointe à celle de l'effet Hanle, permet de déterminer la durée de vie de ce niveau :

$$\tau_J(B 1_u^+, \nu=0, J=105) = 58 \pm 5 \text{ ns}$$

Les valeurs (et signes) de quelques facteurs de Landé mesurés par ces techniques figurent dans le tableau de la page 123 .

Globalement, ces mesures montrent que :

- les facteurs de Landé mesurés sont de signes opposés pour les états $B 1_u^+$ et $B 0_u^+$,

- leurs valeurs peuvent être expliquées à 20% près par l'interaction non diagonale $B 0_u^+ \leftrightarrow B 1_u^+$.

Nous avons de plus étudié le niveau ($B 1_u^-$, $\nu=0$, $J=16$) excité par la raie 4765 Å d'un laser Ar^+ ; la valeur de g_J obtenue est :

$$g_J = - (6,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$$

Cette valeur est à comparer avec le calcul correspondant à l'état représenté par le cas a) pur :

$$g_J = \frac{-2}{J(J+1)} = - 7,35 \times 10^{-3}$$

L'accord expérience-théorie est ici convenable compte tenu de la précision de la mesure. Ceci prouve que la perturbation de $B 1_u^-$ par un état extérieur à $B 3\Sigma_u^-$ est, pour ce niveau, très faible (ces niveaux $B 1_u^-$ n'interviennent pas dans le couplage $B 0_u^+ - B 1_u^+$).

Nous voudrions conclure ce chapitre en insistant sur le fait que les résonances en lumière modulée permettent des mesures directes des facteurs de Landé, dans des conditions expérimentales proches de celles de l'observation de l'effet Hanle.

Si on les compare aux expériences de double résonance (Optique - Radio Fréquence) [112], on constate que dans les 2 cas, le but est de mesurer dans un état excité, des écarts d'énergie Zeeman en particulier. Le champ magnétique B_1 nécessaire dans les expériences de double résonance doit avoir une amplitude de l'ordre de la largeur de l'effet Hanle [114] :

$$B_1 \sim \Delta B_{1/2}$$

L'effet Hanle des molécules étant très large en général ($\Delta B_{1/2} \sim 100$ à 1000 Gauss couramment), la production d'un champ oscillant à haute fréquence de cette amplitude demande des puissances R.F. prohibitives. Ces problèmes n'apparaissent pas quand on étudie les résonances en lumière modulée. Par contre celles-ci nécessitent l'emploi d'un modulateur rapide d'intensité lumineuse ; cette modulation n'est aisément obtenue que pour des faisceaux lumineux de très faible ouverture angulaire (faisceaux lasers) ; cette technique d'observation des résonances en lumière modulée n'a donc pu en pratique se développer qu'en fonction de l'existence de sources lasers et de modulateurs convenables.

V - LES BATTEMENTS QUANTIQUES ZEEMAN

Les battements quantiques Zeeman ne sont qu'un cas particulier des battements quantiques. Le principe général de ces phénomènes est l'excitation brusque et cohérente d'un ensemble de niveaux excités ; si ceux-ci peuvent émettre une fluorescence vers un niveau inférieur commun, il y a interférence et donc battements entre les différents chemins quantiques observés ; une revue de l'ensemble des phénomènes de battements quantiques et reliés peut être trouvée dans la référence [117] .

Par rapport aux expériences précédemment décrites, l'observation des battements quantiques Zeeman implique l'utilisation d'une source laser pulsée et une étude temporelle de la lumière de fluorescence. Nous allons étudier en détail ces deux aspects du montage réalisé, avant de résumer l'ensemble des résultats obtenus.

1) Laser à colorant pulsé

Nous avons utilisé un laser à colorant de type Hänsch [¹¹⁸], pompé par un laser à azote. Le laser à azote, de marque Avco Everett, modèle C5000 fournit des impulsions lumineuses à 3371 Å, de durée 8 ns et de puissance maximum 100 kW, avec une fréquence de répétition variable éventuellement jusqu'à 500 Hz; nous avons utilisé une fréquence de répétition comprise en général entre 5 et 20 Hz, limitée par les caractéristiques de l'électronique de détection.

Le laser à colorant, dont le montage est schématisé sur la figure 44 a été construit au laboratoire. La cellule à colorant est une cellule en silice fondue, pourvue d'un agitateur magnétique, emplie de quelques cm³ de solution contenant le colorant. Certains des produits utilisés étant onéreux, ou de durée de vie courte, cette solution qui permet d'en changer aisément et fréquemment s'est avérée plus pratique que les systèmes à circulation, et aussi efficace pour le fonctionnement du laser, compte tenu des faibles taux de répétition utilisés. Le faisceau du laser à azote est focalisé dans la cellule par une lentille cylindro-sphérique. La cavité laser est comprise entre :

- un miroir de sortie (R = 20%),

- un réseau qui constitue l'élément dispersif de la cavité. Nous avons utilisé un réseau holographique Jobin Yvon de 3600 traits/mm blazé à 4500 Å.

Un télescope (Tropel modèle 280-50) est placé dans la cavité et permet d'éclairer une surface d'environ 3 cm de diamètre sur le réseau; ceci améliore considérablement la dispersion du système. On interpose de plus dans la cavité un étalon de Fabry Pérot d'intervalle entre ordres 1 cm⁻¹ et de finesse 20.

Dans ces conditions, le laser à colorant fournit des impulsions lumineuses de 5 ns de durée, d'une puissance maximale de quelques centaines de Watts (que nous n'avons pas mesurée précisément), et d'une largeur spectrale de 2 GHz. Cette largeur de raie s'est avérée bien adaptée à l'excitation de niveaux rovibrationnels uniques, ce qui a été très généralement le cas.

La longueur d'onde du laser doit être maintenue constante à $\pm 0,5$ GHz près pendant toute la durée de l'étude d'un niveau, c'est-à-dire pendant environ 1 h. Les dérives en longueur d'onde sont dues essentiellement aux dila-

tations thermiques de l'étalon, de l'ordre de 0,5 GHz par degré. Un autre problème posé, cette fois, par le laser à azote est celui du rayonnement haute fréquence parasite, lié aux décharges électriques. Nous avons résolu ces deux problèmes (dérive de température - émissions électriques parasites) en enfermant l'ensemble laser à azote - laser à colorant dans une cage de Faraday en tôle de cuivre, thermostatée à $\pm 0,5^\circ\text{C}$ près par un climatiseur Airwell. Dans ces conditions :

- le laser à colorant reste sur la même raie d'absorption pendant une journée,

- on ne détecte à l'extérieur que très peu de parasites électriques (l'atténuation due à la cage de Faraday est de l'ordre de 80 db dans la gamme de fréquences 1-100 MHz).

Nous avons fait fonctionner ce laser à colorant dans une gamme de longueurs d'onde : $3600 \leq \lambda \leq 4300 \text{ \AA}$, en utilisant une variété de colorants organiques. Le tableau de la page 204 indique les noms communs de ces colorants, et leur zone spectrale d'action, ainsi que les zones spectrales des principales bandes étudiées. Nous nous sommes efforcés de trouver des zones spectrales correspondant à l'existence de bandes intenses en absorption et à une émission laser elle-aussi intense (centre des zones d'accord des colorants).

Notre but a été l'excitation, la plus systématique possible, des différents niveaux rotationnels J' des niveaux vibrationnels ($B \ ^3\Sigma_u^-$, v'). En jouant sur les valeurs du nombre quantique de vibration initial v dans l'état $X \ ^3\Sigma^-$, nous avons pu étudier dans des conditions convenables les niveaux $B \ ^3\Sigma_u^-$, $0 \leq v' \leq 6$ par l'intermédiaire d'au moins une bande.

Décrivons rapidement notre méthode de travail :

Pour une longueur d'onde préalablement repérée (et donc avec un colorant donné), nous recherchons la résonance optique. Une première étude rapide du spectre de fluorescence, en particulier des facteurs de Franck-Condon, et des largeurs des doublets P-R, nous permet alors de vérifier la valeur de v' et l'ordre de grandeur du moment cinétique total J' pour le niveau excité atteint. Nous mesurons ensuite précisément le nombre d'onde du laser, à l'aide du spectromètre Jobin Yvon HR1500, étalonné par des raies de l'argon ou du krypton dans la même zone spectrale; la précision de ces mesures est d'environ $0,3 \text{ cm}^{-1}$. L'attribution précise des nombres quantiques (v' et J')

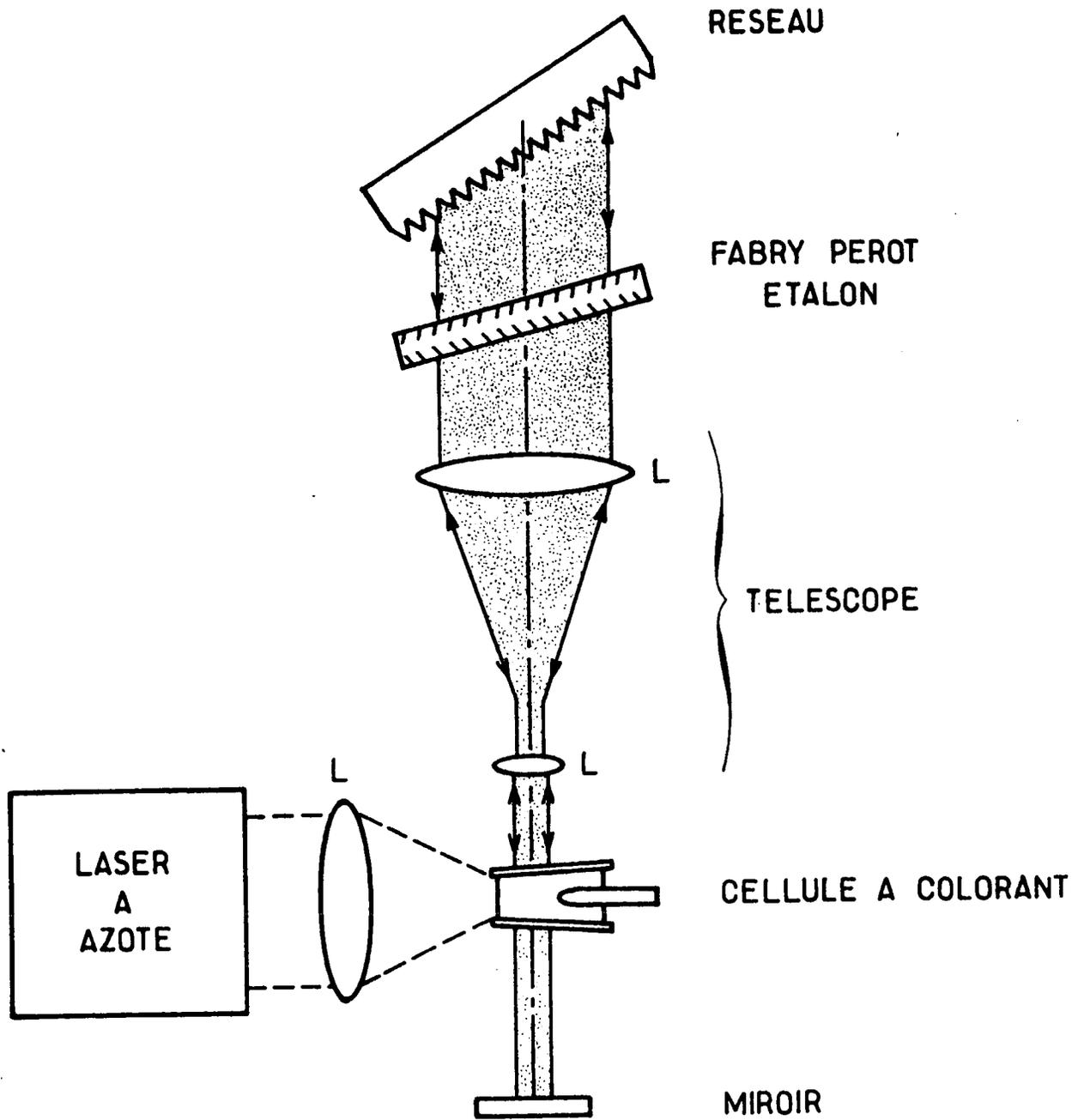


Figure 44 : Schéma de principe du laser à colorant.

Butyl F.B.D.

B.B.Q.

D.P.S.

Stilbène 420

Dis F.B.D.

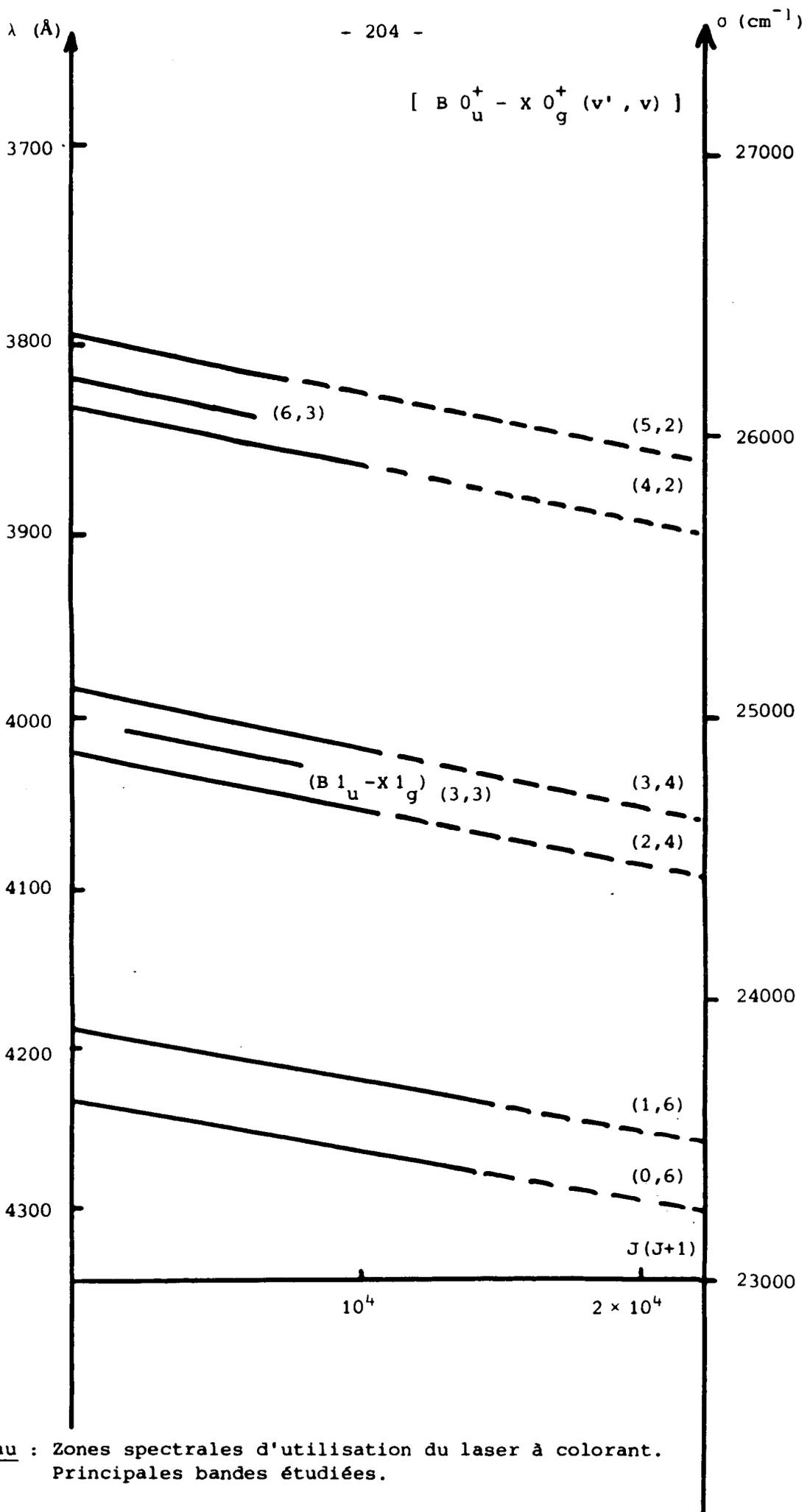


Tableau : Zones spectrales d'utilisation du laser à colorant. Principales bandes étudiées.

se fait alors en comparant le nombre d'onde du laser à celui des raies d'absorption (publiées ou calculées à partir des publications précédentes [6]). L'identification des niveaux excités étudiés a donc été entièrement dépendante de l'étude spectroscopique préalable des spectres d'absorption correspondants. Cette étape est généralement très aisée, sauf dans les "zones d'ombre" des spectres d'absorption : quand nous avons effectué ces mesures, un certain nombre de niveaux vibrationnels de la composante $B 1_u$ n'avaient pas été étudiés, ou ne l'avaient été que partiellement (en particulier certaines zones de valeurs de J' autour de perturbations étaient inconnues). Ces problèmes d'identification ont fait que nous n'avons pas cherché à étudier systématiquement les niveaux rovibrationnels de la composante $B 1_u$. Seules les publications récentes de valeurs précises :

- de $E(B 1_u^\pm, v', J')$ par Jenouvrier [91] ,
- de G_v et B_v dans l'état $X 1_g^\pm$ par Prosser [25] ,

peuvent permettre une identification des transitions $X 1_g^\pm \rightarrow B 1_g^\pm$ que nous avons observées : nous avons ainsi partiellement reconstitué la bande $(X 1_g^+, v=3) \rightarrow (B 1_u^+, v=3)$ et étudié les variations de g_J pour un certain nombre de valeurs de J' .

Par contre, pour le système $X 0_g^+ \rightarrow B 0_u^+$, les attributions des valeurs de v' et J' ont été faites sans ambiguïté, ni difficulté particulière.

2) Détection de la lumière de fluorescence

Nous avons systématiquement enregistré le spectre de fluorescence correspondant à chaque niveau excité, entre 3600 et 5200 Å , avec une résolution d'environ 10 cm^{-1} . Ceci permet de vérifier :

- l'unicité du niveau excité,
- la valeur du nombre quantique de vibration dans l'état excité : à chaque valeur de v' correspondent des facteurs de Franck-Condon des raies de fluorescence bien reconnaissables ;
- l'ordre de grandeur de la valeur de J' : les doublets sont résolus pour $J' \gtrsim 30$; pour les valeurs de J' supérieures, la largeur du doublet (P/R) permet d'estimer la valeur de J' ;

• l'existence éventuelle de raies de fluorescence croisée $B 0_u^+ \rightarrow X 1_g$, nous avons déjà vu dans la partie IV l'importance de ces transitions.

Pour ces observations, on utilise une détection de la lumière de fluorescence par un photomultiplicateur de réponse spectrale étendue, mais relié à une électronique basse fréquence (de temps de réponse $\approx 10 \mu s$). Le signal de sortie du photomultiplicateur est conservé en mémoire, entre chaque impulsion laser par un appareil "sample and hold", puis envoyé sur un enregistreur.

Ceci étant, la partie essentielle du système de détection des battements quantiques est constituée d'un appareillage électronique rapide, que nous allons maintenant décrire.

On sélectionne dans le spectre de fluorescence une zone correspondant à des transitions intenses. Comme nous avons vu que le signal des battements quantiques d'alignement ($\Delta M = 2$) est de même signe pour des raies de fluorescence P ou R, on n'essaie pas de résoudre la structure correspondante du spectre de fluorescence, ce qui permet d'ouvrir au maximum les fentes du monochromateur. La variation $I_F(t)$ est détectée par un photomultiplicateur RCA 1P28, câblé pour une réponse rapide. En particulier, l'impédance de sortie est de 50Ω , et les dernières dynodes sont découplées par des capacités calculées pour fournir la charge électrique nécessaire à l'obtention d'une impulsion électrique suivant, sans saturation, l'impulsion lumineuse détectée. Le temps de montée du photomultiplicateur est d'environ 2 ns.

Le signal de fluorescence est ensuite envoyé sur un analyseur de transitoire Tektronix R7912, qui permet d'enregistrer à chaque impulsion l'ensemble de la courbe de décroissance avec une bande passante de 500 MHz. Le principe de cet appareil mérite quelques mots d'explication : c'est en fait un oscilloscope très rapide, dont le pinceau électronique impressionne une matrice de diodes.

Le balayage "X" est assuré par une base de temps interne, et le balayage "Y" suit la tension appliquée à l'entrée. Les diodes atteintes par les électrons sont portées dans un état "+", les autres restant dans un état "-"; l'état des différents points de la matrice est ensuite "lu" électroniquement lentement; les signaux sont accumulés dans la mémoire d'un analyseur multicanaux. Le temps de lecture limite en fait le taux de répétition des

impulsions lasers à environ 10 coups par seconde. L'avantage de cet analyseur de transitoires sur les systèmes "box-car" est qu'il enregistre, à chaque impulsion l'ensemble de la courbe de décroissance et non pas seulement 1 ou 2 points de la courbe. Le fait que l'intensité lumineuse fournie par le laser à colorant fluctue (souvent de $\pm 30\%$) d'une impulsion à l'autre ne rajoute donc pas de bruit d'échantillonnage au bruit propre des signaux détectés.

Le signal du déclenchement du balayage de cet appareil est fourni par une photodiode à vide rapide (RTC XA 1002) qui reçoit une petite partie du faisceau laser ; on réduit ainsi au minimum l'incertitude du temps de début de l'analyse (~ 2 ns) . Nous avons constaté à cette occasion le décalage temporel entre l'émission de fluorescence du colorant laser et l'effet laser lui même, qui est d'environ 3 ns . Pour éviter les "hésitations" du déclenchement tantôt provoqué par la fluorescence, tantôt par le faisceau laser, celui-ci est observé à travers un petit spectrographe qui disperse la fluorescence de grande largeur spectrale ; la densité énergétique spectrale de l'effet laser est alors seule suffisante pour provoquer un déclenchement.

Le temps de montée et la résolution temporelle de ce système de détection (photomultiplicateur + électronique) sont globalement d'environ 5 ns . L'étalonnage de la base de temps de l'appareillage est assuré périodiquement par l'enregistrement du signal fourni par un générateur à 100 MHz . Ceci a permis de constater que la linéarité du balayage horizontal est d'environ 1% , dégradée essentiellement en début et fin de tracé. Par ailleurs, la linéarité du balayage vertical de cet appareil semble moins bonne, de l'ordre de 5% , ce qui correspond aux spécifications du constructeur ; elle varie de plus avec la sensibilité utilisée. Ceci nous a posé un problème pour les mesures de durées de vie : en effet, les courbes de décroissance observées (en champ magnétique nul) apparaissent parfois comme des exponentielles légèrement déformées. Nous n'avons pas pu corriger ce défaut ; c'est une des principales sources d'incertitude sur les mesures de durées de vie que nous avons effectuées.

Par contre, ceci n'intervient pratiquement pas sur la mesure de la période des battements quantiques.

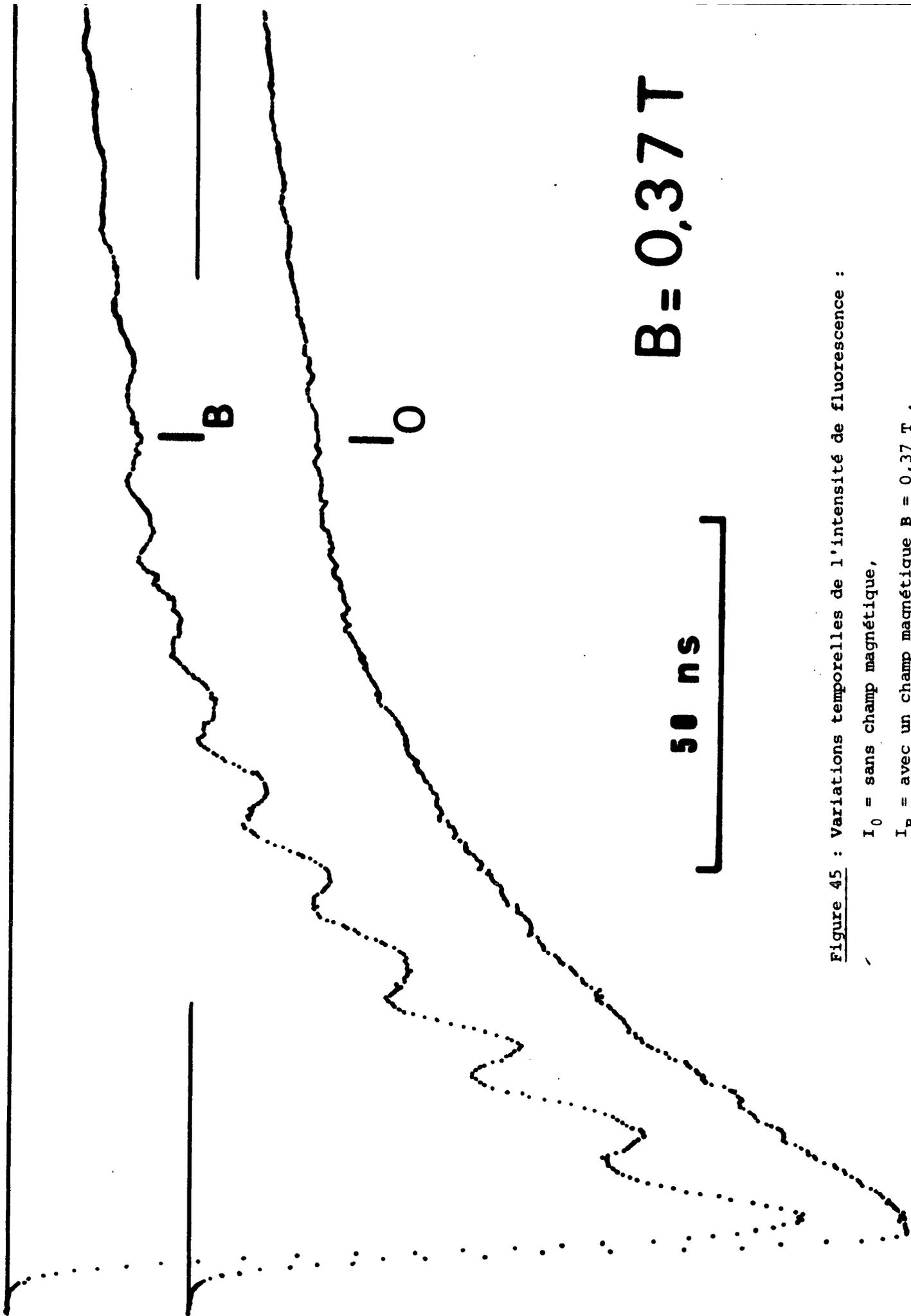


Figure 45 : Variations temporelles de l'intensité de fluorescence :

I_0 = sans champ magnétique,

I_B = avec un champ magnétique $B = 0,37 \text{ T}$.

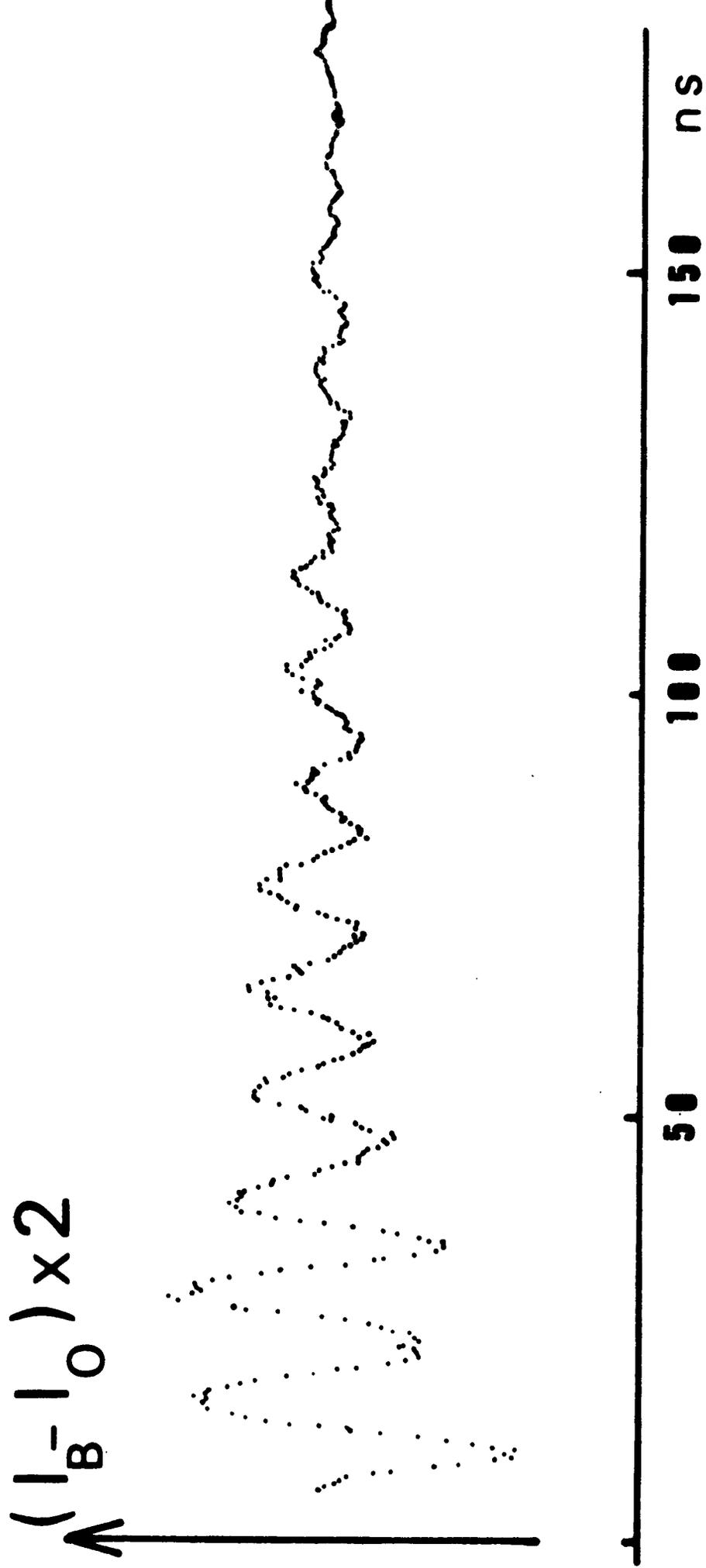


Figure 46 : Batttements quantiques Zeeman $\Delta M = 2$ (différence des deux courbes précédentes).

La figure 45 donne un exemple réellement typique des signaux observés. La technique utilisée est restée, volontairement, très simple. En utilisant à l'excitation et à la détection des polarisations σ linéaires, nous avons :

- enregistré une courbe de décroissance de l'intensité lumineuse sans champ magnétique, moyennée sur environ 1000 ou 2000 impulsions du laser : c'est la courbe $I_0(t)$;

- ensuite, nous établissons le champ magnétique (généralement $B = 3000 \pm 10$ Gauss), et enregistrons la courbe $I_B(t)$ qui fait apparaître très nettement les battements quantiques Zeeman. L'amplitude de la courbe $I_B(t)$ est ajustée à celle de $I_0(t)$;

- puis nous faisons la différence $I_0(t) - I_B(t)$ qui fait ainsi apparaître (figure 46) les battements quantiques purs, en soustrayant le fond exponentiel.

On observe ainsi généralement environ 10 périodes de battements dont on mesure directement la fréquence ; celle-ci donne le facteur de Landé du niveau étudié.

Rappelons que, en général, une seule fréquence de battements apparaît :

$$\omega = \frac{2g_J \mu_B B}{h}$$

Nous n'avons donc pas eu à réaliser une analyse spectrale des signaux obtenus : l'énorme majorité des courbes de battements obtenues a été conforme à ce modèle. Nous reviendrons ultérieurement sur les quelques cas ayant posé un problème.

3) Résultats : mesure des facteurs de Landé

La mesure systématique des facteurs de Landé moléculaires est une oeuvre de longue haleine. Il faut, pour chaque niveau, régler le laser à la longueur d'onde d'une transition d'absorption convenable, étudier le spectre de fluorescence, puis les courbes de battements quantiques accumulées : le temps d'expérience pour une transition a été, en moyenne, d'une demi-journée. Nous avons de plus essayé d'étudier plus particulièrement les niveaux proches de perturbations, les plus délicats, car les forces des transitions

d'absorption et de fluorescence y sont réduites. La position énergétique même de certains niveaux n'était pas connue ; nous avons dû souvent extrapoler les données spectroscopiques existantes. Par contre, un fait pratiquement favorable est que l'on peut observer les battements quantiques Zeeman à relativement haute pression de sélénium : $p \gtrsim 1$ Torr . Sans en avoir fait une étude rigoureuse, nous avons constaté que le contraste des battements, et donc la polarisation \mathcal{P} des raies de fluorescence, décroissent très peu quand la pression augmente ; ceci est tout à fait corroboré par le fait que la fluorescence résultant d'un transfert rotationnel dans l'état excité reste polarisée [123] .

a) Facteurs de Landé non perturbés

L'observation globale la plus importante est celle de la constance des valeurs des facteurs de Landé, quelle que soit la valeur de J , en dehors des perturbations locales. Nous avons donc observé très généralement des facteurs de Landé voisins de $|g| \approx 10^{-2}$ (en unités μ_B) .

Dans le champ $B = 3000$ G appliqué, ceci correspond à des fréquences de battements quantiques d'alignement :

$$\nu_{BQ} = \frac{\omega_{BQ}}{2\pi} \approx 85 \text{ MHz}$$

Ces battements ont été mesurés avec une précision relative de $\Delta\nu_{BQ}/\nu_{BQ} = 1\%$.

La précision des facteurs de Landé déterminés est en conséquence, si l'on tient compte des faibles non linéarités du balayage de l'analyseur Tektronix, et sauf cas particuliers de niveaux présentant un mauvais rapport signal/bruit, de :

$$\frac{\Delta g}{g} \approx 2\%$$

Ceci est du moins vrai dans les zones peu perturbées. En effet, dans ces zones, la période des battements $T_{BQ} = 1/\nu_{BQ} \approx 12$ ns . Cette période est donc plus grande que la durée de l'impulsion excitatrice ($\Delta t_e = 3$ à 5 ns) , et que la constante de temps du système d'analyse (5 ns) , mais beaucoup plus courte que la durée de vie des niveaux excités $\tau \approx 50$ ns . De bonnes conditions d'analyse des battements sont donc ainsi réalisées.

Les niveaux pour lesquels $g > 10^{-2}$, ont été étudiés simplement en réduisant la valeur du champ magnétique appliqué. Par contre, les niveaux pour lesquels $g < 10^{-2}$ ont été étudiés avec la même valeur de champ ; nous craignons en effet qu'une forte augmentation de celui-ci n'introduise des termes Zeeman non linéaires dont l'effet n'aurait été que de détruire les battements. Aussi les facteurs de Landé faibles ont-ils été obtenus avec une précision absolue de l'ordre de :

$$\Delta g \approx 2 \times 10^{-4}$$

b) Influence des perturbations

Une seconde observation portant sur l'ensemble des résultats obtenus est l'importance de l'effet des perturbations locales. En effet, les études de la spectroscopie de l'état $B 0_u^+$ ont montré la faiblesse générale des perturbations hétérogènes qui affectent cet état ($W_{12}(J_c) \lesssim 5 \text{ cm}^{-1}$). Or, nous avons constaté que les variations relatives des facteurs de Landé induites par ces perturbations sont très importantes : l'exemple le plus frappant de cet effet a été donné au chapitre IV, concernant la perturbation de l'état ($B 0_u^+$, $v' = 4$, $J' \approx 54$).

c) Présentation des résultats

Nous allons maintenant passer rapidement en revue l'ensemble des résultats obtenus. Nos mesures ne sont pas exhaustives, certaines valeurs de J' n'ayant pu être étudiées ; typiquement, les valeurs observées sont : $15 \lesssim J' \lesssim 110$. Pour les valeurs de $J' < 15$, notre résolution spectrale n'est pas suffisante pour préciser la valeur de J' ; pour $J' > 110$, les données spectroscopiques manquent. Toutefois, nous avons trouvé, pour chacun des niveaux observés, un très large échantillonnage de valeurs de J' , en insistant particulièrement sur les zones manifestement perturbées. Réciproquement, certains niveaux ont été atteints et étudiés plusieurs fois, l'excitation pouvant être obtenue par les raies $R(J'-1)$ et $P(J'+1)$, ou même à partir de différents niveaux vibrationnels initiaux. Ceci nous a d'ailleurs permis d'estimer la reproductibilité de nos mesures, et donc de confirmer leur précision.

c0) Etat B 0_u^+ , v = 0 (figure 47a)

La figure 47a montre les résultats obtenus sur ce niveau. Les facteurs de Landé se répartissent sur 2 plateaux, séparés par une perturbation près de $J = 67$, préalablement signalée par Barrow et al. [6] ; par contre, aucune perturbation des valeurs de g_J n'apparaît près de $J = 90$, alors qu'une perturbation des énergies y est signalée [6] .

c1) Etat B 0_u^+ , v = 1 (figure 47b)

Ici aussi, une perturbation plus prononcée apparaît près de $J = 69$.

c2) Etat B 0_u^+ , v = 2 (figure 47c)

Une première série de mesures portant sur les valeurs de J inférieures à $J = 95$ n'a montré aucune perturbation, mais a illustré la remarquable constance de g_J . Une extension de ces mesures pour des valeurs de J supérieures illustre une perturbation près de $J = 97$, précédemment connue [24] .

c3) Etat B 0_u^+ , v = 3 (figure 47d)

Ici apparaissent deux perturbations :

- l'une, très intense, près de $J = 17$,
- l'autre, plus faible, pour $J \approx 107$.

Cette dernière perturbation n'avait pas été observée dans les spectres d'absorption avant nous. Par ailleurs, nous n'avons pas pu étudier en détail les niveaux de $J < 17$; plus précisément, nous avons obtenu un certain nombre de valeurs de g_J dans cette zone, sans pouvoir attribuer la valeur de J correspondante, faute de données spectroscopiques. Les données de Jenouvrier [91] permettront peut-être une attribution.

c4) Etat B 0_u^+ , v = 4 (figure 47e)

Ce niveau a déjà été étudié très en détail dans la partie IV de ce mémoire.

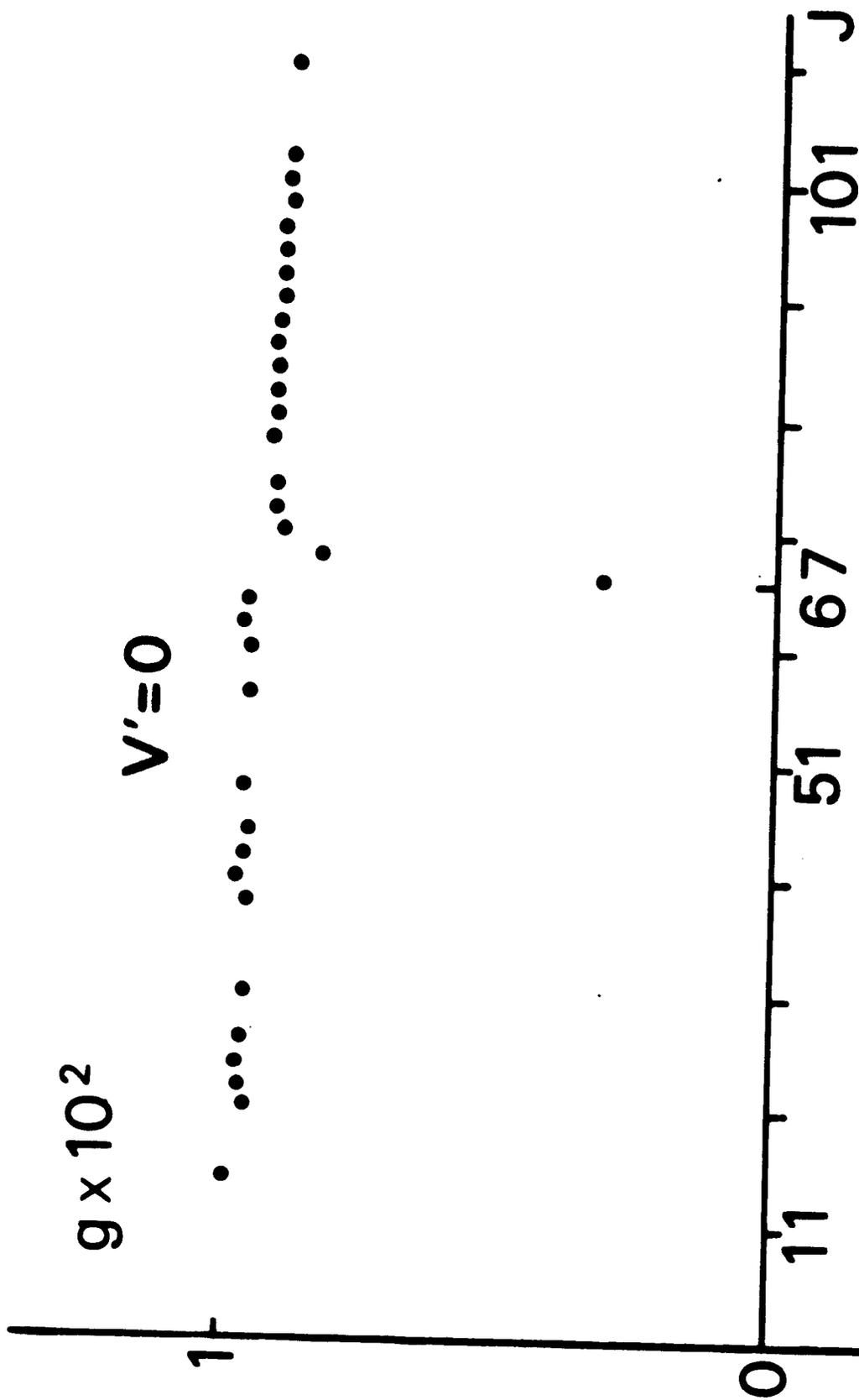
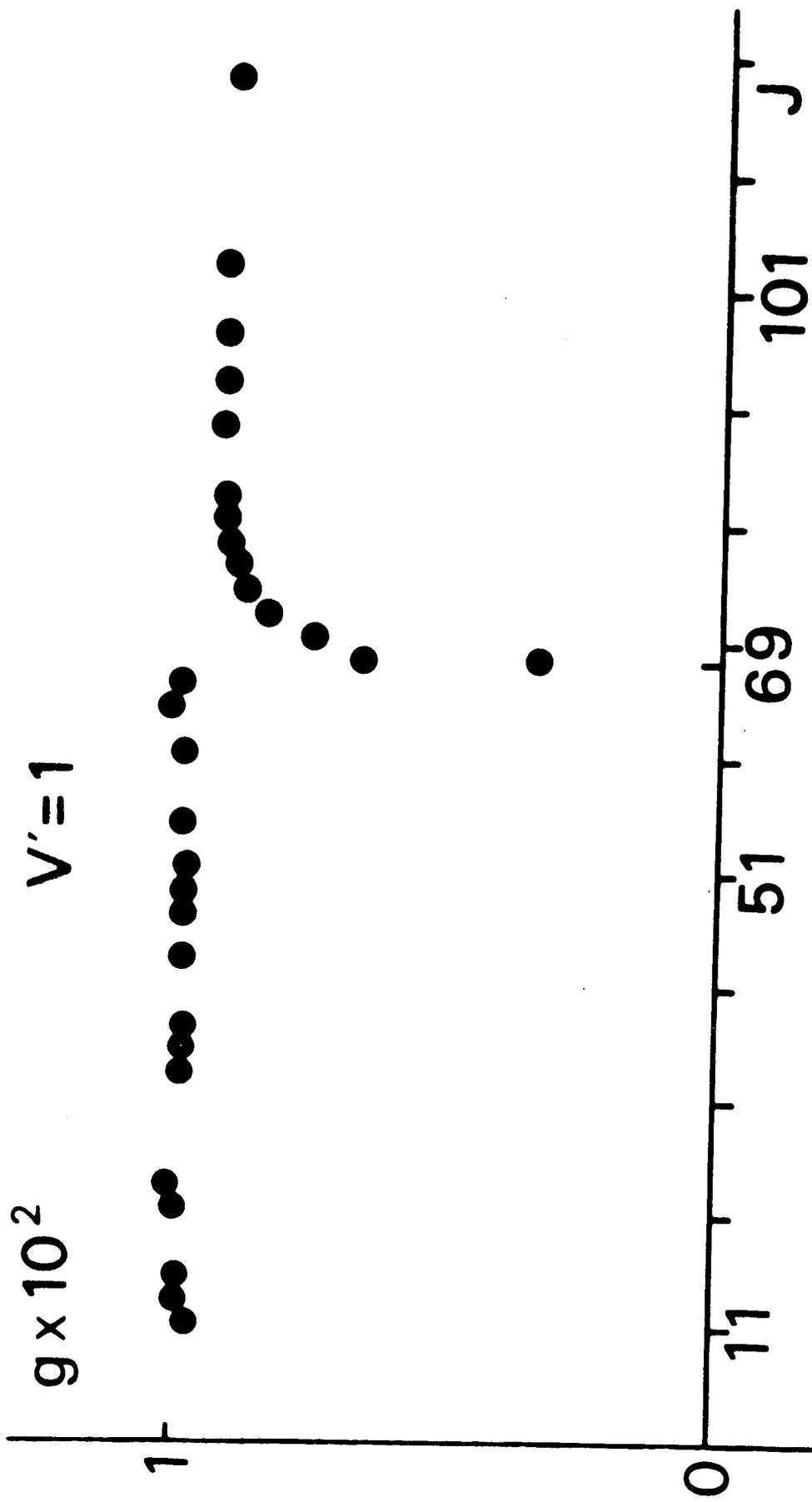


Figure 47a : Facteurs de Landé mesurés dans l'état $B 0_u^+$, $v=0$.



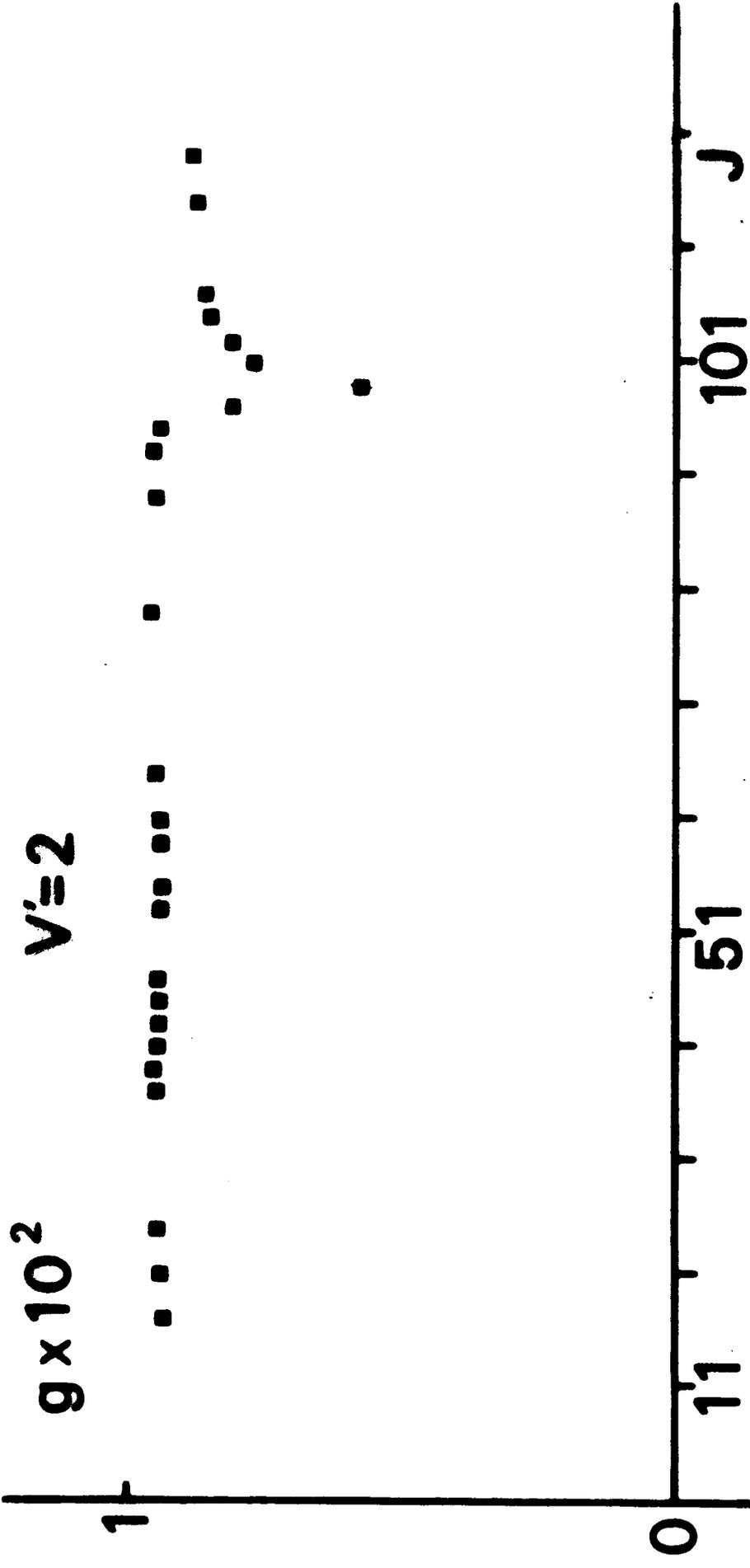


Figure 47c : Facteurs de Landé mesurés dans l'état $B 0_u^+$, $v=2$.

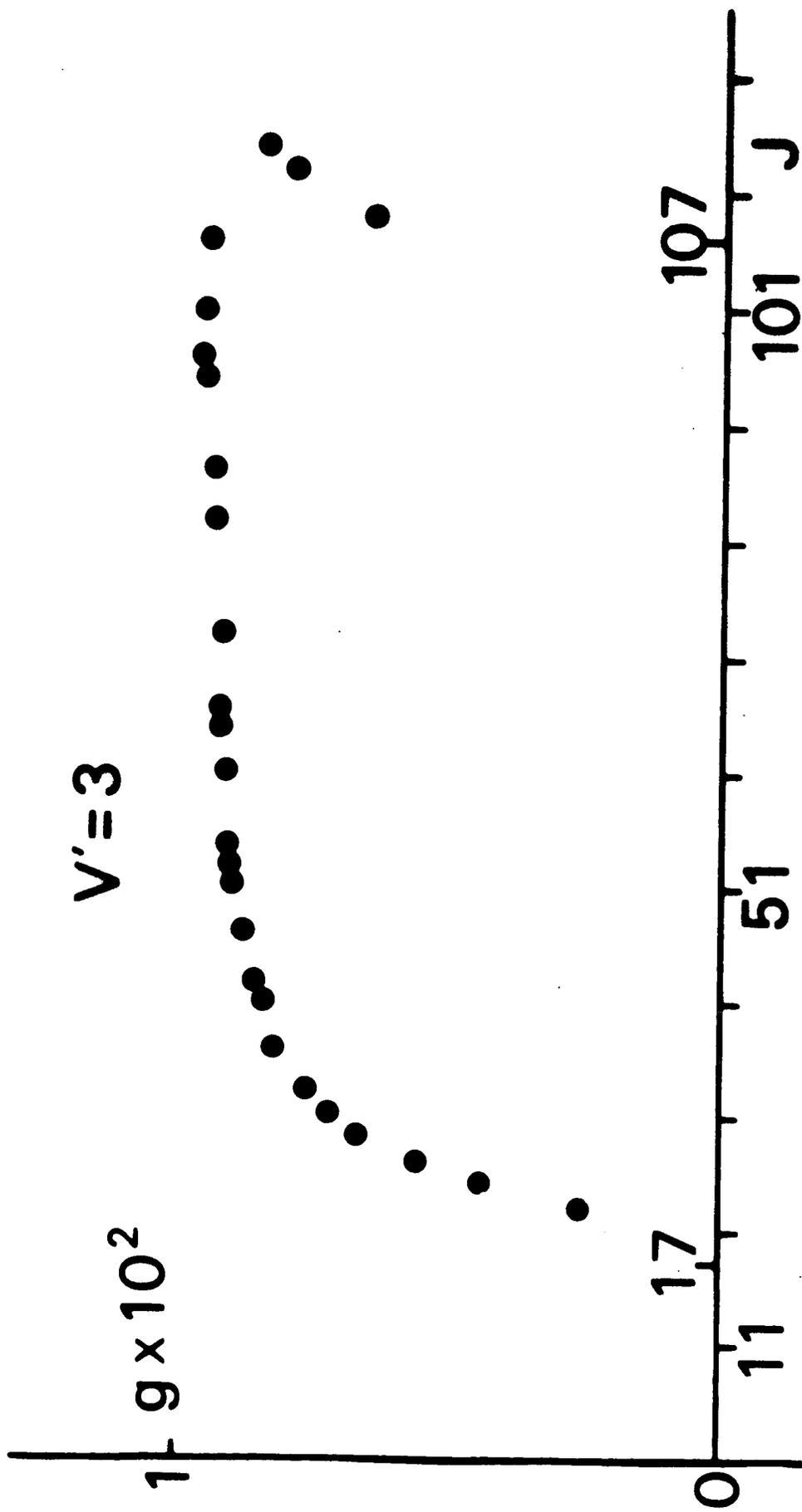


Figure 47d : Facteurs de Landé mesurés dans l'état $B 0_u^+$, $v = 3$.

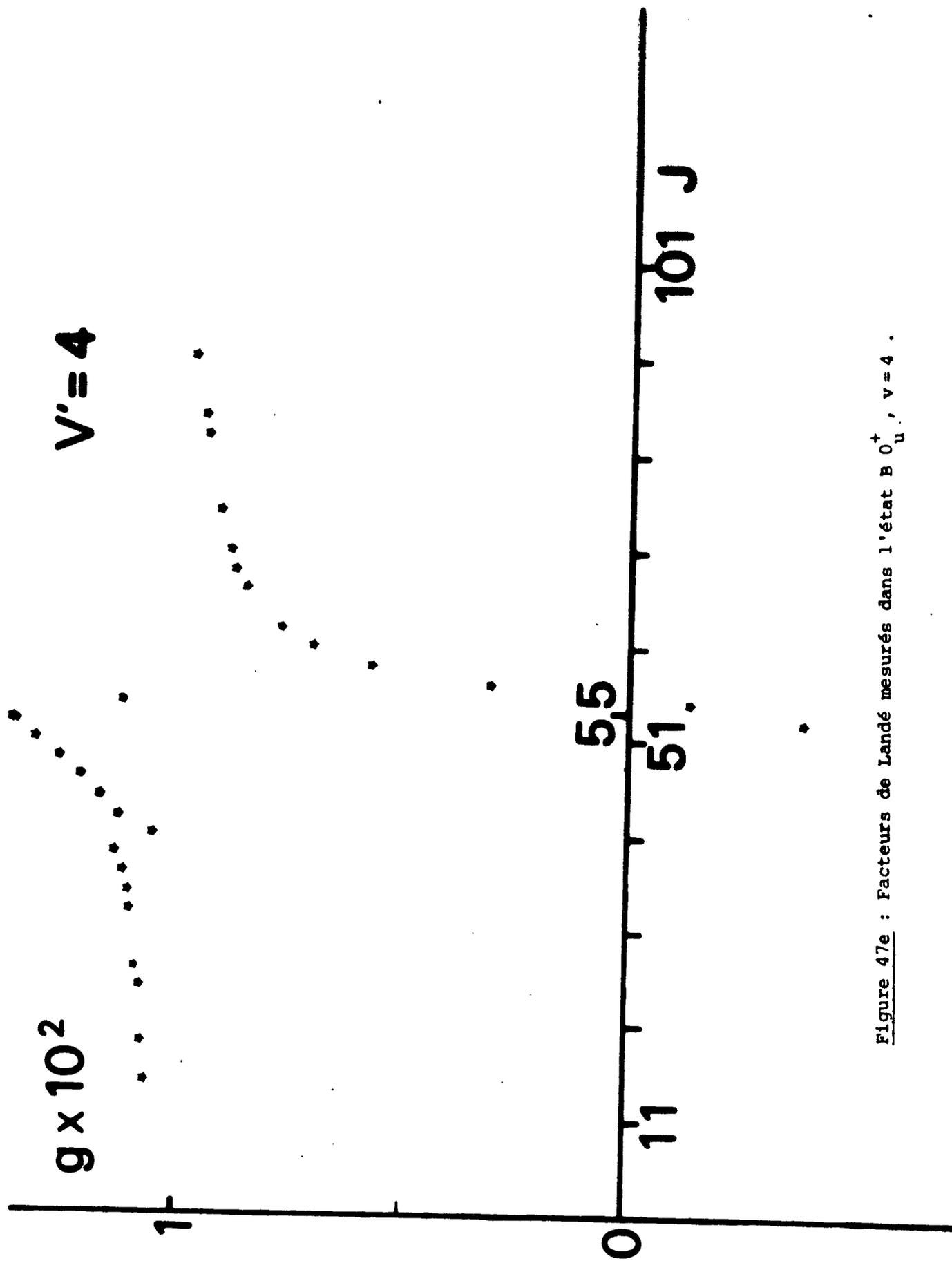


Figure 47e : Facteurs de Landé mesurés dans l'état $B O_u^+$, $v=4$.

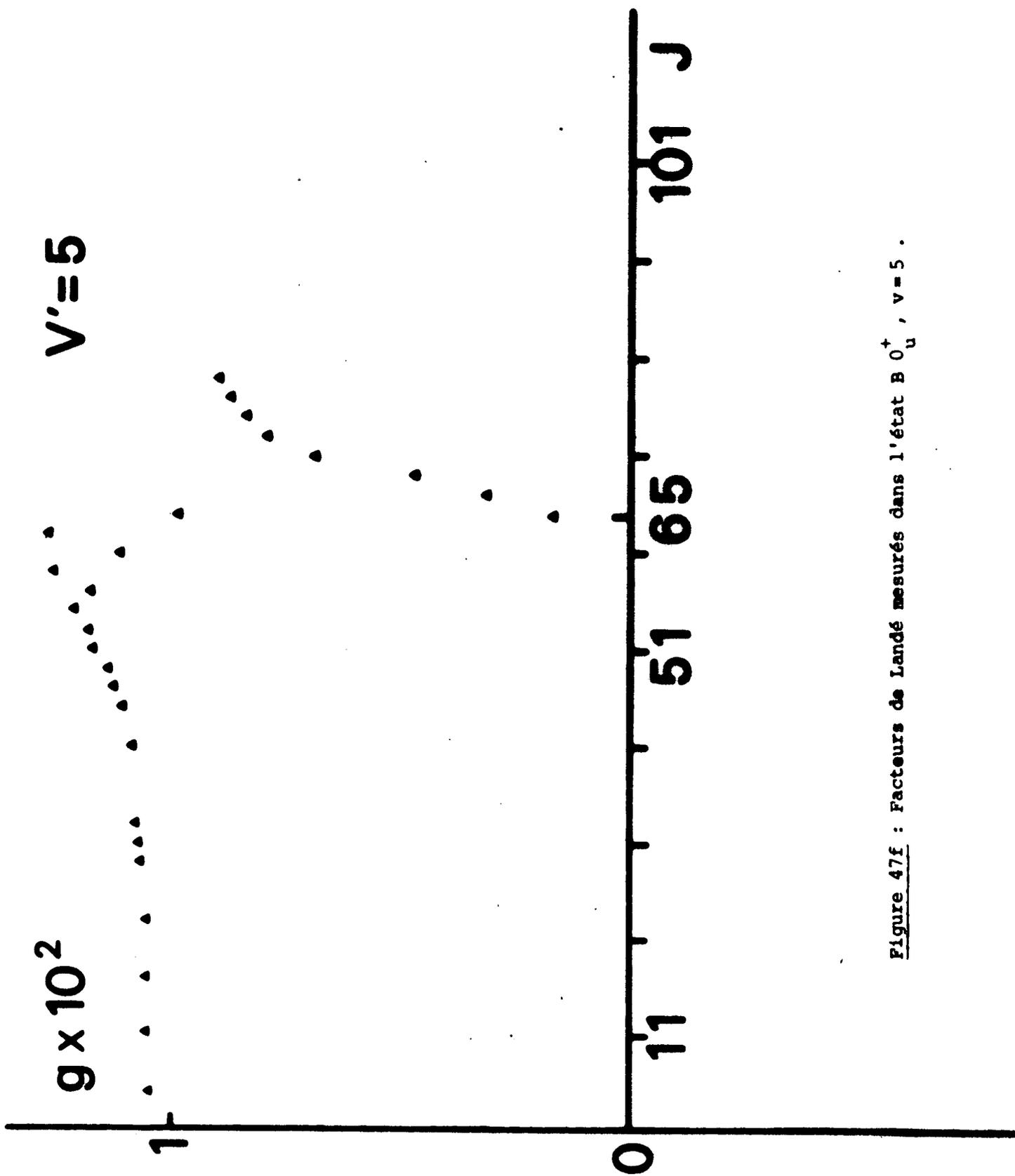


Figure 47f : Facteurs de Landé mesurés dans l'état $B 0_u^+$, $v=5$.

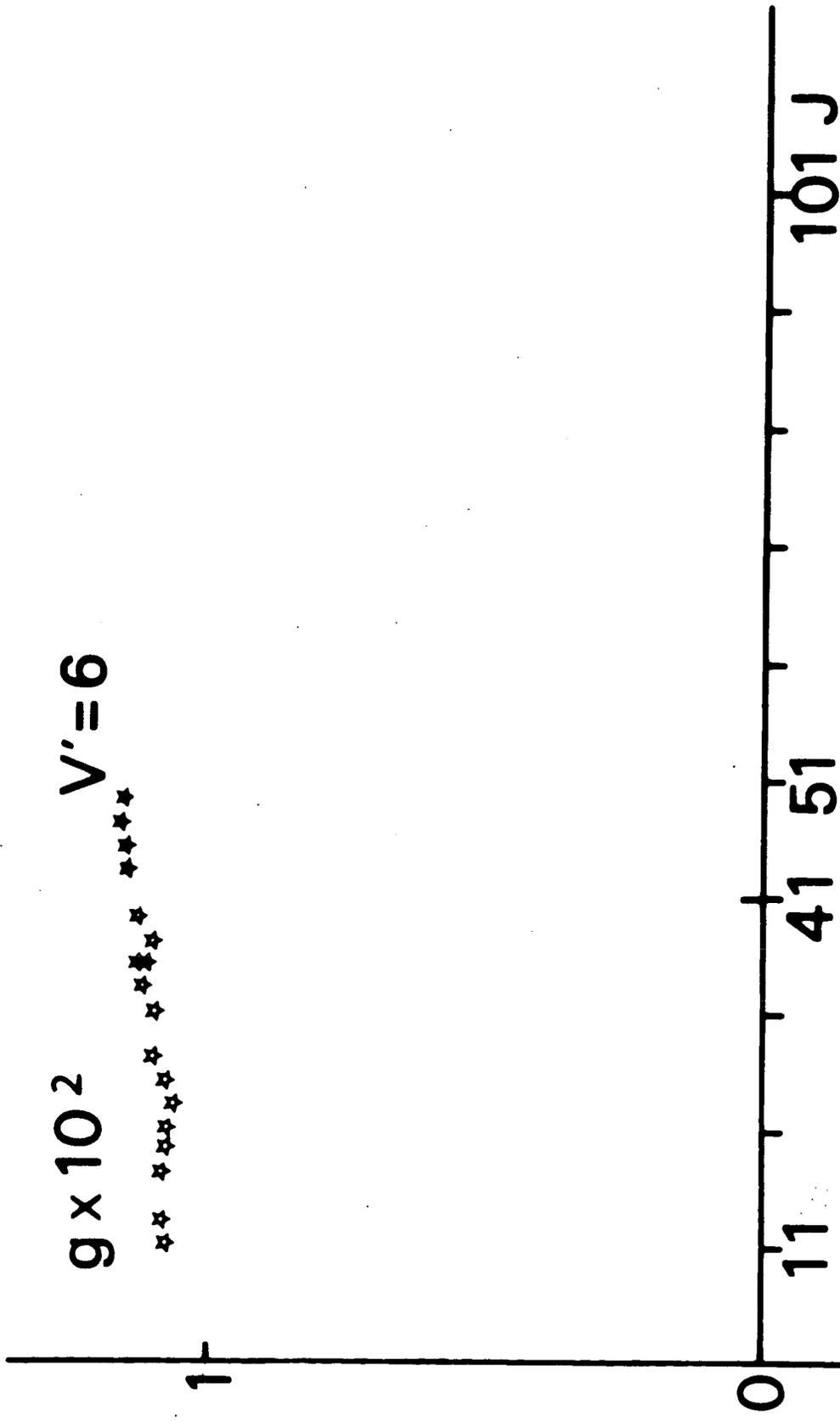


Figure 47g : Facteurs de Landé mesurés dans l'état $B 0_u^+$, $v = 6$.

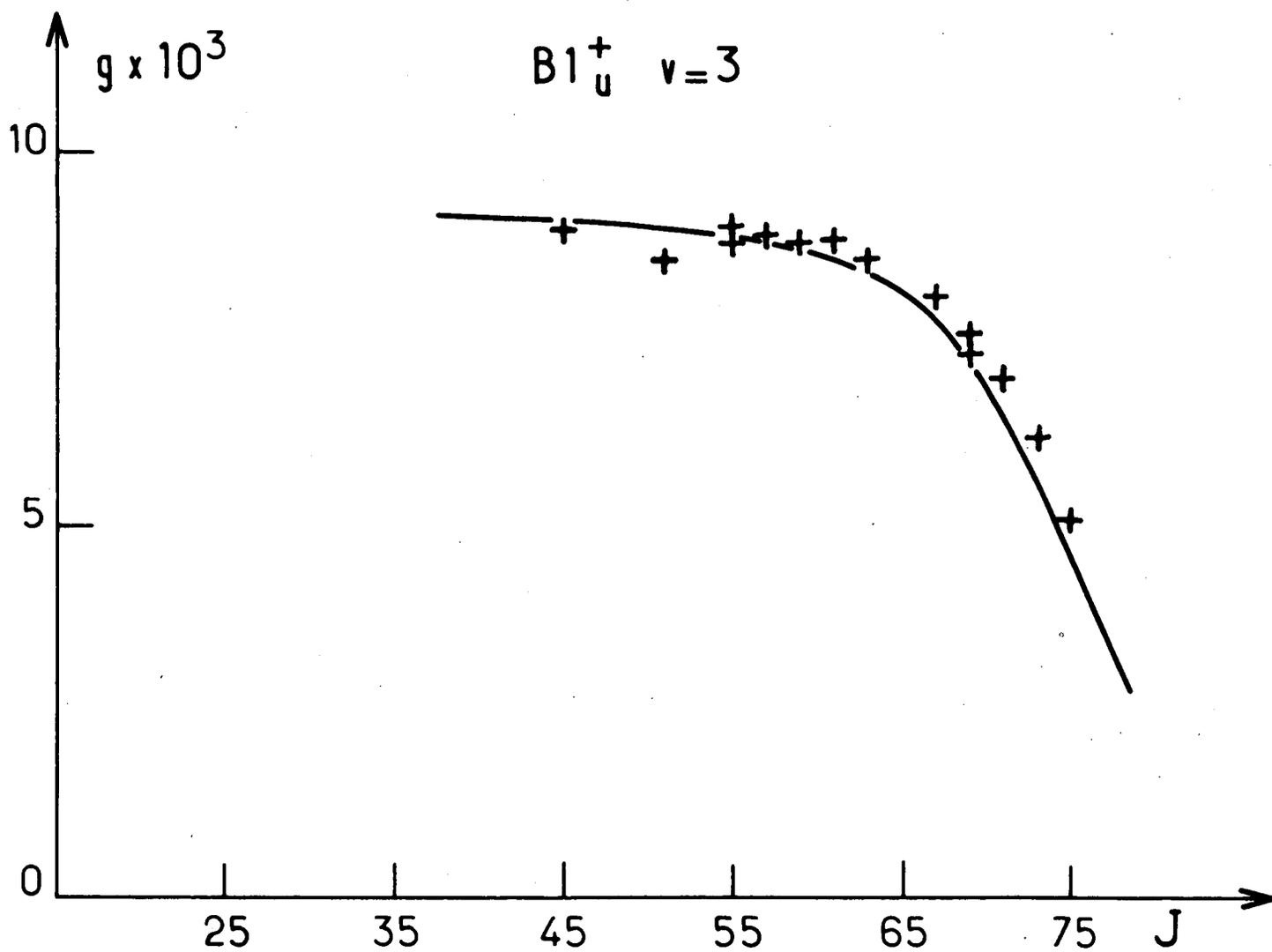


Figure 47h : Mesure des facteurs de Landé dans l'état $B 1_u^+$, $v=3$.

c5) Etat B 0_u^+ , v=5 (figure 47f)

On note de même ici une perturbation importante près de $J=65$, déjà étudiée par [6]. Ce niveau est le seul où nous avons eu des problèmes dans la mesure de g_J : les valeurs trouvées pour $J=61$ & 57 ne se placent pas continûment dans la série des autres mesures. Cette anomalie est due, au moins pour le niveau $J=61$, à un effet Zeeman quadratique exceptionnellement important; nous avons en effet constaté pour ce niveau un amortissement très rapide des signaux de battements quantiques. Par ailleurs, la déperturbation complète de ce niveau, sur laquelle nous reviendrons, montre que l'état $\tilde{B} 0_u^+$, v=5, $J=61$ a une énergie très proche ($\Delta E < 0,5 \text{ cm}^{-1}$) de l'énergie calculée pour le niveau P 1_u^- , $J=60$. Ce dernier n'interagit pas, en l'absence de champ magnétique, avec $B 0_u^+$ (les valeurs de J n'ont pas la même parité). Son énergie a été calculée en utilisant les constantes déperturbées de l'état P 1_u^+ , et en négligeant le dédoublement Λ dans cet état.

La perturbation due uniquement à l'effet Zeeman, correspondant à $|\Delta J| = 1$, est ici clairement mise en évidence.

c6) Etat B 0_u^+ , v=6 (figure 47g)

Nos mesures s'étendent jusqu'à $J=49$, c'est-à-dire à la limite de prédissociation de ce niveau: elles ne montrent aucune perturbation réellement marquée, mais une lente croissance avec J des valeurs de g_J , probablement due à l'interaction avec un niveau vibrationnel de P 1_u pour lequel le croisement n'est pas observé ($J_c > 49$). Nous n'avons pas cherché à étudier plus en détail cette variation.

Par ailleurs, une très faible perturbation avait été signalée par Barrow [6] pour $J=41$. Nous avons constaté que la courbe des battements quantiques obtenue pour ce niveau comporte au moins deux fréquences de battements, correspondant à l'excitation simultanée d'une raie principale et de l'extra-raie correspondante, séparée de moins de $\Delta \nu_{\text{laser}} = 2 \text{ GHz}$; cette courbe n'a pas été dépouillée.

c7) Etat B 1_u

Nous n'avons pas fait d'étude systématique de cet état, mais observé

quelques niveaux répartis au hasard, pour lesquels l'attribution des valeurs de J a été difficile.

Tous les niveaux de J pair (état $B 1_u^-$) et $J > 30$ ont montré des facteurs de Landé faibles, correspondant à des battements quantiques très lents dont nous n'avons pas pu mesurer précisément la fréquence : dans ce niveau $B 1_u^-$, la valeur de $g_J = 2/J(J+1)$ est, pour $J \sim 50$, $g_J(50) \approx 8 \times 10^{-4}$.

Pour les niveaux de J impairs (états $B 1_u^+$) ; la seule série observée de façon systématique concerne $B 1_u^+$, $v = 3$, $45 < J < 81$ (figure 47h). Elle illustre une perturbation près de $J = 71$, précédemment observée [6] sur les positions des raies.

Nous reprendrons dans la partie VI l'interprétation de ces mesures. L'ensemble de ces résultats, portant sur environ 200 niveaux rovibrationnels de l'état $B 0_u^+$ essentiellement, a constitué la première étude systématique des facteurs de Landé dans un état moléculaire excité par la technique des battements quantiques. Des études précédentes ont porté sur quelques niveaux de I_2 [120], mais sans présenter le même caractère systématique. Simultanément, une étude techniquement semblable a été faite des facteurs de Landé dans l'état $A 2\Sigma^+$ de OH [121, 122] ; dans ce cas, les facteurs de Landé suivent très bien les valeurs attendues dans le cas b) de Hund, et aucune perturbation n'a été observée.

4) Mesures des durées de vie

Nous avons étudié, outre les valeurs des facteurs de Landé précédemment décrites, les durées de vie d'un certain nombre de niveaux de l'état $B 0_u^+$ de Se_2 . Ces mesures sont cependant très nettement moins nombreuses et précises que les précédentes. Deux raisons expérimentales précédemment signalées expliquent ce fait :

- les non linéarités de l'analyseur de transitoires Tektronix R7912,
- les difficultés que nous avons rencontrées dans l'étude de la fluorescence de Se_2 à très basses pressions ; nous n'avons en particulier pas fait d'analyse systématique des variations $\tau(p)$. Les mesures présentées ici ont toutes été faites à une pression d'environ 0,3 Torr.

Compte tenu de la précision de ces mesures ($\frac{\Delta\tau}{\tau} \approx 10\%$), les durées de vie moléculaires sont apparues moins sensibles aux perturbations locales de $B \ ^3\Sigma_u^-$ que les facteurs de Landé, ou plus exactement sensibles sur une plage de valeurs de J beaucoup plus réduite autour de chaque perturbation.

Ceci étant, nous avons précédemment présenté les variations $\tau(J)$ dans les niveaux suivants :

- $B \ 0_u^+$ ($v=4$) (Partie IV, p. 137) :

la valeur non perturbée est :

$$\tau(B \ 0_u^+, v=4) = (47 \pm 3) \text{ ns}$$

Nos expériences ne mettent en évidence aucune variation systématique de τ avec le nombre quantique J .

- $B \ 0_u^+$ ($v=5$) (Partie IV, p. 164) :

cette courbe met en évidence l'influence d'une prédissociation du niveau de $J=81$, et la perturbation située près de $J=65$.

La valeur non perturbée de τ est :

$$\tau(B \ 0_u^+, v=5) = (49 \pm 5) \text{ ns}$$

- $B \ 0_u^+$ ($v=6$) (Partie IV, p. 164) :

$$\tau(B \ 0_u^+, v=6) = (50 \pm 3) \text{ ns}$$

Nous avons de plus étudié les variations $\tau(J)$ dans le niveau vibrationnel $v=1$ de $B \ 0_u^+$. On trouve pour ce niveau :

$$\tau(B \ 0_u^+, v=1) = (55 \pm 5) \text{ ns}$$

Ces différentes mesures semblent tout à fait cohérentes entre elles et indiquent globalement pour l'état $B \ 0_u^+$ une durée de vie d'environ 50-60 ns, décroissant légèrement quand v augmente. Par contre, elles semblent faibles par rapport à la valeur de la référence [30] :

$$\tau_{1/2} = 85 \pm 10 \text{ ns}$$

Toutefois, cette dernière valeur semble résulter d'une moyenne imprécisée sur un certain nombre d'états de vibration-rotation ; il est aussi possible que nos mesures aient été affectées par la présence de gaz étrangers dans la cellule scellée utilisée.

5) Intensités des transitions croisées $\tilde{B} 0_u^+ \rightarrow X 1_g$

Autour de chaque perturbation relativement importante observée dans l'état $B 0_u^+$ de Se_2 , nous avons constaté que les perturbations induisaient des transitions croisées $\tilde{B} 0_u^+ \rightarrow X 1_g$. Les caractères généraux concernant l'intensité, le contraste $I(P)/I(R)$... sont identiques à ceux que nous avons étudiés dans l'état vibrationnel $v=4$ (cf. Partie IV). Nous ne montrerons ici qu'un exemple d'un spectre de fluorescence très perturbé (figure 48) ; le niveau excité est le niveau $B 0_u^+$, $v'=5$, $J'=65^*$, c'est-à-dire un niveau pour lequel le mélange $\tilde{B} 0_u^+ - P 1_u$ est pratiquement maximum, la raie d'excitation correspondante étant une "extra-raie". Ce spectre de fluorescence illustre le fait que :

- pour les faibles valeurs de v'' , l'intensité des raies $|\tilde{B} 0_u^+ \rangle \rightarrow |X 1_g, v'' \rangle$ est aussi importante que celle des raies $|\tilde{B} 0_u^+ \rangle \rightarrow |X 0_g^+ \rangle$, avec une variation des facteurs de Franck-Condon analogue ; par contre, les transitions croisées disparaissent pour $v'' \gtrsim 12$;

- le contraste des intensités $I(P)/I(R)$ n'est pas très nettement différent de 1 ;

- l'intensité des raies $Q(\tilde{B} 0_u^+ \rightarrow X 1_g)$ éventuelles est très faible.

Ces observations très nettes montrent donc que les transitions croisées $\tilde{B} 0_u^+ \rightarrow X 1_g$ induites par l'interaction $B 0_u^+ \leftrightarrow P 1_u$ ont tous les caractères de transitions parallèles ($\Delta\Lambda = \Delta\Sigma = 0$) $B 1_u \rightarrow X 1_g$ pour les faibles valeurs de v'' . Les propriétés radiatives de l'état $P 1_u$ vers l'état $X 1_g$ sont donc profondément affectées par l'interaction homogène $P 1_u \leftrightarrow B 1_u$.

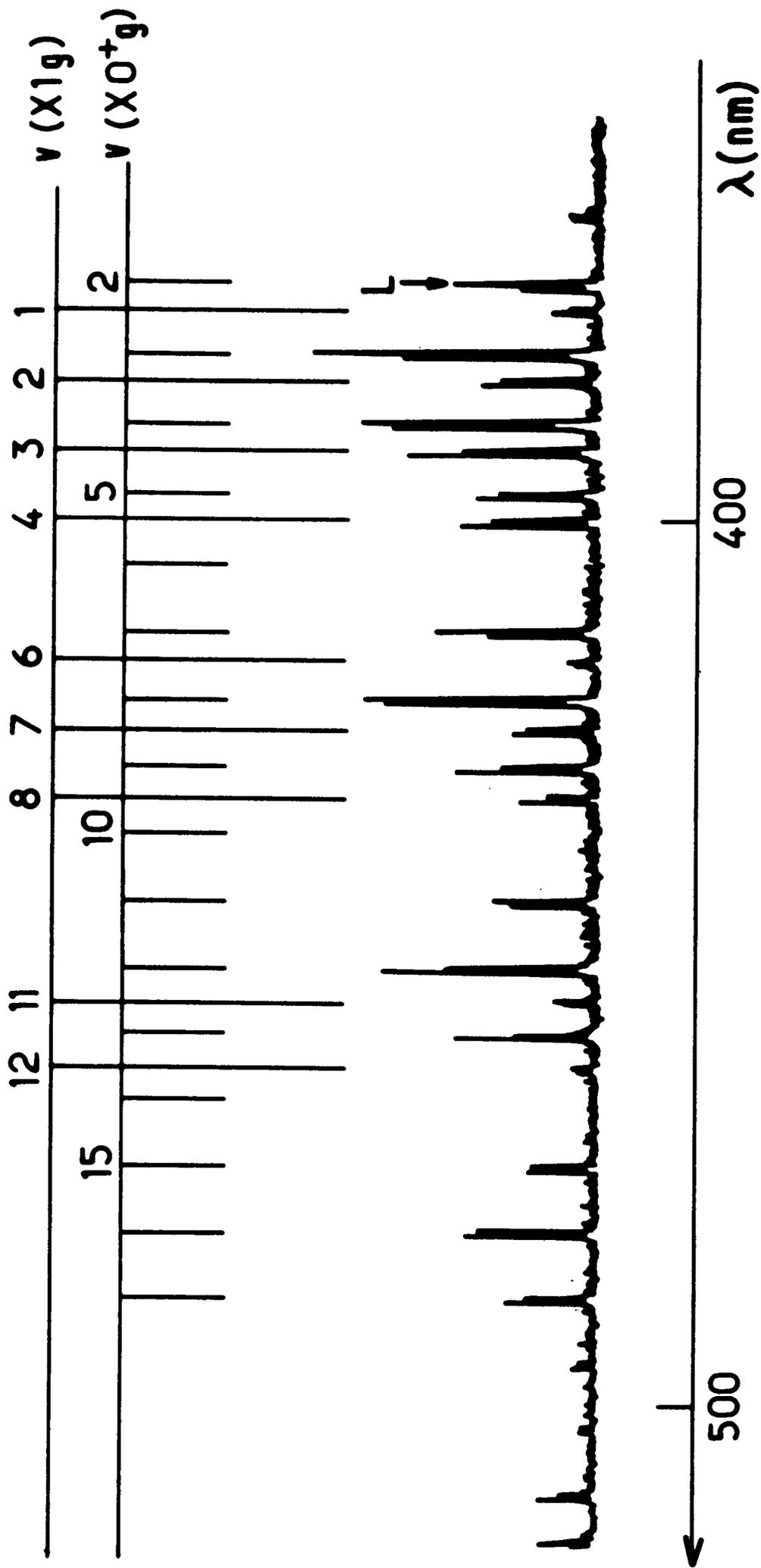


Figure 48 : Spectre de fluorescence d'un niveau très perturbé : $\tilde{B} 0_u^+$, $v = 5$, $J = 65^*$.

PARTIE VI

INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS

I - ETUDE DES FACTEURS DE LANDE OBSERVES DANS L'ETAT $B 0_u^+$ ($0 < v < 6$) DE Se_2

1) Rappel des 2 modèles utilisés dans l'analyse de la perturbation de $(B 0_u^+, v=4, J \approx 54)$ - Comparaison

Cette perturbation, qui est la mieux définie de celles que nous ayons observées, a été étudié en grand détail dans la Partie IV, § III de ce mémoire.

Pour rendre compte des variations observées des facteurs de Landé $g(J)$ nous avons successivement utilisé deux modèles théoriques.

a) Modèle à 2 niveaux

Le premier modèle consiste à isoler l'ensemble des niveaux $(B 0_u^+, v=4)$ et $(P 1_u, v)$ résonnants, et à étudier l'influence de leur perturbation locale sur les facteurs de Landé. L'intensité de la perturbation hétérogène est caractérisée par le paramètre A :

$$A = \frac{2 W_{12}(J_c)}{(B_1 - B_2) \sqrt{x_c}}$$

(au croisement de niveaux $J = J_c$, $x_c = J_c(J_c + 1)$) .

L'angle θ caractérisant la perturbation est alors égal à :

$$\theta = \text{Arc tg } A \frac{\sqrt{x}}{x - x_c}$$

Les valeurs de A et J_c caractérisent ainsi entièrement les fonctions d'onde des états en interaction. Les paramètres Zeeman correspondants sont alors :

- g_B , facteur de Landé de l'état B 0_u^+ non perturbé, supposé constant en fonction de J ;

- g_P , facteur de Landé de l'état P 1_u non perturbé, lui aussi supposé indépendant de J ;

- g_{PB} , caractérisant l'interaction Zeeman non diagonale entre les états B et P . Compte tenu du caractère hétérogène de la perturbation :

$$g_{PB} = \frac{h}{\sqrt{J(J+1)}}$$

Les variations de g_J ($B 0_u^+$) sont ainsi étudiées indépendamment de l'analyse spectroscopique de la perturbation. Ce modèle est parfaitement correct si l'on peut isoler l'interaction des deux niveaux considérés. En particulier, tous les paramètres utilisés ont une signification physique claire. Dans l'approximation à 2 niveaux, et supposant l'interaction due à la partie non diagonale du Hamiltonien de rotation, on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \frac{2}{B_1 - B_2} \frac{1}{\sqrt{x_c}} \sqrt{2} \langle P, \Omega = +1 | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (L_+ + S_+) | {}^3\Sigma^-, \Omega = 0 \rangle \quad (58a) \\ h = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle P, \Omega = +1 | g'_S S_+ + g'_L L_+ | {}^3\Sigma^-, \Omega = 0 \rangle \quad (58b) \end{array} \right.$$

Nous avons montré dans la Partie IV que ce modèle théorique rend possible un ajustement excellent des valeurs mesurées de $g(B 0_u^+, v=4, J)$, et ceci sur une très large plage de valeurs de J . Nous pourrions donc considérer qu'il est, expérimentalement, entièrement justifié. En particulier, nous avons constaté que la valeur de A , caractéristique de l'aspect énergétique de

la perturbation, est en très bon accord avec la valeur obtenue par déperturbation du spectre d'absorption [24]. Cependant, le problème se pose de l'interprétation des différents paramètres tirés de cet ajustement : en particulier, la valeur de h obtenue, et très bien déterminée ($h = 0,374 \pm 0,003$), pour ($B 0_u^+$, $v=4$, $J \sim 54$), nous avait semblé anormalement importante ; d'après sa définition, en effet :

$$h = \left\{ \langle B 0_u^+ | (g'_S S_- + g'_L L_-) | P 1_u \rangle \right\}_e \times \langle B 0_u^+, v=4 | P 1_u, v \rangle$$

Il est donc étonnant que, pour ce paramètre, et pour une perturbation faible ($W_{12}(J_C) = 1,70 \text{ cm}^{-1}$), les parties électronique et vibrationnelle de l'élément de matrice soient si proches de leur valeur maximale, ($\{ \}_e$ est au maximum de l'ordre de 1, de même que le coefficient de recouvrement vibrationnel).

Par ailleurs, le modèle g_B = indépendant de J , ne s'explique que par une interaction rotationnelle $B 0_u^+ \leftrightarrow B 1_u^+$ intense.

Ces points nous ont conduits à réaliser qu'il est, en principe, impossible d'isoler l'interaction $B 0_u^+ \leftrightarrow P 1_u$ des interactions de ces 2 niveaux avec l'état $B 1_u$, et donc nécessaire de réaliser une diagonalisation de l'interaction de ces 3 niveaux.

b) Modèle à 3 niveaux ($B 0_u^+, v$), ($B 1_u^+, v$), ($P 1_u, v'$)

On doit donc :

• diagonaliser le Hamiltonien moléculaire (sans champ magnétique) à l'intérieur de cette base pour en déduire :

- . les valeurs non perturbées des constantes rotationnelles, au nombre de trois,
- . les énergies relatives, pour $J=0$, des niveaux (2 paramètres),
- . les éléments de matrice d'interaction de ces niveaux, soit 3 termes de couplage.

Cette diagonalisation permet donc d'obtenir les énergies que l'on ajuste aux valeurs observées spectroscopiquement, et les fonctions d'onde propres du Hamiltonien dans cette base.

• calculer les paramètres Zeeman des états ainsi obtenus. Pour cela, il est nécessaire de connaître :

- . les 3 facteurs de Landé non perturbés des états,
- . les 3 termes d'interaction Zeeman.

Moyennant un certain nombre d'approximations raisonnables, nous avons ainsi obtenu l'ajustement des facteurs de Landé de l'état perturbé $| \hat{B} 0_u^+ \rangle$. Nous avons montré que l'interaction directe $B 0_u^+ \leftrightarrow P 1_u$ est en fait dominée par l'interaction indirecte $B 0_u^+ \leftrightarrow B 1_u \leftrightarrow P 1_u$.

Du point de vue énergétique, nous avons montré que ces deux contributions à la perturbation locale $B 0_u^+ \leftrightarrow P 1_u$ sont indiscernables et s'intègrent dans un Hamiltonien d'interaction effectif $\langle P 1_u | \mathcal{H}_{\text{eff}} | B 0_u^+ \rangle$. Par contre, l'étude des facteurs de Landé $g(B 0_u^+, J)$ permet de mesurer séparément les deux paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle B 1_u^+ | \mathcal{H}_R^{\text{ND}} | B 0_u^+ \rangle \\ \text{et } \langle B 1_u^+ | \mathcal{H}_{\text{SO}} | P 1_u^+ \rangle < P 1_u^+ | \mathcal{H}_R^{\text{ND}} | B 0_u^+ \rangle \end{array} \right.$$

en grandeur et d'ailleurs aussi en signe.

Nous avons ainsi réalisé, grâce à l'utilisation simultanée des valeurs des énergies et des facteurs de Landé, une déperturbation absolument complète de l'interaction de ces 3 niveaux, difficile à obtenir avec les seules données énergétiques ou Zeeman isolées.

Cette méthode permet donc une compréhension détaillée des phénomènes ; il ne faut cependant pas en nier les inconvénients. Le plus important de ceux-ci est aussi le plus évident, et concerne le nombre de paramètres ajustables à utiliser.

Cette étude nécessite l'utilisation de :

- 8 paramètres énergétiques,
- 6 paramètres Zeeman,

soit un total de 14 paramètres !

Nous n'avons pu réaliser l'ajustement qu'en ne laissant libres que les 7 paramètres énergétiques indiqués dans le tableau de la page 149, et en imposant la valeur des paramètres Zeeman. Il est alors bien clair que seules des études de très haute précision, portant sur un ensemble plus complet de niveaux, permettraient une détermination fiable de cet ensemble. Notre propre étude n'a été rendue possible que grâce à :

- des données spectroscopiques de très bonne qualité [25,91],
- une approximation liant les paramètres Zeeman et rotationnels d'interaction, que nous discuterons plus avant dans la suite.

Nous pensons donc que certaines des valeurs numériques obtenues peuvent être sujettes à caution, l'intérêt principal de cette étude étant l'analyse des différents mécanismes d'interaction et la démonstration de l'importance considérable de l'interaction indirecte $B 0_u^+ \leftrightarrow P 1_u$ via l'état $B 1_u$.

c) Justification du modèle à 2 niveaux

De même que l'énergie d'interaction $B 0_u^+ \leftrightarrow P 1_u$ peut être calculée par une méthode de Hamiltonien effectif (cf. équation 42 p. 143), l'interaction Zeeman peut être ramenée à une forme analogue. En calculant $\langle P1 | (\mathcal{H} + \mathcal{H}_{ZL})_{\text{eff}} | \Sigma 0 \rangle$, puis en isolant les termes proportionnels au champ magnétique, on obtient en adoptant les notations [45] :

$$h = g(\Sigma 0, P1)_{\text{eff}} = g(\Sigma 0, P1) + \frac{1}{2} \langle P1 | \mathcal{H} | \Sigma 1 \rangle g(\Sigma 1, \Sigma 0) \left[\frac{1}{\Delta E(\Sigma 0, \Sigma 1)} + \frac{1}{\Delta E(P1, \Sigma 1)} \right] \quad (59)$$

Cette expression n'est bien sûr valable que près du croisement de niveaux $\Sigma 0 \leftrightarrow P1$; on peut dans ce cas assimiler les dénominateurs d'énergie : $\Delta E(P1, \Sigma 1) \approx \Delta E(\Sigma 0, \Sigma 1) = -2\lambda'$.

Dans le cas particulier de la perturbation de $(B 0_u^+, v=4, J \approx 54)$,

$$\begin{cases} \langle P1 | \mathcal{H} | \Sigma 1 \rangle = -10,9 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta E(\Sigma 0, \Sigma 1) = -71,1 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

on obtient donc :

$$h = g(\Sigma 0, P1) + 0,153 g(\Sigma 0, \Sigma 1)$$

Comme l'étude à 3 niveaux a montré que :

$$\frac{g(\Sigma 0, P1)}{g(\Sigma 0, \Sigma 1)} \ll \frac{B(\Sigma 0, P1)}{B(\Sigma 0, \Sigma 1)} \ll 1$$

(ces différentes constantes ont été introduites dans la Partie IV (équ. 44 et 45)), on constate ainsi que la perturbation des facteurs de Landé de l'état $B 0_u^+$ est essentiellement due à l'interaction $B 0_u^+ \leftrightarrow B 1_u^+$, amplifiée localement par le croisement $B 0_u^+ \leftrightarrow P 1_u$.

L'interprétation de l'ordre de grandeur de la valeur expérimentale $h = 0,374$ est ainsi aisément obtenue :

$$h \approx 0,153 g(\Sigma 0, \Sigma 1) \approx 0,30$$

en supposant $g(\Sigma 0, \Sigma 1) = 2$

En tenant compte de même des interactions de $B 0_u^+$ et $P 1_u^+$ avec $B 1_u^+$, au second ordre de perturbation, on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} g_{\text{eff}}(\tilde{B} 0_u^+) = \frac{8}{\lambda_v} B(\Sigma 0, \Sigma 1) \\ g_{\text{eff}}(\tilde{P} 1_u) = g(P 1_u) + \left| \frac{\langle P 1_u | \mathcal{H} | \Sigma 1 \rangle}{\Delta E(P 1_u, \Sigma 1)} \right|^2 g(\Sigma 1) \end{array} \right.$$

Cette discussion montre donc que l'on peut interpréter les variations des facteurs de Landé perturbés dans l'état $B 0_u^+$, $v=4$ par le modèle à 2 niveaux que nous avons adopté. Les différents paramètres effectifs obtenus peuvent être ramenés à des interprétations simples. Ceci évite l'utilisation du modèle à 3 niveaux précédemment présenté, lourd et introduisant trop de paramètres de valeurs incontrôlables.

2) Présentation des résultats obtenus

Nous avons essentiellement étudié un ensemble de 5 perturbations, observées dans les niveaux $v=1$ à 5 de $B 0_u^+$. Celles-ci sont les plus intenses

que nous ayons observées, et celles pour lesquelles le modèle précédent à 2 niveaux donne des résultats significatifs. Les études des perturbations de $B 0_u^+$, $v=0$, $J \approx 68$ et $B 0_u^+$, $v=3$, $J \approx 107$ n'ont pas donné de résultats suffisamment précis pour être significatifs. Nous avons de plus extrapolé en $J=0$ les variations de $g(J)$ observées dans les niveaux vibrationnels $v=0$ et $v=6$. Les résultats de ces études sont présentés dans le tableau suivant, qui donne pour chaque perturbation locale les valeurs de $v(B 0_u^+)$, J_c , g_B , g_p , h , A :

$v(B 0_u^+)$	J_c	$g_B \times 10^3$	$g_p \times 10^3$	$h \times 10^3$	A
0	~ 67	$9,6 \pm 0,1$	-	-	-
1	68,8	$9,69 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,1$	155 ± 7	$3,02 \pm 0,10$
2	97,7	$9,57 \pm 0,03$	$- 2,5 \pm 2,5$	229 ± 33	$2,47 \pm 0,44$
3	17,8	$9,87 \pm 0,02$	$2,3 \pm 0,1$	337 ± 1	$5,12 \pm 0,04$
4	54,7	$9,89 \pm 0,02$	$- 0,26 \pm 0,01$	374 ± 3	$5,32 \pm 0,05$
5	64,8	$10,26 \pm 0,08$	$- 1,9 \pm 0,4$	408 ± 23	$5,53 \pm 0,29$
6		$10,56 \pm 0,10$			

Les incertitudes présentées dans ce tableau correspondent à 1 écart standard des ajustements réalisés.

Il est clair que, dans ce modèle, les différents paramètres sont ajustés de manière significative, mis à part les valeurs de g_p , affectées d'importantes incertitudes.

Ceci est dû manifestement :

- à l'imprécision des données, les valeurs observées n'étant très sensibles à g_p que pour les quelques niveaux les plus voisins de la perturbation,
- au modèle restrictif utilisé ($g_p = \text{constante}$).

Nous allons maintenant considérer en détail les valeurs des différents paramètres déterminés de façon significative.

a) Valeurs de $A = \frac{2W_{PB}(J_c)}{\sqrt{x_c}(B_B - B_p)}$

Nous avons déjà insisté sur le fait que cette constante qui apparaît naturellement dans une étude de perturbation locale ne permet pas d'isoler les paramètres W_{PB} et $(B_B - B_P)$. L'interprétation des valeurs observées ne peut donc se faire que par référence aux études spectroscopiques. Nous avons comparé nos valeurs observées A à celles extraites de [24, 91] (A_{calc}).

v	J_C	$W_{PB} (J_C)$ (cm^{-1})	A_{calc}	A (nos mesures)
1	68,8	0,88	$2,77 \pm 0,22$ [91]	$3,02 \pm 0,10$
2	97,7	1,54	$2,96 \pm 0,12$ [91]	$2,47 \pm 0,44$
3	17,8	0,50	5,23 [24]	$5,12 \pm 0,04$
4	54,7	2,36	5,36 [24]	$5,32 \pm 0,05$
5	64,8	1,70	5,43 [24]	$5,53 \pm 0,29$

Dans ces cinq cas les différentes déterminations de A sont en bon accord, malgré la faiblesse des éléments de matrice d'interaction observés.

Par ailleurs, la valeur observée W_{PB} de l'élément de matrice d'interaction est une valeur effective (cf. équ. 42, p. 143). Dans le cas particulier de la perturbation de $(B 0_u^+, v=4)$, l'ajustement simultané que nous avons réalisé, des valeurs de l'énergie et des facteurs de Landé, donne :

$$W_{PB} (J_C) = - 2 \sqrt{x_C} \left\{ B(\Sigma 0, P1) + \frac{B(\Sigma 0, \Sigma 1) \langle \Sigma 1 | \mathcal{H} | P1 \rangle}{\Delta E(\Sigma 0, \Sigma 1)} \right\}$$

$$= - 2 \sqrt{x_C} \left\{ 3,5 \times 10^{-3} + 1,2 \times 10^{-2} \right\}$$

Ceci montre que l'interaction directe est plus faible que l'interaction indirecte $B 0_u^+ \leftrightarrow B 1_u^+ \leftrightarrow P 1_u$ ($W_d/W_{ind} \approx 30\%$), les deux termes ayant de plus le même signe.

Dans ces conditions, il est peu réaliste d'espérer isoler de façon précise ces deux contributions, le fait essentiel étant que :

$$W_{ind} \approx 3 W_d$$

Cet ordre de grandeur se retrouve pour chacune des perturbations observées.

Pour chacune de ces 5 perturbations, nous observons donc que le Hamiltonien d'interaction $\langle P 1_u | \mathcal{H} | B 0_u^+ \rangle$ est essentiellement dû à l'interaction indirecte $P 1_u \leftrightarrow B 1_u \leftrightarrow B 0_u^+$.

b) Valeurs de h

Ce coefficient d'interaction Zeeman a été défini au paragraphe précédent (équ. 59) ; on peut écrire :

$$h = g(\Sigma 0, P1) + h_{ind}$$

avec :

$$h_{ind} = \langle P1 | \mathcal{H} | \Sigma 1 \rangle g(\Sigma 1, \Sigma 0) \frac{1}{\Delta E(\Sigma 0, \Sigma 1)}$$

Nous pouvons estimer l'importance de h_{ind} en utilisant les données de [91], et la comparer aux valeurs observées de h. Nous considérerons que l'élément de matrice Zeeman $g(\Sigma 1, \Sigma 0)$ est égal à sa valeur théorique :

$$g(\Sigma 1, \Sigma 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \Sigma 1 | g'_S S_+ + g'_L L_+ | \Sigma 0 \rangle = 2$$

cette valeur est obtenue si l'état $B 3\Sigma_u^-$ est bien représenté par le cas a) de Hund. Le tableau suivant présente la valeur calculée de h_{ind} , la valeur observée h, et leur rapport h/h_{ind} .

Valeur du coefficient d'interaction Zeeman

$v(B 3\Sigma_u^-)$	$2\lambda_v$ [91] (cm^{-1})	$\langle P1 \mathcal{H} \Sigma 1 \rangle$ (cm^{-1}) [91]	h_{ind}	h	h/h_{ind}
1	79,29	5,29	0,133	0,155	1,16
2	77,91	6,81	0,175	0,229	1,31
3	74,76	11,34	0,303	0,337	1,11
4	72,03	10,87	0,302	0,374	1,24
5	68,43	11,1	0,324	0,408	1,26

Le faible écart entre la valeur observée h et la valeur calculée h_{ind} indique, compte tenu des approximations utilisées, que l'interaction Zeeman $B 0_u^+ \leftrightarrow P 1_u$ est due essentiellement à l'interaction indirecte $B 0_u^+ \leftrightarrow B 1_u^+ \leftrightarrow P 1_u^+$.

Nous arrivons ainsi à la situation paradoxale, mais remarquable, où l'on peut considérer que, sous tous leurs aspects, aussi bien énergétique que magnétique, les perturbations hétérogènes $B 0_u^+ \leftrightarrow P 1_u^+$ sont essentiellement des interactions indirectes $B 0_u^+ \leftrightarrow B 1_u^+ \leftrightarrow P 1_u^+$. Ceci doit, de façon générale, conduire à une très grande prudence dans l'étude et surtout l'interprétation des perturbations hétérogènes faibles.

c) Valeurs de g_B

g_B est, comme nous l'avons vu, la valeur du facteur de Landé de l'état $B 0_u^+$, déperturbée de l'interaction avec $P 1_u^+$, mais tenant compte du mélange $B 0_u^+ \leftrightarrow B 1_u^+$.

D'après les équations 44 et 45 :

$$g_B = \frac{2}{2\lambda_v} \langle \Sigma 0 \mid \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (L_- + S_-) \mid \Sigma 1 \rangle \langle \Sigma 1 \mid g'_S S_+ + g'_L L_+ \mid \Sigma 0 \rangle$$

L'approximation de pure précession entre les composantes $\Sigma 1$ et $\Sigma 0$ donne :

$$g_B(v) = \frac{4 \bar{B}_v}{\lambda_v}$$

\bar{B}_v étant une moyenne de $B_v(\Sigma 1)$ et $B_v(\Sigma 0)$; compte tenu du faible écart de ces valeurs, nous avons pris $\bar{B}_v = B_v(\Sigma 0)$. Il existe maintenant des données permettant de calculer des valeurs de λ_v [91]. Sur le tableau suivant, nous faisons figurer les valeurs de g_B observées, calculées dans ce modèle, et leur rapport.

Il nous semble frappant de constater :

- l'importance du rapport $g_B^{exp} / g_B^{théo}$,
- sa stabilité puisqu'il varie lentement de 1,37 à 1,28 quand v croît de 0 à 5.

v	B_v [6] (cm^{-1})	$2\lambda_v$ [91] (cm^{-1})	$g_B^{\text{calc}} \times 10^3$	$g_B^{\text{exp}} \times 10^3$	$g_B^{\text{exp}}/g_B^{\text{calc}}$
0	0,07032	80,44	6,99	9,60	1,37
1	0,07000	79,29	7,06	9,69	1,37
2	0,06962	77,91	7,12	9,57	1,34
3	0,06925	74,76	7,41	9,87	1,33
4	0,06887	72,03	7,65	9,89	1,29
5	0,06857	68,43	8,02	10,26	1,28
6	0,06826	-			

Les études de facteurs de Landé dans l'état $B 0_u^+$ de Se_2 poussent donc à attribuer aux éléments de matrice $\langle \Sigma 0 | \mathcal{H}_R^{\text{ND}} | \Sigma 1 \rangle$ et $\langle \Sigma 0 | \mathcal{H}_Z | \Sigma 1 \rangle$ des valeurs légèrement, mais nettement supérieures aux valeurs calculées dans un modèle simple.

De plus, nous avons vu que l'interaction $\langle \Sigma 0 | \mathcal{H}_R^{\text{ND}} | \Sigma 1 \rangle$ est responsable d'une perturbation des valeurs des constantes de rotation [48] des états $B 1_u^+$ et $B 0_u^+$:

$$\Delta B_v \begin{pmatrix} 1^+ \\ 0^+ \end{pmatrix} = \pm \frac{2}{2\lambda_v} \left| \langle \Sigma 1 | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (L_+ + S_+) | \Sigma 0 \rangle \right|^2$$

Dans l'approximation de cas a) pur, on a :

$$\Delta B_v = \frac{2B_v^2}{\lambda_v}$$

La mesure de $B_v(1^+) - B_v(0^+)$ est une méthode assez peu précise pour estimer ces éléments de matrice : en effet, les 2 composantes $B 0_u^+$ et $B 1_u^+$ peuvent subir des interactions homogènes différentes de la part d'états électroniques voisins. Par contre, l'étude de $[B_v(1^+) - B_v(1^-)]$ est un test beaucoup plus sûr de ce paramètre. En effet, les niveaux $B 1_u^+$ sont soumis aux mêmes perturbations homogènes : l'écart de leurs constantes de rotation ne peut venir que de l'interaction avec des états de $\Omega = 0$:

$$\left\{ \begin{array}{l} B 1_u^+ \text{ ne peut interagir qu'avec les niveaux } \Omega = 0^+ \\ B 1_u^- \text{ ne peut interagir qu'avec les niveaux } \Omega = 0^- \end{array} \right.$$

l'interaction dominante étant bien sûr $B 1_u^+ \leftrightarrow B 0_u^+$.

L'étude de Jenouvrier [91] permet de calculer les écarts $\Delta B_v = B_v(B 1_u^+) - B_v(B 1_u^-)$. Nous présentons ici ces résultats, et les calculs correspondant à la valeur théorique.

Comparaison des valeurs mesurées et calculées de ΔB_v

v	$\Delta B_v(1^+ - 1^-) \times 10^4$ (cm^{-1}) [91]	$\frac{2B_v^2}{\lambda_v} \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$\frac{\Delta B_{\text{exp}}}{\Delta B_{\text{théo}}}$
0	3,52 ± 0,08	2,45	1,43 ± 0,03
1	3,86 ± 0,13	2,46	1,57 ± 0,05
2	3,65 ± 0,11	2,48	1,47 ± 0,04
3	4,12 ± 0,22	2,56	1,61 ± 0,09
4	3,76 ± 0,38	2,64	1,43 ± 0,15
5	2,85 ± 0,51	2,74	1,04 ± 0,19

Ce tableau illustre le phénomène précédent, déduit des valeurs de g_B : les éléments de matrice non diagonaux entre les composantes $B 1_u^+$ et $B 0_u^+$ de l'état $B {}^3\Sigma_u^-$ sont légèrement supérieurs aux valeurs attendues. On trouve donc :

$$\langle B 1_u^+ | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (L_+ + S_+) | B 0_u^+ \rangle \approx 1,2 (B_v \sqrt{2})$$

Compte tenu des incertitudes régnant sur les résultats précédents, il n'est cependant pas possible de distinguer nettement les variations des deux facteurs intervenant dans la détermination de g_B :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \Sigma 1 | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (L_+ + S_+) | \Sigma 0 \rangle \\ \langle \Sigma 1 | g'_S S_+ + g'_L L_+ | \Sigma 0 \rangle \end{array} \right.$$

Un certain nombre d'hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces valeurs. La première consiste à étudier l'influence des interactions non diagonales en v ($B 1_u^+, v \quad B 0_u^+, v' \neq 0$). Nous avons toujours considéré que les coefficients de recouvrement vibrationnel $\langle B 1_u^+, v | B 0_u^+, v' \rangle$ étaient nuls ou très petits pour $v' \neq v$, ce qui correspond à des courbes de potentiel $V_1(r)$ et $V_2(r)$ parallèles, et donc à une constante de structure fine $2\lambda_v$ indépendante de v . Les déterminations [91] des valeurs de λ_v pour $0 \leq v \leq 5$ montrent que cette constante de structure fine dépend, mais faiblement, de v . En utilisant les constantes spectroscopiques de $B 0_u^+$ et $B 1_u^+$ [91], nous avons calculé les valeurs de $\langle v_1 | v_0 \rangle$ par la méthode indiquée dans l'Appendice ; les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant.

Coefficients de recouvrement vibrationnel entre
 $| B 1_u^+, v_1 \rangle$ et $| B 0_u^+, v_0 \rangle$

$v_1 \backslash v_0$	0	1	2	3	4	5
0	.9953	- .0950	.0168	- .0020	.0001	.0001
1	.0964	.9872	- .1243	.0277	- .0036	.0003
2	- .0046	.1281	.9811	- .1401	.0375	- .0053
3	- .0014	- .0093	.1466	.9769	- .1478	.0467
4	.0002	- .0027	- .0153	.1573	.9744	- .1497
5	.0000	.0004	- .0041	- .0226	.1621	.9733

Il apparaît que :

- les valeurs diagonales restent très proches de 1 :

$$\langle v_1 \mid v_0 = v_1 \rangle \geq 0,97 \quad \text{pour } v \leq 5$$

- les valeurs non diagonales sont effectivement faibles ; les plus importantes correspondent à $v_1 - v_0 = \pm 1$ et sont inférieures à 0,16 .

Compte tenu du fait que les interactions considérées

- sont proportionnelles au carré de ces quantités,
- que les écarts d'énergie correspondants :

$$\Delta E(B 1_u^+, v ; B 0_u^+, v-1) \approx 320 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E(B 1_u^+, v ; B 0_u^+, v+1) \approx 170 \text{ cm}^{-1}$$

sont notablement supérieurs à la valeur "diagonale" :

$$\Delta E(B 1_u^+, v ; B 0_u^+, v) \approx 75 \text{ cm}^{-1}$$

- et que les états $(B 0_u^+, v-1)$ et $(B 0_u^+, v+1)$ ont des contributions opposées à $\Delta E(B 1_u^+, v)$,

Ces corrections sont pratiquement négligeables.

Ce raisonnement est valable pour l'estimation de l'élément de matrice $\langle \Sigma 1 \mid g'_S S_+ + g'_L L_+ \mid \Sigma 0 \rangle$, mais doit être amélioré pour le calcul du terme $\langle \Sigma 1 \mid \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \cdot (S_+ + L_+) \mid \Sigma 0 \rangle$; en effet, la dépendance radiale de l'opérateur considéré implique que, même si :

$$\langle v_1 \mid v_0 \rangle = \delta_{v_1, v_0}$$

on ait :

$$\langle v_1 \mid \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \mid v_0 \rangle \neq 0 \quad \text{pour } v_1 - v_0 = \pm 1$$

Un pareil effet a déjà été étudié [127] : il explique la valeur anormalement grande du dédoublement Λ dans l'état $X^2\Pi$ de la molécule de NSe .

Nous avons calculé les valeurs de :

$$\langle B 1_u^+, v_1 | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} | B 0_u^+, v_0 \rangle$$

Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau suivant.

Constantes de rotation non diagonales

$v_1 \backslash v_0$	0	1	2	3	4	5
0	.7021-01	- .9068-02	.1689-02	- .2575-03	.3167-04	.4640-07
1	.4410-02	.6926-01	- .1205-01	.2770-02	- .4799-03	.6913-04
2	- .4349-03	.5645-02	.6846-01	- .1384-01	.3726-02	- .7123-03
3	- .7092-04	- .8066-03	.6184-02	.6779-01	- .1495-01	.4602-02
4	.1684-04	- .1309-03	- .1223-02	.6295-02	.6724-01	- .1558-01
5	- .1930-05	.3580-04	- .1854-03	- .1699-02	.6085-02	.6679-01

Ce tableau montre :

- que les constantes diagonales ($v_1 = v_0$) sont très voisines des valeurs mesurées de B_v ($\Omega = 1^+$ ou 0^+), de l'ordre de $0,07 \text{ cm}^{-1}$,

- que les constantes non diagonales correspondant à $v_0(B 0_u^+) = v_1(B 1_u^+) + 1$ ont effectivement une valeur non négligeable ($\approx 0,015 \text{ cm}^{-1}$). Le petit effet résultant est cependant insuffisant pour justifier un écart de 20% entre les valeurs observées de g_B (déperturbé) et $\Delta B(1^+ - 1^-)$, et les valeurs théoriques correspondantes déduites du cas a) de Hund.

Ce phénomène ne peut donc pas être expliqué :

- par un défaut de parallélisme des courbes de potentiel $V_{B_1}(r)$ et $V_{B_0}(r)$,
- ni par la variation radiale des éléments de matrice considérés.

Il est donc dû à une déviation de l'état $B^3\Sigma_u^-$ par rapport au cas a) de Hund ; nous reconsidérerons ce point à la fin de cette partie.

3) Résultats obtenus dans l'étude de ($B^1_u, v=3$)

Nous avons présenté dans la figure 47h la variation des quelques facteurs de Landé observés dans l'état ($B^1_u, v=3$) . Cette étude montre une variation résonnante de g_J près de $J \sim 75$. La perturbation correspondante a été précédemment observée dans les spectres d'émission [6] et d'absorption [91] . Les paramètres énergétiques donnés par [91] permettent de calculer l'angle de perturbation θ :

$$\theta = \text{Arctg} \frac{2W_{PB}}{(B_B - B_P)(x - x_C)}$$

la perturbation $B^1_u \leftrightarrow P^1_u$ étant homogène, W_{PB} est ici indépendant de J .

En suivant le modèle à 2 niveaux de la Partie IV , nous avons écrit :

$$g_J = g_B \cos^2(\theta/2)$$

en considérant donc que $g_P = 0$ et $g_{PB} = 0$.

La courbe théorique figurant sur la figure 47h a été obtenue en n'ajustant que la valeur de g_B : $|g_B| = 9,3 \times 10^{-3}$.

Nous n'avons pas essayé de raffiner cet ajustement qui, sans être parfait, montre que les ordres de grandeur utilisés sont tout à fait corrects. Ceci, ainsi que les diverses études de $g(B^1_u)$ obtenues par la technique des résonances en lumière modulée, confirme l'analyse des facteurs de Landé de B^1_u en montrant que, en dehors des perturbations locales, $|g(B^1_u)|$ et $|g(B^0_u)|$ sont du même ordre de grandeur et indépendants de J (pour $J \gtrsim 30$) .

II - CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES DE L'ETAT PERTURBATEUR P 1_u

1) "Construction" de l'état P 1_u

L'étude, présentée au paragraphe précédent, des variations des facteurs de Landé g_J dans les états vibrationnels $v=1$ à 5 de l'état $B 0_u^+$ montre que dans ces niveaux les principales perturbations sont très analogues. Nous pensons que ces diverses perturbations étaient dues à divers niveaux vibrationnels du même état électronique $P 1_u$; sans autre information, il était toutefois très difficile de les regrouper en un ensemble cohérent, c'est-à-dire d'attribuer à chaque niveau perturbateur une numérotation vibrationnelle. Greenwood [24] avait de même tenté en vain une telle attribution. Toutefois, Bondybey et English [27] ont montré, en étudiant l'absorption de Se_2 piégé dans une matrice de gaz rare à basse température, l'existence d'un état pour lequel $\omega_e \approx 190 \text{ cm}^{-1}$, dans la zone énergétique considérée. Cette information nouvelle nous a permis d'ordonner les valeurs de v_p correspondant aux diverses perturbations observées dans $B 3\Sigma_u^-$.

De plus, Greenwood [24] a montré l'existence de niveaux excités, atteints par des raies laser, et n'appartenant pas à l'état $B 3\Sigma_u^-$. Un certain nombre de ces niveaux, de nature 1_u , semblait appartenir au même état $P 1_u$; nous avons utilisé aussi leurs énergies mesurées par [24], et des valeurs postulées du nombre quantique de vibration v_p correspondant pour améliorer l'ajustement des constantes spectroscopiques de l'état P . Ces niveaux sont [24] :

	J	Energie (cm ⁻¹)
Niveaux observés par Greenwood [24]	21	25600,6
	69	26532,1
	120	26650,5
	149	27287,0

Nous disposons donc d'un petit nombre (9) de valeurs de l'énergie $E(v, J)$ de niveaux appartenant à l'état $P 1_u$, et d'un classement des valeurs relatives de v correspondantes, ainsi que de valeurs approximatives des constantes rotationnelles.

Nous avons ensuite ajusté les constantes spectroscopiques de cet état à ces énergies mesurées, en caractérisant l'état P par les valeurs de T_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , α_e et D_v . Nous avons ainsi obtenu un ensemble de paramètres qui, quoique imprécis, rend très bien compte de toutes les perturbations observées.

2) Détermination des valeurs absolues du nombre quantique de vibration v (P1)

Le regroupement des observations précédentes n'a pu être fait qu'après une attribution des valeurs relatives de v_p pour les différents niveaux observés. Le problème est alors de déterminer de façon absolue v_p .

Nous disposons de deux informations supplémentaires qui ont permis cette attribution :

- les amplitudes relatives des diverses perturbations observées,
- le déplacement isotopique des points de perturbation $P 1_u \leftrightarrow B [^{24}]$.

Ce premier point [124] mérite quelques mots d'explication : si les positions énergétiques des points de perturbation sont pratiquement insensibles à la valeur absolue de v_p , donc à celle de $T_e (P 1_u)$, les intensités des diverses perturbations dépendent des valeurs des coefficients de recouvrement vibrationnel :

$$\langle B \ 3\Sigma_u^-, v_B \mid P \ 1_u, v_P \rangle$$

Décaler v_p d'une unité revient pratiquement ici à translater l'origine $T_e (P)$ sans déformer la courbe de potentiel $V_p(r)$. Les coefficients de recouvrement avec les fonctions d'onde vibrationnelles de l'état B varient alors fortement. Par ailleurs, les rapports des intensités des perturbations observées sont proportionnels aux valeurs relatives des coefficients de recouvrement correspondants. Ceci a permis de montrer que seules trois valeurs de $T_e (P)$ sont possibles :

$$T_e (P1) \approx 24730 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad 24930 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad 25110 \text{ cm}^{-1}$$

Parmi ces trois valeurs, l'étude des déplacements isotopiques $^{80}\text{Se}_2 - ^{78}\text{Se}_2$ [24] conduit à préférer :

$$T_e (P1) \approx 24930 \text{ cm}^{-1}$$

L'incertitude relativement importante des mesures ne peut cependant pas permettre d'éliminer complètement la possibilité :

$$T_e(P1) \approx 24730 \text{ cm}^{-1}$$

Nous avons ainsi déterminé les constantes spectroscopiques de l'état $P 1_u$. Dans le tableau suivant figurent en outre les valeurs obtenues par Jenouvrier [91] :

Constantes spectroscopiques de l'état $P 1_u$ (en cm^{-1})	(Réf. [91])
$T_e = 24929,6 \pm 0,9$	24940
$\omega_e = 191,20 \pm 0,2$	187
$\omega_e x_e = 2,23 \pm 0,01$	1,8
$\omega_e y_e = -$	- 0,01
$B_e = 0,06566 \pm 0,00006$	0,0656
$\alpha_e = (6,3 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	0,00060
$D_e = 5 \times 10^{-8}$	$3,2 \times 10^{-8}$

Les incertitudes de notre détermination correspondent à un écart standard de l'ajustement réalisé. La précision réelle des différentes constantes obtenues est certainement inférieure, en particulier en raison des corrélations existant entre les divers paramètres. En effet, ce modèle suppose :

- que les constantes spectroscopiques d'ordre supérieur ont un effet négligeable,
- que l'état $P 1_u$ n'est pas perturbé de façon intense dans un ou plusieurs niveaux vibrationnels,
- et enfin, ne repose que sur très peu de points expérimentaux.

Dans ces conditions, l'accord avec les déterminations de Jenouvrier [91] est excellent. Notre propre travail, qui n'avait d'autre ambition que de trouver une première approximation des constantes spectroscopiques de cet état, s'en trouve donc conforté.

Mentionnons un point qui nous semble important : compte tenu des valeurs de G_v et B_v obtenues, nous avons calculé, par la méthode décrite en appendice, les valeurs de D_v pour l'état $P 1_u$. Ces valeurs sont, pour $v \approx 15$, très importantes par rapport aux valeurs correspondantes dans l'état B ($D_v(B 0_u^+) \approx 2,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$) ; alors que la valeur $D_e(P 1_u)$ est calculée égale à $D_e(P 1_u) = 3,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, on obtient $D_v(P 1_u, v=15) \approx 8 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$.

Cette augmentation très rapide de D_v avec v dans l'état $P 1_u$ est due au fait que celui-ci est un état peu lié, comparativement à $B 3\Sigma_u^-$. La contribution de D_v à l'énergie de rotation, devient ainsi pour $J=100$:

$$D_{15} [J(J+1)]^2 \approx 8 \text{ cm}^{-1}$$

Une telle contribution ne pourra être négligée dans une étude précise des perturbations de l'état B pour les fortes valeurs de J .

Nous pouvons maintenant résumer l'ensemble des perturbations que nous avons observées dans l'état $B 0_u^+$, et l'attribution de niveaux vibrationnels perturbateurs de l'état $P 1_u$:

$v(B 0_u^+)$	J_c	$v(P 1_u)$
1	68,8	8
2	97,7	10
3	17,8	11
(3	~ 107	12)
4	54,7	13
5	64,8	15

La figure 49 résume la position des niveaux d'énergie $E(v, J)$ des états $B 0_u^+$, $B 1_u$, $P 1_u$, ainsi que l'emplacement des points de perturbations que nous avons observés.

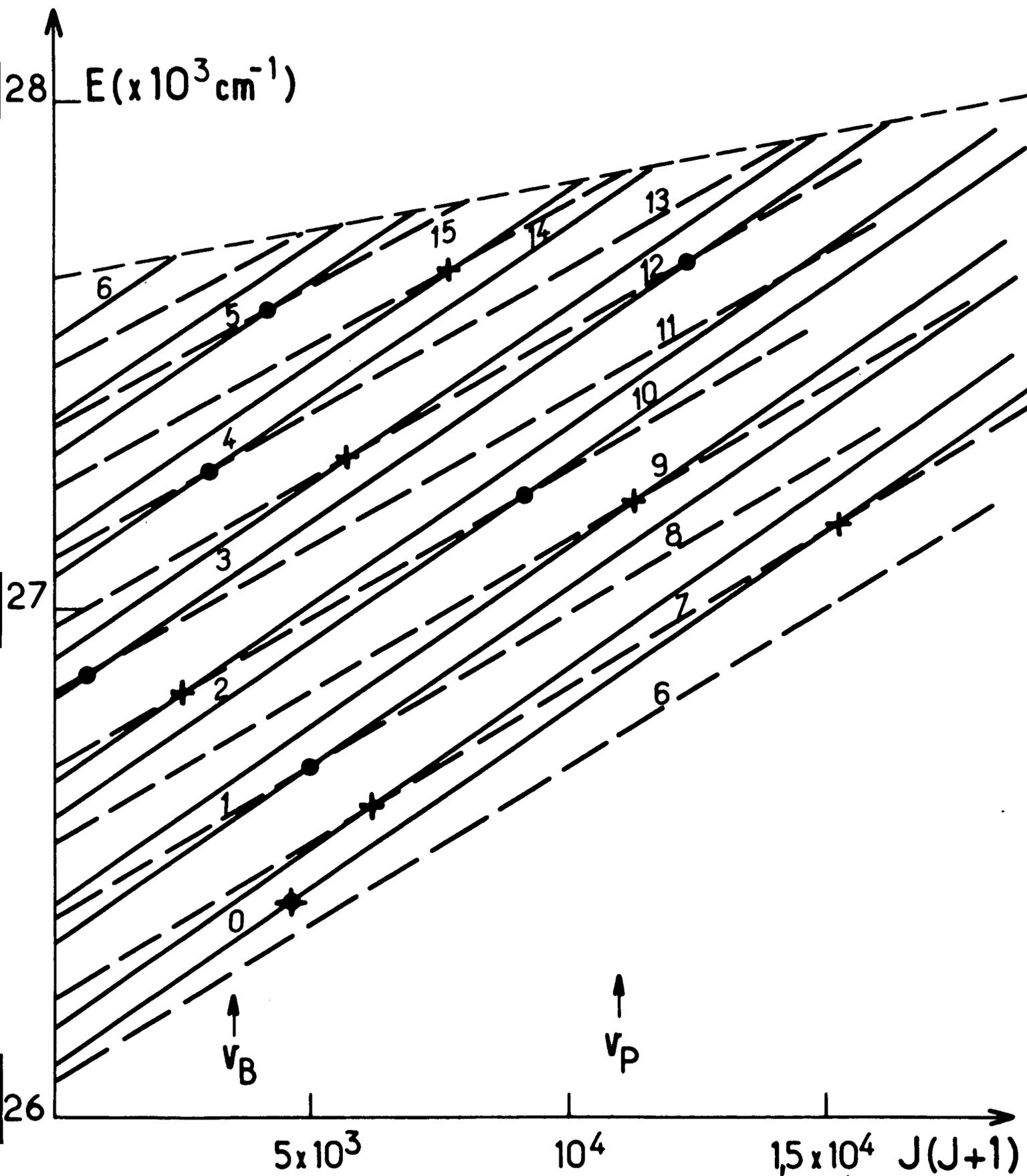


Figure 49 : Niveaux d'énergies et perturbations des états B $^3\Sigma_u^-$ et P $^3\Pi_1$ (pour la clarté de la figure, les états autres n'ont pas été représentés).

— états B $^3\Sigma_u^-$; ---- état P $^3\Pi_1$.

Perturbations des facteurs de Landé : \bullet (B $0_u^+ \leftrightarrow P$) ; \blacklozenge (B $0_u^+ \leftrightarrow A' \ [^9])$;
 $+$: perturbations observées par spectroscopie.

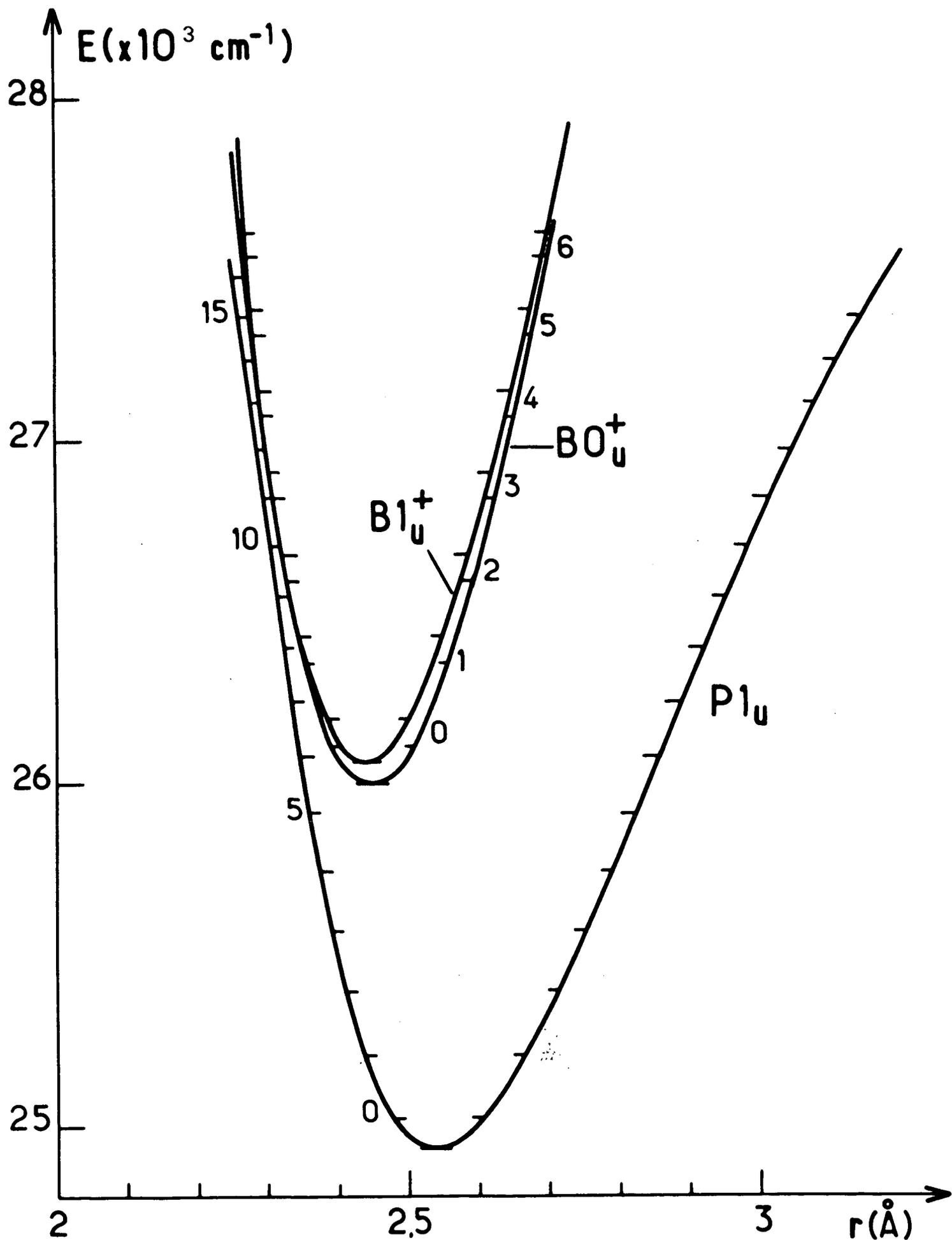


Figure 50 : Courbes de potentiel RKR des états $B 0_u^+$, $B 1_u^+$, et $P 1_u$ de Se_2 .

En réalité, nos mesures de facteurs de Landé ne sont sensibles aux coefficients de recouvrement vibrationnel $\langle B | P \rangle$ qu'indirectement, comme nous l'avons montré au paragraphe précédent. Plus précisément, elles dépendent essentiellement des valeurs des coefficients de recouvrement vibrationnel $\langle P 1_u, v_P | B 1_u, v_B \rangle$ (cf. expression de h , équation 59) ; ceci étant, les courbes de potentiel des états $B 1_u^+$ et $B 0_u^+$ étant très voisines, les coefficients $\langle P 1_u, v_P | B 1_u, v_B \rangle$ et $\langle P 1_u, v_P | B 0_u^+, v_B \rangle$ sont très proches. La démarche adoptée, bien qu'approximative, est donc cohérente. En utilisant les valeurs mesurées du coefficient d'interaction Zeeman h et les valeurs calculées à partir de [91] des coefficients de recouvrement vibrationnel $\langle P 1_u, v_P | B 1_u^+, v_B \rangle$, on obtient une estimation de l'élément de matrice électronique d'interaction $B1 \leftrightarrow P1$, qui est :

$$\left\{ \langle B1 | \mathcal{H} | P1 \rangle \right\}_e = (65 \pm 20) \text{ cm}^{-1}$$

en accord avec la valeur de [91] .

$$\left\{ \langle B1 | \mathcal{H} | P1 \rangle \right\}_e = (53,5 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$$

La courbe de potentiel calculée pour l'état $P 1_u$ apparaît sur la figure 50, ainsi que celles des états $B 0_u^+$ et $B 1_u^+$. Il apparaît immédiatement que les parties répulsives de ces courbes sont très proches dans la zone $2,25 \leq r \leq 2,30 \text{ \AA}$. Il est clair que les perturbations $P \leftrightarrow B$ sont strictement limitées à ce domaine de valeurs de r . Nous allons maintenant en étudier une conséquence.

III - INTENSITE DES TRANSITIONS CROISEES

Ainsi que l'illustre la figure 48, les raies croisées $\tilde{B} 0_u^+ \rightarrow X 1_g$ peuvent avoir une intensité supérieure aux raies directes $\tilde{B} 0_u^+ \rightarrow X 0_g^+$, pour des niveaux très mélangés avec l'état $P 1_u$. En l'occurrence, le niveau excité est "l'extra-niveau" $\tilde{B} 0_u^+$, $v=5$, $J=65$; c'est en fait un niveau principalement "P 1_u". Le calcul à 3 niveaux : $| B 0_u^+, v=5 \rangle$, $| B 1_u, v=5 \rangle$ $| P 1_u, v=15 \rangle$, identique à celui introduit dans la Partie IV, donne pour la fonction d'onde de ce niveau :

$$| \psi, J=65 \rangle = a | B 0_u^+, v=5, 65 \rangle + b | B 1_u^+, v=5, 65 \rangle + c | P 1_u, v=15, 65 \rangle$$

avec les valeurs suivantes des coefficients :

$$a = 0,645$$

$$b = 0,225$$

$$c = 0,731$$

Par ailleurs, dans le cas a) de Hund, l'état $P 1_u \equiv {}^3\Pi 1_u$ pur ne peut pas rayonner vers l'état $X {}^3\Sigma 1_g$ (à cause de la règle de sélection $\Delta\Sigma = 0$ pour l'opérateur dipôle électrique) ; on s'attend donc à ce que l'intensité relative des raies croisées (I_c) par rapport aux raies directes (I_d) soit :

$$\rho = \frac{I_c}{I_d} \ll \left(\frac{b}{a}\right)^2 = 0,12$$

L'inégalité tient compte du fait que l'état ${}^3\Pi_1$ peut rayonner vers $X \Sigma 0_g^+$. Les transitions croisées suivraient alors la variation des facteurs de Franck-Condon correspondant aux transitions $(B 1_u, v=5) \rightarrow (X 1_g, v'')$, eux-mêmes très voisins des facteurs correspondants à $(B 0_u^+, v=5) \rightarrow (X 0_g^+, v'')$.

La figure 48 montre que ce rapport atteint pour $v'' = 1$ une valeur :

$$\frac{I_c(X 1_g, v'' = 1)}{I_d(X 0_g^+, v'' = 1)} \approx 1,5$$

en désaccord complet avec l'interprétation précédente. Ceci ne peut être interprété qu'en considérant la dépendance radiale du couplage $B1 - P1$.

Nous négligerons dans la suite l'élément de matrice du dipôle $\mu(P 1_u, X 0_g^+)$: ceci est justifié dans la mesure où les facteurs de Franck-Condon des transitions $B 0_u^+ \rightarrow X 0_g^+$ ne sont pas fortement modifiés par la perturbation. Rappelons par ailleurs que la durée de vie de la composante ${}^3\Pi 0_u^+$ de l'état P est [30] :

$$\tau({}^3\Pi 0_u^+) = (780 \pm 50) \text{ ns}$$

Le dipôle $\mu({}^3\Pi, X {}^3\Sigma)$ est donc certainement très inférieur à $\mu(B {}^3\Sigma, X {}^3\Sigma)$. Cette approximation simplifie de plus le calcul.

Reprenons en détail ce que nous avons dit dans la Partie IV (p. 155) : nous devons considérer que les états $B 1_u$ et $P 1_u$ ne sont pas des états de cas a) purs, mais des mélanges :

$$\left\{ \begin{array}{l} | \tilde{B} 1_u \rangle = \cos\theta(r) | {}^3\Sigma_1 \rangle + \sin\theta(r) | {}^3\Pi_1 \rangle \\ | \tilde{P} 1_u \rangle = -\sin\theta(r) | {}^3\Sigma_1 \rangle + \cos\theta(r) | {}^3\Pi_1 \rangle \end{array} \right.$$

l'angle θ étant une fonction de la distance internucléaire r . L'interaction $B 1_u \leftrightarrow P 1_u$ étant relativement faible, l'angle θ est proche de $\theta=0$ ou $\pi/2$ presque partout, sauf éventuellement dans une zone où les courbes de potentiel des états $B 1_u$ et $P 1_u$ sont très proches et telles que $V(B1) - V(P1) \ll \langle P1 | \mathcal{H}_{S0} | \Sigma1 \rangle$. Nous allons admettre que la diagonalisation précédente donnant l'expression de ψ reste valable, mais doit être lue en remplaçant $B 1_u$ et $P 1_u$ par $\tilde{B} 1_u$ et $\tilde{P} 1_u$.

Les intensités des raies croisées et directes entre le niveau $|\psi\rangle$ et les niveaux $|X 0_g^+, v''\rangle$ et $|X 1_g^+, v''\rangle$ s'écrivent :

$$I_d \propto a^2 |\langle B 0_u^+ | D(r) | X 0_g^+, v'' \rangle|^2$$

$$I_c \propto | (b \cos\theta(r) - c \sin\theta(r)) \langle {}^3\Sigma_1 | D(r) | X 1_g^+, v'' \rangle |^2$$

$D(r)$ est le dipôle électrique de transition $B {}^3\Sigma_u^- \rightarrow X {}^3\Sigma_g^-$. L'expression de I_c est obtenue en observant que l'élément de matrice $\langle \psi | D(r) | X 1_g^+ \rangle$ est proportionnel à la projection de $|\psi\rangle$ sur l'état $|{}^3\Sigma_1\rangle$ pur.

Un modèle très simple permet alors d'interpréter les variations avec v'' des intensités des transitions croisées. Dans les zones où les facteurs de Franck-Condon $q_{v',v''} = \langle B', v' | X, v'' \rangle$ varient lentement avec v'' , on peut utiliser l'approximation du r-centroïde ; l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire électrique peut s'écrire :

$$\langle v' | D(r) | v'' \rangle = D(r_{v',v''}) \langle v' | v'' \rangle$$

l'expression du r-centroïde étant :

$$r_{v',v''} = \frac{\langle B v' | r | X v'' \rangle}{\langle B v' | X v'' \rangle}$$

L'intensité d'une transition croisée $|\tilde{B} 0_u^+, v'\rangle \rightarrow |X 1_g^+, v''\rangle$ est donc proportionnelle à la probabilité de présence de l'état excité perturbé

dans l'état $^3\Sigma_1$ pur, pour la valeur $r_{v',v''}$ de la distance internucléaire :

$$\frac{I_c}{I_d} = \frac{| b \cos\theta(r_{v',v''}) - c \sin\theta(r_{v',v''}) |^2}{a^2}$$

Cette approximation n'est peut-être pas très bonne ici, car θ risque de varier rapidement avec r , mais c'est la seule possible. Il ne faudra pas l'appliquer aux cas où les facteurs de Franck-Condon sont trop petits.

Le tableau suivant regroupe les valeurs de :

$$\rho = \frac{I_c}{I_d} = \frac{(I_p + I_R) (\psi \rightarrow X 1_g, v'')}{(I_p + I_R) (\psi \rightarrow X 0_g^+, v'')}$$

en fonction de v'' . Cet ensemble de valeurs et la connaissance des coefficients a, b, c permettent de déduire la valeur de l'angle $\theta(r_{v',v''})$. Nous donnons de plus dans le tableau les valeurs calculées quantiquement de $r_{v',v''}$ ($v' = 5$).

Variations d'intensité relative des raies croisées

v''	$r(v', v'')$ (Å)	ρ	θ (deg.)
1	2,263	1,5	- 73
2	2,275	1,23	- 53
3	2,286	0,68	- 27
4	2,298	0,53	- 21
5	2,309	<u>0,10</u>	
6	2,384	<u>3</u>	
7	2,335	<u>0,14</u>	
8	2,347	0,28	- 10
9	2,358	<u>0</u>	
10	2,360	<u>2</u>	
11	2,386	<u>0,34</u>	
12	2,398	0,11	0

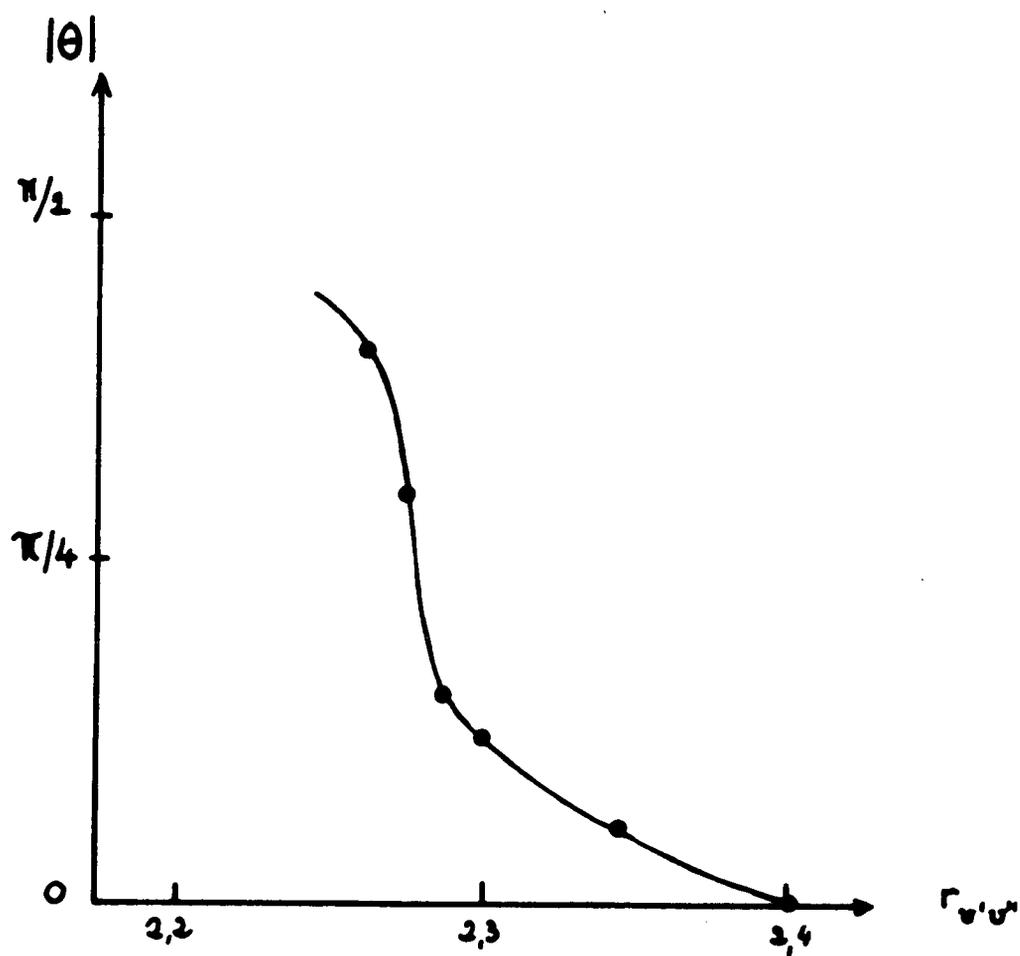


Figure 51 : Variations de l'angle de mélange B1 \leftrightarrow P1 avec la distance inter-nucléaire : $|\theta|(r_{v',v''})$.

Des valeurs aberrantes, soulignées, obtenues pour de faibles valeurs de $q_{v',v''}$, montrent bien les limitations de ce modèle.

La figure 51 montre la variation de $|\theta|$ avec $r_{v',v''}$: elle montre un anticroisement $B 1_u - P 1_u$ pour $r \approx 2,75 \text{ \AA}$; cet anticroisement est apparemment très étroit.

Nous avons tenu à présenter ces résultats, qui nous ont semblé frappants : compte tenu du caractère ultra-simplifié du modèle précédent, la "rotation" des fonctions d'onde dans la base de cas a) apparaît ici de façon particulièrement claire.

Ceci est tout à fait corroboré par les formes des courbes de potentiel des états $B 1_u$ et $P 1_u$, qui sont très proches l'une de l'autre dans la région $r = 2,275 \text{ \AA}$. Ceci n'affecte que peu les états de vibration ($B 1_u, v < 6$), l'anticroisement ayant lieu pour des zones de r classiquement inaccessibles pour eux. Par contre, ce phénomène peut expliquer la non observation, dans les spectres d'absorption, de $B 1_u, v = 6$ [6] : ce niveau vibrationnel est certainement perturbé de façon intense par l'état $P 1_u$; les forces de transitions d'absorption $X 1_g \rightarrow (B 1_u, v = 6)$ sont alors considérablement diminuées par le mélange des fonctions d'onde.

Ceci illustre l'une des limitations de la description des états moléculaires considérés dans une base de cas a) de Hund. En effet, la fonction d'onde de l'état $B 1_u^+$ est très bien décrite par la fonction d'onde $| B 3\Sigma_u^-, \Lambda = 0, \Sigma = \pm 1, \Omega = \pm 1 \rangle$ pure, loin de toute perturbation ; les courbes de potentiel des états $P 1_u$ et $B 1_u$ sont généralement éloignées, la perturbation est alors faible et ne change pas notablement cette situation. Par contre, localement, pour $r \approx 2,275 \text{ \AA}$, les deux courbes de potentiel sont proches l'une de l'autre et la perturbation intense ; pour cette valeur de la distance internucléaire, les fonctions d'onde réelles des 2 états sont une superposition de $| 3\Sigma_u^-, \Lambda = 0, \Sigma = \pm 1 \rangle$ et $| 3\Pi_u, \Lambda = \pm 1, \Sigma = 0 \rangle$; ceci affecte les spectres de fluorescence de ces deux états, pour cette distance internucléaire.

IV - DIFFICULTES D'UNE INTERPRETATION COMPLETE DES ELEMENTS DE MATRICE ELECTRONIQUES CARACTERISANT L'ETAT $B 3\Sigma_u^-$

1) Interaction B $0_u^+ \leftrightarrow B 1_u^+$

Cette interaction est due à la partie non diagonale du Hamiltonien de rotation qui couple les deux composantes de l'état B $3\Sigma_u^-$. Nous avons constaté que les deux éléments de matrice :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \Sigma 1 \mid \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (L_+ + S_+) \mid \Sigma 0 \rangle \\ \langle \Sigma 1 \mid g'_L L_+ + g'_S S_+ \mid \Sigma 0 \rangle \end{array} \right.$$

ont une valeur légèrement supérieure à la valeur prévue pour un état B $3\Sigma_u^-$ parfaitement représenté par le cas a) de Hund.

Le rapport (mesure/théorie du cas a)) est dans les deux cas d'environ 1,2 ; la précision des mesures de g_B et de $\Delta B(1^+ - 1^-)$ ne permet cependant pas d'isoler nettement la variation avec v de chacun de ces termes.

Les termes de couplage observés résultent en effet à la fois du couplage direct $3\Sigma_0 \leftrightarrow 3\Sigma_1$ et de couplages indirects. Ceci est exprimé dans les expressions des paramètres effectifs :

- g_{01}^{eff} (Partie III, équation 32c),
- $\langle 3\Sigma_0 \mid \mathcal{H}_R^{\text{ND}} \mid 3\Sigma_1 \rangle_{\text{eff}}$ (Partie III, p. 101) .

Les corrections à g_{01} et P impliquent en effet des termes croisés :

- $\langle 3\Sigma \mid \mathcal{H}_{SO} \mid 3\Pi \rangle \langle 3\Pi \mid L_{\pm} \mid 3\Sigma \rangle$
- $\langle 3\Sigma \mid \mathcal{H}_{SO} \mid 3\Pi \rangle \langle 3\Pi \mid \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} L_{\pm} \mid 3\Sigma \rangle$

provenant de l'interaction entre l'état 3Σ considéré et tous les états 3Π .

Les corrections observées nécessitent des termes dont l'ordre de grandeur est :

$$\frac{\langle 3\Sigma_0 \mid \mathcal{H}_{SO} \mid 3\Pi_0 \rangle \langle 3\Pi_0 \mid L_- \mid 3\Sigma_1 \rangle}{E(3\Sigma) - E(3\Pi)} \sim 0,1$$

Dans une molécule lourde comme Se_2 , nous avons vu que les éléments de matrice de l'Hamiltonien de structure fine sont importants, entre états de la même configuration, par exemple :

$$\langle b \ ^1\Sigma_g^+ | \mathcal{H}_{SO} | \ ^3\Sigma_g^- \rangle \approx 2000 \text{ cm}^{-1} ,$$

ou issus de deux configurations qui diffèrent d'une seule spin-orbitale.

L'état $P(^3\Pi)$ n'est manifestement pas responsable d'un tel effet. Il appartient en effet à la configuration $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g \sigma_u$ (cf. Partie I) qui diffère par 2 orbitales de la configuration $\sigma_g^2 \pi_u^3 \pi_g^3$ à laquelle appartient l'état $B \ ^3\Sigma_u^-$. Ceci explique d'ailleurs la faiblesse de l'interaction homogène $\{ \langle P \ 1_u | \mathcal{H} | B \ 1_u \rangle \}_e \approx 53 \text{ cm}^{-1}$ [91] .

Il faut rechercher dans les configurations plus excitées les états potentiellement responsables d'un tel effet. Parmi celles-ci, les configurations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_g^2 \ \pi_u^2 \ \pi_g^3 \ \sigma_u \\ \sigma_g \ \pi_u^3 \ \pi_g^4 \end{array} \right.$$

comportent des états $^3\Pi$ qui peuvent interagir avec $B \ ^3\Sigma_u^-$. On s'attend alors à un écart d'énergie de l'ordre de $\Delta E(^3\Pi - ^3\Sigma) \sim 10000$ à 20000 cm^{-1} , et à des éléments de matrice $\langle ^3\Sigma | \mathcal{H}_{SO} | ^3\Pi \rangle$ voisins du couplage spin-orbite atomique, soit environ 2000 cm^{-1} ; en considérant que l'élément de matrice de $\langle ^3\Pi | L_- | ^3\Sigma \rangle$ est de l'ordre de 1, ceci suffit à assurer l'ordre de grandeur observé.

L'étude des configurations excitées de Se_2 est toutefois beaucoup trop embryonnaire pour tirer des conclusions fermes de cette étude. Le phénomène observé ici montre simplement les limites d'une description en termes de cas a) pur de l'état $B \ ^3\Sigma_u^-$ de Se_2 : cette approximation donne un bon ordre de grandeur des constantes observées.

2) Structure fine de l'état $B \ ^3\Sigma_u^-$ de Se_2

Un autre problème, semble-t-il non résolu, concerne l'origine de la structure fine $2\lambda'$ de l'état $B \ ^3\Sigma_u^-$ [25] :

$$2\lambda' = 80,21 \text{ cm}^{-1}$$

Field et Lefebvre-Brion [128] ont montré que, dans une configuration $\pi^3 \pi'^3$, la structure fine de l'état $^3\Sigma^-$ est due aux interactions :

$$\left\{ \begin{array}{l} ^3\Sigma^-(\Omega = 1) \leftrightarrow ^3\Sigma^+(\Omega = 1) \\ ^3\Sigma^-(\Omega = 0) \leftrightarrow ^1\Sigma^+(\Omega = 0) \end{array} \right.$$

De plus, dans une molécule homonucléaire, l'interaction $^3\Sigma_u^- \leftrightarrow ^3\Sigma_u^+$ s'annule approximativement, la structure fine étant alors due uniquement à la répulsion mutuelle de $^3\Sigma_u^-(\Omega = 0)$ et de $^1\Sigma_u^+(\Omega = 0)$; comme $E(^1\Sigma_u^+) > E(^3\Sigma_u^-)$, ceci implique une constante de structure fine λ' positive. La position de cet état $^1\Sigma_u^+$ n'est pas connue dans la molécule de Se_2 .

De façon générale, nous pensons que les interactions de configuration peuvent expliquer les phénomènes évoqués ci-dessus, de même que l'interaction $B \ ^3\Sigma_u^- \leftrightarrow P \ ^3\Pi \ 1_u$.

CONCLUSION DE CE CHAPITRE

Cette partie a été consacrée à l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

Nous avons ainsi montré que les perturbations des valeurs des facteurs de Landé observés dans les états vibrationnels $v = 1$ à 5 de $B \ 0_u^+$ sont dues à différents niveaux d'un même état $^3\Pi \ 1_u$.

L'analyse détaillée du mécanisme de ces perturbations a montré que ce sont essentiellement des perturbations indirectes $P(^3\Pi \ 1_u) \leftrightarrow B \ 1_u^+ \leftrightarrow B \ 0_u^+$. Nous avons déterminé une première approximation des constantes spectroscopiques de cet état $^3\Pi \ 1_u$ montrant que la perturbation $B \ 1_u \leftrightarrow P \ 1_u$ est essentiellement concentrée dans la partie répulsive de leurs courbes de potentiel.

Ceci est tout à fait corroboré par l'étude des intensités de transition $\tilde{B} \ 0_u^+ \rightarrow X \ 1_g$ induites par les perturbations.

C O N C L U S I O N

=====

L'étude des facteurs de Landé a été l'objet principal de notre travail et nous avons obtenu une description complète des variations de ce paramètre avec les nombres quantiques de vibration et de rotation dans la composante $\Omega = O_u^+$ de l'état $B^3\Sigma_u^-$ de la molécule de sélénium.

Par ailleurs, nous avons effectué aussi des mesures de durées de vie sur une fraction notable de ces niveaux, ainsi que des études des rapports de branchement des spectres de fluorescence. Il est apparu que seules des études systématiques de ces paramètres peuvent donner une vision cohérente de l'état considéré. La technique la plus utilisée a été l'étude des transitoires (déclin de fluorescence et battements quantiques) observées après une excitation impulsionnelle de la molécule; cet outil est particulièrement puissant grâce à l'usage de lasers à colorants accordables fonctionnant en impulsion et de systèmes de détection munis d'une électronique rapide.

Tous ces paramètres sont sensibles aux perturbations de l'état $B^3\Sigma_u^-$:

- Les mesures de durée de vie n'apportent sur ces perturbations que peu d'informations nouvelles; leur sensibilité est forte, mais très localisée au centre de la perturbation.
- Les mesures des facteurs de Landé se sont révélées d'une très grande richesse. Elles sont sensibles aux perturbations, même très faibles, de la fonction d'onde moléculaire dues :

- . au couplage rotationnel des composantes de structure fine de l'état considéré,

- . au couplage avec des états extérieurs, c'est-à-dire aux perturbations locales.

Loin de ces perturbations locales, le facteur de Landé est très sensible à la transition entre les cas a) et b) de Hund. Les paramètres de couplage Zeeman et de rotation ne sont pas exactement ceux que l'on attend pour un état $^3\Sigma^-$ pur, mais font intervenir des corrections de l'ordre de 20% aisément compréhensibles comme dues à un mélange $^3\Sigma^- - ^3\Pi$. Près des perturbations locales de l'état, le facteur de Landé varie très fortement.

La forme des variations des facteurs de Landé autour d'une perturbation locale est complexe (c'est un mélange de formes d'absorption et de dispersion, soit une sorte de " rofil de Fano" observé dans un couplage entre états discrets); cette forme apporte des informations nouvelles sur l'état perturbateur, en indiquant en particulier le caractère homogène ou hétérogène de la perturbation.

- Les rapports de branchement du spectre de fluorescence (rapport d'intensités dans un doublet P, R, rapport d'intensité des transitions croisées $BO_u^+ \rightarrow X1_g$, et directes $BO_u^+ \rightarrow XO_g^+$) sont eux aussi directement sensibles à la perturbation des fonctions d'onde de l'état excité. La variation autour d'une perturbation locale de ces paramètres est, elle aussi, forte et complexe. Elle apporte une mesure de la dépendance, avec la distance internucléaire, du mélange des fonctions d'onde.

Les résultats de ces études sont d'ordres très divers : Du point de vue spectroscopique, nous avons établi la valeur de la structure fine de l'état $B^3\Sigma_u^-$. Grâce aux informations nouvelles apportées sur les perturbations par la mesure des facteurs de Landé, nous avons pu établir une première approximation de la spectroscopie de l'état $^3\Pi_u$, responsable des principales perturbations de l'état $B^3\Sigma_u^-$.

D'un point de vue plus général, nous avons montré que les perturbations de l'état BO_u^+ étaient essentiellement des perturbations indirectes, le couplage $BO_u^+ - ^3\Pi_u$ se faisant par l'intermédiaire de l'état $B1_u$. Nous avons de plus mis en évidence de façon directe l'anticroisement des états $B1_u - ^3\Pi_u$ et l'échange de leurs fonctions d'onde autour de $r = 2,28 \text{ \AA}$.

Ces résultats illustrent la richesse et la complexité du problème physique posé par ces perturbations locales, problème dont le traitement donné ici n'est qu'une première approche. Le but des études de pompage optique est d'atteindre des paramètres plus directement sensibles à la fonction d'onde de l'état observé que son énergie. Nos mesures ont confirmé cet aspect des choses, mais elles ont aussi fait progresser la spectroscopie. Il est bien évident que les études de pompage optique et de spectroscopie ne peuvent progresser qu'ensemble, chacune dépendant des résultats de l'autre.

L'ensemble des techniques et des connaissances utilisées dans cette étude d'un état moléculaire excité est applicable à de nombreux problèmes de physique moléculaire, et en particulier à l'étude de la dynamique des collisions réactives vers laquelle je vais maintenant me tourner.

A P P E N D I C E

PROPRIETES VIBRATIONNELLES DES MOLECULES

I - COURBES DE POTENTIEL RKR

a) Introduction :

Les propriétés angulaires et de symétrie des fonctions d'ondes atomiques ou moléculaires permettent, dans les meilleurs cas, de répondre par oui ou par non aux questions que se posent les physiciens : une transition est-elle permise ou interdite, tel état peut-il perturber cet autre...etc. Les propriétés angulaires des fonctions d'onde permettent de même de prévoir par exemple le degré de polarisation du rayonnement ou les intensités relatives des raies P, Q, R, oubliant par ailleurs le problème de l'intensité totale de ce rayonnement.

La solution de celui-ci est liée à l'étude de la partie radiale des fonctions d'ondes atomiques ou moléculaires. En physique moléculaire, ceci mène en particulier à l'étude des variations avec le nombre quantique de vibration v des quantités étudiées, c'est-à-dire à l'étude de la dépendance de la fonction d'onde considérée avec la distance internucléaire r .

L'énergie de vibration-rotation d'un état moléculaire donné est généralement écrite sous la forme :

$$E_{v,j} = hc (T_e + Y_{00} + G_v + F_v)$$

avec T_e = énergie électronique de l'état (minimum du potentiel)

$$G_v = \text{énergie de vibration} = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \dots,$$

$$F_v = \text{énergie de rotation} = B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + \dots,$$

L'expression de la petite correction Y_{00} a été donnée dans la Partie (I) de ce mémoire (page 12). Les études de spectroscopie moléculaire fournissent généralement pour un état moléculaire lié G_v et B_v , au moins dans un intervalle de valeurs de v , que nous supposons aller de $v = 0$ à v_{\max} .

Nous avons donc accès expérimentalement aux valeurs propres du hamiltonien d'interaction internucléaire. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, le potentiel d'interaction moléculaire $V_J(r)$ est le potentiel effectif dû aux interactions noyau-noyau et noyaux-électrons, moyenné sur le mouvement des électrons, auquel s'ajoute le potentiel centrifuge dû à la rotation globale de la molécule :

$$V_J(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1)$$

Le hamiltonien de vibration rotation de la molécule s'écrit donc :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_J(r) \right] \psi_{v,J}(r) = E_{v,J} \psi_{v,J}(r)$$

Afin de pouvoir connaître les fonctions $\psi_{v,J}(r)$, il faut résoudre le problème suivant : trouver la courbe de potentiel $V(r)$ connaissant un certain nombre de valeurs propres $E_{v,J}$.

De façon purement quantique, le problème nécessiterait certainement la connaissance de toutes les valeurs propres discrètes puisque celles-ci sont sensibles au potentiel $V(r)$ pour tout r ; en effet les fonctions d'onde ne sont pas nulles en dehors de la zone classiquement autorisée $E > V(r)$, mais décroissent exponentiellement. Il faudrait aussi avoir des informations sur le continuum associé à l'état considéré ($E > V_D$). A notre connaissance, ce problème n'a pas reçu de solution générale.

b) Détermination du potentiel $V_{RKR}(r)$:

Une grande simplification apparaît si l'on considère le problème de façon semi-classique. Deux justifications de cette approximation peuvent être données dans des gammes distinctes:

Pour des nombres quantiques de vibration v grands, l'approximation quasi classique est valable à l'ordre $1/\hbar^2 v^2$ (a1).

Pour les nombres de vibration petits, un potentiel à un seul minimum est très proche d'un potentiel purement harmonique pour lequel les énergies semi-classiques sont exactes. On peut donc raisonnablement estimer que l'approximation semi-classique donne des résultats corrects quels que soient les niveaux de vibration considérés.

Dans l'approximation WKB^(a2), l'énergie du niveau (v,J) est donnée par la condition de quantification:

$$\begin{cases} S(E, J) = \oint p(r) dr = (v + 1/2 + \Delta) h \\ p(r) = \left[2\mu \left(E - V(r) - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1) \right) \right]^{1/2} \end{cases} \quad (A1)$$

L'intégrale S est prise sur une période du mouvement classique. La correction Δ , ou correction de Kaiser^(a3) est introduite ici pour tenir compte du fait que l'énergie de vibration $E = E_{v,0} - T_e = Y_{00} + G_v$ s'annule, non pas pour $v = -1/2$, mais pour $v = -1/2 - \Delta$ avec $\Delta \approx Y_{00}/\omega_e$; le zéro de l'action est

donc bien obtenu pour $E = T_e$, énergie du fond du puits de potentiel.

Considérons un potentiel $V(r)$ admettant un seul minimum (en $r = r_e$); soit $[r_1, r_2]$ l'intervalle des valeurs de r classiquement accessibles au système d'énergie E et de moment cinétique total J ; r_1 et r_2 sont définis par :

$$V_J(r_1) = V_J(r_2) = E \quad (r_2 > r_1)$$

En utilisant la relation de quantification de l'action (Equation A1), on montre que (a4) :

$$\left. \begin{matrix} r_2 \\ r_1 \end{matrix} \right\} = \sqrt{f^2 + f/g \pm f}$$

$$\text{avec : } \left\{ \begin{array}{l} f = k \int_{v_{\min}}^v [G_v - G_u]^{-1/2} du \\ g = \frac{1}{k} \int_{v_{\min}}^v B_u (G_v - G_u)^{-1/2} du \end{array} \right. \quad k = \left(\frac{h}{8\pi^2 \mu c} \right)^{1/2} \quad (A2)$$

Ces relations permettent ainsi, connaissant G_v et B_v , de calculer $r_2(v)$ et $r_1(v)$ pour toutes les valeurs correspondantes du nombre quantique v , donc de reconstruire semi-classiquement le potentiel $V_{RKR}(r)$, connaissant ses valeurs propres. Cette méthode étant une approximation semi-classique du premier ordre, le potentiel V_{RKR} ainsi calculé n'est lui-même qu'une approximation, en fait très bonne, du potentiel moléculaire réel $V(r)$.

c) Généralisation :

Par ailleurs, les différents paramètres (structure fine ou hyperfine, dédoublement Λ ou Σ) caractérisant un état moléculaire donné peuvent être mesurés systématiquement pour un ensemble de valeurs des nombres quantiques v et J . En dehors de perturbations locales, les résultats d'une telle étude sont généralement décrits sous forme d'un développement limité en fonction de v et $J(J+1)$:

$$X(v, J) = X_v + X_{Dv} J(J+1) + \dots$$

Watson (a5) a montré que les coefficients du développement X_v et X_{Dv} sont reliés, de façon semi-classique, aux moyennes des fonctions radiales $X(r)$ et $X(r)B(r)$, ($B(r) = \frac{k^2}{r^2}$), prises sur le mouvement de vibration moléculaire. Les équations correspondantes sont : (a5)

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_{r_1}^{r_2} X(r) dr = 2k \int_{v_{\min}}^v X_u [G_v - G_u]^{-1/2} du \\ \frac{1}{2k} \int_{r_1}^{r_2} B(r) X(r) dr = \int_{v_{\min}}^v B_u X_u (G_v - G_u)^{-1/2} du \\ \quad - 2 \int_{v_{\min}}^v X_{Du} (G_v - G_u)^{+1/2} du \end{array} \right. \quad (A3)$$

Ainsi, si l'on connaît la variation avec v et J d'une variable X , on peut connaître la variation $X(r)$: en effet, en dérivant les équations précédentes par rapport aux bornes d'intégration $r_1(v)$ et $r_2(v)$, on obtient des valeurs de $X(r_1)$ et $X(r_2)$. Cette démarche est strictement décalquée sur celle qui permet la détermination du potentiel V_{RKR} , qui apparaît en fait comme un cas particulier correspondant à la fonction $X(r) = 1$ (soit $X_v = 1$, $X_{Dv} = 0$).

L'utilité de la méthode RKR n'est plus à démontrer, elle est la base des déterminations de courbes de potentiel moléculaires. Sa généralisation ^(a5) peut elle aussi devenir une technique très utile d'inversion des résultats de mesure des propriétés moléculaires; une première application à l'étude de la structure spin-orbite et du dédoublement Λ de l'état $X^2\Pi$ de OH a déjà été réalisée ^(a6). Nous reviendrons dans la suite sur l'application de cette méthode à l'amélioration du potentiel RKR lui-même, que nous avons réalisée.

d) Techniques de Calcul. Détermination de $V_{\text{RKR}}(r)$:

Nous avons vu que la seule connaissance de G_v et B_v permet la détermination de $V_{\text{RKR}}(r)$, en utilisant les équations A2.

De façon très générale, le calcul des intégrales f et g est effectué numériquement, sur ordinateur. Techniquement, la divergence des intégrands :

$$[G_v - G_u]^{-1/2} \approx \left\{ (v-u) (\omega_e + \dots) \right\}^{-1/2}$$

quand $u \rightarrow v$ a longtemps rendu difficile un calcul précis de f et g . Une très grande variété de méthodes ont été utilisées pour surmonter cette difficulté. Elles sont basées, soit sur une intégration par parties, soit sur divers changements de variables ^(a7, a8, a9, a10, a11).

Ces diverses méthodes ont toutes été testées sur le même état moléculaire : l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ de CO, pour lequel les données spectroscopiques sont particulièrement riches et précises ^(a7). Les désaccords obtenus dans les calculs des $r_1(v)$ et $r_2(v)$ ($0 \leq v \leq 28$) dans cet état sont de l'ordre de 10^{-7}\AA ! Le choix d'une méthode particulière d'intégration est donc matière de commodité. Nous avons utilisé les méthodes de Tellinghuisen ^(a8) et Dickinson ^(a9), indifféremment.

Les tableaux Ia) et Ib) donnent respectivement les résultats des calculs RKR que nous avons effectués sur les états XO_g^+ et BO_u^+ de $^{80}\text{Se}_2$, en utilisant les valeurs des coefficients spectroscopiques données par Prosser et al. ⁽²⁵⁾

Les résultats correspondants pour tous les états de Se_2 que nous avons étudiés ont été utilisés pour la construction des courbes de potentiel présentées dans ce mémoire. La reproduction de l'ensemble des tableaux correspondants serait fastidieuse, et très certainement moins utile que

Tableau I-a

Potentiel RKR de l'état $x 0_g^+$ de $^{80}\text{Se}_2$

V	ENERGIE (cm^{-1})	RMIN (Å)	RMAX (Å)
0	192.44	2.1210	2.2147
1	575.85	2.0899	2.2525
2	957.31	2.0695	2.2798
3	1336.81	2.0533	2.3028
4	1714.34	2.0398	2.3232
5	2089.92	2.0279	2.3420
6	2463.53	2.0174	2.3595
7	2835.18	2.0078	2.3761
8	3204.86	1.9990	2.3920
9	3572.57	1.9908	2.4072
10	3938.31	1.9832	2.4220
11	4302.08	1.9761	2.4363
12	4663.87	1.9693	2.4502
13	5023.67	1.9629	2.4638
14	5381.49	1.9569	2.4772
15	5737.32	1.9511	2.4903
16	6091.15	1.9456	2.5032
17	6442.99	1.9403	2.5159
18	6792.82	1.9352	2.5284
19	7140.64	1.9304	2.5408
20	7486.44	1.9257	2.5531

Tableau I-b

Potentiel RKR de l'état B O_u^+ de $^{80}\text{Se}_2$

V	ENERGIE (cm^{-1})	RMIN (\AA)	RMAX (\AA)
0	26103.25	2.3906	2.5079
1	26347.49	2.3528	2.5566
2	26589.65	2.3281	2.5922
3	26829.70	2.3088	2.6224
4	27067.60	2.2927	2.6497
5	27303.32	2.2787	2.6748
6	27536.82	2.2662	2.6986
7	27768.08	2.2549	2.7212
8	27997.06	2.2446	2.7430
9	28223.73	2.2350	2.7641
10	28448.05	2.2260	2.7846

le tracé des potentiels eux-mêmes.

La précision des courbes de potentiel $V_{\text{RKR}}(r)$ n'est pas directement mesurable. De nombreux efforts ont été faits pour prendre en compte les effets d'ordre supérieur du développement WKB^(a12). Toutefois ceci conduit à d'importantes complications.

II - CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE

a) Introduction

Dans l'étude des propriétés moléculaires radiales, l'approximation semi-classique peut :

. soit être limitée au calcul des potentiels $V(r)$ par la méthode RKR,

. soit être étendue au calcul des fonctions d'onde $\psi(r)$ elles-mêmes, ainsi qu'à celui des éléments de matrice des différents termes du hamiltonien moléculaire.

Cette seconde méthode, peut-être plus cohérente, est couramment employée, essentiellement en raison de sa simplicité et du fait qu'elle donne une bonne intuition physique des phénomènes^(a13).

Nous allons cependant ici adopter la première démarche qui consiste à calculer de façon quantique les fonctions d'onde, valeurs propres et éléments matriciels non diagonaux, en utilisant les potentiels RKR précédents. Nous verrons que ceci peut permettre de déterminer la précision de ces potentiels eux-mêmes. Par ailleurs, les calculs numériques nécessaires sont de plus en plus facilement réalisés sur les ordinateurs modernes; les programmes correspondants sont d'ailleurs largement diffusés dans la communauté scientifique.

Le schéma de la démarche suivie est le suivant :

- Partant des potentiels RKR, donnant $R_1(v)$ et $r_2(v)$ ($r_1 < r_2$) pour un nombre fini de valeurs de v , on obtient, par interpolation ou extrapolation, une courbe de potentiel $V_{\text{RKR}}(r)$ continue.

- On cherche ensuite les valeurs propres E_v de l'énergie dans le potentiel ainsi défini, et les fonctions d'onde propres correspondantes, en résolvant numériquement l'équation de Schrödinger. La comparaison de E_v ainsi calculée et des valeurs observées de G_v est en fait un test de la précision du potentiel V_{RKR} .

- Les éléments de matrices moléculaires sont de même calculés par intégration numérique. Dans un potentiel donné, le calcul de $\int \psi_v(r) \psi_{v'}(r) dr$

permet par exemple de vérifier l'orthogonalité des fonctions d'ondes calculées. Le calcul de :

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \int \psi_v(r) \frac{1}{r^2} \psi_v(r) dr$$

est un second test de l'approximation RKR, car il permet de comparer les valeurs de B_v , observées et calculées.

b) Méthode de Cooley-Cashion-Zare :

Rappelons que la fonction d'onde de vibration est écrite $\phi_v = \psi(r)/r$. Dans ces conditions la fonction ψ obéit à l'équation de Schrödinger unidimensionnelle :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \psi'' + (E - V) \psi = 0$$

Si l'on connaît $V(r)$ en une suite de points équidistants $r_n = r_0 + na$ on peut chercher $\psi_n = \psi(r_n)$ en transformant l'équation différentielle précédente en une équation aux différences finies reliant ψ_{n+1} , ψ_n , ψ_{n-1} . L'approximation $\psi_n'' = (\psi_{n+1} + \psi_{n-1} - 2\psi_n) / a^2$ n'est valable qu'à l'ordre 2 en a et demanderait pour être précise un pas a trop petit. En poursuivant le développement de Taylor, on obtient :

$$\psi_{n+1} + \psi_{n-1} - 2\psi_n = a^2 \psi_n'' + \frac{a^4}{12} \psi_n^{(4)} + O(a^6)$$

Par ailleurs, l'équation de Schrödinger relie en chaque point ψ_n et ψ_n'' ; elle peut s'écrire:

$$\psi_n'' = f_n \psi_n \quad \text{avec} \quad f_n = \frac{8\pi^2 \mu c}{h} (E - V) = \frac{1}{k^2} (E - V)$$

(E et V étant mesurés en cm^{-1})

le développement de Taylor à l'ordre 4 s'écrit donc :

$$\psi_{n+1} + \psi_{n-1} - 2\psi_n = a^2 \left[\psi_n'' + \frac{1}{12} (\psi_{n+1}'' + \psi_{n-1}'' - 2\psi_n'') \right]$$

ce qui implique :

$$\left(2 + \frac{5}{6} a^2 f_n\right) \psi_n = \left(1 - \frac{a^2}{12} f_{n+1}\right) \psi_{n+1} + \left(1 - \frac{a^2}{12} f_{n-1}\right) \psi_{n-1}$$

Cette équation est valable à l'ordre 5 inclus en a . Elle relie la fonction d'onde aux trois points $n+1$, n , $n-1$.

Cet algorithme a été introduit par Numerov^(a14); il est par ailleurs résumé dans^(a15). Connaissant des valeurs initiales ψ_0 et ψ_1 , on en déduit successivement toutes les valeurs de ψ_n . La valeur de E utilisée dans ce calcul est a priori quelconque, mais nous cherchons les valeurs propres

E_n de l'énergie dans le potentiel V_{RKR} . On sait que la fonction d'onde propre correspondant à l'énergie E_n s'amortit exponentiellement en dehors de la zone $[r_1, r_2]$ classiquement autorisée. On calcule donc, pour une valeur initiale de E_v raisonnable (en pratique la valeur mesurée $G_v + Y_{00}$), la fonction d'onde

- en partant de l'extérieur de la zone classiquement autorisée ($R > r_2$) et en allant vers $[r_1, r_2]$
- en partant de l'intérieur ($R < r_1$) et pour des r croissants.

En un point donné m de l'intervalle $[r_1, r_2]$ les 2 valeurs de ψ ainsi calculées, ψ_m^{int} et ψ_m^{ext} , peuvent être rendues égales, mais la dérivée n'est pas continue: $\frac{d}{dr} \psi_m^{int} = \frac{d}{dr} \psi_m^{out}$, si E_v n'est pas valeur propre de \mathcal{H} . On corrige alors la valeur de E_v (a16) jusqu'à obtenir continuité de la dérivée de la fonction d'onde au point m . On obtient ainsi :

- les valeurs propres $E(v)$ du potentiel $V_{RKR}(r)$, le nombre quantique de vibration étant déterminé par un comptage des noeuds de la fonction d'onde $\psi_v(r)$
- la fonction d'onde $\psi_v(r)$ elle-même.

c) Réalisation pratique des calculs -Exemples :

Nous avons utilisé un programme originellement dû à Florence FIQUET-FAYARD, et transmis par Mme BILLY que nous remercions vivement à cette occasion.

Nos calculs ont été effectués sur l'ordinateur UNIVAC 1110 d'Orsay. Le potentiel $V(r)$ doit être obtenu en un ensemble de points $r_n = r_0 + na$ par interpolation ou extrapolation des valeurs RKR.

. L'interpolation utilisée est une interpolation lagrangienne

. L'extrapolation pour les valeurs de r extérieures au domaine $[r_1(v_{max}), r_2(v_{max})]$ peut être plus délicate. Nous avons choisi de prendre dans cette zone une expression analytique de $V(r)$: $V(r) = \frac{a}{r^m} + b$, les constantes a, b, m étant fixées de façon à assurer la continuité de V, V', V'' au point de raccordement.

Les intégrations du type $\int \psi_1(r) A(r) \psi_2(r) dr$ permettent de calculer un grand nombre de paramètres physiquement intéressants intervenant en physique moléculaire. Nous n'en donnerons ici que quelques exemples, de nombreux autres sont intervenus dans la partie VI de ce mémoire.

a) Calcul de l'intensité des raies de fluorescence

Nous avons vu que l'intensité d'une transition dipolaire électrique entre 2 niveaux $|B, v', J'\rangle$ et $|X, v, J\rangle$ est proportionnelle au carré du dipôle électrique;

$$\mu_{BX}^2 = |\langle B, v', J' || D || X, v, J \rangle|^2$$

Ce terme dépend :

- de J' et J et des nombres quantiques internes à la molécule
- des nombres quantiques de vibration ; on peut en particulier écrire :

$$\mu_{BX}^2 \propto |\langle B, v' || D(r) || X, v \rangle|^2 f(B, J'; X, J)$$

Le terme purement radial pourrait être connu si l'on connaissait exactement la variation du dipôle $D(r)$; l'approximation la plus simple consiste à considérer que $D(r) = D$ est indépendant de r .

L'intensité de la transition est alors proportionnelle au facteur de Franck-Condon :

$$q(v, v') = |\langle B, v' | X | v \rangle|^2$$

donc au carré de l'élément de matrice de recouvrement entre les fonctions d'onde

$$\psi_B(v') \quad \text{et} \quad \psi_X(v)$$

Nous présentons dans le tableau (II) la matrice des coefficients $q(v, v')$ calculés entre les états BO_u^+ et XO_g^+ de $^{80}\text{Se}_2$, les coefficients spectroscopiques étant tirés de ^(6,25). Ce tableau illustre une de nos affirmations insuffisamment précisée dans la partie V-B(p 190) de ce mémoire. On constate en particulier que les intensités des transitions $(B, v' = 0 \rightarrow X, v)$ sont très faibles pour v faible ($q_{v',=0,v}$ est maximum pour $v = 12$). Il est donc très important pour observer l'absorption vers le niveau $(B, v' = 0)$ que les niveaux $v \approx 10$ soient thermiquement peuplés.

Par ailleurs les variations de $q(v', v)$ avec v sont clairement une signature de la valeur de v' : l'analyse, même grossière, d'un spectre de fluorescence tel que ceux que nous avons étudiés indique immédiatement cette valeur.

β) Intensité des perturbations

Nous avons fait un large usage des calculs d'éléments de matrice de recouvrement $\langle B, v | P, v' \rangle$ dans la détermination des constantes spectroscopiques de l'état perturbateur $P1_u$. Nous pouvons ici donner un exemple supplémentaire d'un tel calcul. Les courbes de potentiel des composantes de structure fine $X1_g^+$ et XO_g^+ de l'état fondamental $X^3\Sigma_g^-$ sont maintenant bien connues ⁽²⁵⁾ sur une très large gamme de valeurs de v :

$$\begin{cases} 8 \leq v \leq 30 & \text{dans } X1_g^+ \\ 0 \leq v \leq 37 & \text{dans } XO_g^+ \end{cases}$$

Les formes des courbes de potentiel de ces deux composantes sont extrêmement voisines.

Tableau II

Coefficients de Franck-Condon $B 0_u^+ \leftrightarrow X 0_g^+$

$v(B 0_u^+) \backslash v(X 0_g^+)$	0	1	2	3	4	5
0	.0000	.0000	.0000	.0001	.0004	.0011
1	.0000	.0001	.0005	.0016	.0042	.0090
2	.0001	.0007	.0028	.0081	.0178	.0315
3	.0004	.0030	.0107	.0253	.0444	.0608
4	.0017	.0099	.0283	.0525	.0688	.0654
5	.0052	.0246	.0546	.0740	.0639	.0316
6	.0132	.0480	.0776	.0677	.0276	.0009
7	.0278	.0746	.0793	.0332	.0005	.0155
8	.0497	.0922	.0530	.0027	.0155	.0439
9	.0770	.0889	.0165	.0084	.0454	.0322
10	.1043	.0630	.0000	.0398	.0411	.0027
11	.1247	.0276	.0172	.0543	.0098	.0105
12	.1328	.0031	.0496	.0327	.0024	.0389
13	.1266	.0040	.0648	.0040	.0299	.0330
14	.1088	.0294	.0484	.0059	.0473	.0044
15	.0845	.0646	.0172	.0357	.0274	.0070
16	.0596	.0921	.0001	.0568	.0018	.0360
17	.0383	.1013	.0124	.0451	.0096	.0402
18	.0225	.0922	.0453	.0152	.0404	.0131
19	.0121	.0720	.0774	.0000	.0529	.0006
20	.0060	.0492	.0923	.0154	.0325	.0239

En conséquence, les coefficients de recouvrement sont :

$$\langle X 1^+, v \mid X 0^+, v' \rangle \approx \delta_{v,v'}$$

pour les valeurs de v et v' faibles.

Toutefois, si l'on extrapole les données spectroscopiques, on constate que les états $(X 0_g^+, v)$ et $(X 1_g^+, v-2)$ sont très proches pour $v \sim 40$. Le calcul des coefficients de recouvrement de ces états fait apparaître des valeurs de l'ordre de :

$$|\langle X 0_g^+, v \mid X 1_g^+, v-2 \rangle| \approx 0,1 \quad \text{pour } v \approx 40$$

Ceci explique très probablement les perturbations observées⁽²⁵⁾ dans l'état $(X 0_g^+, v > 37)$.

III - EXTENSION DES METHODES DE CALCUL

a) Constantes Spectroscopiques d'ordre supérieur : D_v

Connaissant le potentiel moléculaire $V(r)$, calculé par la méthode RKR, donc avec les seules données de G_v^{exp} et B_v^{exp} (coefficients $Y_{i,0}$ et $Y_{i,1}$ de Dunham), nous avons calculé les fonctions d'onde $\psi_{v,J}(r)$.

Ceci peut permettre, en prenant les valeurs moyennes quantiques convenables, de calculer en principe tous les paramètres spectroscopiques $Y_{i,j}$ ($j \geq 2$).

L'énergie de rotation de la molécule s'écrit généralement :

$$F_v = B_v x - D_v x^2 + H_v x^3 + \dots$$

$$(x = J(J+1))$$

Les déterminations expérimentales de D_v sont souvent peu précises, au point que les spectroscopistes préfèrent souvent prendre la valeur donnée par la relation de Kratzer⁽¹⁵⁾ :

$$D_v = D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}$$

Par ailleurs les valeurs de B_v , D_v , H_v ... sont généralement très corréliées, si l'on n'observe pas de très grandes valeurs de J .

Par contre, si l'on dispose de fonctions d'onde de bonne qualité, on peut calculer les valeurs de D_v , H_v , etc, en négligeant toute correction à l'approximation de Born-Oppenheimer (état bien isolé). Différentes méthodes utilisant les fonctions d'ondes calculées quantiquement ont été mises au point : D_v peut être calculé^(a17) :

- par une théorie de perturbation,
- par un ajustement des énergies de rotation,
- par un ajustement des valeurs de $\langle 1/r^2 \rangle$.

Le principe de cette dernière méthode est issu du théorème de Hellmann-Feynman ; en posant : $x = J(J+1)$

$$\frac{\partial E_{v,J}}{\partial x} = \langle v, J | \frac{\partial V_J}{\partial x} | v, J \rangle = \langle \frac{k^2}{r^2} \rangle$$

soit :

$$\langle \frac{k^2}{r^2} \rangle_{v,J} = B_v - 2D_v x + 3H_v x^2 + \dots$$

En calculant pour chaque valeur de v , et deux valeurs de J , $J = 0$ et J_0 la valeur moyenne $\langle 1/r^2 \rangle$, on peut ainsi calculer D_v (en négligeant les termes d'ordre supérieur, ceci peut être justifié pour un choix correct de J_0), et B_v .

Il est d'ailleurs possible et intéressant de réitérer ce processus (a17). Nous avons vu qu'expérimentalement B_v et D_v sont étroitement corrélés. Supposant une valeur initiale D_v^E , on détermine B_v^E et G_v^E . La donnée de ces deux paramètres permet alors de calculer une valeur D_v^1 , qui permet à son tour de déduire B_v^1 , etc., jusqu'à obtenir un ensemble de valeurs de G_v , B_v et D_v stables et cohérentes entre elles.

Notons toutefois que cette cohérence est purement "effective"; elle revient à dire que si l'on connaît le potentiel moléculaire effectif, on peut connaître tous les coefficients de Dunham. Ceci inclut tous les écarts à l'approximation de Born-Oppenheimer dus par exemple à des perturbations moléculaires lointaines. Il est alors trompeur de vouloir accorder une signification théorique précise aux paramètres ainsi obtenus. Nous avons utilisé la méthode d'ajustement des valeurs de $\langle 1/r^2 \rangle$ pour calculer la constante de distorsion centrifuge D_v de l'état perturbateur $P1_u$, ceci afin de déterminer au mieux ses constantes vibrationnelles et rotationnelles et sa courbe de potentiel.

b) Amélioration par des techniques semi-classiques des potentiels RKR

Une application de la technique d'inversion semi-classique de Watson (a5), à l'amélioration des courbes de potentiel elles-mêmes, est présentée dans l'article suivant.

D'autres techniques d'amélioration du calcul RKR ont été proposées avant nous par diverses méthodes (a12, a18).

XI
R E F E R E N C E S.

- a1 A.B.MIGDAL, V.P.KRAINOV "Approximation Methods in Quantum Mechanics"
BENJAMIN, New York 1969
- a2 { G.WENTZEL Z.f.Physik 38, 518 (1926)
H.A.KRAMERS Z.f.Physik 39, 828 (1926)
L.BRILLOUIN C.R.Acad.Sci.(Paris), 183, 24 (1926)
- a3 E.W.KAISER J.Chem.Phys 53, 1686 (1970)
- a4 { R.RYDBERG Z.f.Physik 56, 563 (1929)
O.KLEIN Z.f.Physik 76, 226 (1932)
A.L.G.REES Proc.Phys.Soc. 59, 998 (1947)
- a5 J.K.G.WATSON J.Mol.Spectry 74, 319 (1979)
- a6 J.A.COXON and S.C.FOSTER J.Mol.Spectry 91, 243 (1982)
- a7 A.W.MANTZ, J.K.G.WATSON, K.NARAHARI RAO, D.L.ALBRIITTON, A.L.SCHMELTEKOPF
and R.N.ZARE J.Mol.Spectry 39, 180 (1971)
- a8 J.TELLINGHUISEN J.Mol.Spectry 44, 194 (1972)
- a9 A.S.DICKINSON J.Mol.Spectry 44, 183 (1972)
- a10 S.M.KIRSCHNER and J.K.G.WATSON J.Mol.Spectry 47, 234 (1973)
- a11 H.TELLE and U.TELLE J.Mol.Spectry 85, 248 (1981)
- a12 S.M.KIRSCHNER and J.K.G.WATSON J.Mol. Spectry 51, 321 (1974)
- a13 J.VIGUE Ann. de Physique Fr. 3, 155 (1982) et références incluses
- a14 B.NUMEROV, Publ. Observatoire Central Astro.Russ 2, 188 (1933)
- a15 J.K.CASHION J.Chem.Phys. 39, 1872 (1963)
R.N.ZARE and J.K.CASHION UCRL Report 10881 (1963)
- a16 D.R.HARTREE "The Calculation of Atomic Structures" Chap.5, John Wiley,
New York (1957)
- a17 J.TELLINGHUISEN and D.L.ALBRIITTON J.Mol.Spectry 57, 160 (1975)
et références incluses
- a18 C.R.VIDAL and H.SCHEINGRABER J.Mol.Spectry 65, 46 (1977) et
références incluses

IMPROVEMENT OF THE RKR PROCEDURE OBTAINED BY SEMI-CLASSICAL CALCULATIONS

G. GOUEDARD and J. VIGUE

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'ENS, 24 Rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France*

Received 31 January 1983

In this letter we present a new technique to improve RKR molecular potential curve calculations. The potential curve obtained gives calculated $G(v)$ and $B(v)$ values extremely close to the measured ones. The aim of these calculations is the same as that of the inverted perturbation approach of Vidal and Scheingraber, but the potential-well corrections are calculated by using Watson's semi-classical inversion procedure.

1. Introduction

Experimentally the $G(v)$ and $B(v)$ values of a given molecular state may be obtained for a large number of vibrational states. The molecular potential curve $V(r)$ is then approximated by the RKR technique, which gives $V_{\text{RKR}}(r)$ over a possibly large range of r values. The $V_{\text{RKR}}(r)$ curve may then be used to calculate quantum-mechanical $G_0(v)$ and $B_0(v)$ values [1]. It appears that the deviations $\Delta G_0(v) = G(v) - G_0(v)$ and $\Delta B_0(v) = B(v) - B_0(v)$ are small, showing that V_{RKR} is quite a good approximation of the true $V(r)$ potential.

However great precision in the experimental determination of $G(v)$ and $B(v)$ leads to a need for a better approximation to the potential $V(r)$. A number of techniques have been designed to improve over the plain RKR potential.

A first set of efforts has been devoted to the calculations of the higher orders in the semi-classical approximation (the first order giving the RKR potential) [2]; while these techniques are quite interesting in themselves, their practical use is limited by the amount of work to be done, except for the well-known and very simple Kaiser [3] correction. However, a trial [2] to converge to the true quantum-mechanical potential seems not to have been conclusive.

As a second approach one may quote the inverted perturbation approach of Vidal and Scheingraber [4]. There the deviation $\Delta V(r) = V(r) - V_{\text{RKR}}(r)$ is expanded on a basis of known functions $f_i(r)$:

$$\Delta V(r) = \sum_i c_i f_i(r).$$

By first-order perturbation theory:

$$E(v, J) - E_{\text{RKR}}(v, J) = \Delta E(v, J) \\ \approx \sum_i c_i \langle vJ | f_i(r) | vJ \rangle.$$

A least-squares fit method is then used to fit the c_i values; the resulting potential

$$V_1(r) = V_{\text{RKR}}(r) + \sum_i c_i f_i(r),$$

giving improved calculated molecular constants. This fully quantum-mechanical method indeed converges very efficiently.

Our proposal is to apply Watson's semi-classical inversion procedure [5] to this particular problem. Let us recall Watson's paper: given a known molecular property X , whose vibrational and rotational variations are known, $X(v, J) = X_v + X_{Dv} J(J+1) + \dots$, it is possible to go semi-classically to the $X(r)$ variation by essentially integrations over the RKR potential:

* Laboratoire Associé au CNRS, LA No. 18.

$$\begin{aligned}
 X_2 r_2' - X_1 r_1' &= 2k \frac{\partial}{\partial v} \int_{v_{\min}}^v X(v')(G_v - G_{v'})^{-1/2} dv', \\
 X_2 r_2' / r_2^2 - X_1 r_1' / r_1^2 \\
 &= \frac{2}{k} \frac{\partial}{\partial v} \left[\int_{v_{\min}}^v B_{v'} X_{v'} (G_v - G_{v'})^{-1/2} dv' \right. \\
 &\quad \left. - 2 \int_{v_{\min}}^v X_{Dv'} (G_v - G_{v'})^{1/2} dv' \right],
 \end{aligned}$$

with $k = h/8\pi^2\mu c$; here r_2 and r_1 are the turning points of the vibrational level v , r_i' the derivatives $\partial r_i/\partial v$, and $X_i = X(r = r_i)$. The $X(r)$ variation is then reconstructed by interpolation between the RKR turning points. We want here to identify the general $X(r)$ quantity with $\Delta V_0(r)$, the equivalence giving then $X_v = \Delta_0 G(v)$ and $X_{Dv} = \Delta_0 B(v)$. This is the semi-classical counterpart of the IPA technique: the IPA uses first-order perturbation theory to find $\Delta V(r)$, while our proposal is to find a semi-classical approximation of $\Delta V(r)$.

2. Scheme of the calculations

First, given observed $G(v)$ and $B(v)$ values, we calculate the RKR potential curve $V_{\text{RKR}}(r)$. Then, by a Numerov technique, the "eigenvalues" $G_0(v)$ and $B_0(v)$ of this potential are calculated quantum-mechanically. The deviations $\Delta G_0(v) = G(v) - G_0(v)$ and $\Delta B_0(v) = B(v) - B_0(v)$ are then inverted semi-classically to give the corrections $\Delta V_1(r)$ to the initial $V_{\text{RKR}}(r)$: $V_1(r) = V_{\text{RKR}}(r) + \Delta V_1(r)$. Then $G_1(v)$ and $B_1(v)$ are calculated, compared to $G(v)$ and $B(v)$ and so on to obtain the desired approximation. A problem arises because $\Delta G_i(v)$ and $\Delta B_i(v)$ must be interpolated by smooth functions of v (polynomials for example). Our experience is that ΔG_0 and ΔB_0 are indeed smoothly varying, but after several iterations ΔG_i and ΔB_i show a clear oscillating variation; the fit is therefore more and more difficult. Consequently the method tends to give a non-zero, but weak, quadratic deviation between real and calculated constants.

Also, the quantum-mechanical calculations require extrapolations of the potential outside the RKR range; these also are rather critical for good convergence at high v values. The numerical calculations

associated with interpolations, extrapolations, and integrations have all to be conducted very carefully; certainly improvements in the results may come from better methods.

3. Results

This technique has been tried for a number of well-known molecular potential curves: the CO $X^1\Sigma^+$ state whose constants are very well established [1], the X state of $^{80}\text{Se}_2$, $^{130}\text{Te}_2$, Na_2 , I_2 , Using very recent and precise constants [6], very good results have been obtained for Se_2 ($0 \leq v \leq 35$). The rms deviations between observed and calculated (RKR) values are:

$$\overline{\Delta G_0} = 0.09 \text{ cm}^{-1}, \quad \overline{\Delta B_0} = 0.27 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}.$$

After five corrections one obtains

$$\overline{\Delta G_5} = 0.16 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1},$$

$$\overline{\Delta B_5} = 0.16 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}.$$

The improvements are therefore respectively

$$\overline{\Delta G_0}/\overline{\Delta G_5} \approx 560, \quad \overline{\Delta B_0}/\overline{\Delta B_5} = 17.$$

On the other hand the resulting precision becomes

$$\overline{\Delta B_5}/\overline{B} \approx 10^{-6}, \quad \overline{\Delta G_5}/G_{\max} \approx 10^{-7}.$$

On figs. 1a and 1b are displayed respectively ΔG_0 and ΔG_5 , and ΔB_0 and ΔB_5 ; scale changes show by themselves the improvement. Besides $\Delta G_5(v)$ and $\Delta B_5(v)$ indeed show some oscillatory character; nevertheless, the obtained precision [$\Delta G_5(v) < 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$] is well beyond spectroscopic precision.

The calculated corrections $\Delta V_i(r)$ show that the RKR potential is faulty mainly on the rapidly varying repulsive branch of the potential. The convergence may be tested by observing the successive $\Delta V_i(r)$, which are indeed but rather slowly decreasing; the maximum $\Delta V_3(r)$ is $\approx 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. One can therefore accept that the resulting potential is then defined to better than 10^{-2} cm^{-1} .

For CO $X^1\Sigma^+$ [1] the improvements are respectively

$$\overline{\Delta G_0}/\overline{\Delta G_5} \approx 10, \quad \overline{\Delta B_0}/\overline{\Delta B_5} = 6,$$

and

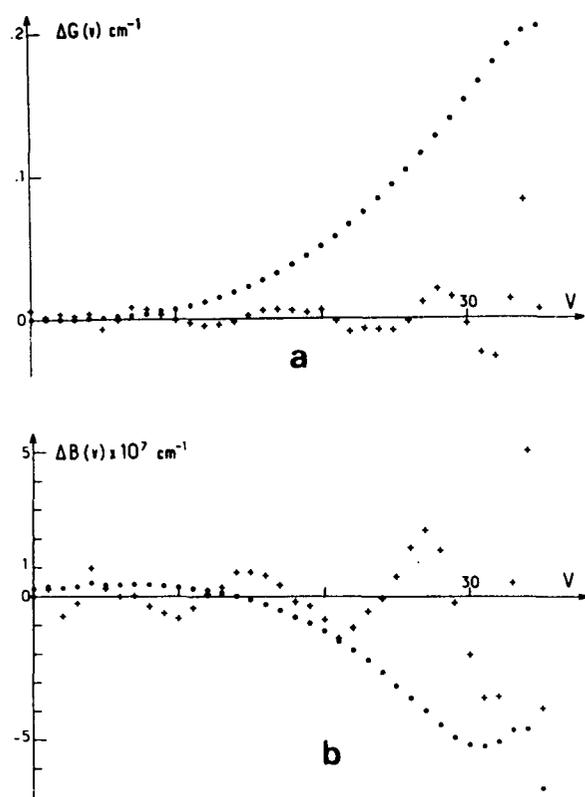


Fig. 1. (a) Deviations between observed and calculated $G(v)$ values: (●) $\Delta B_0(v)$, (+) $100 \times \Delta G_s(v)$. (b) Deviations between observed and calculated $B(v)$ values: (●) $\Delta B_0(v)$; (+) $10 \times \Delta N_s(v)$.

$$\overline{\Delta G}_5 = 2.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1},$$

$$\overline{\Delta B}_5 = 1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}.$$

These results are somewhat less convincing and the reason is not yet known: perhaps for a light molecule, quantum effects are important. This semiclassical improvement of the RKR potential curves may be quite useful as an alternative to the IPA approach. At the moment it is not possible to separate purely calculational, or genuine quantum, limitations of the method. Nevertheless, the first results obtained here indeed show the legitimacy of this technique.

References

- [1] A.W. Mantz, J.K.G. Watson, K. Narahari Rao, D.L. Albritton, A.L. Schmeltekopf and R.N. Zare, *J. Mol. Spectry.* 39 (1971) 180; J. Tellinghuisen, *J. Mol. Spectry.* 44 (1972) 194; A.S. Dickinson, *J. Mol. Spectry.* 44 (1972) 183; S.M. Kirschner and J.K.G. Watson, *J. Mol. Spectry.* 47 (1973) 234.
- [2] S.M. Kirschner and J.K.G. Watson, *J. Mol. Spectry.* 51 (1974) 321.
- [3] E.W. Kaiser, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1686.
- [4] C.R. Vidal and H. Scheingraber, *J. Mol. Spectry.* 65 (1977) 46.
- [5] J.K.G. Watson, *J. Mol. Spectry.* 74 (1979) 319.
- [6] S.J. Prosser, R.F. Barrow, C. Effantin, J. D'Incan and J. Verges, *J. Phys.* B15 (1982) 4151.

REFERENCES

- [¹] G. Gouédard, Thèse de 3ème Cycle Paris, 1972, publiée dans Annales de Physique (Paris) 7, 159 (1972).
- [²] M. Broyer, Thèse Paris, 1977.
- [³] J. Vigué, Thèse Paris, 1978.
- [⁴] N. Billy, Thèse Paris, 1982,
B. Girard, Thèse 3ème Cycle Paris, 1983.
- [⁵] Nesmeyanov, Vapour Pressure of the Chemical Elements, p. 328 (Elsevier 1963).
- [⁶] R.F. Barrow, G.C. Chandler, C.B. Meyer,
Phil. Trans. R. Soc. A 260, 395 (1966).
- [⁷] R.F. Barrow, I.R. Beattie, W.G. Burton and T. Gilson,
Trans. Faraday Soc., 67, 583 (1971).
- [⁸] K.K. Yee and R.F. Barrow, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 68, 1181 (1972).
- [⁹] F.W. Dalby, J. Vigué and J.C. Lehmann,
Can. J. Phys. 53, 140 (1975).
- [¹⁰] B.R. Judd, Angular Momentum Theory for Diatomic Molecules (Academic Press 1975).
- [¹¹] M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. der Phys. 84, 457 (1927).
- [¹²] J.T. Hougen, "The calculation of rotational energy levels and rotational line intensities in diatomic molecules",
N.B.S. Monograph n° 115 (1970).
- [¹³] E.U. Condon and G.H. Shortley, "The Theory of Atomic Spectra",
Cambridge University Press (1953).
- [¹⁴] J.L. Dunham, Phys. Rev. 41, 721 (1932).
- [¹⁵] G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules",
Van Nostrand Company (1950).
- [¹⁶] C. Moore, "Atomic Energy Levels", (N.B.S. Circular n° 467),
Vol. II, p. 150 (1952).

- [17] J. Raftery, P.R. Scott and W.G. Richards, *J. Phys. B* 5, 1293 (1972).
- [18] W.C. Swope, Y.P. Lee, H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* 70, 947 (1979).
- [19] R.S. Mulliken, *Phys. Rev.* 36, 1440 (1930).
- [20] O. Atabek and R. Lefebvre, *Chem. Phys. Lett.* 17, 167 (1972).
- [21] R.F. Barrow, W.G. Burton and J.H. Callomon, *Trans. Faraday Soc.* 66, 2685 (1970).
- [22] G. Gouédard and J.C. Lehmann, *J. Phys. B* 9, 2113 (1976).
- [23] D.J. Greenwood and R.F. Barrow, *J. Phys. B* 9, 2123 (1976).
- [24] D.J. Greenwood, *Phys. D. Thesis*, Oxford (1979).
- [25] S.J. Prosser, R.F. Barrow, C. Effantin, J. d'Incan and J. Vergès, *J. Phys. B* 15, 4151 (1982).
- [26] S.J. Prosser, R.F. Barrow, *J. Phys. B* 13, L-547 (1980).
- [27] V.E. Bondybey and J.H. English, *J. Chem. Phys.* 72, 6479 (1980).
- [28] F. Ahmed and E.R. Nixon, *J. Mol. Spectry* 83, 64 (1980).
- [29] G. Gouédard and J.C. Lehmann, *Disc. Faraday Soc.* n° 71, 11 (1981).
- [30] M. Heaven, T.A. Miller, J.H. English and V.E. Bondybey, *Chem. Phys. Letters* 91, 251 (1982).
- [31] J. Drowart and S. Smoes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 73, 1755 (1977), et références incluses.
- [32] H. Lefebvre-Brion in "Atoms, Molecules and Lasers" (p. 411), International Atomic Energy Agency (Vienna 1974).
- [33] J. Tellinghuisen and D.L. Albritton, *Chem. Phys. Letters* 31, 91 (1975).
- [34] O. Klein, *Z. Physik* 58, 730 (1929).
- [35] J.H. Van Vleck, *Rev. Mod. Phys.* 23, 213 (1951).
- [36] K.F. Freed, *J. Chem. Phys.* 45, 4214 (1966).
- [37] J.L. Femenias and C. Athenour, *Can. J. Phys.* 53, 533 (1975).
- [38] J.M. Brown and B.J. Howard, *Mol. Physics* 31, 1517 (1976).
- [39] A.R. Edmonds "Angular Momentum in Quantum Mechanics", (Princeton University Press, Princeton N.J., 1957).

- [40] H.A. Bethe and E.E. Salpeter, "Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms" (Academic Press Inc., New York, 1957).
- [41] K. Kayama and J.C. Baird, *J. Chem. Phys.* 46, 2604 (1967).
- [42] P.R. Fontana, *Phys. Rev.* 125, 220 (1962).
- [43] M. Tinkham and M.W.P. Strandberg, *Phys. Rev.* 97, 937 (1955).
- [44] I. Kovacs, *Can. J. Phys.* 36, 309 (1958).
- [45] R.W. Field, B.G. Wicke, J.D. Simmons and S.G. Tilford, *J. Mol. Spectry* 44, 383 (1972).
- [46] M.H. Hebb, *Phys. Rev.* 49, 610 (1936).
- [47] L. Veseth, *J. Phys. B* 6, 1473 (1973).
- [48] R. Schlapp, *Phys. Rev.* 39, 806 (1932).
- [49] S.L. Miller, C.H. Townes, *Phys. Rev.* 90, 537 (1953).
- [50] L. Veseth, *J. Phys. B* 6, 1484 (1973).
- [51] K.P. Huber and G. Herzberg, "Constants of Diatomic Molecules", (Van Nostrand, New York 1978), et références incluses.
- [52] P. Kristiansen, *Can. J. Physics* 56, 1399 (1978).
- [53] R. Winter, I. Barnes, E.H. Fink, J. Wildt and F. Zabel, *J. Mol. Structure* 80, 75 (1982).
- [54] C.A. McDonald, J.H.D. Eland and R.F. Barrow, *J. Phys. B* 15, L-93 (1982).
- [55] I. Barnes, K.H. Becker and E.H. Fink, *Chem. Phys. Letters* 67, 314 (1979).
- [56] R. Winter, I. Barnes, E.H. Fink, J. Wildt and F. Zabel, *Chem. Phys. Letters* 73, 297 (1980).
- [57] R. Winter, I. Barnes, J. Wildt and F. Zabel, *Chem. Phys. Letters* 94, 335 (1983).
- [58] J. Vergès, C. Effantin, O. Babaky, J. d'Incan, S.J. Prosser and R.F. Barrow, *Physica Scripta* 25, 338 (1982).
- [59] { J.A. Hall, *J. Chem. Phys.* 58, 1140 (1973).
S.R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* 61, 1708 (1974).
- [60] F.D. Wayne and E.A. Colbourn, *Mol. Physics* 34, 1141 (1977).
- [61] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, "Mécanique Quantique", Chapitre IV (Hermann, Paris 1973).

- [62] S. Fraga, J. Karkowski, K.M.S. Saxena, "Handbook of Atomic Data", (Elsevier, Amsterdam 1976).
- [63] { C. Lhuillier, Thèse Paris 1976.
C. Lhuillier et J.P. Faroux, J. de Physique Paris 38, 747 (1977).
- [64] R.A. Hegstrom, Phys. Rev. A 19, 17 (1979).
- [65] J. Vigué, Thèse Paris 1978 (Réf. 3), Chapitre I.
- [66] { H.H. Van Vleck, Phys. Rev. 40, 544 (1932),
J. Vigué, Thèse de 3ème Cycle, Paris 1974.
- [67] A.J. Stone, Proc. R. Soc. London A 271, 424 (1963).
- [68] W.H. Flygare et R.C. Benson, Mol. Physics 20, 225 (1971).
- [69] G.C. Wick, Nuovo Cimento 10, 118 (1933),
Z. fur Physik 85, 25 (1933),
Phys. Rev. 73, 51 (1948).
- [70] C.H. Townes et A.L. Schawlow, "Microwave Spectroscopy", Mc Graw Hill (1955).
- [71] J.M. Brown, M. Kaise, C.M.L. Kerr and D.J. Milton, Mol. Physics 36, 553 (1978).
- [72] A. Carrington, D.H. Levy and T.A. Miller, "Electron Resonance of Gaseous Diatomic Molecules", in "Advances in Chemical Physics" (1970).
- [73] K.K. Docken and R.R. Freeman, J. Chem. Phys. 61, 4217 (1974).
- [74] A. Büchler and D.J. Meschi, J. Chem. Phys. 63, 3586 (1975).
- [75] W. Lichten, Phys. Rev. A 3, 594 (1971).
- [76] H. Christensen and L. Veseth, J. Mol. Spectroscopy 72, 438 (1978).
- [77] H. Lefebvre-Brion et R.W. Field, Comments At. and Mol. Phys. 11, 37 (1981).
- [78] J.T. Hougen, Réf. 12, p. 41
- [79] M.S. Child, Can. J. Phys. 53, 1838 (1975).
- [80] J.M. Brown, E.A. Colbourn, J.K.G. Watson and F.D. Wayne, J. Mol. Spectry 74, 294 (1979).
- [81] T.A. Miller, Mol. Physics 16, 105 (1969).
- [82] T.M. Bergeman and S.C. Wofsy, Chem. Phys. Letters 15, 104 (1972).
- [83] K.A. Meyer and D.R. Crosley, Can. J. Physics 51, 2120 (1973).
- [84] C. Effantin, J. d'Incan, J. Vergès, M.T. MacPherson and R.F. Barrow, Chem. Phys. Letters 70, 560 (1980).

- [85] J.B. Tatum and J.K.G. Watson, *Can. J. Physics* 51, 2120 (1973).
- [86] R.A. Gottscho, J. Brooke Koffend, R.W. Field and J.R. Lombardi, *J. Chem. Phys.* 68, 4110 (1978).
- [87] G. Gouédard et J.C. Lehmann, *J. de Phys. Lettres Paris* 38, L-85 (1977).
- [88] J.A. Armstrong, P. Escherick and J.J. Wynne, Colloque C.N.R.S. n° 273, 16 (1977) (Editions du C.N.R.S. Paris).
- [89] G.H. Dieke, *Phys. Rev.* 60, 523 (1941).
- [90] J. Dufayard, J.M. Negre and O. Nedelec, *J. Chem. Phys.* 61, 3614 (1974).
- [91] A. Jenouvrier, *Can. J. Physics* 61, 1531 (1983), et communication privée.
- [92] L. Landau et E. Lifschitz, *Mécanique Quantique*, Ed. Mir (Moscou - 1966).
- [93] C. Cohen-Tannoudji et P. Avan, Colloque C.N.R.S. N° 273, p. 93 (1977) (Editions du C.N.R.S. Paris).
- [94] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 33, 247 (1960).
- [95] M.S. Child, *J. Mol. Spectroscopy* 33, 487 (1970),
 " " " " " 45, 293 (1973).
- [96] M.S. Child, in *Molecular Spectroscopy II*, Chap. 7 (Barrow R.F., Long D.A., Millen D.J. editors), Chem. Soc. London 1974.
- [97] A.S. Dickinson and R.B. Bernstein, *Mol. Physics* 18, 305 (1970).
- [98] R.B. Bernstein, *Phys. Rev. Letters* 16, 385 (1966).
- [99] J.M. Ricks and R.F. Barrow, *Can. J. Physics* 47, 2423 (1969).
- [100] J. Vigué, Thèse Paris 1978 (Réf. 3) partie II.
- [101] R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* 45, 4510 (1966).
- [102] G. Gouédard et J.C. Lehmann, *J. de Phys.* 34, 693 (1973).
- [103] J.P. Barrat et C. Cohen-Tannoudji, *J. de Phys.* 22, 329 (1961),
 " " " " 22, 443 (1961).
- [104] M. Dumont, Thèse Paris (1971).
- [105] M. Ducloy, Thèse Paris (1973).
- [106] W. Happer, E.B. Saloman, *Phys. Rev.* 23, 160 (1967),
 D. Dily, Thèse de 3ème Cycle, Paris (1970),
 A. Omont, *Progress in Quant. Electronics* 5, 68 (1977).
- [107] A. Messiah, "Mécanique Quantique", Dunod Editeur, Paris

- [108] A. Omont, *J. de Physique* 26, 26 (1965).
- [109] E.B. Alexandrov, *Opt. Spectroscop.* 14, 233 (1963).
- [110] A. Corney, *G.W. Series, Proc. Phys. Soc. (London)* 83, 207 (1964).
- [111] W. Hanle, *Z. Physik* 30, 93 (1924).
- [112] J. Brossel, *Ann. de Physique* 7, 622 (1952).
- [113] R.F. Brebrick, *J. Chem. Phys.* 48, 5741 (1968),
J. Berkowitz and W.A. Chupka, *J. Chem. Phys.* 48, 5743 (1968).
- [114] M. Broyer, G. Gouédard, J.C. Lehmann and J. Vigué,
Adv. At. and Mol. Physics 12, 165 (1976).
- [115] J. Genard, *Physica* 2, 328 (1935).
- [116] M. Broyer, *Thèse de 3ème Cycle, Paris* (1973).
- [117] S. Haroche, "Topics in Applied Physics", edited by K. Shimoda
(Springer-Verlag, Berlin, 1976), vol. 13 pp. 253-313.
- [118] T.W. Hansch, *Appl. Optics* 11, 895 (1972).
- [119] G. Gouédard et J.C. Lehmann
C.R. Acad. Sc. Paris 288 B, 13 (1979),
J. de Phys. Lettres 40, L-119 (1979).
- [120] R. Wallenstein, J.A. Paisner and A.L. Schawlow,
Phys. Rev. Letters 32, 1333 (1974).
- [121] P. Lebow, F. Raab and H. Metcalf, *Phys. Rev. Lett.* 42, 85 (1979).
- [122] F. Raab, T. Bergeman, D. Lieberman and H. Metcalf,
Phys. Rev. A 24, 3120 (1981).
- [123] K.G. Ibbs and A.J. McCaffery
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 , 77, 631 (1981),
" " " " " " 77, 637 (1981).
- [124] R.W. Field, *J. Chem. Phys.* 60, 2400 (1974).
- [125] R.W. Field, A. Lagerqvist, I. Renhorn, *Physica Scripta* 14, 298 (1976).
- [126] B. Wellegehausen, A. Topouzkanian, C. Effantin and J. d'Incan,
Optics Comm. 41, 437 (1982).
- [127] A. Jenouvrier, B. Pascat and H. Lefebvre-Brion,
J. Mol. Spectry 45, 46 (1973).
- [128] R.W. Field and H. Lefebvre-Brion, *Acta Physica Acad. Scient.
Hungaricae* 35, p. 51 (1974).