



HAL
open science

Étude des spectres électroniques et courbes de potentiel de dimères alcalins hétéronucléaires

Houssam Salami

► **To cite this version:**

Houssam Salami. Étude des spectres électroniques et courbes de potentiel de dimères alcalins hétéronucléaires. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. ⟨NNT : >. ⟨tel-00382009⟩

HAL Id: tel-00382009

<https://theses.hal.science/tel-00382009v1>

Submitted on 7 May 2009

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.



HAL Authorization

THÈSE

Présentée

Devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD – LYON 1

Pour l'obtention

Du DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

présentée et soutenue publiquement le 19 Juillet 2007

par

M. Houssam SALAMI

**Étude des spectres électroniques et courbes de potentiel de
dimères alcalins hétéronucléaires**

Directeur de thèse : Mme Amanda ROSS

JURY: Mme Monique AUBERT-FRECON, Président
 M. Stephen ASHWORTH
 M. Patrice CACCIANI, Rapporteur
 M. Paweł KOWALCZYK, Rapporteur
 Mme Sylvie MAGNIER, Rapporteur
 Mme Amanda ROSS

Président de l'Université

Vice-Président du Conseil Scientifique

Vice-Président du Conseil d'Administration

Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. COLLET

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur J. LIETO

M. le Professeur D. SIMON

M. G. GAY

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut Techniques de Réadaptation

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU

Directeur : M. le Professeur H. PINON

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE

Directeur : M. le Professeur M. EGEA

Directeur : Mme. le Professeur H. PARROT

Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

À ma famille ...

REMERCIEMENTS

J'ai effectué cette thèse au sein du Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire. Je remercie son directeur Christian Bordas ainsi que tous ses membres de m'avoir accueilli dans les meilleures conditions.

Je tiens à exprimer mon amitié et ma plus vive gratitude à Amanda Ross. Elle a dirigé cette thèse avec un grand soin à la fois scientifique et humain. Il suffit de savoir que ce travail n'aura pas abouti sans son savoir scientifique, sa disponibilité et son attention, pour déduire que mes remerciements ne seront jamais à la hauteur de son apport.

J'exprime aussi ma profonde gratitude à Patrick Crozet d'avoir été toujours disponible et attentif à mon sujet. Je le remercie également pour sa générosité scientifique qu'il a manifestée aussi bien au cours des expériences que dans ses réponses à mes questions durant les nombreuses discussions.

Ce travail doit beaucoup à la fructueuse collaboration avec Robert Le Roy, professeur à l'université de Waterloo. Je le remercie beaucoup pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour les nombreux changements qu'il a introduits dans ses programmes pour les adapter à mes données expérimentales.

Je remercie vivement aux Professeurs P. Kowalczyk et W. Jastrzębski de m'avoir accueilli chaleureusement dans leurs laboratoires durant mon séjour à Varsovie. Ils m'ont permis de découvrir les expériences de spectroscopie de polarisation laser et ont été disponibles et bienveillants.

Je remercie également tous les membres de Jury et particulièrement Madame Frécon pour ses réponses claires et précieuses à mes nombreuses interrogations à caractères théoriques durant cette thèse.

Je ne saurais oublier les autres membres de l'équipe, spécialement Raphaël Vallon et Bernard Erba pour leur amitié et pour les moments agréables qu'on a partagés.

Finalement je remercie infiniment mes parents pour la confiance qu'ils m'ont toujours accordée, pour leur soutien et leur amour sans lesquels je n'aurais jamais pu rien faire.

Tables des matières

Introduction	1
1 Outils Théoriques	9
1.1 Hamiltonien d'un système diatomique.....	9
1.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	11
1.3 Energies vibrationnelles et rotationnelles.....	13
1.4 La méthode RKR.....	18
1.5 La méthode IPA.....	21
1.6 Potentiel à grande distance internucléaire.....	22
1.7 Near Dissociation Expansion (NDE).....	24
1.8 Ajustement des paramètres diatomiques (DPARFIT).....	26
1.9 Ajustement Analytique (DPOTFIT).....	28
2 Première observation et caractérisation de l'état $a^3\Sigma^+$	33
2.1 Introduction.....	33
2.2 Aperçu historique.....	34
2.2.1 L'état $a^3\Sigma^+$ étudié en spectroscopie laser.....	35
2.2.2 Photoassociation des dimères alcalins.....	40
2.3 Etude expérimentale.....	45

2.4	Analyse.....	55
2.4.1	Attribution des spectres.....	56
2.4.2	Ajustement (niveau par niveau) – Paramètres effectifs.....	61
2.4.3	Polynômes de Dunham.....	63
2.4.4	Ajustement des énergies par la méthode NDE.....	64
2.4.5	Courbe RKR itérée.....	65
2.4.6	Potentiel analytique (Morse/Long Range).....	68
	A. Méthodologie.....	69
	B. Test sur la courbe ab initio.....	71
	C. Modèles utilisés.....	72
	D. Meilleures courbes de potentiel.....	78
	E. Constantes spectroscopiques.....	82
2.5	Calcul de facteurs de Franck-Condon (FCF).....	83
2.6	Conclusion.....	84

3 Étude de l'état fondamental de KLi jusqu'à la limite de dissociation 93

3.1	Introduction.....	93
3.2	Étude expérimentale des isotopologues $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ et $^{39}\text{K}^7\text{Li}$	95
3.2.1	L'isotopologue le plus léger, $^{39}\text{K}^6\text{Li}$	96
3.2.2	L'isotopologue principal, $^{39}\text{K}^7\text{Li}$	104
3.3	Résultats (PEC, Constantes spectroscopiques, \mathcal{D}_e).....	111
3.3.1	$^{39}\text{K}^6\text{Li}$	111
	A. Polynômes de Dunham.....	112
	B. Développement NDE.....	115
	C. Courbe analytique: M-LR.....	120
3.3.2	$^{39}\text{K}^7\text{Li}$	125
	A. Polynômes de Dunham.....	125
	B. Développement NDE.....	129
	C. Courbe analytique: M-LR.....	132

3.4	Effet isotopique.....	136
3.5	Étude des effets non-Born Oppenheimer.....	138
3.6	Énergie d'échange.....	146
3.7	Conclusion.....	147
4	Investigation de NaLi par spectroscopie de polarisation entre 29000 – 33900 cm⁻¹.....	153
4.1	Introduction.....	153
4.2	Principe de spectroscopie de polarisation laser (PLS).....	154
4.3	Étude expérimentale.....	159
4.4	Résultat et Analyse.....	161
4.5	Conclusion.....	167
5	Conclusion.....	171
	Annexe A (Atlas de l'iode).....	175
	Annexe B (Constante spin-orbite de CuCl ₂).....	179

INTRODUCTION

Notre connaissance de la structure des atomes et des molécules est essentiellement due aux études spectroscopiques. Les informations sur la structure moléculaire et sur les interactions des molécules avec leur entourage peuvent être déduites des spectres d'absorption ou d'émission générés par l'interaction de la radiation électromagnétique avec la matière.

La spectroscopie des dimères alcalins a été un sujet de recherche intensivement étudié à cause de leur intérêt théorique comme étant des molécules "simples" avec deux électrons de valence. D'un point de vue expérimental, elles sont relativement faciles à produire et leur zone spectrale d'absorption est majoritairement dans le visible, zone accessible par plusieurs types de laser. Récemment, la recherche sur les dimères alcalins a rebondi avec le refroidissement et le piégeage des atomes par faisceau laser, un domaine qui a été récompensé par le prix Nobel de physique en 1997.

La photoassociation des molécules ultrafroides a propulsé l'étude des états fondamentaux des hétérodimères alcalins au-delà des intérêts théoriques et a réorienté l'intérêt vers les études des niveaux moléculaires quantiques élevés, correspondant à des probabilités élevées de trouver les deux atomes avec une séparation internucléaire importante. En effet l'efficacité de la photoassociation est favorisée à grande distance internucléaire puisque l'amplitude de la fonction d'onde de collision et la densité des paires d'atomes proches sont considérables à de telles distances (la densité est proportionnelle au carré de la distance R entre les atomes).

Dans le cas d'un dimère alcalin homonucléaire, l'interaction atomique dans les états issus de $M(S) + M(P)$ varie en $1/R^3$ à grande distance internucléaire. Les états attractifs convergent très lentement vers l'asymptote. On trouve des points tournants des derniers niveaux vibrationnels très loin de la distance d'équilibre. Le recouvrement entre la fonction d'onde des niveaux peu liés et la fonction d'onde "libre" des atomes froids ($S+S$) est alors favorable.

Au contraire, l'interaction entre deux atomes alcalins différents $M(S) + M'(P)$ est de type van der Waals, dipôle induit - dipôle induit, et la contribution des forces de dispersion, seules composantes attractives de la liaison, varie en $1/R^6$. Les premiers niveaux liés en dessous de l'asymptote atomique ont alors des points tournants externes assez modestes et le recouvrement entre les fonctions d'onde des niveaux des états fondamental et excité à grande distance internucléaire n'est pas aussi favorable que dans le cas des atomes identiques. Ceci explique pourquoi les hétérodimères sont plus délicats à photoassocier comparativement aux homodimères. Une molécule formée de deux atomes fermioniques peut être bosonique et devenir un condensat stable à des températures ultrafroides. Dans ce contexte aussi, les hétérodimères ont suscité un intérêt récemment.

Les récents développements dans le domaine de la photoassociation des atomes froids des espèces alcalines hétéronucléaires telles que NaCs [1, 2], LiCs [3], RbCs [4, 5] et KRb [6-9] ont suscité une motivation supplémentaire pour étudier ces espèces près de leurs limites de dissociation par voie de spectroscopie "classique", car les observations par photoassociation sont rarement très étendues, et ne permettent pas alors l'identification des niveaux observés.

Le dimère KLi est difficile à former en photoassociation. Cela est dû essentiellement au faible coefficient de dispersion C_6 qui fait que les coefficients de Franck-Condon pour photoassocier deux atomes dans des états liés sont très faibles. Wang et Stwalley en 1998 [10] ont démontré que par rapport aux hétérodimères alcalins, KLi et NaLi présentent les plus faibles probabilités de photoassociation. Néanmoins, KLi incarne un cas particulièrement intéressant dans le domaine de la condensation des molécules froides puisque ses isotopes naturels permettent la réalisation de toutes les combinaisons possibles entre bosons et fermions.

Le thème central de mon travail de recherche a été consacré à la caractérisation des états fondamentaux de KLi, $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Sigma^+$, jusqu'à leur limite de dissociation atomique $K(4s)+Li(2s)$. Un autre sujet important reporté dans cette thèse était l'étude simultanée des deux isotopologues $^{39}K^7Li$ et $^{39}K^6Li$ pour évaluer les effets non Born-Oppenheimer sachant que seulement les hydrures et Li_2 , ont révélé des effets non Born-Oppenheimer en absence de rotation. Nous citons essentiellement les travaux de J. A. Coxon et T. C. Melville sur

l'état fondamental de ${}^6\text{Li}_2$ où ces auteurs ont mis en évidence une différence entre l'énergie de dissociation de ${}^6\text{Li}_2$ et ${}^7\text{Li}_2$ de $\sim 0.13(9) \text{ cm}^{-1}$ [11] dans une extension de travaux réalisés à Lyon [12, 13].

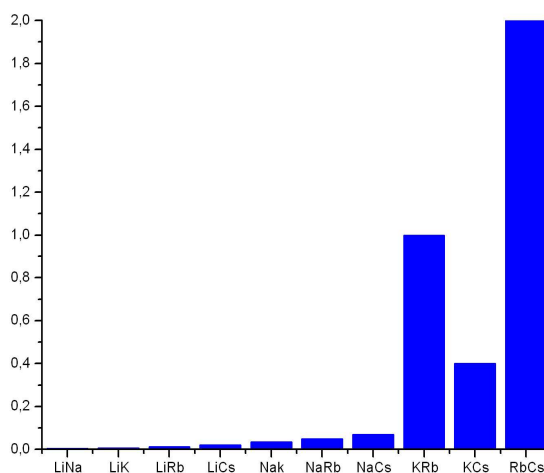


Figure 1 : Valeurs relatives des facteurs de Franck-Condon [10] concernant les transitions de photoassociation hétéronucléaire $(S+S) - (S+P)$ à grande distance internucléaire.

La fluorescence induite par laser (LIF) couplée à la spectroscopie de Fourier a été largement exploitée ces dernières années par notre groupe. En plus de sa sélectivité et sa sensibilité, cette technique est parfaitement adaptée à l'étude des états de basses énergies. Pendant ce travail, j'ai rassemblé une grande base de données constituée des spectres de LIF déjà enregistrés à Lyon, notamment pour l'état $X^1\Sigma^+$ de l'isotopologue principal, ${}^{39}\text{K}{}^7\text{Li}$, puis poursuivi les expériences semblables pour obtenir l'équivalent pour ${}^{39}\text{K}{}^6\text{Li}$.

Les expériences réalisées pour étendre l'observation expérimentale vers les très hauts nombres quantiques vibrationnels, et pour détecter des transitions caractérisant l'état $a^3\Sigma^+$ de la molécule de KLi, ont été assez laborieuses en raison du manque de modèles précis tenant compte de toutes les interactions spin-orbite possibles dans les états issus des configurations $\text{K}(4p) + \text{Li}(2s)$, surtout pour les niveaux voisins de l'asymptote atomique. Néanmoins, nous avons réussi à exciter des états supérieurs qui ont émis vers des niveaux très proches de la limite de dissociation en atomes $\text{K}(4s) + \text{Li}(2s)$, et ce, dans les deux isotopologues de KLi. Pour l'isotopologue principal, ${}^{39}\text{K}{}^7\text{Li}$, les observations ne concernaient que des niveaux de l'état $X^1\Sigma^+$; quant à ${}^{39}\text{K}{}^6\text{Li}$, des transitions vers $a^3\Sigma^+$ ont

également été enregistrées. Pour cet état triplet, nous avons détecté 6 niveaux vibrationnels dans $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ qui ont des énergies de liaison entre 7 et 87 cm^{-1} et qui représentent $\sim 25\%$ du puits de potentiel. Les approches d'ajustement sous formes de polynômes de Dunham ou de développement NDE ne sont pas adaptées à ce genre de données "inhabituel" (nombre médiocre d'observations, et surtout absence de transitions vers des distances internucléaires (R) proches de l'équilibre).

Une grande partie du travail qui a conduit à ce mémoire concerne le traitement des données ainsi obtenues. Ayant pour objectif la description expérimentale la plus complète et précise possible des états électroniques sondés, nous avons dû considérer :

- 1) à quel point il serait raisonnable de prédire des niveaux vibrationnels inférieurs à ceux observés (état $a^3\Sigma^+$) à partir de peu d'observations (en général, la spectroscopie "classique" se trouve face à la situation inverse, où l'exploration "vers le haut" pose un problème). La démarche que nous avons suivie conduit à une procédure qui pourrait s'avérer utile dans d'autres situations d'analyse semblables (par exemple, la spectroscopie de photoassociation cible aussi les niveaux vibrationnels élevés des états qu'elle sonde).
- 2) Les limitations de l'approximation de Born-Oppenheimer pour la molécule KLi sous effet de substitution isotopique de l'atome léger. Ici, l'analyse s'appuyait sur la grande fiabilité des différences en énergies de transitions de fluorescence enregistrées par spectrométrie de Fourier, pas sur le calibrage absolu.

Dans les deux cas, le traitement de données a été effectué d'abord par ajustement par moindres carrés sur un ensemble de paramètres, ce qui peut aboutir à la construction d'une courbe de potentiel par méthode semi-classique, *e.g.* méthode RKR (Rydberg Klein Rees [14-17]) et ensuite par des représentations par courbe de potentiel analytique, utilisant la solution de l'équation de Schrödinger radiale pour déterminer les énergies rovibrationnelles de façon purement quantique. La dernière étape m'a conduit à implanter et à utiliser le programme **DPOTFIT** [18] mis à la disposition de la communauté scientifique par R. J. Le Roy (université de Waterloo, Canada) en 2006. Les premiers résultats obtenus avec les modèles alors prévus avec ce code étaient plutôt décevants.

L'originalité de cette partie de travail est l'introduction d'un potentiel analytique, que nous avons appelé M-LR (Morse-Long Range), qui a la forme d'un potentiel de Morse proche de l'équilibre et une forme en C_6/R^6 et C_8/R^8 à grandes distances internucléaires alors que les

modèles présents, notamment MLJ (Morse – Lennard Jones) se contentent seulement de C_6/R^6 .

L'état $a^3\Sigma^+$ de KLi étant faiblement lié, les interactions attractives sont essentiellement dues aux forces de van der Waals proportionnelles à C_6/R^6 et C_8/R^8 . En discutant avec R. J. Le Roy des instabilités constatées avec le modèle MLJ qui avait pourtant décrit correctement l'état fondamental de Li_2 , il a introduit le potentiel analytique M-LR dans **DPOTFIT**, ce qui a permis de réaliser une courbe de potentiel très satisfaisante en s'appuyant sur les coefficients C_6 et C_8 obtenus par calcul *ab initio* [19, 20] et en n'optimisant que les paramètres décrivant la contribution "Morse modifiée" du potentiel, qui évolue vers $\mathcal{D} - \sum C_n/R^n$ à grande distance.

Cette collaboration a été fructueuse et enrichissante et je profite de cette occasion pour remercier Pr Le Roy pour son aide précieuse et pour sa disponibilité.

L'ensemble des outils de travail pour l'analyse, communs à tout ce mémoire, sont présentés dans le premier chapitre. Le chapitre 2 décrit les travaux conduisant à une courbe de potentiel pour l'état $a^3\Sigma^+$ de KLi ; alors que le chapitre 3 décrit en détail l'examen approfondi de l'état $X^1\Sigma^+$.

La fluorescence induite par laser, LIF (Laser Induced Fluorescence) et la spectroscopie de polarisation laser, PLS (Polarisation Labelling Spectroscopy) sont complémentaires dans le sens où la première permet d'investiguer les états de basses énergies alors que PLS en schéma V (*cf. chapitre 4*) est mieux adaptée à l'étude des états excités. Dans le cadre d'une collaboration franco-polonaise, je suis allé à l'institut de Physique à l'université de Varsovie où j'ai participé aux expériences sur NaLi dans la zone de 29000 – 33900 cm^{-1} . Ces expériences ont abouti à la caractérisation d'un état de symétrie Π jamais observé auparavant [21]. Je remercie tout le groupe polonais pour son accueil chaleureux et l'opportunité qu'ils m'ont donnée pour découvrir leurs expériences. Je présente les résultats préliminaires obtenus de ce travail au chapitre 4.

Référence :

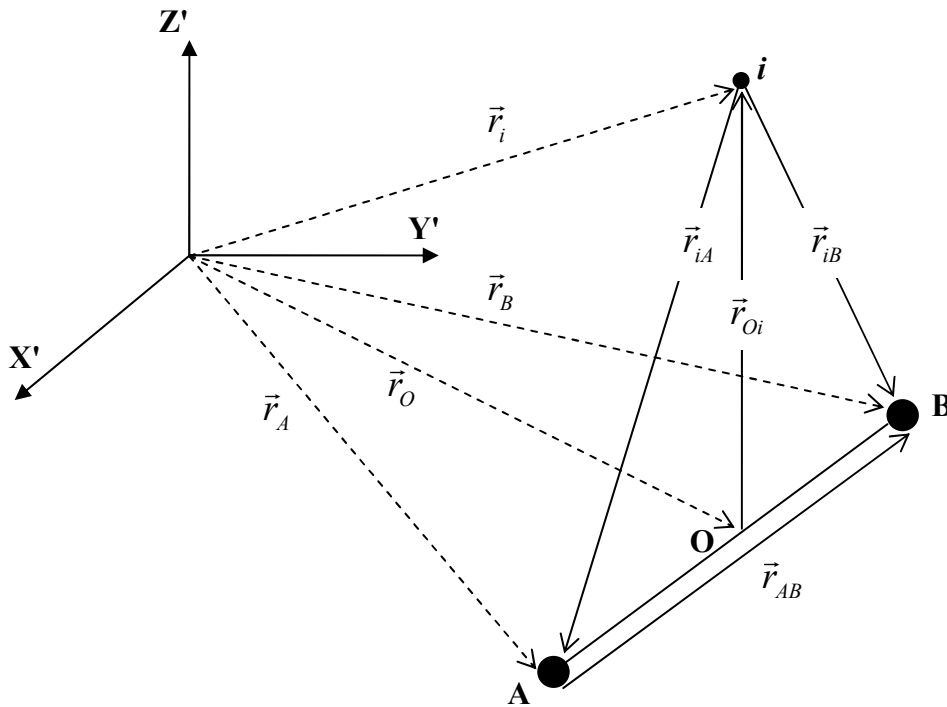
- [1] C. Haimberger, J. Kleinert, O. Dulieu, and N. P. Bigelow, *J. Phys. B* **39**, (2006) S957.
- [2] C. Haimberger, J. Kleinert, M. Bhattacharya, and N. P. Bigelow, *Phys. Rev. A* **70**, (2004) 021402(R).
- [3] S. D. Kraft, P. Staunum, J. Lange, L. Vogel, R. Wester, and M. Weidmüller, *J. Phys. B* **39**, (2006) S993.
- [4] A. J. Kerman, J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **92**, (2004) 153001/153001-153004.
- [5] J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **94**, (2005) 203001.
- [6] D. Wang, J. Qi, M. F. Stone, O. Nikolayeva, B. Hattaway, S. D. Gensemer, H. Wang, W. T. Zemke, P. L. Gould, E. E. Eyler, and W. C. Stwalley, *Eur. Phys. J. D* **31**, (2004) 165-177.
- [7] D. Wang, J. Qi, M. F. Stone, O. Nikolayeva, H. Wang, B. Hattaway, S. D. Gensemer, P. L. Gould, E. E. Eyler, and W. C. Stwalley, *Phys. Rev. Lett.* **93**, (2004) 243005/243001-243004.
- [8] M. W. Mancini, G. D. Telles, A. R. L. Caires, V. S. Bagnato, and L. G. Marcassa, *Phys. Rev. Lett.* **92**, (2004) 133203.
- [9] D. Wang, E. E. Eyler, P. L. Gould, and W. C. Stwalley, *Physical Review A*, (2005) 032502.
- [10] H. Wang and W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* **108**, (1998) 5767.
- [11] J. A. Coxon and T. C. Melville, *J. Mol. Spectrosc.* **235**, (2006) 235-247.
- [12] X. Wang, J. Magnes, A. M. Lyyra, A. J. Ross, F. Martin, P. M. Dove, and R. J. Le Roy, *J. Chem. Phys.* **117**, (2002) 9339-9346.
- [13] A. Adohi-Krou, F. Martin, A. J. Ross, C. Linton, and R. J. LeRoy, *J. Chem. Phys.* **121**, (2004) 6309-6316.
- [14] R. Rydberg, *Z. Physik* **73**, (1931) 376.
- [15] R. Rydberg, *Z. Physik* **80**, (1933) 514.
- [16] O. Klein, *Z. Physik* **76**, (1932) 226.
- [17] A. L. G. Rees, *Proc. Phys. Soc. London* **59**, (1947) 998.

- [18] R. J. Le Roy, J. Y. Seto, and Y. Huang, **DPotFit 1.2**, "*A computer Program for fitting diatomic Molecule Spectra to Potential Energy Functions*" University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-662R, (2006).
- [19] A. Derevianko, J. F. Babb, and A. Dalgarno, *Physical Review A* **63**, (2001) 052704.
- [20] S. G. Porsev and A. Derevianko, *J. Chem. Phys.* **119**, (2003) 844-850.
- [21] N. H. Bang, A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, and H. Salami, *Optica Applicata* **36**, (2006) 499-504.

OUTILS THEORIQUES

1.1 HAMILTONIEN D'UN SYSTEME DIATOMIQUE

Soit une molécule diatomique constituée d'un noyau A de masse m_A et de charge Z_A et d'un noyau B de masse m_B et de charge Z_B et contenant N électrons ($i = 1, \dots, j, \dots, N$) de masse m chacun.



Le hamiltonien du système s'écrit dans le référentiel lié au laboratoire (X', Y', Z') :

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} + H^{rel} \quad (1.1)$$

T_N est l'énergie cinétique des noyaux, T_e est l'énergie cinétique des électrons alors que V_{NN} , V_{Ne} et V_{ee} sont les énergies potentielles d'interaction électrostatique entre noyau-noyau, noyau-électron et électron-électron respectivement.

En unités atomiques^{*}, on peut écrire:

$$T_N = \frac{1}{2m_A} P_A^2 + \frac{1}{2m_B} P_B^2 \quad T_e = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2} \quad (1.2)$$

$$V_{NN} = \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad V_{Ne} = - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{r_{iB}} \quad V_{ee} = - \sum_{i,j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.3)$$

Les effets relativistes, H^{rel} , qui mettent en valeur les interactions dues aux spins seront négligés tout le long de ce chapitre

Changement de système de coordonnées :

L'hamiltonien total étant invariable dans une translation totale du système, nous allons nous placer dans le système relatif au centre géométrique, O , des noyaux. Les nouvelles coordonnées, \vec{r}_{AB} et \vec{r}_{O_i} s'écrivent sous la forme

$$\vec{r}_{AB} = \vec{r}_B - \vec{r}_A; \quad \vec{r}_{oi} = \vec{r}_i - \frac{1}{2}(\vec{r}_A + \vec{r}_B); \quad \vec{r}_{iA} = \vec{r}_{iO} - \frac{1}{2}\vec{r}_{AB}; \quad \vec{r}_{iB} = \vec{r}_i + \frac{1}{2}\vec{r}_{AB}$$

Les termes d'énergie cinétique et potentielle s'écrivent alors

$$V = \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{\left| \vec{r}_{iO} - \frac{1}{2}\vec{r}_{AB} \right|} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{\left| \vec{r}_{iO} + \frac{1}{2}\vec{r}_{AB} \right|} - \sum_{i,j \neq i}^N \frac{1}{\left| \vec{r}_{io} - \vec{r}_{jo} \right|} \quad (1.4)$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N P_{io}^2 + \frac{1}{8\mu} P_o^2 + \frac{1}{2\mu} P_{AB}^2 + \frac{1}{2\nu} \vec{P}_{AB} \cdot \vec{P} \quad (1.5)$$

$$\text{Avec: } \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}, \quad \nu = \frac{m_A m_B}{m_A - m_B}, \quad \vec{P}_0 = \sum_i^N \vec{P}_{i0}, \quad \vec{P}_\alpha = -i\vec{\nabla}_\alpha$$

L'équation de Schrödinger n'ayant pas de solution exacte même pour le système diatomique le plus simple, à 1 seul électron, on procède à des approximations avec des

^{*} $\hbar = 1$, $m_e = 1$, $e = -1$, 1Hartree = 27.2114eV, 1bohr = $a_0 = 0.529117 \text{ \AA}$

degrés divers de sophistication (Born-Oppenheimer, adiabatique standard, adiabatique améliorée, ...). Une approximation répandue consiste à négliger le terme de couplage entre électrons et noyaux dans l'expression de l'énergie cinétique :

$$\frac{1}{2\nu} \vec{P}_{AB} \cdot \vec{P} = 0 \text{ (ce n'est pas une approximation si la molécule est homonucléaire).}$$

L'énergie cinétique du système (Eq. 1.5) s'écrit alors:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N P_{i\sigma}^2 + \frac{1}{8\mu} P_o^2 + \frac{1}{2\mu} P_{AB}^2 \quad (1.6)$$

1.2 APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

L'approximation de Born-Oppenheimer [1] est sans doute l'approximation la plus citée de la physique moléculaire. Cela revient au fait que même pour la molécule la plus simple, ne contenant que 3 particules, l'équation de Schrödinger n'a pas de solution exacte. Cette approximation est basée sur la différence de masses significative entre les électrons et les nucléons ($m_p/m_e \sim 1836$) ce qui fait que quand le noyau change de position, les électrons peuvent s'adapter instantanément à son mouvement. Ainsi, au lieu de résoudre l'équation de Schrödinger pour une collection d'électrons et de nucléons mobiles, on considère les noyaux comme étant fixes et on résout l'équation de Schrödinger électroniques.

1ère étape : On traite le mouvement des électrons pour des noyaux fixes et de masses infinies, ceci revient à négliger les termes en $\frac{1}{8\mu} P_o^2 + \frac{1}{2\mu} P_{AB}^2$ de l'équation (1.6)

$$\text{Par conséquent, } T_e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N P_{i\sigma}^2 \equiv T_e^{BO} \quad (1.7)$$

$$\text{Et } H_e^{BO} = T_e^{BO} + V_{eN} + V_{ee} \quad (1.8)$$

L'équation de Schrödinger pour le mouvement des électrons s'écrit alors :

$$H_e^{BO} \Psi_n = E_n \Psi_n \quad \text{avec: } \Psi_n \equiv \Psi_n(r_i, R), \quad E_n \equiv E_n(R) \quad \text{avec } R \equiv r_{AB} \quad (1.9)$$

2ème étape : On revient à l'équation complète* en ajoutant à H_e^{BO} de l'équation (1.8) les termes du hamiltonien ne dépendant que des noyaux :

$$H = H_e^{BO} + T_N + V_{NN} \quad (1.10)$$

Avec $T_N = \frac{1}{2\mu} P_{AB}^2$ et $V_{NN} = \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$ est une constante pour un $R \equiv r_{AB}$ donné

Puis on résout l'équation de Schrödinger complète dans l'approximation de B.O.

$$H\xi = E\xi \quad (1.11)$$

ξ est ensuite développée sur la base des fonctions propres de H_e^{BO} (supposées connues) et des fonctions propres nucléaires que l'on cherche

$$\xi = \sum_n C_n \Psi_n(r_i, R) \Phi(R) \quad (1.12)$$

On reporte cette expression dans l'équation de Schrödinger, on multiplie à gauche par Ψ_i^* et on intègre sur les coordonnées électroniques, on obtient:

$$\begin{aligned} \sum_n C_n (\langle \Psi_i | H_e^{BO} | \Psi_n \rangle \langle \Phi_n \rangle + \langle \Psi_i | T_N | \Psi_n \rangle \langle \Phi_n \rangle) &= E \sum_n C_n \langle \Psi_i | \Psi_n \rangle \langle \Phi_n \rangle = E_n C_n \Phi_n \\ \Rightarrow C_n E_n \Phi_n + \sum_n C_n \langle \Psi_i | T_N | \Psi_n \rangle \langle \Phi_n \rangle &= E C_n \Phi_n \\ \Rightarrow C_n E_n \Phi_n + C_n T_N \Phi_n &= E C_n \Phi_n \end{aligned}$$

$$\boxed{(T_N + E_n(R) - E) \Phi_n(R) = 0} \quad (1.13)$$

L'équation 1.13 exprime l'énergie de vibration-rotation d'un système diatomique dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

* Contrairement à l'approximation adiabatique, l'équation complète B.O. ne contient pas le terme $\frac{1}{8\mu} P_o^2$

1.3 ENERGIES VIBRATIONNELLES ET ROTATIONNELLES

Pour trouver les énergies vibrationnelles et rotationnelles, nous allons passer au référentiel propre à la molécule avec les coordonnées (R, θ, φ) .

L'équation de vibration-rotation dans l'approximation B.O (Eq. 1.13) s'écrit alors :

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2\mu R^2} \left[\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{I}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{I}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + E_n(R) - E \right\} \Psi(R, \theta, \varphi) = 0 \quad (1.14)$$

Dans l'équation (1.14) on distingue:

$$\begin{aligned} H^{rot}(R, \theta, \varphi) &= \frac{-\hbar^2}{2\mu R^2} \left[\frac{I}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{I}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \\ &= \frac{-\hbar^2}{2\mu R^2} \hat{A}_1(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (1.15)$$

$$H^{vib}(R) = \frac{-\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) = \frac{-\hbar^2}{2\mu R^2} \hat{A}_2(R) \quad (1.16)$$

Où $\hat{A}_1(\theta, \varphi)$ et $\hat{A}_2(R)$ sont des opérateurs vibrationnels et rotationnels respectivement.

La fonction d'onde totale peut être séparée en une fonction radiale et une angulaire: $\Psi(R, \theta, \varphi) = \mathfrak{R}(R)S(\theta, \varphi)$. En reportant ce choix dans l'équation (1.14) et en

multipliant par $\frac{-2\mu R^2}{\hbar^2}$ à gauche et à droite, il vient :

$$\mathfrak{R}(R) \left[\hat{A}_1(\theta, \varphi) S(\theta, \varphi) \right] = S(\theta, \varphi) \left\{ -\hat{A}_2(R) + \frac{2\mu R^2}{\hbar^2} [E_n(R) - E] \right\} \mathfrak{R}(R) \quad (1.17)$$

En divisant à gauche et à droite par $\mathfrak{R}(R) \times S(\theta, \varphi)$, il vient:

$$\frac{\hat{A}_1(\theta, \varphi)S(\theta, \varphi)}{S(\theta, \varphi)} = \frac{-\hat{A}_2(R) + \frac{2\mu R^2}{\hbar^2}[E_n(R) - E]}{\mathfrak{R}(R)} \quad (1.18)$$

Ces deux expressions doivent être égales à une constante K indépendante de R, θ et φ

Or, le terme de droite donne l'équation radiale :

$$-\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{2\mu R^2}{\hbar^2} [E_n(R) - E] = K \mathfrak{R}(R) \quad (1.19)$$

Et le terme de gauche donne l'équation angulaire :

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] S(\theta, \varphi) = K S(\theta, \varphi) \quad (1.20)$$

C'est l'équation aux valeurs propres des harmoniques sphériques, de solutions :

$S(\theta, \varphi) = Y_{JM}(\theta, \varphi)$ et $K = -J(J+1)$, qui multiplié par $-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$, donne l'énergie de rotation du rotateur rigide $E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1)$ avec $\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \equiv B_e$

On peut affiner le calcul de l'énergie de rotation en utilisant pour T_N non seulement la partie en (R, θ, φ) comme on vient de le faire, mais en ajoutant les termes correctifs qui contiennent L_z dont la fonction d'onde est une fonction propre avec le nombre quantique Λ .

$$\text{On obtient : } \boxed{E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} [J(J+1) - \Lambda^2]} \quad (1.21)$$

Cette expression est appropriée pour un système moléculaire décrit dans le cas (a) de Hund.

En remplaçant K par $J(J+1)$ et en multipliant par $\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}$ l'équation radiale (1.19) s'écrit alors en posant : $\mathfrak{R} = F/R$,

$$\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial R^2} + 2\mu \left[E - E_n - \frac{\hbar^2 (J(J+1) - \Lambda^2)}{2\mu R^2} \right] \right\} F(R) = 0 \quad (1.22)$$

Pour résoudre l'équation (1.22), plusieurs formes analytiques, U , ont été proposées pour l'énergie E_n .

Formes Analytiques "classiques":

- Oscillateur harmonique

$$U \equiv E_n = \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \quad (1.23)$$

$$\text{L'équation de vibration se résout exactement et } E_{vib} = \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (1.24)$$

v étant le nombre quantique de vibration et $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Les niveaux d'énergies purement vibrationnelles s'écrivent alors en tenant compte de l'anharmonicité de la molécule

$$E_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (1.25)$$

Puisque la vibration des noyaux contribue à des déviations des niveaux d'énergies du rotateur rigide (Eq. 1.22), l'énergie de rotation peut s'écrire sous la forme

$$E_{rot} = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \dots \quad (1.26)$$

Avec :

$$\begin{aligned}
 B_v &= B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots, & B_e &= \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \\
 D_v &= D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots, & D_e &= \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \\
 H_v &= H_e + gh \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots, & H_e &= \frac{2D_e}{(3\omega_e^2)(12B_e^2 - \alpha_e \omega_e)}
 \end{aligned} \tag{1.27}$$

En additionnant l'énergie vibrationnelle et rotationnelle, on obtient:

$$\begin{aligned}
 E_{v,J} &= E_{vib} + E_{rot} \\
 &= \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \\
 &\quad + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \dots
 \end{aligned} \tag{1.28}$$

Avec $E_{v,J}$: énergie d'un niveau rovibrationnel (v, J)

- Potentiel de Morse

$$U \equiv E_n = D(1 - e^{-\beta x})^2 \tag{1.29}$$

D, β, R_e sont des paramètres et $x = R - R_e$

L'équation de vibration peut être résolue analytiquement [2], on obtient:

$$E_{v,J} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_e J(J+1) \tag{1.30}$$

$\omega_e, \omega_e x_e$ et B_e sont des constantes spectroscopiques reliées aux paramètres du potentiel par:

$$D = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} ; \beta = \sqrt{\frac{8\pi^2 \mu c}{h}} \sqrt{\omega_e x_e} ; R_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu c B_e}}$$

- Potentiel de Morse généralisé

$$U \equiv E_n = D(1 - e^{-\beta x})^2 + b\beta^3 x^3 e^{-2\beta x} (1 + a\beta x) \quad (1.31)$$

On obtient en résolvant l'équation (1.22):

$$E_{v,J} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_e J(J+1) - \mathcal{D}_e J^2(J+1)^2 - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J+1) \quad (1.32)$$

ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , \mathcal{D}_e et α_e sont des constantes spectroscopiques reliées aux paramètres du potentiel par:

$$D \equiv \mathcal{D}_e, \beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 \mu c}{D_e h}} \cdot \omega_e, b = 1 - \frac{1}{\beta R_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)$$

$$a = 2 - \frac{1}{b} \left[\frac{7}{12} - \frac{1}{\beta^2 R_e^2} \left(\frac{5}{4} + \frac{5\alpha_e \omega_e}{12B_e^2} + \frac{5\alpha_e^2 \omega_e^2}{144B_e^4} - \frac{2\alpha_e \omega_e}{3B_e} \right) \right]$$

- Potentiel de Dunham

$$V(x) = a_0 x^2 \left(1 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots \right) \text{ avec } x = \frac{R - R_e}{R_e} \quad (1.33)$$

En appliquant ce potentiel, Dunham a pu démontrer que l'énergie rovibrationnelle s'écrit sous la forme :

$$T_{v,J} = \sum_{lm} Y_{lm} \left(v + \frac{1}{2} \right)^l \left[J(J+1) - A^2 \right]^m \text{ en } [\text{cm}^{-1}] \text{ avec } E_{v,J} = hcT_{v,J} \quad (1.34)$$

Et sachant que 1 u.a. d'énergie = 219474.63 cm⁻¹.

Il a trouvé que:

$$\begin{aligned}
 Y_{00} &= \frac{B_e}{8} \left(3a_2 - \frac{7a_1^2}{4} \right) \\
 Y_{10} &= \omega_e \left[1 + \left(\frac{B_e^2}{4\omega_e^2} \right) \left(25a_4 - \frac{95a_1a_3}{2} - \frac{67a_2^2}{4} + \frac{459a_1^2a_2}{8} - 1155 \frac{a_1^4}{64} \right) \right] \\
 Y_{01} &= B_e \left[1 + \left(\frac{B_e^2}{2\omega_e^2} \right) \left(15 + 14a_1 - 9a_2 + 15a_3 - 23a_1a_2 + \frac{21(a_1^2 + a_1^3)}{2} - 1155 \frac{a_1^4}{64} \right) \right]
 \end{aligned} \tag{1.35}$$

$$\text{Avec } B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu c R_e^2}$$

En comparant avec l'équation (1.28) la correspondance entre les polynômes de Dunham et les paramètres spectroscopiques s'écrit :

$$\begin{aligned}
 Y_{10} &= \omega_e, & Y_{20} &= -\omega_e x_e, & Y_{30} &= \omega_e y_e, & Y_{40} &= \omega_e z_e, & \dots \\
 Y_{01} &= B_e, & Y_{11} &= -\alpha_e, & Y_{21} &= \gamma_{e1}, & \dots \\
 Y_{02} &= -D_e, & Y_{12} &= -\beta_{e1}, & \dots \\
 Y_{00} &= \frac{B_e}{4} + \frac{\alpha_e \omega_e}{12B_e} + \frac{\alpha_e^2 \omega_e^2}{144B_e^3} - \frac{\omega_e x_e}{4} \\
 \text{ou : } Y_{00} &= \frac{Y_{01} + Y_{20}}{4} - \frac{Y_{11} Y_{10}}{12Y_{01}} + \frac{Y_{11}^2 Y_{10}^2}{144Y_{01}^3}
 \end{aligned} \tag{1.36}$$

1.4 LA METHODE RKR (RYDBERG-KLEIN-REES)

La méthode RKR a été développée par R. Rydberg, O. Klein et A. Rees pour déterminer l'énergie potentielle d'un état électronique en fonction de la distance internucléaire [3-6]. C'est une méthode semi-classique basée sur la condition de quantification de Bohr-Sommerfeld:

$$2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(E-V)} dx = 2\pi \left(n + \frac{1}{2} \right); \text{ n étant un nombre entier} \quad (1.37)$$

En partant de l'équation radiale (1.22)

$$\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial R^2} + 2\mu \left[E - U - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \right] \right\} F_{v,J}(R) = 0$$

On définit : $I = \hbar \left(v + \frac{1}{2} \right)$ et $t = \frac{\hbar^2}{2\mu} J(J+1)$

La partie potentielle de cette équation s'écrit alors : $W = U + \frac{t}{R^2}$

La condition de quantification devient :

$$2 \int_{R_1}^{R_2} \sqrt{2m_A(E-W)} dR = I \quad \text{avec} \quad E \equiv E(I,t) \quad (1.38)$$

Klein a défini l'intégrale suivante :

$$S(V,t) = \frac{I}{2\pi^2 \mu} \int_0^{I'} \sqrt{V - E(I,t)} dI \quad \text{avec} \quad V = E(I,t) \quad (1.39)$$

Pour déterminer les points tournants de la courbe de potentiel, il a exprimé $S(V,t)$ en fonction de R_1 et R_2 .

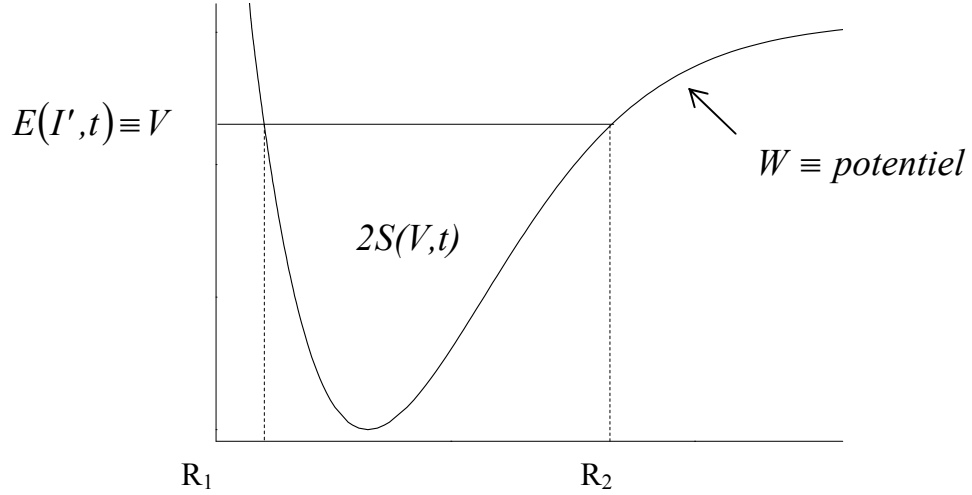
D'abord, il faut remplacer l'intégration par rapport à I par une intégration par rapport à R en se servant de la condition de quantification :

$$S(V,t) = \frac{I}{\pi} \int_{R_1}^{R_2} dR \int_W^V \sqrt{\frac{V - E(I,t)}{E(I,t) - W}} dE \quad \text{Or,} \quad \int_W^V \sqrt{\frac{V - E(I,t)}{E(I,t) - W}} dE = \frac{\pi}{2} (V - W)$$

Intégrale eulérienne de 1er ordre

$$\Rightarrow S(V,t) = \frac{I}{2} \int_{R_1}^{R_2} (V - W) dR \quad (1.40)$$

La fonction $S(V, t)$ représente alors la moitié de l'aire limitée par la droite de l'énergie $E(I, t)$ pour $I = I'$ et la courbe de potentiel W .



La variation de l'aire avec V donne la différence entre les points tournants alors que la variation de l'aire avec t donne la différence inverse des points tournants :

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial V} &= \frac{1}{2}(R_2 - R_1) = f \\ -\frac{\partial S}{\partial t} &= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right) = g \end{aligned} \quad (1.41)$$

D'autre part:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(R_2 - R_1) = f &= \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi^2\mu}} \int_0^{I'} \frac{dI}{\sqrt{V - E(I, t)}} \\ \frac{1}{2}\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right) = g &= -\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi^2\mu}} \int_0^{I'} \frac{(dE/dt)dI}{\sqrt{V - E(I, t)}} \end{aligned} \quad (1.42)$$

En regroupant les équations (1.40) et (1.42), on arrive à déterminer les points tournants en fonctions des termes de $G(v)$ et $B(v)$ à $\underline{J=0}$ sous la forme :

$$R_2(v) - R_1(v) = \hbar \sqrt{\frac{2}{\mu}} \int_{v_{min}}^v \frac{dv'}{\sqrt{G_v - G_{v'}}} = 2f \quad (1.43)$$

$$\frac{1}{R_1(v)} - \frac{1}{R_2(v)} = 2 \frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} \int_{v_{min}}^v \frac{B_{v'} dv'}{\sqrt{G_v - G_{v'}}} = 2g$$

Pour une énergie donnée, on peut déduire les points tournants de vibration $R_1(v, J=0)$ et $R_2(v, J=0)$.

1.5 LA METHODE IPA (INVERTED PERTURBATION APPROACH)

Contrairement à la méthode RKR, l'approche IPA est purement quantique. La théorie des perturbations au premier ordre est utilisée pour corriger les énergies potentielles approximatives (potentiel ab initio, RKR ou analytique).

Cette méthode, mise au point par Kosman et Hinze [7], a été reprise peu de temps après par Vidal et Scheingraber [8]. L'idée principale de IPA est de partir d'un potentiel approximatif $U_0(R)$ et de trouver une correction $\delta U(R)$ telle que l'ensemble des valeurs propres $\{E_{v,J}\}$, obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger avec $U_0(R) + \delta U(R)$ comme potentiel, soit en accord avec les énergies expérimentales $\{E_{v,J}^T\}$. Le potentiel $U_0(R) + \delta U(R)$ est ensuite traité comme une meilleure approximation du "vrai" potentiel $U^T(R)$ et la procédure est itérée jusqu'à ce que les critères de convergence soient atteints.

L'équation radiale de Schrödinger est d'abord résolue avec $U_0(R)$ comme potentiel, il en résulte des fonctions propres $\Psi_{v,J}^0$ et des valeurs propres $E_{v,J}^0$. La correction à apporter à l'énergie totale peut être obtenue par la théorie des perturbations stationnaires :

$$\delta E_{v,J} = \langle \Psi_{v,J}^0 | \delta U(R) | \Psi_{v,J}^0 \rangle$$

La correction $\delta U(R)$ doit minimiser la différence entre les énergies observées $\{E_{v,J}^T\}$ et les valeurs corrigées $\{E_{v,J}^0 + \delta E_{v,J}\}$.

Connaissant $\delta E_{v,J}$, on peut développer $\delta U(R)$ en une série de fonctions $f_i(R)$ connues*.

$$\delta U(R) = \sum_i c_i f_i(R)$$

La correction d'énergie s'écrit alors comme la combinaison linéaire :

$$\delta E_{v,J} = \sum_i c_i \langle \Psi_{v,J}^0 | f_i(R) | \Psi_{v,J}^0 \rangle$$

Connaissant $\delta E_{v,J}$ et les fonctions $f_i(R)$, on peut donc déterminer les coefficients c_i qui minimisent la différence $E_{v,J}^T - (E_{v,J}^0 + \delta E_{v,J})$

Il est important de noter que le succès de la méthode dépend fortement du choix des fonctions $f_i(R)$. Il faut trouver la meilleure fonction avec le minimum de paramètres pour ajuster $\delta U(R)$ qui n'a pas toujours une forme "connue".

L'avantage de la méthode IPA sur la méthode RKR, en plus d'être purement quantique alors que RKR est semi classique, est que tout le domaine des énergies expérimentales est exploitable pour déterminer la courbe de potentiel, contrairement à RKR qui utilise une extrapolation des valeurs à $J = 0$.

1.6 POTENTIEL A GRANDE DISTANCE INTERNUCLEAIRE

Comme il a été mentionné précédemment, les niveaux d'énergie d'un état électronique peuvent être représentés par un polynôme de Dunham. Mais, en s'approchant des grandes distances internucléaires, le nombre de termes augmente et les polynômes divergent au lieu de se rapprocher asymptotiquement de la limite de dissociation.

* Dans la présentation originale de la méthode IPA, Vidal et Scheingraber ont utilisé des polynômes de Legendre corrigés par une fonction exponentielle pour éviter des éventuelles oscillations dans le potentiel :

$$f_i(R) = P_i(x) \exp(-x^{2n})$$

Même les méthodes point par point, RKR ou IPA par exemple, qui fournissent, à partir des données expérimentales, des courbes de potentiel très précises, ne permettent pas d'extrapoler dans les régions où on ne dispose pas de données expérimentales, en particulier vers les grandes distances internucléaires.

Le Roy et Bernstein [9] ont proposé une méthode qui représente la distribution des niveaux vibrationnels proches de la limite de dissociation pour une molécule diatomique dans un état électronique donné. Cette méthode est basée sur une hypothèse selon laquelle le potentiel à longue distance peut être approximé par la forme $\mathcal{D} - C_n/R_n$ où la puissance n est déterminée par la nature de l'interaction principale entre les deux atomes, et \mathcal{D} est la profondeur du puits de potentiel.

La façon de traiter l'énergie potentielle près de la limite de dissociation consiste à considérer le système formé par les deux atomes séparés comme non-perturbé et l'interaction coulombienne (noyau et électrons de l'atome A avec noyau et électrons de B) comme terme perturbatif. Ceci conduit à l'expression multipolaire qui s'écrit suivant un développement en puissance de $1/R$, R étant la distance internucléaire :

$$V(R) = \mathcal{D} - \sum_{m \geq n} \frac{C_m}{R^m} \quad (1.44)$$

Où \mathcal{D} est l'énergie de dissociation de l'état électronique, R est la distance internucléaire, m est un nombre entier supérieur à n (n étant la puissance du terme prépondérant attractif) et C_m sont les coefficients calculés par la méthode perturbative. A la limite de dissociation de l'état électronique la liaison est rompue et il reste deux atomes séparés dont la nature détermine les termes prépondérants du développement (Eq 1.42) ainsi que les signes des coefficients C_m .

La théorie des perturbations au premier ordre fait apparaître les termes avec $m \geq 1$, et au deuxième ordre ceux pour lesquels $m \geq 4$. Le nombre m est pair pour les termes de dispersion et impair pour les termes d'induction.

Lors de l'interaction entre deux atomes neutres, tous les termes $m \leq 2$ sont nuls.

Dans le cas de deux atomes identiques dans 2 états différents, un dans un état S et l'autre dans un état P, l'énergie électrostatique aura un terme non nul de la forme C_3/R^3 en plus des termes au second ordre en C_6, C_8, \dots . Dans le cas de deux atomes neutres, tous les deux

dans l'état initial S, il n'existe pas de termes d'interaction au 1er ordre et le premier terme est alors en C_6/R^6 .

Malheureusement ces développements multipolaires ne sont valables qu'à grande distance internucléaire. Le Roy a donné un critère pour déterminer les distances internucléaires à partir desquelles, les forces d'échange n'influencent plus significativement l'interaction

$$\text{entre les atomes, il a proposé que } R \geq 2 \left\{ \langle R_A^2 \rangle^{\frac{1}{2}} + \langle R_B^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (1.45)$$

Cette proposition a été raffinée par Stwalley [10] pour tenir compte de la non-uniformité spatiale des distributions électroniques ($\ell \neq 0$).

La façon la plus simple pour déterminer les valeurs des énergies de dissociation a été pendant longtemps la méthode d'extrapolation de Birge-Sponer [11] qui suppose que la différence de deux énergies vibrationnelles successives décroît linéairement avec v . Mais le tracé de Birge-Sponer présente une courbure positive dans la région juste avant la dissociation, due à l'influence dominante de la forme du potentiel interatomique à longue distance. Une extrapolation graphique jusqu'à la limite de dissociation est de ce fait moins sûre. Le Roy et Bernstein [12] ont proposé d'utiliser la forme du potentiel à grande distance pour représenter les niveaux vibrationnels les plus élevés ce qui a été appelé après par "Le Roy-Bernstein theory" ou "Near Dissociation theory".

1.7 NEAR DISSOCIATION EXPANSION (NDE)

La méthode NDE est particulièrement utile pour l'extrapolation à grande distance et la prédiction des niveaux près de la dissociation. Cette méthode incorpore la forme théoriquement connue d'une courbe de potentiel à grande distance (1.42)

$$V(R) = \mathcal{D} - C_n/R^n$$

Elle consiste à exprimer les énergies vibrationnelles sous une forme fonctionnelle composite, valable aussi bien à bas v que pour des v proches de la dissociation.

$$G_v = \mathcal{D} - K_0(v) \times F_0(v_{\mathcal{D}} - v) \quad (1.46)$$

v_D étant le nombre quantique vibrationnel (non-entier) à la dissociation

$$K_0(v) = X_0(n, C_n) \times (v_D - v)^{2n/(n-2)} \quad (1.47)$$

$$X_i(n, C_n) = \frac{\overline{X}_i(n)}{[\mu^n C_n^2]^{1/n-2}} \quad (1.48)$$

$\overline{X}_i(n)$ est un facteur numérique qui intervient dans la représentation des énergies vibrationnelles et qui dépend seulement des constantes physiques et de la valeur du nombre entier n , (table 6) [12].

$F_0(v_D - v)$ est une fonction rationnelle de polynômes qui tend vers 1 quand $v \rightarrow v_D$.

Elle est appelée développement de Padé:

$$F_0(v_D - v) = \left[\frac{L}{M} \right] = \left(\frac{1 + \sum_{i=t}^L p_i^0 (v_D - v)^i}{1 + \sum_{j=t}^M q_j^0 (v_D - v)^j} \right)^S \quad (1.49)$$

Dans lequel p_i et q_j sont des coefficients ajustables qui dépendent de la nature et de l'extension des données expérimentales.

L et M sont les degrés maximums des polynômes figurant respectivement dans le numérateur et le dénominateur alors que t est la puissance du premier terme du développement qui dépend de la forme de la correction que l'on doit introduire ($t = 1$ quand C_6 et C_8 sont utilisés pour un développement multipolaire du potentiel [13, 14]).

L'exposant S s'écrit sous deux formes:

$S = 1$: le développement est appelé "outer expansion".

$S = 2n/(n-2)$: le développement est appelé "inner expansion".

Pour les constantes de rotation, l'ajustement NDE prend une forme exponentielle pour $F_0(v_D - v)$ plutôt que la forme polynomiale utilisée pour les énergies vibrationnelles.

$$F_0(v_D - v) = \exp \left[\sum_{i=t} p_i (v_D - v)^i \right] \quad (1.50)$$

Les ajustements par moindres carrés des constantes vibrationnelles et rotationnelles ont été effectués par deux programmes écrits par Le Roy, **GvNDE** et **BvNDE** respectivement.

n	$\overline{X}_0(n)$	$\overline{X}_1(n)$	$\overline{X}_2(n)$	$\overline{X}_3(n)$	$\overline{X}_4(n)$
1	1.483308×10^{-2}	a	a	a	a
2	0.0	a	a	a	a
3	36409.62	60221.03	-24901.19	1347.987	-73.36651
4	13432.65	4275.748	-205.6491	-3.769051	-2.906709
5	9170.912	1178.287	-15.37745	-1.774210×10^{-1}	-5.343491×10^{-3}
6	7931.950	546.6391	-2.753943	-1918642×10^{-2}	-2.994187×10^{-4}

a : ces constantes n'existent pas pour $n < 2$

Table 1 : Coefficients \overline{X}_i , permettant de décrire G_v, B_v, \dots en fonction de C_n et masse réduite μ pour une molécule diatomique. X_0 correspond à la vibration, X_1 à la rotation, $X_{2,3,4, \dots}$ à la distorsion.

1.8 DIATOMIC PARAMETER FITTING (DPARFIT)

C'est un programme robuste écrit par R. J. Le Roy [15] pour effectuer des ajustements par moindres carrés des données spectroscopiques des états singulets d'une molécule diatomique qui peuvent être n'importe quelle combinaison de séries de fluorescence avec des transitions électronique, infrarouge, micro-onde ou des énergies de liaison. Il peut traiter simultanément plusieurs isotopologues avec plusieurs états électroniques. Pour chaque état électronique, les paramètres représentant les énergies sont divisés en 5 groupes. Le premier décrit les énergies vibrationnels G_v , le deuxième les constantes rotationnelles B_v , le troisième les constantes de distorsion $\{D_v, H_v, \dots \text{etc.}\}$. Le quatrième groupe considère le dédoublement A pour les états électroniques avec $A > 0$ et le

cinquième permet de trouver les corrections dues à la brisure de l'approximation de Born-Oppenheimer "BOB".

Selon les options discutées dans les pages précédentes, ce programme prévoit la description des niveaux d'énergie selon différents formalismes :

1) des paramètres spectroscopiques "Band Constants", termes explicites des énergies vibrationnelles G_v , vibrationnelles B_v , et de distorsion $\{D_v, H_v, \dots \text{etc.}\}$

$$E(v, J) = G_v + B_v [J(J+1) - A^2] - D_v [J(J+1) - A^2]^2 + H_v [J(J+1) - A^2]^3 + \dots (1.51)$$

2) des coefficients de Dunham: Y_{lm}

3) des polynômes de type NDE restreint aux paramètres G_v et B_v

4) des développements mixtes Dunham/NDE pour accommoder la facilité de description des niveaux proches de R_e par l'approche Dunham, et celles des niveaux élevés par NDE, (avec un problème délicat à traiter : le raccord entre les deux approches).

Une option importante figure dans **DPARFIT**, c'est la possibilité d'utiliser des termes indépendants pour décrire les énergies. En effet, on peut considérer chaque niveau rovibrationnel comme étant isolé ou indépendant des autres ce qui permet de se dépasser des perturbations.

Puisque **DPARFIT** effectue des ajustements de moindres carrés pondérés, chaque donnée doit être accompagnée par une incertitude $u(i)$. La qualité d'ajustement d'un modèle de M paramètres avec N est donnée par DSE (dimensionless standard error):

$$DSE \equiv \bar{\sigma}_f = \left\{ \frac{1}{N-M} \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i^{calc} - y_i^{obs}}{u_i} \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.52)$$

ou par: DRMSD (dimensionless root mean square deviation):

$$DRMSD \equiv \overline{dd} = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i^{calc} - y_i^{obs}}{u_i} \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.53)$$

où y_i^{calc} est la valeur de la transition i prédite par le modèle. Un bon ajustement est celui qui conduit à une déviation standard proche de l'unité.

1.9 DIRECT POTENTIAL FITS (DPOTFIT)

Ce programme utilise des méthodes purement quantiques pour calculer les niveaux d'énergie moléculaire. Les données (les mêmes que pour le programme **DPARFIT**) sont ajustés sur un potentiel analytique.

L'activité principale de **DPOTFIT** est d'optimiser les paramètres décrivant une courbe de potentiel $V(R)$, sur laquelle la solution de l'équation radiale de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V(R) \right] \psi_{v,J}(r) = E_{v,J}(R) \psi_{v,J}(R) \quad (1.54)$$

rend correctement les énergies moléculaires pour un ou plusieurs états électroniques. Pour chaque énergie déterminée, il calcule aussi les fonctions propres correspondantes afin de trouver les dérivées partielles de ces énergies. Les incertitudes sur les paramètres sont obtenues aussi analytiquement.

Le théorème de Hellmann-Feynman permet de générer, à partir des fonctions d'onde propres $\psi_{v,J}$, les dérivées des énergies $E_{v,J}$ par rapport aux paramètres p_j figurant dans les fonctions de potentiel. Ces dérivées sont nécessaires pour réaliser l'ajustement de moindres carrés des données expérimentales.

$$\frac{\partial E_{v,J}}{\partial p_j} = \left\langle \psi_{v,J}(R) \left| \frac{\partial V(R)}{\partial p_j} \right| \psi_{v,J}(R) \right\rangle \quad (1.55)$$

Le code prévoit la considération de la brisure de l'approximation de Born-Oppenheimer en effectuant un ajustement simultané de plusieurs isotopologues.

Cinq types de potentiels analytiques étaient disponibles quand le programme a été mis en distribution en 2006: Morse/Lennard-Jones, Expanded Morse Oscillator (EMO), Double Exponential/Long-Range (DELR), *Šurkus* Generalized Potential Energy Function (GPEF). Les problèmes particuliers posés par nos observations (notamment l'état $a^3\Sigma^+$ de KLi) ont stimulé une collaboration avec R. J. Le Roy, conduisant à une adaptation supplémentaire basée sur le modèle de Morse, en rajoutant une contrainte sur la forme de $V(R)$ à longue portée en C_6/R^6 et C_8/R^8 entre atomes Li(2s)+K(4s). Il a finalement été possible de stabiliser le traitement numérique de $V(R)$ pour l'état $a^3\Sigma^+$ de KLi.

Le potentiel Morse/Lennard-Jones décrit ci-dessous

$$V_{MLJ}(R) = \mathcal{D}_e \left[1 - \left(\frac{R_e}{R} \right)^n e^{-\beta(z)z} \right]^2 \quad (1.56)$$

$$z = \frac{(R - R_e)}{(R + R_e)} \quad \text{avec } z \rightarrow 1 \text{ quand } R \rightarrow \infty$$

tend vers $V(R) = \mathcal{D}_e - C_n/R^n$ quand R tend vers l'infini

En revanche le potentiel Morse/Long-Range

$$V_{MLR}(R) = \mathcal{D}_e \left\{ 1 - \frac{u_{LR}(R)}{u_{LR}(R_e)} e^{-\phi_{MLR}(R)y_p(R)} \right\}^2 \quad (1.57)$$

$$u_{LR} = \frac{C_n}{R^n} + \frac{C_m}{R^m}$$

$$y_p(R) \equiv \frac{(R^p - R_e^p)}{(R^p + R_e^p)} \quad \text{avec } y_p \rightarrow 1 \text{ quand } R \rightarrow \infty$$

tend vers $V(R) = \mathcal{D}_e - C_n/R^n - C_m/R^m$

Cette forme devient "appropriée" à une distance internucléaire, R , un peu plus faible que la précédente. D'autres modifications du programme **DPOTFIT** ont accompagné ce travail. Dans les versions antérieures, ce n'était pas possible de faire des ajustements en considérant des termes d'énergies indépendants ni d'effectuer un ajustement simultané de plusieurs états. En fait, peu de transitions ont décrit l'état $a^3\Sigma^+$ mais la plupart des observations

étaient accompagnées par des transitions vers l'état fondamental où il y a beaucoup plus d'observations. Sans un ajustement simultané nous étions obligés de traiter les énergies de l'état $a^3\Sigma^+$ en tant qu'énergies de liaison, ce qui a nécessité une connaissance précise de la limite de dissociation (*chapitre 2*).

En plus des programmes déjà signalés, nous allons mentionner au cours de ce manuscrit des programmes que nous décrivons brièvement ci-dessous :

LEVEL, écrit par R. J. Le Roy [16]

C'est un programme destiné à résoudre l'équation à une dimension ou l'équation radiale de Schrödinger pour des niveaux liés et quasi-liés. Pour un potentiel donné, il permet de calculer les énergies vibrationnelles, les constantes rotationnelles d'inertie et les constantes de distorsion centrifuges. Il localise et calcule les largeurs des niveaux quasi-liés. Ayant les potentiels de plusieurs états électroniques, il peut calculer des prédictions pour tous les niveaux de vibration-rotation, et calculer les facteurs de Franck-Condon des transitions entre différents niveaux rovibrationnels. **LEVEL** est utilisé comme subroutine dans **DPOTFIT**.

RKR, écrit par R. J. Le Roy [17]

Ce programme utilise la méthode semi classique de Rydberg Klein Rees déjà décrite dans ce chapitre pour déterminer les courbes de potentiel. Connaissant les énergies vibrationnelles G_v et les constantes de rotation B_v , **RKR** détermine les points tournants en utilisant les équations basées sur la différence et différence inverse des points tournants *Eq. (1.40)*. Il accepte que les énergies de vibration et de rotation soient définies en polynômes de Dunham, en développement NDE ou en fonctions mixtes Dunham/NDE.

ITEST, interne au LASIM

C'est un programme qui permet de calculer les transitions entre deux états électroniques en ayant les coefficients de Dunham de chacun de ces deux états. Il est très utile pour déterminer au cours de l'analyse quelle(s) transition(s) est (sont) excitée(s) avec la raie laser.

SPECTRA, interne au LASIM

Ce programme fait des ajustements par moindres carrés linéaires sur modèles dans l'approximation de Born-Oppenheimer, il est utilisé systématiquement pour préparer les bases de données pour **DPARFIT** et **DPOTFIT**, surtout parce qu'il permet de fixer les énergies d'un niveau rovibrationnel quelconque et les paramètres du fit séparément.

Référence :

- [1] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Leipzig)* **84**, (1927) 457.
- [2] P. M. Morse, *Phys. Rev.* **34**, (1929) 57.
- [3] R. Rydberg, *Z. Physik* **73**, (1931) 376.
- [4] O. Klein, *Z. Physik* **76**, (1932) 226.
- [5] R. Rydberg, *Z. Physik* **80**, (1933) 514.
- [6] A. L. G. Rees, *Proc. Phys. Soc. London* **59**, (1947) 998.
- [7] W. Kosman and J. Hinze, *J. Mol. Spectrosc.* **56**, (1975) 93.
- [8] C. R. Vidal and H. Scheingraber, *J. Mol. Spectrosc.* **65**, (1977) 46.
- [9] R. J. Le Roy and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **52**, (1970) 3869-3879.
- [10] B. Ji, C. C. Tsai, and W. C. Stwalley, *Chem. Phys. Lett.* **236**, (1995) 242.
- [11] R. T. Birge and H. Sponer, *Phys. Rev.* **28**, (1926) 259.
- [12] R. J. Le Roy, in *"Semiclassical Methods in Molecular Scattering and Spectroscopy"*, Edited by M.S. Child (D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, The Netherlands), (1980) 109-126.
- [13] R. J. Le Roy, *J. Chem. Phys.* **73**, (1980) 6003-6012.
- [14] R. J. Le Roy, *J. Chem. Phys.* **101**, (1994) 10217.
- [15] R. J. Le Roy, DParFit 3.3: *"A Computer Program for Fitting Diatomic Molecule Spectral Data to Parameterized Level Energy Expressions"*, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-660; <http://leroy.uwaterloo.ca>, (2005).
- [16] R. J. Le Roy, (LEVEL 8.0) *"A computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels"*, University of Waterloo, Chemical Physics Research Report **CP-663**, (2007).
- [17] R. J. Le Roy, (RKR1 2.0) *"A Computer Program Implementing The First Order RKR Method for Determining Diatomic Molecule Potential Energy Functions"*, University of Waterloo, Chemical Physics Research Report **CP-657**, (2003).

PREMIERE OBSERVATION ET CARACTERISATION DE L'ETAT $a^3\Sigma^+$ DE KLi

2.1 INTRODUCTION

L'état triplet de plus basse énergie des dimères alcalins est le premier état excité. Il est de symétrie $a^3\Sigma^+$ et appartient au cas (b) de Hund. Son potentiel est, en majeure partie, répulsif. Il est très difficile à peupler directement à partir de l'état fondamental singulet parce qu'ils sont issus de la même origine atomique. A haute énergie, l'état $a^3\Sigma^+$ se dissocie comme l'état $X^1\Sigma^+$ vers deux atomes se trouvant dans leurs états fondamentaux S+S. Les niveaux liés de l'état $a^3\Sigma^+$ sont généralement non perturbés, sauf par interaction hyperfine avec l'état fondamental, proche de l'asymptote atomique S+S.

Ce travail avait pour but la caractérisation des niveaux liés de l'état $a^3\Sigma^+$ de la molécule de KLi (les calculs *ab initio* de Rousseau et al. [1] prévoit seulement 13 niveaux vibrationnels).

Parmi les états de basse énergie des molécules hétéronucléaires, le premier état triplet $a^3\Sigma^+$ a une importance particulière. En effet, lors des expériences de photoassociation, l'état triplet présente plus de multiplicité de spin que le singulet ce qui lui concède plus de possibilité d'accueillir des atomes photoassociés au cours de la désexcitation.

Ce chapitre reporte les observations des hauts niveaux vibrationnels du premier état triplet dans l'isotopologue $^{39}\text{K}^6\text{Li}$. Comme dans le cas de l'état $a^3\Sigma_u^+$ des dimères alcalins homonucléaires, les contributions de dispersion au potentiel interatomique ne compensent les énergies d'échange répulsives qu'à grande distance internucléaire ce qui fait que cet état soit faiblement lié. Des calculs *ab initio* de Rousseau *et al.* [1] prédisent $\mathcal{D}_e = 273 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 4.974 \text{ \AA}$ pour l'état $a^3\Sigma^+$ de KLi.

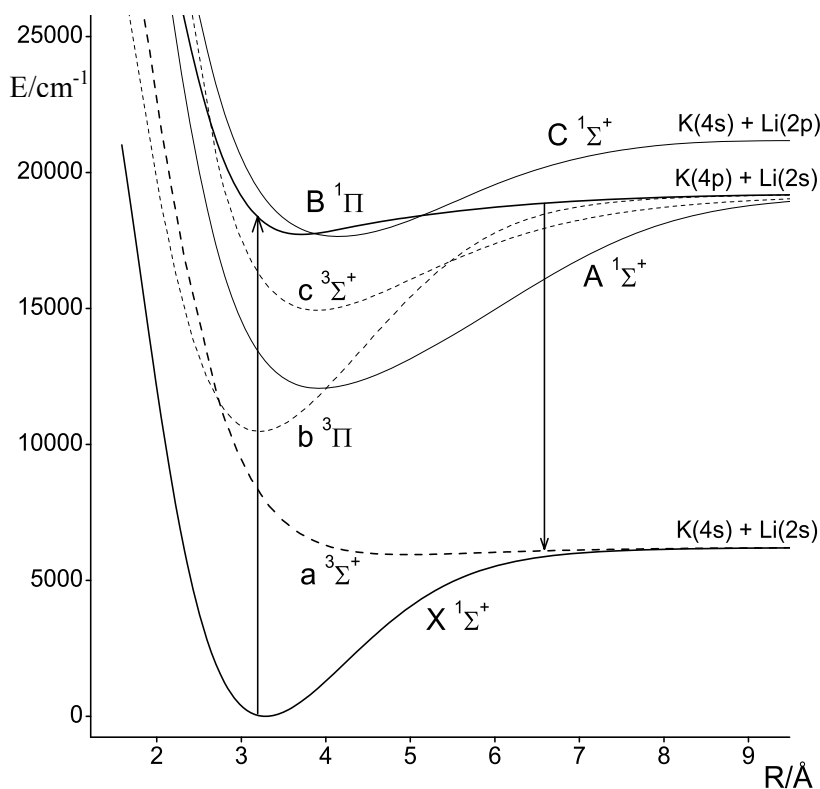


Figure 1 : Courbes de potentiel *ab initio* de Rousseau et al. [1] des états de basses énergies de KLi. Ces courbes sont utilisées pour illustrer les transitions possibles vers l'état $a^3\Sigma^+$.

2.2 APERÇU HISTORIQUE

Les états triplets sont nommés "dark states" puisqu'ils ne sont pas directement accessibles à partir des états fondamentaux singulets. Ils sont suffisamment hauts en énergie pour qu'ils ne puissent pas être peuplés thermiquement. Leur investigation se doit au caractère triplet acquis par des états singulets grâce à la perturbation spin-orbite causée par la présence des états triplets voisins.

Une autre difficulté vient du fait que les fortes transitions des molécules homonucléaires couvrent pratiquement toute la zone visible et infrarouge. Ainsi le développement de la

spectroscopie des alcalins hétéronucléaires n'a pris un virage important que vers la fin des années soixante dix en développant de nouvelles sources de production moléculaire (jet supersonique, four à plusieurs températures, ...).

2.2.1 L'état $a^3\Sigma^+$ étudié en spectroscopie laser

La première détection d'un état triplet fondamental, $a^3\Sigma^+$ de NaK, a été réalisé par E. J. BREFORD et F. ENGELKE de Bielefeld en 1978 [2]. Les dimères alcalins homonucléaires ont attendu l'année 1985 pour que des états triplets aient été enregistrés par le groupe de R. W. FIELD à MIT [3] (Na_2 puis Li_2). Depuis, peu d'informations sont disponibles sur ces états et en particulier sur les états hétéronucléaires. Nous allons présenter un récapitulatif des résultats les plus marquants concernant l'état $a^3\Sigma^+$ des dimères alcalins.

Li₂

en 1985, X. XIE et R. W. FIELD [4] à MIT ont obtenu des spectres de fluorescence vers l'état $a^3\Sigma^+_u$ du dimère ${}^6\text{Li}_2$. L'émission a eu lieu à partir de quelques niveaux rovibrationnels de l'état $2^3\Pi_g$ atteint par la technique de PFOODR. On peut s'attendre naïvement à ce que \mathcal{D}_e et R_e de l'état $a^3\Sigma^+_u$ de Li_2 soient entre les valeurs trouvées pour H_2 ($\mathcal{D}_e = 4.3 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 4.154 \text{ \AA}$; calcul *ab initio* de KOLOS *et al.* [5]) et Na_2 ($\mathcal{D}_e = 174.45(36) \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 5.0911(30) \text{ \AA}$; Li *et al.* [3]). Or, les valeurs calculées à partir des observations $0 \leq v \leq 6$ et $N = 18, 20, 31, 33$ montrent que $\mathcal{D}_e = 336.0 \pm 5.4 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 4.13 \pm 0.08 \text{ \AA}$. Une courbe de potentiel RKR calculée à partir de ces observations s'est montrée en bon accord avec les calculs *ab initio* de SCHMIDT-MINK *et al.* [6].

En 1988, F. MARTIN *et al.* à Lyon, [7] ont étudié la transition $1^1\Sigma^+_g - a^3\Sigma^+_u$ des molécules de ${}^7\text{Li}_2$ observées suite à un transfert d'énergie électronique après excitation de l'état $\text{B}^1\Pi_u$ par un laser Argon (476.5 et 488.0 nm). La fluorescence a été enregistrée sur un interféromètre à transformée de Fourier dans la région de $8200 - 10100 \text{ cm}^{-1}$.

En combinant ces résultats avec de nouveaux résultats obtenus pour ${}^6\text{Li}_2$, C. Linton *et al.* [8] ont fait une description précise de l'état $a^3\Sigma^+$ ($0 \leq v'' \leq 7$) des deux isotopologues. La distance à l'équilibre, les courbes de potentiel RKR ainsi que la limite de dissociation ont été déterminées pour ${}^6\text{Li}_2$ et ${}^7\text{Li}_2$. Ils ont trouvé $\mathcal{D}_e = 333 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 4.1711(60) \text{ \AA}$.

Li *et al.* [9] ont trouvé à 'Temple University', en 1992, trois paires de niveaux perturbés dans $A^1\Sigma_u^+ \sim b^3\Pi_u$ de ${}^7\text{Li}_2$. Ils ont profité de l'interaction spin-orbite pour exciter à partir du fondamental l'état $2^3\Pi_g$ moyennant la technique de double résonance PFOODR. Les spectres de fluorescence de $2^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$ ont offert des transitions qui couvrent la totalité de la courbe de potentiel de l'état $a^3\Sigma_u^+$.

Ces mêmes expériences ont été répétées à Lyon en 1999 à une plus haute résolution (0.1 cm^{-1}) par C. Linton *et al.* [10]. Des transitions vers $v = 0 - 9$ dans l'état $a^3\Sigma^+$ ont été observées couvrant le potentiel presque jusqu'à la limite de dissociation. Les données ont été analysées en utilisant la technique NDE. Les paramètres rovibrationnels obtenus ont été utilisés pour calculer une courbe RKR qui reproduit les observations à 0.02 cm^{-1} près. Les paramètres suivants ont été obtenus pour l'état $a^3\Sigma^+$: $\mathcal{D}_e = 333.69(10) \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 4.173 \text{ \AA}$.

Na₂

Le groupe de R. W. Field a réussi à exciter un état ${}^3\Pi_g$ de Na_2 [3] via le chemin $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+ \sim b^3\Pi_u \rightarrow {}^3\Pi_g$ ou $3^3\Pi_g$ en double résonance optique-optique (OODR). Il a enregistré la fluorescence vers 13 niveaux vibrationnels ($v = 0 - 12$) de l'état $a^3\Sigma_u^+$ à une résolution $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$. Une courbe RKR déduite des constantes de Dunham a donné $\mathcal{D}_e = 174.45(36) \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 5.0911(30) \text{ \AA}$. Néanmoins, un traitement des données utilisant une extrapolation de type LeRoy-Bernstein [11] a conduit à $\mathcal{D}_e = 176.55(97) \text{ cm}^{-1}$ pour un $v_D = 16.65(22)$. Ce constat de contradiction apparente sur des valeurs apparemment bien définies statistiquement illustre un problème récurrent dans la description des niveaux quantiques proches de leur asymptote de dissociation.

K₂

Une expérience de spectroscopie laser investiguant le dimère de potassium [12], basée sur la technique de PFOODR a permis en 1990 au groupe de Stwalley à Iowa de signaler pour la première fois la présence de 18 niveaux vibrationnels de l'état $a^3\Sigma_u^+$ de la molécule de K₂ grâce à la fluorescence issue de l'état $4^3\Pi_{1g}$ ($X^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+ \sim b^3\Pi_{0u} \rightarrow 4^3\Pi_{1g} \sim ^1\Pi_g$). Ils ont déterminé une courbe de potentiel RKR pour l'état $a^3\Sigma_u^+$. La distance à l'équilibre en est déduite, $R_e = 5.7725(20)$ Å alors que l'énergie de dissociation est estimée à partir d'une analyse à grande distance internucléaire, $\mathcal{D}_e = 254 \pm 2$ cm⁻¹.

Dans le but d'étudier la molécule de K₂ à grande distance internucléaire, Zhao *et al.* [13] ont mesuré en 1996 la fluorescence issue de l'état $4^3\Sigma_g^+$ à l'état $a^3\Sigma_u^+$ par la technique de PFOODR. La courbe expérimentale de l'état $X^1\Sigma_g^+$ présentée par C. Amiot *et al.* [14] et les courbes de $a^3\Sigma_u^+$ telles que celles reportées par L. Li *et al.* [12] et Zemke *et al.* [15] présentaient un croisement aux niveaux de $v = 16, 17$. Théoriquement la courbe $a^3\Sigma_u^+$ doit être toujours au-dessus de la courbe de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$. En étudiant les termes de dispersion (coulombiens) et les termes d'échange à grande distance internucléaire, ils ont trouvé que la valeur de T_e utilisée (4197.935 ± 0.047 cm⁻¹) est sous estimée de 1.78 cm⁻¹ ce qui explique l'intersection supposée entre les deux courbes. Zhao *et al.* proposent alors que la limite de dissociation soit $\mathcal{D}_e = 252.74 \pm 0.12$ cm⁻¹.

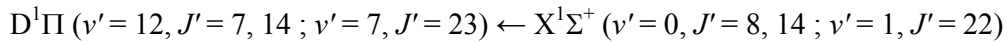
NaK

En Janvier 1978, E. J. Breford et F. Engelke de l'université de Bielefeld ont été les premiers à déterminer à partir des constantes spectroscopiques la courbe de potentiel d'un dimère alcalin [2] (courbe RKR des états $X^1\Sigma^+$ et $D^1\Pi$ de NaK). Pour éviter les fortes transitions des molécules de Na₂ et K₂, ils ont produit une expansion supersonique de potassium contenant seulement une petite trace de sodium. En outre de la fluorescence discrète vers les niveaux vibrationnels de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ (résolution ~ 0.5 Å), un spectre continu mais non résolu (résolution ~ 5 Å) a été identifié comme des transitions radiatives d'un niveau perturbé de l'état $D^1\Pi$ vers des niveaux quasi liés du premier état triplet $a^3\Sigma^+$. Ils ont estimé \mathcal{D}_e à 145.2 ± 16.1 cm⁻¹ et R_e à 5.425 ± 0.025 Å.

En 1979 le même groupe a publié simultanément [16] avec le groupe de W. Demtröder à Kaiserslautern [17] des études plus détaillées et à plus haute résolution de l'état triplet. Ils ont identifié l'état perturbateur comme étant le $d^3\Pi$ et ont signalé des raies discrètes qui correspondent à des transitions vers la partie liée du potentiel de l'état $a^3\Sigma^+$.

E. J. Breford et F. Engelke ont enregistré, avec une résolution de 0.1\AA , 15 niveaux vibrationnels ($v = 0 - 14$) de l'état $a^3\Sigma^+$ issus de l'émission d'un niveau perturbé ($v' = 12$, $J' = 7$) de l'état $D^1\Pi$. Ils ont déterminé les coefficients de Dunham afin d'obtenir une courbe RKR et d'évaluer la limite de dissociation et la distance à l'équilibre : $\mathcal{D}_e = 203.1 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 5.457 \pm 0.001 \text{ \AA}$.

En revanche Eisel, Zevgolis et Demtröder, ont estimé les constantes moléculaires à partir des différences d'énergies vibrationnelles et rotationnelles de l'état $a^3\Sigma^+$. Les fluorescences obtenues vers l'état $a^3\Sigma^+$ ($v = 0 - 13$) sont dues aux transitions :



Ils ont finalement évalué \mathcal{D}_e à $203.1 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ et R_e à $5.457 \pm 0.001 \text{ \AA}$.

En 1985, A. J. Ross *et al.* ont observé à Lyon des raies de fluorescence de NaK induite par un laser Argon (4765 \AA) vers les états $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Sigma^+$ [18]. Les spectres ont été enregistrés à très haute résolution (entre 0.033 et 0.058 cm^{-1}) grâce à un spectromètre à transformée de Fourier. Ils ont observé des niveaux jusqu'à $v_{\max} = 11$ et $N_{\max} = 66$. Les constantes pour les deux états ont été déterminées grâce à un ajustement simultané. En plus des courbes RKR calculées jusqu'à $R = 9.1 \text{ \AA}$ pour l'état $a^3\Sigma^+$, ils ont déterminé la forme du potentiel à grande distance internucléaire. Ils ont proposé : $\mathcal{D}_e = 209.1 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 5.438 \text{ \AA}$.

En 1993, Ishikawa [19] a observé pour la première fois des structures hyperfines (spin électronique de Na et spin nucléaire de K) de l'état $a^3\Sigma^+$ de NaK en utilisant la technique de spectroscopie de polarisation facilitée par perturbation: PFP (Perturbation Facilitated Polarization) et en profitant de la perturbation de l'état $B^1\Pi$ par l'état $c^3\Sigma^+$. Il a calculé les constantes hyperfines de $A_{\text{Na}}(a^3\Sigma^+)$ et $A_{\text{K}}(a^3\Sigma^+)$ pour les niveaux $v = 4, 5, 9, 12$.

Ensuite, Ishikawa *et al.* [20] ont exploité l'interaction spin-orbite entre $B^1\Pi$ et $c^3\Sigma^+$ par la méthode de PFOODR afin de sonder l'état $a^3\Sigma^+$ ($v = 3 - 16$, $N = 4 - 25$). Le dernier niveau observé $v = 16$ est seulement à 2.8 cm^{-1} de la limite de dissociation. Ils ont déterminé la

courbe de potentiel de cet état par un ajustement de type NDE puis par IPA. Ils ont aussi calculé les coefficients de dispersion C_6 , C_8 et C_{10} ainsi que l'énergie de dissociation $\mathcal{D}_e = 207.858 \pm 0.019 \text{ cm}^{-1}$ et la distance à l'équilibre $R_e = 5.4618 \text{ \AA}$.

En 1999, W. T. Zemke et W. C. Stwalley [21] ont fait une analyse des coefficients de dispersion et des coefficients d'échange dans NaK au voisinage de la limite de dissociation. Ils ont construit un potentiel hybride composé de trois régions : Pour le bras de gauche ($R \leq 4.546 \text{ \AA}$), ils ont utilisé la forme exponentielle déterminée par M. Masters *et al.* [22] et confirmée par P. Kowalczyk et N. Sadeghi [23]. En revanche la courbe IPA obtenue par Ishikawa *et al.* [20] a constitué la partie principale de cette courbe ($4.546 \leq R \leq 13.087$). La portion 'grande distance' a été représentée par les coefficients de dispersion de Marinescu *et al.* [24] alors que les coefficients d'échange étaient basés sur les calculs de S. Magnier et P. Millié [25]. En substance, Zemke et Stwalley ont recommandé une énergie de dissociation pour l'état $a^3\Sigma^+$, $\mathcal{D}_e = 207.79(10) \text{ cm}^{-1}$.

NaRb

En réalisant la première étude haute résolution de la molécule NaRb moyennant la technique de polarisation laser à résolution Sub-Doppler [26], le groupe de H. Kato au Japon a observé en plus des transitions vers l'état fondamental $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$, des raies de fluorescence vers l'état $a^3\Sigma^+$. En excitant des niveaux fortement perturbés ($v' = 8$, $J' = 21$) de l'état $B^1\Pi$, une fluorescence entre 11500 et 12100 cm^{-1} a eu lieu vers l'état $a^3\Sigma^+$ en plus des transitions vers l'état $X^1\Sigma^+$. Cette émission consiste en des niveaux discrets ($v = 0 - 17$, $N = 13 - 25$) suivis d'un continuum. La courbe d'énergie potentielle est calculée par la méthode RKR. La limite de dissociation de cet état est évaluée à $\mathcal{D}_e = 182 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ et la distance d'équilibre à $R_e = 5.75 \text{ \AA}$.

En 2001, encore W. T. Zemke et W. C. Stwalley [27] ont construit un potentiel hybride pour l'état $a^3\Sigma^+$ de NaRb. Ce potentiel est basé en majeure partie sur la courbe RKR calculée par Wang *et al.* [26]. Ils ont corrigé le bras de gauche et extrapolé les observations vers la limite dissociative. Ils ont prédit l'existence de 7 niveaux vibrationnels non observés dont le dernier ($v = 21$) est à 0.0011 cm^{-1} de la limite de dissociation. Cela mène à une énergie de dissociation plus précise, $\mathcal{D}_e = 183.0 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$.

Depuis 1991 jusqu'à nos jours, aucune courbe de potentiel de l'état $a^3\Sigma^+$ dans d'autres dimères alcalins (NaLi, KLi, Rb₂, Cs₂, ...) n'a été réalisée à partir de nouvelles observations expérimentales. Cependant des expériences décrivant l'état triplet fondamental ont ensuite été poursuivies dans le but d'étendre l'observation des niveaux vibrationnels et rotationnels déjà observés pour raffiner les courbes de potentiel et décrire mieux les grandes distances internucléaires afin de rejoindre les expériences de photoassociation qui étaient en cours de montage.

2.2.2 Photoassociation des dimères alcalins

Durant les 20 dernières années, plusieurs groupes sont parvenus à créer des échantillons de molécules à des températures en dessous de 1mK par photoassociation d'atomes froids. Le processus de photoassociation conduit à la création d'une molécule très excitée, à partir d'une paire d'atomes froids, qui se stabilise ensuite par émission spontanée vers l'état fondamental moléculaire.

Suggérée pour la première fois en 1987 par Thorsheim *et al.* [28], la réalisation expérimentale de la photoassociation d'atomes froids débute en 1993 par la photoassociation d'atomes de sodium [29]. Nous allons présenter quelques travaux qui ont marqué le domaine de la photoassociation des dimères alcalins homonucléaires puis hétéronucléaires en se focalisant sur l'état $a^3\Sigma^+$.

Li₂

La photoassociation des atomes ultrafroids du lithium a commencé dans le groupe de R. G. Hulet à Houston. En 1995, Abraham *et al.* [30] ont réussi à avoir un des premiers spectres de photoassociation dans l'état $a^3\Sigma_u^+$ de ⁷Li₂. Ils ont trouvé que l'énergie de liaison du niveau observé et dernier niveau lié, $\nu = 10$, est égale à 12.47 ± 0.04 GHz. Cette information spectroscopique a permis de déterminer la longueur de diffusion de l'onde s de l'état triplet, $a_T = (-27.3 \pm 0.8)a_0$. En 1997, Abraham *et al.* [31] ont observé le dernier niveau de ⁶Li₂,

($v = 9, N = 0$). Ils ont ainsi déterminé les énergies de dissociation des deux isotopologues : $\mathcal{D}_e(^7\text{Li}_2) = 333.78 \pm 0.02 \text{ cm}^{-1}$ et $\mathcal{D}_e(^6\text{Li}_2) = 333.74 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$. La petite différence entre les deux valeurs suscite déjà un doute sur la validité de l'approximation de Born-Oppenheimer pour des molécules aussi légères.

Na₂

P. D. Lett *et al.* de Maryland [29] ont été les premiers à réaliser des expériences de photoassociation dans lesquelles les spectres moléculaires sont satisfaisants. Ils ont étudié le coefficient de dispersion C_3 à longue distance d'un potentiel moléculaire corrélé à l'asymptote S + P non-examinée auparavant.

En 1996, E. Tiesinga *et al.* [32] ont prédit une valeur de la longueur de diffusion du sodium à partir de la spectroscopie de photoassociation des atomes de sodium suffisamment froids.

En 2002, le même groupe a observé la formation des molécules de Na₂ dans les états $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Sigma^+$ par émission spontanée des molécules créées par photoassociation des atomes ultrafroids [33]. Une partie des molécules a été produite dans un niveau quasi-lié de l'état $a^3\Sigma^+$ ($v = 15$) qui se trouve à 0.01 cm^{-1} de la limite de dissociation. Ensuite, Ils ont réussi à former des molécules ultrafroides de Na₂ par photoassociation d'un condensat de Bose-Einstein [34].

En 2003, Ils ont réussi à photoassocier Na₂ dans les 8 plus hauts niveaux vibrationnels, de l'état $a^3\Sigma^+$, $v = 8 - 15$, [35]. Les énergies de liaison correspondantes vont jusqu'à 27 cm^{-1} . La très haute résolution (20 MHz) a permis de résoudre en plus des structures vibrationnelles et rotationnelles, les structures hyperfines.

K₂

Ce n'est qu'en 1995 que des atomes de potassium ont été confinés dans un piège magnéto-optique par Williamson et Walker [36]. En 1996, H. Wang *et al.* [37] ont profité du fait que le potassium est unique parmi les métaux alcalins car ces niveaux hyperfins ne sont pas inversés et sont très près l'un de l'autre ($\sim 34 \text{ MHz}$). Ils ont réussi à optimiser la capture et le confinement des atomes de potassium et à obtenir ainsi des spectres de photoassociation près de la limite de dissociation $4^2S_{1/2} + 4^2P_{3/2}$ localisée à 13042.89 cm^{-1} . En 2000, A. N. Nikolov *et al.* [38] ont formé des molécules de potassium dans l'état $X^1\Sigma_g^+$ à des températures de translation ultrafroides. Les états $5^1\Pi_u$ ou $6^1\Pi_u$ ($4s+4d$ ou $4f$) atteints par l'intermédiaire de

l'état $1^1\Pi_g$ ($4s+4p$) émettent des photons pour former des molécules de K_2 stables dans l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$. En 2003, Pichler *et al.* [39] ont été capable de déterminer les paramètres de dispersion des états corrélés à l'asymptote $P_{3/2}$ de K_2 en utilisant les formules d'expansion asymptotiques de Le Roy – Bernstein [11].

Rb₂

La photoassociation des atomes ultrafroids de Rb a commencé par J. D. Miller *et al.* [40]. Elle fut la deuxième observation après celle de Na_2 de P. D. Lett *et al.* [29].

En 2000, C. Gabbanini *et al.* [41], reportent la première observation des molécules de Rubidium avec une température de translation ultrafroide ($\sim 90 \mu K$). Ces molécules sont produites dans un piège magnéto-optique dans leur état fondamental triplet et sont observées par photo-ionisation en des ions de Rb_2^+ . Le groupe de D. J. Heinzen [42] à Texas a réussi à former des molécules dans un condensat atomique de ^{87}Rb .

En 2001, Fioretti *et al.* [43] ont présenté une étude détaillée de la formation des molécules froides par photoassociation des atomes de ^{87}Rb . Ils ont calculé une courbe RKR de l'état 0_g^- ($5S + 5P_{3/2}$) avec des énergies G_v calculées par NDE et des valeurs théoriques des constantes B_v . Ils ont aussi caractérisé l'état électronique $2^3\Sigma_g^+$ jamais observé auparavant dans la molécule Rb_2 .

En 2006, T. Bergeman *et al.* [44] ont obtenu des données caractérisant la photoassociation des atomes de ^{85}Rb vers des états 0_u^+ en dessous de la limite $5S+5P_{1/2}$. En ajoutant ces données à celles de Cline *et al.* [45] obtenues en dessous de la limite $5S+5P_{3/2}$, ils ont pu déterminer le coefficient C_3 de la limite atomique Rb ($5S+5P$).

Cs₂

La première création des molécules de Cs_2 froides dans les états fondamentaux électroniques a été réalisée via la photoassociation des états 0_g^- et 1_u corrélés à l'asymptote $6S_{1/2} + 6P_{3/2}$ [46]. Une fraction significative de ces molécules photoassociées a été détectée dans l'état fondamental triplet $^3\Sigma_u^+$ ($6s \ 6s \ ^2S_{1/2}$) en utilisant la technique d'ionisation (Cs_2^+) par laser pulsé. Des analyses préliminaires montrent que les émissions spontanées peuplent les niveaux vibrationnels $v \geq 8$ de l'état $^3\Sigma_u^+$. En 2000, Vatesescu *et al.* [47] ont expliqué la présence de quelques raies géantes "non-habituelles" par un mécanisme d'effet tunnel entre les deux puits

du potentiel 0_g^- suivi d'une désexcitation à très courte distance vers les niveaux profonds du potentiel $^3\Sigma_u^+$.

Dion et al. [48] ont étudié le couplage entre les courbes de $0_u^+ (S+P_{1/2})$ et $0_u^+ (S+P_{3/2})$ qui contribue à augmenter l'amplitude de la fonction d'onde excitée. D'autre part, ils ont obtenu des molécules de Cs_2 photoassociées *via* le potentiel $0_g^-(S+P_{1/2})$ variant en C_6/R^6 . Ce schéma de photoassociation est particulièrement important puisqu'il touche un aspect de la photoassociation hétéronucléaire.

En 2003, Laburthe-Tolra *et al.* [49] ont contrôlé la formation de molécules froides en utilisant une résonance Feshbach. En effet au voisinage d'une telle résonance, la fonction d'onde dépend énormément du champ magnétique, tant dans sa phase à grande distance que dans son amplitude à courte distance.

En 2006, J. Lozeille *et al.* ont réussi à détecter des émissions vers l'état $a^3\Sigma_u^+$ de Cs_2 . Les dimères ont été formés par photoassociation puis émission radiative dans un piège magnéto-optique.

$^7\text{Li}^6\text{Li}$

En 2001, le groupe de C. Zimmermann à Tübingen a réalisé la première observation de photoassociation hétéronucléaire $^7\text{Li}^6\text{Li}$ dans un gaz d'atomes ultrafroids. Schölder *et al.* [50] ont identifié des résonances impliquant $\nu = 83$ de l'état $^1\Sigma_u^+$ et $\nu = 75$ de l'état $^3\Sigma_g^+$. En plus, ils ont mesuré la constante hyperfine de l'asymptote $2S + 2S$ et ils ont trouvé 228 MHz pour ^6Li et 803 MHz pour ^7Li .

KRb

En 2004, Mancini *et al.* à São Paulo [51] ont créé des molécules ultrafroides de KRb formées à partir des atomes ^{39}K et ^{85}Rb contenus dans un piège électromagnétique. Les molécules de KRb étaient détectées par ionisation à deux photons (KRb^+). Ces molécules ont été créées dans leurs états fondamentaux $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Sigma^+$. Peu après, D. Wang *et al.* à Connecticut [52] ont formé des molécules ultrafroides à partir de $^{39}\text{K} (4S) + ^{85}\text{Rb} (5P_{1/2} \text{ et } 5P_{3/2})$. Ces molécules sont détectées après leur émission radiative vers l'état métastable $a^3\Sigma^+$ et parfois vers l'état fondamental $X^1\Sigma^+$. Contrairement à leurs prédécesseurs, ils ont pu attribuer les spectres de photoassociation et ont établi définitivement le mécanisme de formation de ces molécules. Un

an après, Ils ont observé 7 niveaux vibrationnels de l'état $a^3\Sigma^+$, $v'' = 17 - 23$, se trouvant à 30 cm^{-1} de la limite de dissociation [53].

NaCs

En 1999, J. P. Shaffer *et al.* [54] du groupe de N. P. Bigelow à Rochester ont décrit l'observation d'une molécule ultrafroide de $\text{Na}(3S) + \text{Cs}^+$ formée dans un piège magnéto-optique. En 2004, le même groupe a réussi à photoassocier des molécules de NaCs ultrafroides ($260 \pm 130 \mu\text{K}$) dans leur état fondamental [55]. Récemment (2006), C. Haimberger *et al.* [56] ont continué l'exploration de NaCs en mesurant le taux de formation des ces molécules dans leur état fondamental ainsi que la saturation du processus de photoassociation des atomes ultrafroids.

RbCs

Entre autre, le groupe de DeMille à Yale s'intéresse aux molécules de RbCs ultrafroides. En 2004, A. J. Kerman *et al.* [57] ont détecté des molécules métastables ultrafroides formées par photoassociation dans leur premier état triplet $a^3\Sigma^+$. En effet, deux atomes Rb ($5S_{1/2}$) et Cs ($6S_{1/2}$) absorbent un photon résonnant avec l'asymptote $\text{Rb}(5S_{1/2}) + \text{Cs}(6P_{1/2})$. La désexcitation contribue soit à des atomes libres soit à une molécule formée dans les états $a^3\Sigma^+$ ou $X^1\Sigma^+$. En 2005, J. M. Sage *et al.* [58] ont confirmé les prédictions et attributions qui consistaient à ce que les molécules formées dans l'état $a^3\Sigma^+$ soient dans le niveau vibrationnel $v = 37$ et les transitions issues des états couplés $(2)^3\Sigma^+$ et $(1)^1\Pi$ peuplent le niveau vibrationnel absolu ($v = 0$) de l'état $X^1\Sigma^+$. Les molécules de RbCs dans ce niveau sont froides à l'égard de tous les degrés de liberté, température de translation $\sim 100 \mu\text{K}$.

KLi

La condensation d'un mélange de potassium lithium sous des conditions ultrafroides est actuellement en cours d'investigation dans plusieurs laboratoires dans le monde. Le groupe de Rudi Grimm en Autriche à Innsbruck [59] étudie la transition BEC-BCS (Bose-Einstein Condensate – Bardeen-Cooper-Schrieffer) entre un condensat Bose Einstein de molécules hétéronucléaires composés d'atomes fermioniques et un gaz BCS de paires de Cooper

hétéronucléaires. Le groupe de T.W. Hänsch en Allemagne essaie de refroidir deux fermions, ^6Li , ^{40}K par collision avec un boson, ^{87}Rb [60].

Pour former des molécules froides à partir de photoassociation à grande distance internucléaire, il convient de ramener la molécule dans son état fondamental, soit par émission spontanée soit par émission stimulée. Si la molécule est photoassociée dans un état singulet, on cherche à désexciter vers $X^1\Sigma^+$, si un état triplet, vers $a^3\Sigma^+$. Pour prédire l'efficacité de ces étapes (photoassociation, réémission, ...) il faut bien connaître les courbes d'énergie potentielle impliquées dans tous les processus. Les courbes contiennent aussi toutes les informations sur les niveaux d'énergies $\{v, J\}$ liés de la molécule qui caractérisent la spectroscopie classique.

2.3 ETUDE EXPERIMENTALE

Le but de cette étude était de déterminer une courbe de potentiel de l'état $a^3\Sigma^+$ de KLi, qui est corrélée avec les atomes dans leur état fondamental $\text{K}(4s) + \text{Li}(2s)$. Des études expérimentales antérieures ont caractérisé plusieurs états singulets de cette molécule [61-70]. Cependant, les seules observations des états triplets se résument à quelques perturbations isolées impliquant des niveaux situés à environ 18400 cm^{-1} au dessus de l'énergie minimale de l'état fondamental de K^7Li . Ces niveaux ont été identifiés par spectroscopie de polarisation comme étant des interactions de type $b^3\Pi \sim B^1\Pi$ ou $c^3\Sigma^+ \sim B^1\Pi$ [66]. L'expérience de fluorescence induite par laser s'est ainsi avérée comme un moyen possible pour sonder l'état triplet fondamental. En effet, la longueur d'onde d'un laser accordable peut être balayée afin de détecter des niveaux perturbés de l'état $B^1\Pi$ ayant acquis un caractère triplet et qui sont susceptibles de fluorescer vers l'état triplet $a^3\Sigma^+$.

Des spectres de $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ en fluorescence induite par laser enregistrés par un spectromètre à transformée de Fourier (BOMEM DA3) ont révélé en plus des transitions vers l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ des transitions vers le premier état triplet $a^3\Sigma^+$ jamais observé antérieurement. Les analyses montrent que ces observations s'étendent entre 7 et 87 cm^{-1} en dessous de l'asymptote $\text{Li}(2s)+\text{K}(4p)$ établi par l'étude de $X^1\Sigma^+$. Les énergies observées ne couvrent que 27.5 % de la courbe de potentiel complète et n'offrent aucune observation vers les premiers niveaux vibrationnels. Par conséquent les méthodes conventionnelles de calcul des courbes de potentiel telles que la méthode RKR et même NDE basés sur des ajustements de paramètres spectroscopiques n'ont pas été satisfaisantes. Dans un premier temps, nous avons tenté de représenter l'état $a^3\Sigma^+$ par un modèle de type Lennard-Jones, ceci sans grand succès. En effet l'état $a^3\Sigma^+$ n'est lié que par des forces de van der Waals et seul un modèle capable de restituer cette forme peut aboutir. La fonction du potentiel au voisinage de la limite de dissociation est approximée par la forme ci-dessous :

$$V(R) = \mathcal{D} - C_6 / R^6 - C_8 / R^8 - \dots \quad (2.1)$$

Où \mathcal{D} est l'énergie de l'asymptote de la courbe de potentiel par rapport au minimum de l'état fondamental, $\mathcal{D} = 6216.6 (\pm 0.2) \text{ cm}^{-1}$ (cf. chapitre 3). Les coefficients C_6 et C_8 sont déterminés avec une bonne précision dans les calculs de Derevianko *et al.*[71] et Porsev *et al.*[72]. L'équation 2.1 peut être considérée comme valable pour

$$R \geq 2 \left\{ \left\langle R_A^2 \right\rangle^{\frac{1}{2}} + \left\langle R_B^2 \right\rangle^{\frac{1}{2}} \right\}$$

ce qui donne $R \geq 10 \text{ \AA}$ pour l'état fondamental de KLi. La nouveauté ici était d'imposer cette forme asymptotique à une fonction analytique (adaptation d'un potentiel en forme de Morse / Long-Range (Eq. 1.57) qui ressemble à Morse/Lennard-Jones (Eq. 1.56) [73] permettant de représenter le potentiel avec un nombre modeste de paramètres.

Démarche expérimentale

Les molécules de potassium-lithium en phase gazeuse à des concentrations similaires ont été produites dans un caloduc à deux températures (*figure 2*). Ce type de four à trois sections a été conçu par Bednarska *et al.* à Varsovie [74]. Nous avons chargé la partie centrale avec ~ 1 g du métal de lithium à l'état solide alors que les côtés ont été chargés par ~ 2 g de potassium. Le caloduc a été ensuite rempli par 5 mbar d'argon pour maintenir une pression constante à l'intérieur, et protéger les fenêtres. La température de la partie centrale est maintenue autour de 625 °C alors que les deux autres parties sont chauffées jusqu'à 315 °C. La pression de vapeur* de potassium dans le four (~ 0.5 mbar) est supérieure à celle de lithium (~ 0.1 mbar). Par conséquent le dimère de KLi se forme uniquement dans la partie centrale.

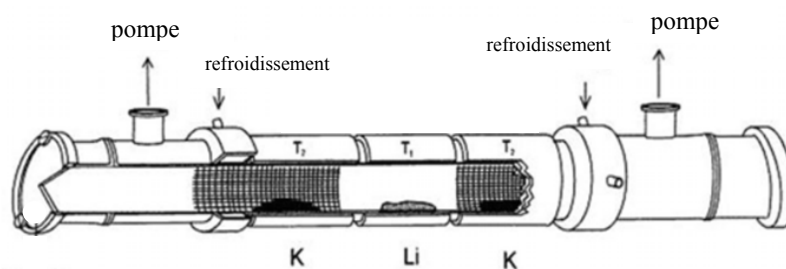


Figure 2 : Source de production de KLi, elle consiste en un four à deux températures (T_1 : partie centrale et T_2 : parties externes).

Un laser Ar^+ pompe un laser à colorant en anneau (SP 380D) accordable. Le faisceau est ensuite orienté par des miroirs et focalisé par des lentilles vers le centre du caloduc (*figure 3*). Lorsque la longueur d'onde du laser est en résonance avec une transition de KLi, les molécules excitées fluorescent et la lumière émise se réfléchit sur un miroir troué dans la direction d'un spectromètre à transformée de Fourier. Des filtres optiques ainsi que des lentilles interceptent la fluorescence réfléchi afin d'éliminer la diffusion du faisceau laser et de focaliser convenablement la lumière vers l'entrée d'un spectromètre à transformée de Fourier (BOMEM DA3).

* Handbook of Chemistry and Physics "Vapor pressure of the Elements"

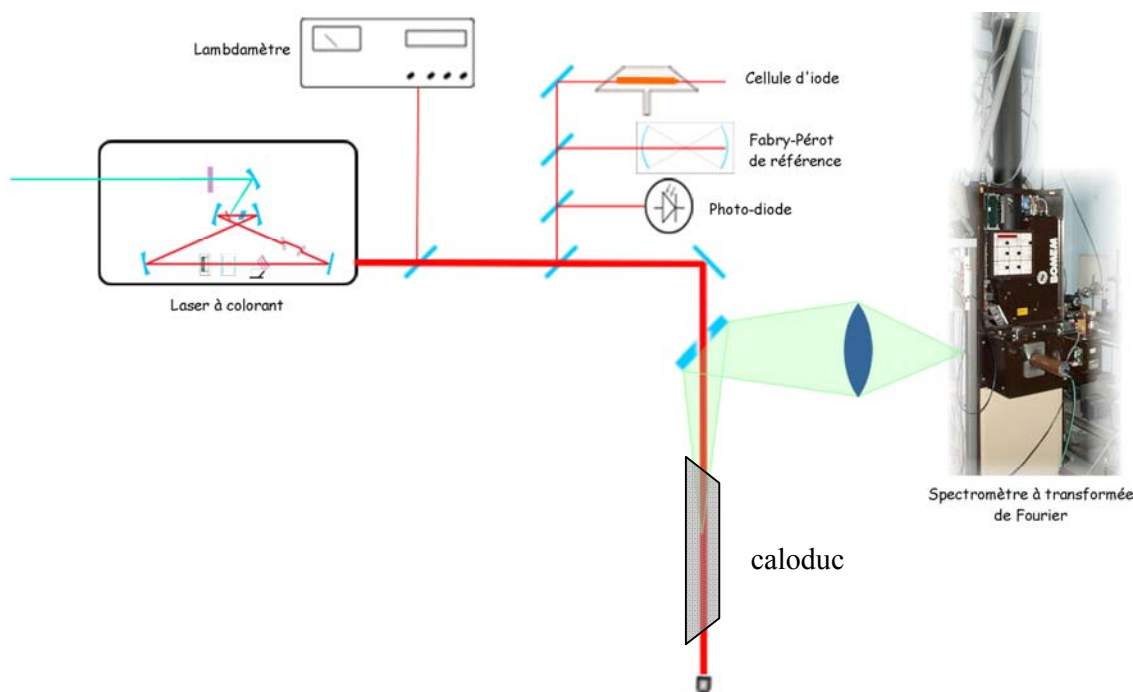


Figure 3 : Schéma expérimental : un laser à colorant excite les molécules de KLi formées dans le caloduc, la fluorescence induite est dispersée sur un spectromètre à transformée de Fourier.

Comme ceci a déjà été mentionné, l'observation des transitions vers le premier état triplet passe par l'excitation des états singulets ayant acquis un caractère triplet par perturbation spin-orbite avec des états voisins.

La figure 1 illustre des courbes de potentiel *ab initio* de KLi réalisées par Rousseau *et al.* [1]. Comme l'état $a^3\Sigma^+$ ne peut pas être peuplé thermiquement, les transitions mettant en jeu cet état doivent être originaires de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$. Cet état étant singulet, les possibilités d'excitation se réduisent aux états $A^1\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $C^1\Sigma^+$, ou $D^1\Pi$.

L'observation de l'état $a^3\Sigma^+$ est passée par plusieurs tentatives.

1) *Excitation des états mixtes singulet/triplet, $B^1\Pi / b^3\Pi$ ou $c^3\Sigma^+$, observés en PLS (Polarization Labelling Spectroscopy)*

Dans le but d'étudier les perturbations dans les états $B^1\Pi$ et $C^1\Sigma^+$, W. Jastrzębski *et al.* [66] ont utilisé la technique de double résonance optique-optique en spectroscopie de polarisation (type V). En raison de fortes perturbations entre ces deux états, ils ont opté pour une analyse de type IPA dans le cas des transitions impliquant seulement les niveaux de symétrie f puisqu'ils ne sont pas perturbés par l'état $C^1\Sigma^+$ (symétrie e). Ils ont réussi à reproduire correctement les données expérimentales jusqu'à $v' < 18$. Au-delà, les niveaux étaient perturbés par les états triplets voisins $b^3\Pi$ et $c^3\Sigma^+$. Nous avons essayé d'exciter ces niveaux perturbés (e.g. $B^1\Pi, v' = 22, J' = 39, f$) grâce au laser en anneau opérant en Coumarin 6. Malheureusement aucune des excitations ne s'est révélée efficace. Le laser excitait en même temps de fortes transitions entre états singulets (dans KLi, mais aussi NaK présent en tant qu'impureté). En effet ces transitions n'ont pas été détectées en PLS à cause de la sélectivité de cette méthode vis-à-vis du niveau inférieur.

Les résultats négatifs de cette série d'expériences nous ont amenés vers d'autres chemins d'investigation en se référant aux courbes *ab initio* des énergies potentielles données dans la *figure 1*.

2) *Excitation des niveaux de $A^1\Sigma^+$ perturbés par l'état $b^3\Pi$*

La perturbation $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ a été détectée dans plusieurs molécules diatomiques. Elle a surtout servi comme une étape intermédiaire pour aboutir à un état triplet plus haut en énergie dans le cadre des expériences de PFOODR appliquées sur les molécules de Na_2 [3], Li_2 [4, 9, 10], et K_2 [12].

Bien que l'état $a^3\Sigma^+$ des hétérodimères NaK ou NaRb n'ait pas été mis en valeur en suivant cette voie, le fait que la séparation spin-orbite des niveaux atomiques de potassium K ($4p$) 2P est de 57.72 cm^{-1} [75] laisse espérer que l'état $A^1\Sigma^+$ est fortement perturbé par l'état $b^3\Pi$.

Dans le but de peupler les niveaux perturbés de l'état $A^1\Sigma^+$, un laser à colorant (Styryl 9) d'une puissance de l'ordre de 120 mW a été utilisé pour sonder la zone de perturbation prédite par le calcul *ab initio* autour de 12000 cm^{-1} . Le laser a été complètement absorbé par la vapeur de potassium et aucune transition vers l'état triplet n'a été détectée. Des améliorations

expérimentales telles que la forme du caloduc, ainsi que le type de laser pourraient à la fois remédier à la faible puissance lumineuse et à la forte absorption du dimère de potassium.

Quant aux états $D^1\Pi$ et $C^1\Sigma^+$, les interactions spin-orbite corrélées à l'asymptote atomique $K(4s) + Li(2p)$ devraient être faibles du fait de la séparation spin-orbite extrêmement petite (0.34 cm^{-1}) de l'état atomique $Li(2p)^2P$.

3) Recherche systématique des niveaux perturbés dans l'état $B^1\Pi$

Après toutes ces tentatives infructueuses, nous avons adopté une démarche systématique afin de balayer des niveaux perturbés de l'état $B^1\Pi$ qui, *à priori*, doivent fluorescer vers l'état triplet. Les résultats de la littérature ne permettant pas de recalculer les transitions avec une précision proche de la largeur Doppler, cette recherche était assez fastidieuse avec un laser de ce type qui permet de balayer 1 cm^{-1} à la fois. Nous avons chargé le caloduc avec du potassium et du lithium à composition isotopique naturelle ($93.3\% \text{ }^{39}\text{K} + 6.7\% \text{ }^{41}\text{K}$ et $92.5\% \text{ }^7\text{Li} + 7.5\% \text{ }^6\text{Li}$). Nous avons utilisé la Coumarine 6 comme colorant pour le laser en anneau afin de sonder la région entre $540 - 550 \text{ nm}$. La technique consistait à balayer la longueur d'onde du laser et enregistrer à basse résolution, pour chaque fréquence, la fluorescence transmise à travers les filtres centrés à $850 \pm 50 \text{ nm}$. Les spectres de basse résolution ont l'avantage d'être calculés rapidement (un spectre de basse résolution prend $\sim 5 \text{ mn}$; en revanche un spectre à haute résolution prend en moyenne \sim une heure). Dans chacun de ces spectres, nous avons vérifié la présence des transitions ayant des intervalles vibrationnels différents de ceux de l'état $X^1\Sigma^+$ et semblables aux intervalles calculés par des méthodes *ab initio* [1].

Cette démarche était ardue et laborieuse malgré la présence d'un lambdamètre 'Burleigh' d'une très haute précision. En effet, le laser excite les transitions électroniques dont le profil Doppler se trouve en résonance avec sa propre fréquence. Il suffit d'un écart de l'ordre de 0.05 cm^{-1} (largeur Doppler estimée)* pour passer à côté d'une transition éventuelle vers l'état triplet $a^3\Sigma^+$.

* Largeur Doppler: $\Delta\nu_D = 7.16 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$ en $[\text{cm}^{-1}]$, T [Kelvin] et M en [uma].

Après avoir réussi à enregistrer plusieurs transitions qui répondent à ces conditions dans la région recherchée (entre $12500 - 13000 \text{ cm}^{-1}$), nous avons constaté que notre critère révèle majoritairement des transitions vers des niveaux singulets plus ou moins élevés appartenant aux différents isotopes des molécules présentes dans le caloduc, KLi, Li₂.

Il est utile de noter que les transitions $B^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ n'étaient pas toujours indésirables surtout quand elles arrosaient les très hauts niveaux vibrationnels de l'état fondamental (*chapitre 3*).

Après plusieurs spectres infructueux, nous avons pu finalement distinguer deux spectres (*figures 4 et 5*) qui semblaient émettre vers l'état $a^3\Sigma^+$. Seulement ces deux spectres, parmi les centaines essayés, ont donné une structure, plutôt collisionnelle, dont les intervalles vibrationnels pouvaient appartenir à l'état $a^3\Sigma^+$. Dans le but de réaliser une analyse plus complète, nous avons enregistré la fluorescence sur une large zone spectrale ($11000 - 15000 \text{ cm}^{-1}$) grâce à un détecteur de type Silicium-avalanche ($\lambda < 950 \text{ nm}$) à une résolution de 0.05 cm^{-1} .

Après avoir examiné attentivement les deux spectres nous avons pu en tirer les conclusions suivantes :

- ▶ La *figure 4* illustre effectivement des transitions vers l'état $a^3\Sigma^+$ de l'isotope $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ avec quelques relaxations rotationnelles. En effet, les collisions entre les molécules excitées dans l'état $B^1\Pi$ ($v' = 10, J' = 17, e$) et un état triplet voisin, $c^3\Sigma^+$ ou $b^3\Pi$, ont contribué à l'émission vers quatre niveaux vibrationnels de l'état triplet sous formes des doublets P et R entourés des relaxations rotationnelles. Il est important de souligner que ce spectre présente un petit dédoublement raie/extra-raie (0.085 cm^{-1}) dans les raies $P(18)$ et $R(16)$ et nulle part ailleurs (voir §2.4 Analyse). L'extra raie s'avère majoritairement $B^1\Pi$, et donne lieu à une fluorescence aussi vers $X^1\Sigma^+$; les niveaux $16, 18 e$ dans $a^3\Sigma^+$ peuvent alors être localisés par rapport à l'état fondamental.

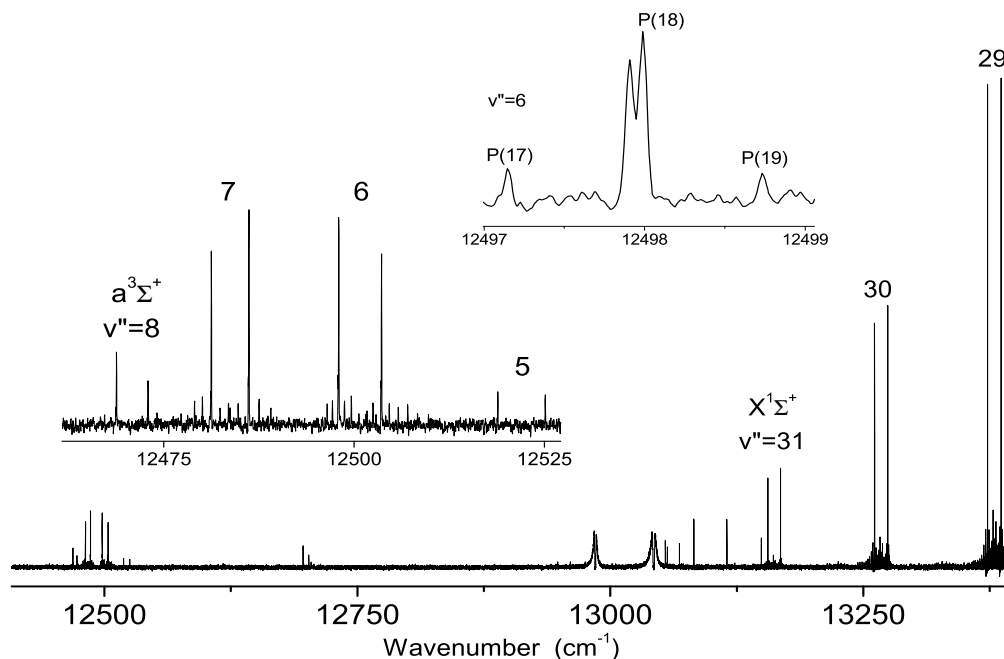


Figure 4: *Spectre de Fluorescence induite par laser de K^6Li . Des émissions simultanées vers l'état $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Sigma^+$ ont eu lieu en excitant l'état $B^1\Pi$ ($v'=10, J'=17$, parité e)*

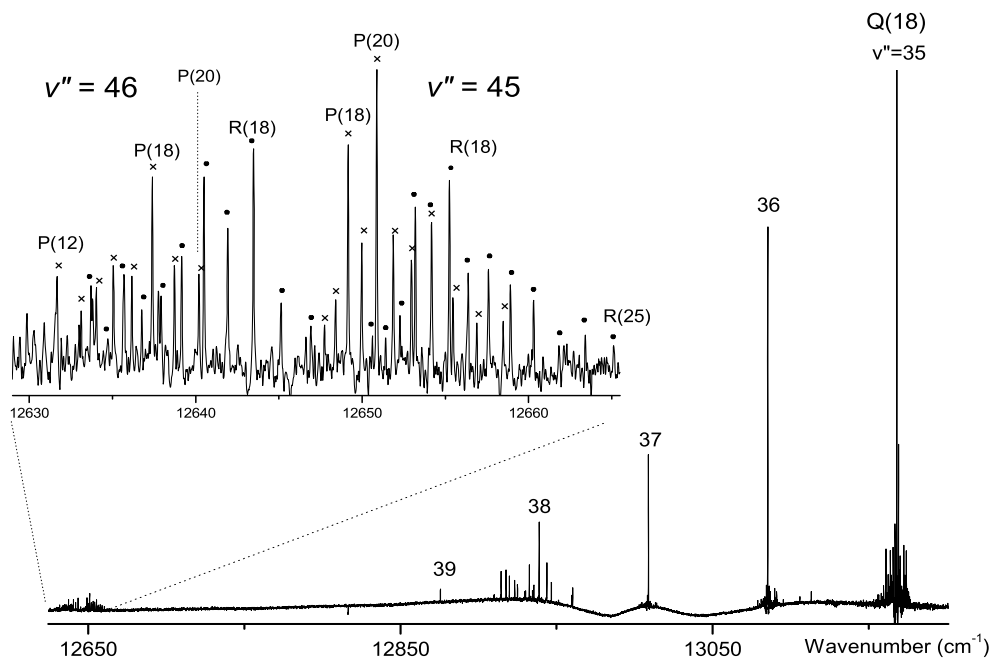


Figure 5: *Spectre de fluorescence induite par laser de K^7Li . On observe deux bandes vers 12600 cm^{-1} dans un système de fluorescence induite par collision. Les points représentent les raies R alors que les croix représentent les raies P.*

- En revanche le spectre représenté dans la *figure 5* présente, malgré la forte ressemblance avec la *figure 4*, des transitions collisionnelles vers des états vibrationnels très élevés dans l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ de l'isotope principal $^{39}\text{K}^7\text{Li}$. (*chapitre 3*).

Un résultat surprenant est le fait qu'aucune transition n'a eu lieu vers l'état triplet dans l'isotope $^{39}\text{K}^7\text{Li}$. Pourtant cet isotope constitue une proportion de 92.5 % du mélange $^{39}\text{K}^7\text{Li} + ^{39}\text{K}^6\text{Li}$.

Nous avons donc décidé de focaliser notre attention sur l'isotope léger, $^{39}\text{K}^6\text{Li}$, qui malgré sa proportion médiocre, a abouti au seul spectre de $a^3\Sigma^+$ obtenu jusqu'à présent.

4) Utilisation du Lithium enrichi, ^6Li

Nous avons chargé le caloduc avec du lithium enrichi ^6Li (Euriso-Top) et du métal de potassium pur (99.99 %) dans le but d'augmenter considérablement le signal de K^6Li et d'éliminer les fluorescences des molécules de NaK souvent observées. Une fois le caloduc chargé et les métaux chauffés, la fréquence du laser est ensuite fixée et des spectres de fluorescence dispersée sont enregistrés. Nous avons essayé plusieurs longueurs d'onde afin de détecter des photons ayant des énergies entre 1.54 eV et 1.61 eV qui ont une forte probabilité d'émettre vers $a^3\Sigma^+$.

Deux types de fluorescence vers le premier état triplet $a^3\Sigma^+$ ont été observés.

- Une émission à partir d'un état $v' = 10, J' = 17$ de l'état $\text{B}^1\Pi$ vers 4 niveaux vibrationnels de l'état $a^3\Sigma^+$ (même émission que celle observée dans la *figure 4*) grâce au transfert collisionnel d'énergie. Deux niveaux rotationnels ($J'' = 16$ et 18) présentent des extra-raies. Les tentatives d'élargir la zone d'observation en excitant d'autres niveaux rotationnels n'ont pas abouti.
- Un autre type d'émission, cette fois plus sélectif a eu lieu lors de l'excitation du niveau vibrationnel $v' = 20$ de l'état $\text{B}^1\Pi$. En effet des transitions issues du même niveau rovibrationnel de l'état $\text{B}^1\Pi$ ont émis simultanément vers les états $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Sigma^+$. Nous avons observé autour de 770 nm des émissions vers de très hauts niveaux vibrationnels ($v'' = 39 - 44$) de l'état fondamental, ce qui confirme les calculs de Franck-Condon (*chapitre 3*). Selon que l'on pompait des niveaux de symétries e ou f , on obtenait en plus, pour quelques valeurs successives de J , de courtes séries de doublets P/R , ou triplets $^oP, Q, ^sR$ respectivement. Une coïncidence fortuite a rendu les spectres plus

compliqués mais plus riches. Elle s'est produite lors du pompage d'un niveau e grâce à un recouvrement accidentel des raies $R(J+1)$ et $P(J)$ de la bande $B^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ (20-3). Les spectres qui résultent du pompage des niveaux de symétrie f sont moins denses. Il est utile de signaler que d'autres résonances ont contribué à étendre le spectre rovibrationnel de l'état triplet. Contrairement au niveau vibrationnel $\nu' = 20$ de l'état $B^1\Pi$ qui est fortement perturbé pour $4 \leq J \leq 11$, les niveaux $\nu' = 16, 18, 19$ et 22 n'ont montré que peu de niveaux rotationnels perturbés (*table 1*).

$\sigma_{\text{laser}} / \text{cm}^{-1}$	$B^1\Pi - X^1\Sigma^+$	$T'_{\nu,J} (\text{cm}^{-1})$	$\nu''(a^3\Sigma^+)^a$
18263.57	R(16) 10-1	18678.771	5 – 8
18243.35	P(18) 10-1	18678.771	5 – 8
18368.55	Q(12) 16-2	18970.585	5 – 8
18347.24	Q(22) 17-2	19049.444	5 – 8
18454.72	Q(33) 17-1	19114.212	5
18316.21	P(25) 17-2	18316.568	5
18315.73	Q(29) 18-2	19121.698	5, 6
18334.59	Q(30) 19-2	19157.592	6
18316.99	P(31) 19-2	19157.632	6
18303.02	R(11) 20-3	19115.523	7 – 9
18303.02	P(10) 20-3	19109.281	7 – 9
18306.95	R(10) 20-3	19113.173	7 – 10
18310.61	R(9) 20-3	19111.158	7 – 9
18310.61	P(8) 20-3	19106.057	7, 8
18313.87	R(8) 20-3	19109.282	7 – 9
18313.87	P(7) 20-3	19104.717	7, 8
18316.71	R(7) 20-3	19107.582	7 – 9
18316.71	P(6) 20-3	19103.569	7, 8
18300.72	Q(11) 20-3	19113.251	7 – 10
18312.18	Q(8) 20-3	19107.591	7, 8
18315.18	Q(7) 20-3	19106.065	7 – 9
18462.72	Q(23) 22-2	19178.131	7 – 9

^a En supposant que $\nu_{\text{min}} = 5$, voir §2.4 ANALYSE

Tableau 1 : Les transitions donnant accès à l'état $a^3\Sigma^+$ dans $K^6\text{Li}$. Les énergies des niveaux rovibrationnels excités sont aussi indiquées.

2.4 ANALYSE

Le but de cette étude est d'obtenir une bonne courbe de potentiel de l'état $a^3\Sigma^+$. Une telle courbe permet de vérifier les niveaux observés, de prédire correctement les niveaux rovibrationnels et de déduire les constantes spectroscopiques de l'isotope en question, $^{39}\text{K}^6\text{Li}$, ainsi que les autres isotopes. Des spectres de fluorescence induite par laser ont été enregistrés dans la zone spectrale entre 12500 et 13000 cm^{-1} . Peu de niveaux vibrationnels (6 niveaux) sont observés, les intervalles vibrationnels mesurés, comparés avec ceux calculés à partir d'une courbe *ab initio* [1], en plus des constantes de rotation (Table 2), suggèrent que le premier niveau observé serait $\nu = 4$ ou 5 avec une faible probabilité pour $\nu = 6$. Les séries de fluorescences sont également courtes, et n'aident pas à une analyse de type Franck-Condon pour attribution vibrationnelle, bien qu'il soit évident que les facteurs Franck-Condon ne favorisent pas les transitions vers les premiers niveaux vibrationnels de l'état $a^3\Sigma^+$.

$a^3\Sigma^+$	T_e	$R_e(\text{Å})$	ω_e	B_e	\mathcal{D}_e
	5947	4.974			273
			43.97(2)	$^{39}\text{K}^7\text{Li}$ 0.11525(3)	
			46.97(2)	$^{39}\text{K}^6\text{Li}$ 0.13150(3)	
ν	G_ν	B_ν	$10^6 \times D_\nu$	$10^{10} \times H_\nu$	$10^{14} \times L_\nu$
0	5969.564	0.128273	4.28988	-1.51166	-1.58404
1	6012.316	0.121464	4.59908	-2.58196	-1.39623
2	6050.907	0.114187	4.86154	-4.46276	-4.27651
3	6085.343	0.106275	5.23104	-5.98552	-6.22420
4	6115.532	0.097992	5.74743	-8.97708	-6.33809
5	6141.464	0.089374	6.24651	-13.1221	-32.3638
6	6163.279	0.080328	7.14335	-16.4428	-54.1027
7	6181.075	0.071031	8.42897	-23.7339	-112.395
8	6195.044	0.061321	10.5060	-35.5222	-173.181
9	6205.396	0.051219	13.5635	-70.6670	-512.502
10	6212.429	0.040401	18.0072	-128.608	-1563.64
11	6216.632	0.029433	23.9323	-242.359	-4437.20
12	6218.774	0.019398	26.6033	75.1018	33019.3

Tableau 2 : Energies (en cm^{-1}) de l'état $a^3\Sigma^+$ des niveaux vibrationnels à rotation nulle ($J=0$) calculées par LEVEL à partir de la courbe de potentiel 'ab initio' de Rousseau et al. [1].

2.4.1 Attribution des Spectres

Puisqu'il s'agit d'une transition vers un état triplet en l'occurrence $a^3\Sigma^+$, l'état émetteur doit aussi être de symétrie triplet ou au moins avoir un caractère triplet. L'état $B^1\Pi$ peuplé à partir de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ est à l'origine des seules observations vers l'état triplet $a^3\Sigma^+$. Puisqu'il est perturbé par interaction spin-orbite avec les états triplets : $b^3\Pi$ et $c^3\Sigma^+$. L'état $a^3\Sigma^+$ a une composante du moment orbital angulaire nulle le long de l'axe internucléaire ($A = 0$). Le moment angulaire de Spin, S , n'est pas alors couplé à l'axe internucléaire (la composante Σ n'est pas définie pour les états avec $A = 0$, autrement dit, les états Σ). La composante Ω du moment angulaire total J n'est plus définie. Par conséquent, l'état $a^3\Sigma^+$ appartient au cas (b) de Hund et les termes d'énergie sont alors exprimés en fonction du moment angulaire total dépourvu du spin, N . Les moments dipolaires électriques imposent aux transitions de suivre les règles de sélections de parité ($+ \leftrightarrow -$), de symétrie ($e \rightarrow e$ ou $f \rightarrow f$ pour les doublets P, R et $e \leftrightarrow f$ pour les raies Q) et de moment angulaire total ($-1 \leq \Delta J \leq 1$).

L'excitation $B^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ a donné lieu à des spectres de fluorescence dispersée vers des niveaux discrets de l'état $a^3\Sigma^+$. Ces spectres sont prévus être différents selon que les niveaux rovibrationnels pompés sont perturbés par la présence de l'état $b^3\Pi$ ou l'état $c^3\Sigma^+$ (*figures 6 et 7*). En effet quand l'état $B^1\Pi$ est perturbé par l'état $c^3\Sigma^+$, le niveau (v'_B, J'_B, e) de l'état $B^1\Pi$ interagit avec $(v_c, N = J_c, J_c = J', e)$ tandis que le niveau (v'_B, J'_B, f) interagit avec les niveaux $(v_c, N = J_c + 1, J_c = J', f)$ et $(v_c, N = J_c - 1, J_c = J', f)$. Sachant que les interactions conservent en plus du nombre quantique rotationnel, la parité +/- et la symétrie e/f , les transitions dominantes seront restreintes aux doublets P et R (la structure spin-rotation n'est pas résolue dans nos spectres), quelles que soient les raies d'excitation, (*figure 6*). Si l'état perturbateur est l'état $b^3\Pi$, alors les niveaux (v'_B, J'_B, e) et (v'_B, J'_B, f) de l'état $B^1\Pi$ interagissent respectivement avec (v_b, J_b, e) et (v_b, J_b, f) à condition que $J'_B = J_b$. Dans ce cas les raies de fluorescence de la transition $b^3\Pi - a^3\Sigma^+$ dépendent de la raie d'excitation, (*figure 7*).

- Les transitions de pompe $B \leftarrow X$ de type Q peuplent les niveaux de type f . Les raies émises du niveau (v_b, J_b, f) sont donc ${}^oQ(J_b)$, ${}^oP(J_b)$ et ${}^oR(J_b)$ non résolues et deux satellites ${}^sR(J_b - 1)$ et ${}^oP(J_b + 1)$ qui entourent la raie ${}^oQ(J_b)$. Notation utilisé : ${}^{\Delta N}\Delta J(J'')$.

- Les raies de type P/R résonnent avec les niveaux de symétrie e . Il en résulte des doublets $P(J_b+1)$ et $R(J_b-1)$ qui sont accompagnés par des raies $^PQ(J_b)$ et $^RQ(J_b)$ respectivement.

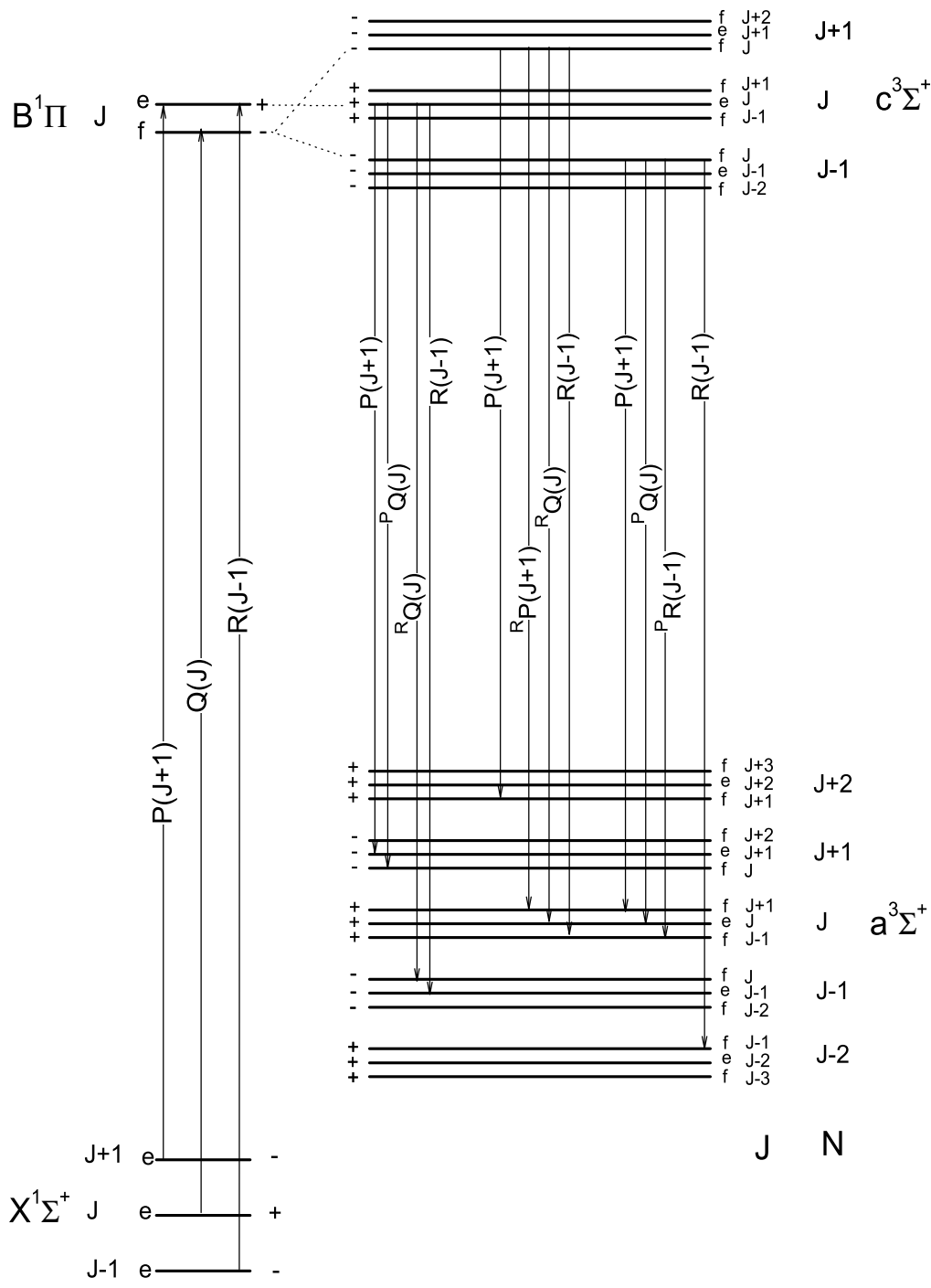


Figure 6 : Schéma illustrant les transitions possibles si l'état $B^1\Pi$ est perturbé par un état $^3\Sigma^+$. Ne pouvant pas résoudre les composantes de spin, on obtient toujours des doublets P, R .

Les écarts vibrationnels ainsi que les constantes rotationnelles B_v , calculées à partir des combinaisons $R(J-1) - P(J+1)$, ont montré que la raie laser $P(18) 10 - 1$ (figure 4) est à l'origine des transitions vers 4 niveaux vibrationnels (doublets P, R) de l'état $a^3\Sigma^+$ (table 1). De la même façon, nous avons trouvé dans le spectre de la figure 8, que la raie laser était en résonance avec la transition $Q(11) 20-3$ ce qui donne lieu à quatre niveaux vibrationnels constitués des triplets (raies $Q(N)$ et des satellites $O(N+2)$ et $S(N-2)$). Les écarts vibrationnels mesurés sont loin de la valeur de $\omega_e = 46.97 \text{ cm}^{-1}$ donnée par calcul *ab initio* [1] ce qui signifie que les raies observées ne correspondent pas aux premiers niveaux vibrationnels. En l'occurrence, pour l'excitation avec la raie laser $P(18) 10 - 1$, les écarts entre les 4 niveaux vibrationnels successifs ayant un nombre quantique rotationnelle $J = 18$ sont $20.883, 16.725$ et 12.464 cm^{-1} . Ils correspondent alors plus aux écarts des énergies calculés à partir de $v \geq 4$ de l'état $a^3\Sigma^+$ (tableau 2). Pour cette raison, le premier niveau observé a été attribué à $v = 5 \pm 1$.

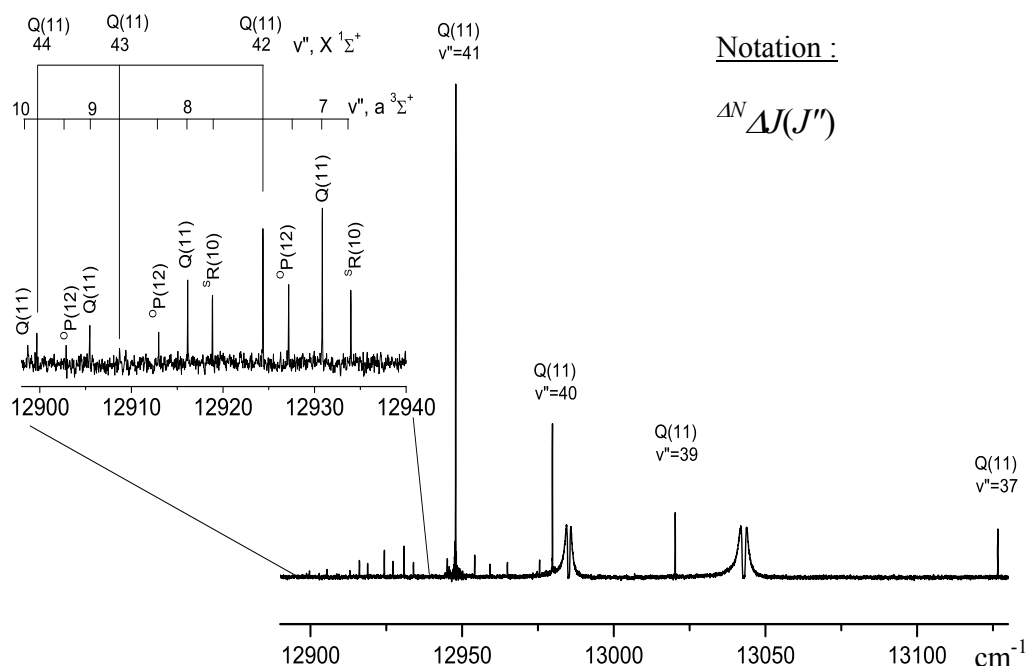


Figure 8 : Fluorescence issue de l'état $B^1\Pi, v'=20, J'=11f$. Des raies Q avec des satellites O et S sont observés. Les raies D de potassium à 12985.17 et 13042.88 cm^{-1} sont auto-absorbées.

En tout, 149 transitions vers l'état fondamental triplet, $a^3\Sigma^+$, ont été obtenues en enregistrant la fluorescence induite par laser sur un spectromètre à transformée de Fourier.

Ces transitions sont réparties en deux classes d'observations, (*figure 9*).

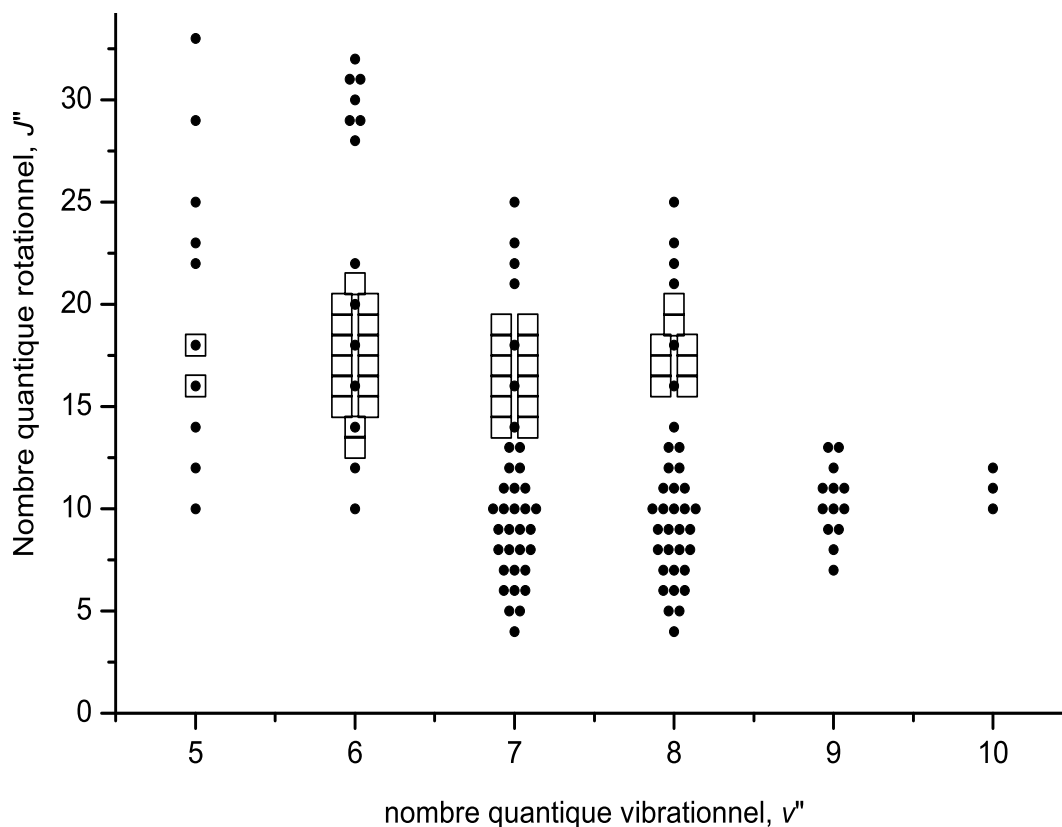


Figure 9 : carte d'observation des nombres quantiques vibrationnels et rotationnels, v'' et j'' respectivement. Les points représentent les niveaux de $a^3\Sigma^+$ obtenus par une fluorescence simultanée avec l'état $X^1\Sigma^+$. Les carrés représentent les niveaux de l'état $a^3\Sigma^+$ dus au système collisionnel.

- 37 transitions dues aux transferts d'énergie collisionnels ont été signalées. En effet ses raies apparaissent quand on pompe le niveau vibrationnel $v' = 10$, $J' = 17$ e de l'état $B^1\Pi$. Quatre bandes, composées de branches R et P uniquement, sont observées. A partir de ce constat, $\Delta J = \pm 1$, on estime que l'état perturbateur est le triplet $c^3\Sigma^+$.

- Plusieurs niveaux rovibrationnels ont émis simultanément vers les états $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Sigma^+$. Quand les raies vérifient l'équation ci-dessous :

$$R(J) - P(J) \Big|_{X^1\Sigma^+} = R(J) - P(J) \Big|_{a^3\Sigma^+}$$

L'état émetteur est alors le même, en l'occurrence $B^1\Pi$.

Cette émission simultanée a été primordiale pour la compréhension et l'analyse de l'état $a^3\Sigma^+$. Elle a permis de localiser les niveaux de l'état triplet par rapport aux niveaux du fondamental déjà connus. Aucune relaxation rotationnelle n'est observée dans l'état supérieur. Connaissant les constantes vibrationnelles, rotationnelles et de distorsion de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$, nous avons prédit les raies lasers qui permettent d'exciter de nouveaux niveaux rovibrationnels et compléter ainsi le puzzle des observations. Le fait de pomper des niveaux de symétrie f ou e permet de voir soit une émission avec de fortes raies Q , entourés des satellites OP et SR soit des doublets P/R simplement.

2.4.2 Ajustement (Niveau par Niveau) – Paramètres Effectifs

L'état $a^3\Sigma^+$ est représenté par le cas (b) de Hund. La contribution rotationnelle et les énergies de distorsion de cet état se calculent alors en fonction du moment angulaire total dépourvu du spin, $N = A + R$; A étant la composante du moment orbital angulaire selon l'axe internucléaire et R le moment angulaire de rotation nucléaire.

$$T_{v,N} = T_v + B_v[N(N+1)] - D_v[N(N+1)]^2 + H_v[N(N+1)]^3 + L_v[N(N+1)]^4 + \dots \quad (2.2)$$

Avec $T_{v,N}$ l'énergie d'un niveau rovibrationnel (v, N), T_v énergie vibrationnelle, B_v constante rotationnelle et D_v, H_v, L_v, \dots constantes de distorsion centrifuge.

La différence entre les énergies des raies $R(J-1) - P(J+1)$ est égale à la séparation entre les niveaux $a^3\Sigma^+$ ($v'', J+1$) et $a^3\Sigma^+$ ($v'', J-1$). A partir des différences de combinaisons, nous avons déterminé les constantes moléculaires B_v, D_v, H_v, \dots

$$\text{En effet : } R(J-1) - P(J+1) = 4 B_v v''(J+1/2) - 8 D_v v''(J+1/2)^3$$

Les énergies des niveaux rovibrationnels des états excités responsables des transitions simultanées vers les états $a^3\Sigma^+$ et $X^1\Sigma^+$ ont été déterminées lors de l'étude de l'état fondamental. Ces énergies ont été fixées lors de l'ajustement avec le programme **SPECTRA**. Par conséquent les énergies des niveaux de l'état triplet sont localisées par rapport à l'état fondamental $X^1\Sigma^+$. Les valeurs des énergies vibrationnelles et des constantes moléculaires sont calculées par un ajustement selon la méthode des moindres carrés en représentation niveau par niveau. Elles sont données dans la *table 3* ci-dessous. Ce modèle de paramètres effectifs a reproduit les transitions expérimentales avec un écart type comparable à l'incertitude expérimentale estimée, 0.005 cm^{-1} .

Ces paramètres ne sont pas définitifs. Leur variation avec v n'est pas monotone. Parfois, ils changent même de signe. En plus, il suffit d'ajouter ou supprimer une constante de distorsion d'ordre élevée à un niveau donné pour dégrader gravement la qualité de l'ajustement. En effet, la contribution des ordres élevés des constantes de distorsion est considérable à cause du puits peu profond, estimé par calcul *ab initio* [1] à 273 cm^{-1} .

Pour avoir des constantes qui auraient une signification physique en plus du mérite d'ajuster parfaitement les données expérimentales, il faut connaître les valeurs de L_v et M_v . Une possibilité, c'est de prendre ces paramètres issus des calculs *ab initio* (*table 2*) et de les fixer dans l'ajustement. En utilisant les constantes de distorsion L_v et M_v provenant de la courbe de potentiel *ab initio*, l'ajustement est bien plus raisonnable (*table 3*) même si ce n'est toujours pas satisfaisant (voir la constante de distorsion à $v_{min} + 4$).

	$v = v_{min}$	$v_{min} + 1$	$v_{min} + 2$	$v_{min} + 3$	$v_{min} + 4$	$v_{min} + 5$
G_v	6128.826(9)	6152.558(8)	6172.499(4)	6188.480(4)	6200.646(13)	6208.971(19)
B_v	0.093369(59)	0.085721(51)	0.076530(40)	0.067107(50)	0.05574(21)	0.04519(14)
$10^6 D_v$	7.588(115)	9.932(102)	10.184(151)	12.612(218)	10.17(83)	18.007
$10^9 H_v$	0.616(63)	1.983(60)	1.17(16)	-2.31(27)	-7.0667	-12.8609
$10^{12} L_v$	-0.541	-1.124	-1.732	-5.125	-15.636	-44.372
$10^{16} M_v$	-2.369	-7.642	-20.807	-51.125	-257.980	-1025.957

Tableau 3: Paramètres effectifs (en cm^{-1}) des niveaux observés de l'état $a^3\Sigma^+$ de l'isotope ${}^{39}\text{K}^6\text{Li}$ obtenus en fixant les constantes de distorsion d'ordre élevé à leur valeur 'ab initio' (tableau 2).

2.4.3 Polynômes de Dunham

Les polynômes de Dunham sont bien adaptés à la représentation des niveaux quantiques près du creux de la courbe de potentiel, mais commencent à être peu satisfaisants à la limite de dissociation. La représentation de type Dunham étant un développement du modèle oscillateur harmonique/rotateur rigide, les énergies propres ne convergent pas à la bonne limite de dissociation, si toutefois elles ne divergent pas. Les énergies des niveaux rovibrationnels d'un état (b) de Hund s'écrivent selon la description de Dunham (en absence du découplage spin – spin rotation)

$$T_{v,N} = \sum_{\ell,m} Y_{\ell m} (v + 1/2)^\ell [N(N + 1)]^m \quad (2.3)$$

Dans le cas de l'état $a^3\Sigma^+$, le premier niveau observé est à 87 cm^{-1} de la limite de dissociation. Le puits de potentiel est peu profond et les niveaux de basse énergies ne sont pas observés : Les observations couvrent seulement $\sim 27.5 \%$ de la totalité du puits.

La représentation des constantes spectroscopiques avec des polynômes de Dunham n'a pas été satisfaisante. En effet cet ajustement n'a abouti que quand on a contraint les termes vibrationnels et rotationnels du premier ordre : Y_{01} et Y_{10} à des valeurs proches de ω_e et B_e prédites par le calcul ab initio. Nous avons réussi à réaliser un ajustement qui reproduit les transitions observées avec un écart type de 0.005 cm^{-1} (Table 4).

T_e	5934.836(164)	$10^5 Y_{02}$	-3.19(1.39)
Y_{10}	47.0	$10^5 Y_{12}$	1.361(604)
Y_{20}	-1.4504(248)	$10^6 Y_{22}$	-2.311(881)
$10^2 Y_{30}$	-1.567(627)	$10^7 Y_{32}$	1.192(428)
$10^3 Y_{40}$	-2.596(604)		
$10^4 Y_{50}$	1.717(209)	$10^8 Y_{03}$	7.32(1.73)
		$10^8 Y_{13}$	-3.773(764)
Y_{01}	0.13	$10^9 Y_{23}$	6.41(1.13)
$10^3 Y_{11}$	6.086(575)	$10^{10} Y_{33}$	-3.568(554)
$10^3 Y_{21}$	-2.811(215)		
$10^4 Y_{31}$	2.698(271)	$10^{12} Y_{04}$	5.23(1.21)
$10^5 Y_{41}$	-1.102(115)	$10^{12} Y_{14}$	-1.096(189)

* tous les paramètres sont exprimés en cm^{-1}

Table 4: Coefficients de Dunham obtenus pour l'état $a^3\Sigma^+$ en ajustant les 149 transitions et en fixant les termes Y_{01} et Y_{10} .

Malgré la non fiabilité de ces polynômes pour représenter la totalité de la courbe de potentiel, les coefficients de Dunham vibrationnels et rotationnels nous ont permis de construire une courbe de potentiel RKR avec différentes hypothèse de numérotation vibrationnelle pour les étapes ultérieures.

2.4.4 Ajustement des énergies par la méthode NDE

La méthode NDE "Near-Dissociation Expansions" ou "Développement de quasi-dissociation" est une alternative aux polynômes de Dunham pour représenter les niveaux proches de l'asymptote atomique. NDE consiste à développer les énergies vibrationnelles G_v et les constantes rotationnelles B_v de façon telle que le potentiel à grande distance s'écrit suivant un développement en $1/R$

$$V(R) = \mathcal{D}_e - C_n/R^n \quad (2.4)$$

Cette méthode a été décrite en détails au *chapitre 1*, (§ 1.7).

Pour le cas spécifique de l'état $a^3\Sigma^+$ de K^6Li , nous avons fixé C_6 à la valeur théorique donnée par Derevianko [71] ($C_6 = 1.119 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$) et essayé plusieurs valeurs de v_D entre 12 et 13 Å ainsi que des valeurs de \mathcal{D}_e entre 260 et 290 cm^{-1} . Mais le nombre limité des niveaux rovibrationnels observés, n'a pas abouti à une représentation satisfaisante. En effet l'ajustement n'a pas reproduit correctement les raies observées (déviations standard pondérées sans dimensions ~ 4.9). De plus les constantes rotationnelles B_v issues du fit NDE diminuaient au voisinage de la distance d'équilibre au lieu d'augmenter. Même en ajoutant des niveaux prédits à partir des constantes spectroscopiques obtenues par l'ajustement "niveau par niveau", le comportement de B_v est demeuré non acceptable.

Ce résultat peut être dû au fait que nous avons peu de niveaux vibrationnels (6 sur 13 possibles) ou que le potentiel de $a^3\Sigma^+$ devrait être décrit en C_6/R^6 et C_8/R^8 .

2.4.5 Courbe RKR (Rydberg-Klein-Rees) itérée

La méthode de Rydberg-Klein-Rees ou RKR est extrêmement répandue pour déterminer les courbes d'énergie potentielle des molécules diatomiques. A partir des énergies des niveaux vibrationnels $G(v)$ et les constantes rotationnelles $B(v)$, on peut déterminer les points tournants $[R_+(v)$ et $R_-(v)]$ de la courbe de potentiel en se basant sur la condition de quantification de Bohr-Sommerfeld (voir *chapitre 1*, §1.4).

Les coefficients de Dunham de vibration et de rotation obtenus dans le paragraphe précédent (avec Y_{01} et Y_{10} fixés aux valeurs *ab initio*), nous ont permis d'accomplir une courbe de potentiel de l'état $a^3\Sigma^+$. Une fois le potentiel calculé, nous avons déterminé les constantes spectroscopiques en résolvant l'équation de Schrödinger grâce au programme **LEVEL** décrit au *chapitre 1*.

Les corrélations entre les constantes de distorsion sont parfois fortes surtout quand il y a peu de niveaux vibrationnels comme c'est le cas de $a^3\Sigma^+$. Pour donner plus de sens physique à ces constantes et avoir une courbe de potentiel et des fonctions d'ondes vibrationnelles fiables, nous avons procédé par la méthode itérative suivante :

- a) Fixer les constantes de distorsion dans l'ajustement de Dunham de moindres carrés
- b) Les nouveaux coefficients vibrationnels et rotationnels de Dunham serviront à calculer une autre courbe RKR. On obtient ainsi d'autres constantes de distorsion en utilisant (**LEVEL**).
- c) A partir des CDCs (Constantes de Distorsion Centrifuge) obtenues en (b), on refait l'étape (a) et on répète la procédure jusqu'à ce que les itérations convergent vers une solution unique.

Trois itérations se sont avérées suffisantes pour obtenir des constantes qui reproduisent les énergies observées à un écart type $\sim 0.005 \text{ cm}^{-1}$ et une erreur maximale de 0.015 cm^{-1} sur les transitions observées.

ν	G_ν (cm $^{-1}$)	B_ν (cm $^{-1}$)	$10^6 \times D_\nu$ (cm $^{-1}$)	$10^{10} \times H_\nu$ (cm $^{-1}$)	$10^{14} \times L_\nu$ (cm $^{-1}$)
0	21.278	0.111919	3.3681	3.1643	-5.942
1	62.371	0.113716	4.4595	0.15566	0.5787
2	100.583	0.111490	5.3420	-2.4544	5.385
3	135.322	0.106723	5.7665	-4.5983	0.3501
4	166.520	0.100465	6.2139	-6.9668	-6.119
5	194.021	0.093160	6.7909	-9.0969	-18.44
6	217.717	0.085114	7.6700	-12.770	-37.39
7	237.544	0.076363	8.9617	-18.795	-80.01
8	253.486	0.066858	10.906	-29.847	-167.7
9	265.597	0.056522	13.815	-53.489	-426.9
10	274.047	0.045226	18.556	-115.85	-1535
11	279.146	0.032634	28.119	-330.98	-4644

Table 5 : Energies vibrationnelles pures ($J = 0$) et constantes de rotation et de distorsion calculées à partir des courbes RKR trois fois itérées.

Bien que l'écart type dans les ajustements Dunham qui ont conduit aux courbes RKR sur plusieurs itérations soit satisfaisante et malgré la procédure d'itération qui est censée améliorer les constantes, ces dernières sont éloignées de nos attentes. On ne peut pas donc avoir confiance dans le résultat obtenu grâce à un choix "arbitraire" des paramètres y_{10} et y_{01} qui définissent le minimum de la courbe.

Nous avons alors voulu examiner une autre approche : ajustement directe des énergies moléculaires sur une courbe de potentiel. Deux options sont couramment utilisées :

- 1) ajustement sur une série de points indépendants, avec interpolation spline entre eux. La méthode décrite par Pashov *et al.* est surtout préconisée pour des états manifestant des minima multiples, barrières, inflexions, ...)
- 2) ajustement sous forme analytique avec divers modèles, à priori nécessitant moins de paramètres et bien adaptés aux courbes régulières

En utilisant comme point de départ la courbe RKR obtenue précédemment, l'algorithme de Pashov n'a pas trouvé une correction satisfaisante (*figure 10*) bien qu'il ait minimisé très rapidement l'écart type du fit 0.038 cm^{-1} . Sans apporter des contraintes supplémentaires dans la région du minimum, on obtient un potentiel mal défini à R_e , trop "plat".

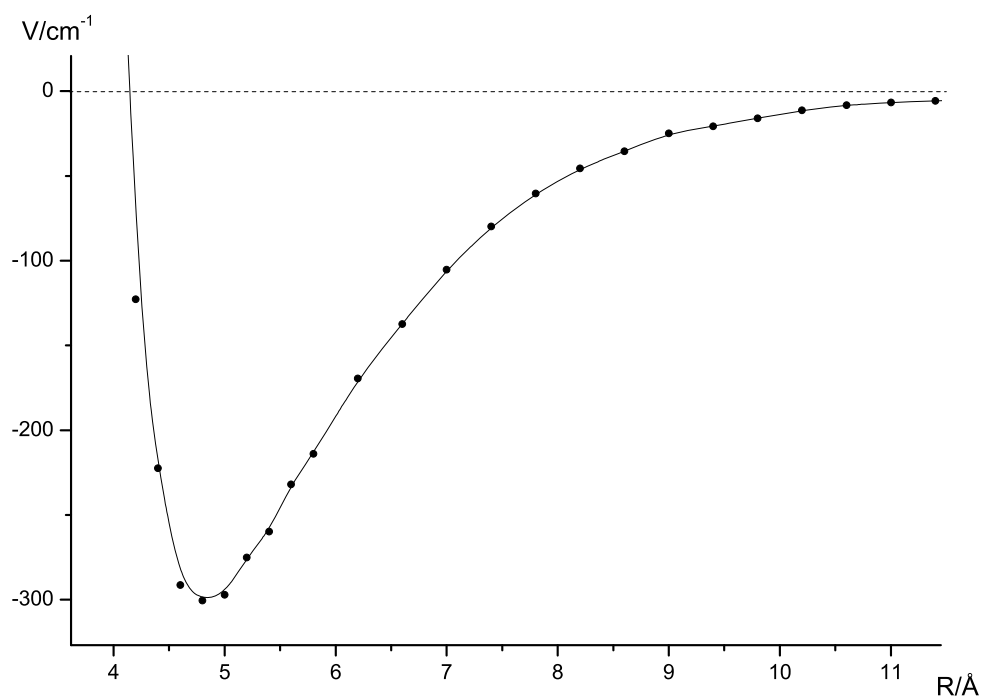


Figure 10 : courbe IPA calculée en corrigeant la courbe RKR obtenue précédemment. Les points représentent les énergies calculées. Le trait plein lisse ces points pour contourner les points d'inflexion.

Ne pouvant pas justifier une correction a priori dans la région de R_e , l'équivalent à la contrainte des constantes y_{10} et y_{01} pour RKR, nous préférons une approche de type courbe analytique.

Discussion

La méthode semi classique RKR n'a pas conduit à une prédiction réaliste en dehors de la région observée. Le sort des expansions de type NDE qui sont pourtant destinées à des données près de la limite de dissociation n'a pas été satisfaisant non plus. Même l'approche numérique purement quantique (IPA) n'a pas été satisfaisante.

En général ces méthodes et en particulier la méthode IPA fournissent des courbes de potentiel très précises mais ne peuvent être utilisées que dans les régions où on dispose de données expérimentales. En plus le faible nombre de transitions détectées (\sim le quart du potentiel) et le

fait que les niveaux observés sont très loin du creux de potentiel n'ont pas permis une construction correcte de la courbe.

Dans le but de surmonter ces obstacles et de réaliser une courbe de potentiel complète et précise, nous avons opté pour une méthode purement quantique basée sur un modèle analytique et épaulée par une contrainte physique selon laquelle le potentiel près de la limite de dissociation est de la forme $\mathcal{D}_e - C_6/R^6 - C_8/R^8$. En effet pour cet état particulier, la liaison vient des interactions van der Waals.

2.4.6 Potentiel Analytique (Morse/Long-Range)

L'approche 'traditionnelle' pour déterminer les fonctions d'énergie potentielle à partir des données spectroscopiques consistent en deux étapes : D'abord, les transitions sont ajustées à des expressions analytiques décrivant les énergies en fonction des nombres quantiques de vibrations et de rotation v et J . Ensuite une courbe de potentiel (point par point) est obtenue en utilisant souvent la méthode semi classique RKR. Cette approche présente quelques défauts :

1. L'extrapolation des paramètres moléculaires peut être hasardeuse, car généralement sans contraintes physiques vers \mathcal{D}_e ou R_e . Le mélange NDE + Dunham reste délicat.
2. la base semi classique du 1er ordre de la méthode RKR signifie que les calculs quantiques basés sur de tels potentiels ne reproduisent jamais parfaitement les énergies des transitions expérimentales observées surtout pour les molécules légères, et surtout proche de la limite de dissociation.
3. calculer des points tournants discontinus, oblige à choisir un algorithme d'interpolation spline, polynôme, ... ce qui peut affecter $E(R_{min})$.
4. à part l'ajustement de type NDE qui est rarement utilisé, aucune méthode d'extrapolation n'est proposée et des fonctions hybrides sont utilisées pour compléter les régions à petites ou grandes distances internucléaires.

Dans les quinze dernières années, plusieurs obstacles ont été levés grâce à l'utilisation des méthodes purement quantique d'ajustement direct (DPF : Direct Potential Fit). Cependant, un autre défi consiste à développer un modèle flexible qui permet à la fois d'imposer une forme

'physique' à grande distance internucléaire et une extrapolation correcte dans la région où on ne dispose pas de données expérimentales. Récemment, plusieurs types de potentiel qui permettent une analyse DPF ont été introduits. Néanmoins certains modèles exigent un grand nombre de paramètres et de fonctions alors que d'autres ne tiennent compte que de la correction au voisinage de la dissociation. Vu la profondeur du puits de l'état $a^3\Sigma^+$, nous avons conclu que le potentiel à grande distance doit être plus développé ($\mathcal{D}_e - C_6/R^6 - C_8/R^8$ au lieu de se contenter des termes en C_6/R^6 "Morse/Lennard Jones"). Suite à notre demande, R. J. Le Roy, a incorporé un modèle de ce type dans son programme **DPOTFIT** [76].

A) Méthodologie

Le problème rencontré ici est exceptionnel, dans le sens où le minimum de potentiel n'est pas directement défini par les données expérimentales. Néanmoins, le fait que le puits de potentiel de l'état $a^3\Sigma^+$ est entièrement dû aux termes d'énergies de dispersion de van der Waals signifie que la forme du potentiel analytique doit tenir compte de cette hypothèse.

L'état $a^3\Sigma^+$ de KLi est corrélé avec les atomes K(4s) et Li(2s). La partie attractive de son potentiel comporte la somme des termes coulombiens en R^6 et R^8 où les valeurs des coefficients de dispersions C_6 et C_8 ont été données par les travaux théoriques de Derevianko [71] et Porsev [72]: $C_6 = 1.119 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$ et $Q_{8,6} = C_8/C_6 = 23.5 \text{ \AA}^2$. La fonction analytique adoptée est basée sur le modèle de potentiel de Morse "modifié" [77]; elle est contrainte à suivre le terme prépondérant du potentiel près de la limite asymptotique : $\mathcal{D}_e - C_6/R^6 - C_8/R^8$. Ce potentiel est appelé : potentiel de 'Morse/grande distance' MLR, et il a la forme suivante :

$$V_{MLR}(R) = \mathcal{D}_e \left\{ 1 - \frac{u_{LR}(R)}{u_{LR}(R_e)} e^{-\phi_{MLR}(R)y_p(R)} \right\}^2 \quad (2.5)$$

Où \mathcal{D}_e est l'énergie de dissociation, R_e la distance internucléaire d'équilibre, u_{LR} est la fonction qui définit le potentiel à grande distance internucléaire

$$u_{LR} = \frac{C_n}{R^n} + \frac{C_m}{R^m} = \frac{C_n}{R^n} \left(1 + \frac{Q_{m,n}}{R^{m-n}} \right) \quad (2.6)$$

$Q_{m,n}$ est le quotient de C_m/C_n (C_8/C_6 dans notre cas) et

$$y_p(R) \equiv \frac{(R^p - R_e^p)}{(R^p + R_e^p)} \quad (2.7)$$

y_p est une variable sans dimension décrivant l'expansion radiale. L'exposant de l'exponentielle dans Eq. (2.5), $\phi_{MLR}(R)$, est une fonction qui s'applique sur tout le domaine internucléaire et qui permet de corriger la forme du potentiel extrapolé à grande distance internucléaire. Elle tend vers une valeur limite spécifique ϕ_∞ quand $R \rightarrow \infty$, et elle s'exprime comme suit :

$$\phi_{MLR}(R) = [1 - y_p(R)] \sum_{i=0}^{N_S} \phi_i y_p(R)^i + y_p(R) \phi_\infty \quad \text{Pour } R \leq R_e \quad (2.8)$$

$$\phi_{MLR}(R) = [1 - y_p(R)] \sum_{i=0}^{N_L} \phi_i y_p(R)^i + y_p(R) \phi_\infty \quad \text{Pour } R > R_e \quad (2.9)$$

N_S et N_L sont les limites des ordres des séries et doivent être soit les mêmes pour $R \leq R_e$ soit différentes pour $R > R_e$. La nouveauté dans ce travail vient à grande distance internucléaire. La limite de la fonction $\phi_{MLR}(R)$ quand $R \rightarrow \infty$ est donnée par :

$$\phi_\infty = \text{Ln} [2\mathcal{D}_e / u_{LR}(R_e)] = \text{Ln} \left\{ 2\mathcal{D}_e (R_e)^n / [1 + Q_{m,n} / (R_e)^{m-n}] \right\} \quad (2.10)$$

Ce modèle introduit implicitement les deux termes de dispersion C_6/R^6 et C_8/R^8 au voisinage de l'asymptote de dissociation parce qu'à grande distance le potentiel tend vers

$$V(R) \approx \mathcal{D}_e - u_{LR}(R) = \mathcal{D}_e - \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} \quad (2.11)$$

Le choix du paramètre p de la variable d'expansion y_p dans les équations (2.8) et (2.9) est très critique :

- Pour un p très petit, la majorité du domaine de $y_p(R)$ est à l'extérieur de la région où les $\phi_{MLR}(R)$ sont déterminés.
- Plus on introduit de contraintes, (C_6, C_8) , plus p est grand ($p > m - n$), donc ici $p > 2$.
- Pour un p très grand, $y_p(R)$ est très "plat" dans les zones où il n'y a pas de données, et il faut en général un nombre de termes de ϕ plus important. Avec un nombre de données assez restreint, il y a un compromis à trouver pour p .

Il est utile de signaler que $V_{MLR}(R)$ tend vers un modèle composite Morse (à courte distance internucléaire) + Lennard Jones (en $1/R^n$ à grande distance) décrit par Hajigeorgiou et Le Roy quand $C_8 = 0$ (Morse/Lennard-Jones) [73, 78]

$$V_{MLJ}(R) = \mathcal{D}_e \left[1 - \left(\frac{R_e}{R} \right)^n e^{-\phi(R).y_p(R, R_e)} \right]^2 \quad (2.12)$$

Bien que le potentiel de $V_{MLJ}(R)$ ait été introduit il y a plus d'une décennie et fût utilisé dans de nombreuses analyses [79-86], le potentiel de $V_{MLR}(R)$ n'a été formulé qu'en 2006 par R. J. Le Roy *et al.* [76]. Il a été appliqué pour la première fois en 2006 sur l'état fondamental de la molécule de N_2 par R. J. Le Roy *et al.*[87] puis récemment sur l'état $X^1\Sigma^+_g$ de Ca_2 [88], également caractérisé par un potentiel très peu lié, de type van der Waals.

L'ajustement des 149 transitions de l'état $a^3\Sigma^+$ a été effectué en utilisant la version 1.2 du programme **DPOTFIT** [76].

B) Test sur la courbe *ab initio*

Pour s'assurer de la capacité du programme **DPOTFIT** à déterminer une courbe de potentiel à partir de seulement 149 transitions observées de l'état $a^3\Sigma^+$, nous avons généré à partir de la courbe *ab initio* de Rousseau *et al.* [1] les mêmes niveaux rovibrationnels que ceux observés par les expériences de fluorescence induite par laser. Ayant le potentiel *ab initio*, nous avons résolu l'équation de Schrödinger grâce au programme **LEVEL**. Bien qu'on connaisse parfaitement l'énergie de dissociation et la distance d'équilibre, nous sommes partis des valeurs proposées par le programme **PHIFIT** qui permet de générer à partir d'une courbe approximative (RKR par exemple) des fonctions de départs de $\phi_{MLR}(R)$ qui dépendent évidemment du choix de N_S , N_L et p dans les Eq. (2.8) et (2.9).

L'analyse menée par **DPOTFIT** à partir des 149 transitions calculées a contribué à plusieurs solutions avec des écarts types inférieurs à l'erreur attribuée ($\sim 0.003 \text{ cm}^{-1}$). Neuf modèles ont été retenus avec MLR comme type de potentiel choisi pour l'ajustement. Ces modèles utilisent $p = 3$ ou 4, $N_S = 1 - 3$ et $N_L = 4 - 6$. Toutes les valeurs de \mathcal{D}_e et R_e sont assez proches. En prenant la moyenne des ajustements qui convergent, on trouve $\mathcal{D}_e = 272.1 (\pm 4.5) \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 4.98 (\pm 0.05)$

Å. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles données par la courbe de potentiel qui a généré les transitions dont l'ajustement est issu (*ab initio* : $\mathcal{D}_e = 273 \text{ cm}^{-1}$, $R_e = 4.974 \text{ Å}$).

C) Modèles utilisés dans **DPOTFIT**:

Le programme **DPOTFIT** propose plusieurs potentiels EMO (Expanded Morse Oscillator), MLJ, MLR, DELR (Double-Exponential/Long-Range) et GPEF (Šurkus' Generalized Potential Energy Function). Il y existe plusieurs façons de représenter les données que ce soit en Séries de Fluorescence (FS) en 'bandes par bandes' ou en énergies de liaison. La convergence du calcul dépend des paramètres p , N_S , N_L , R_{ref} .

En revanche, comme les transitions étudiées sont originaires des expériences de fluorescence induite par laser, il nous a paru logique de traiter nos données comme des séries de fluorescences. Il est utile de noter qu'un choix préalable des paramètres p , N_S , et N_L n'est pas possible mais un nombre réduit de paramètres ($p = 3 - 6$) est attendu vu que le nombre de données ne dépasse pas les 150 transitions. Il est utile de noter que la condition $p > m - n$ (en l'occurrence $p > 2$) est nécessaire pour que le potentiel retrouve la forme de l'équation (1) au voisinage des grandes distances.

Nous avons attribué jusque là le premier niveau vibrationnel observé de l'état $a^3\Sigma^+$ à $v = v_{min}(\text{obs}) = 5$. La comparaison des énergies calculées à partir de la courbe RKR avec les énergies issues de la courbe *ab initio* favorise légèrement ce choix. Cependant l'absence des transitions impliquant cet état dans l'isotope principal $^{39}\text{K}^7\text{Li}$ n'a pas permis une attribution définitive. L'étude de cet état considère trois hypothèses : $v_{min}(\text{obs}) = 4, 5$ ou 6 .

Traitement de données en séries de Fluorescence

Les niveaux qui ont émis vers l'état $a^3\Sigma^+$ étant peu nombreux, il a fallu 28 séries de fluorescence pour arriver à représenter correctement toutes les transitions.

En effet, les énergies des 20 niveaux rovibrationnels de l'état $B^1\Pi$ (*Table 1*) et des 8 niveaux rotationnels de l'état $c^3\Sigma^+$ qui émettent vers l'état $a^3\Sigma^+$ sont connues lors de l'étude de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ dans le *chapitre 3*. En soustrayant les transitions obtenues par fluorescence

des énergies des états excités $T'_{v,J}$, on obtient les énergies de l'état $a^3\Sigma^+$. Ainsi, on peut considérer que toutes les transitions sont issues d'un seul niveau excité.

Cette démarche a été nécessaire puisque les niveaux appartenant à $B^1\Pi$ sont très bien connus à l'issue de l'analyse de l'état fondamental et parce que le nombre modeste des transitions ne permet pas de libérer beaucoup de paramètres dans le calcul.

Des ajustements de très bonne qualité (*figure 11*) ont été obtenus pour ce type de données.

Différents modèles avec différentes valeurs de p , N_S , N_L ont fourni des erreurs standards inférieures à 0.9 (*i.e.*, écart type $< 0.0045 \text{ cm}^{-1}$). Néanmoins, d'autres considérations ont nécessité l'élimination de plusieurs modèles. En particulier, nous avons rejeté les modèles avec $p = 5$ puisque les potentiels obtenus avaient des inflexions doubles sur le bras de droite (partie attractive). Les 8 modèles subsistant ont été obtenus pour $p = 3$ et 4. Ils se répartissent en quatre avec $p = 3$ et $\{N_S, N_L\} = \{1,4\}$, $\{2,4\}$, $\{3,4\}$ et $\{4,4\}$ et quatre avec $p = 4$ et $\{N_S, N_L\} = \{1,3\}$, $\{2,3\}$, $\{3,3\}$ et $\{4,4\}$. Ils semblent tous avoir un potentiel physiquement correct et des courbes assez similaires. Les valeurs de \mathcal{D}_e et R_e calculées pour tous ces modèles sont remarquablement proches. Leurs valeurs moyennes respectives sont :

$$\mathcal{D}_e = 288.8 \pm 3.4 \text{ cm}^{-1} \text{ et } R_e = 4.981 \pm 0.019 \text{ \AA}.$$

Il est indispensable de signaler que les énergies calculées par **DPOTFIT** étaient sous estimées de 0.5 cm^{-1} par rapport aux énergies calculées lors de l'analyse simultanée de l'état $a^3\Sigma^+$ avec l'état $X^1\Sigma^+$. En fait, cet écart (même s'il paraît comme une simple translation qu'on peut compenser) signifie que les énergies ne sont pas localisées correctement. Par conséquent, la largeur et la profondeur du puits déterminées avec des données (FS) ne sont pas suffisamment fiables.

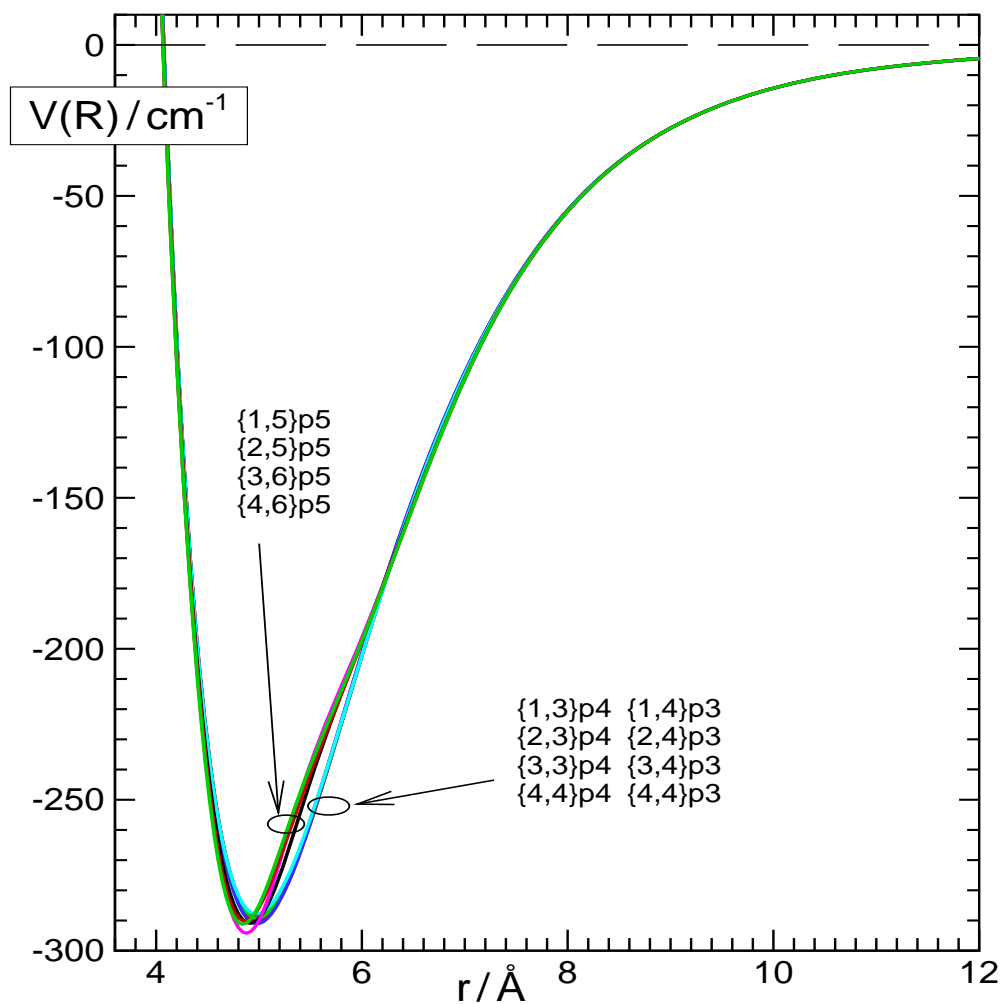


Figure 11 : Les résultats ont été obtenus en supposant que $v_{min}(obs) = 5$

Il a fallu donc chercher à repérer les énergies de l'état triplet par rapport à une origine absolue. Puisque l'état $a^3\Sigma^+$ et l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ se dissocient vers la même limite atomique, l'énergie de dissociation de l'état $X^1\Sigma^+$ bien connue d'après le *chapitre 3*, $D_e = 6216.6 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ servira comme une limite absolue et les données seront converties en des énergies de liaison comme si les transitions résultaient des expériences de photoassociation.

Conversion des observations en "énergies de liaison" par l'état $a^3\Sigma^+$

Les 112 transitions issues de l'état $B^1\Pi$ et qui fluorescent simultanément vers l'état $a^3\Sigma^+$ et l'état $X^1\Sigma^+$ sont originaires de 17 niveaux rovibrationnels (*Table 1*). Le dédoublement Λ de trois de ces niveaux rotationnels appartenant à $v' = 20$ est mis en évidence grâce à l'excitation respectivement par des raies Q qui excitent le niveau de symétrie f , et par des raies P/R qui excitent le niveau de symétrie e . Les énergies de tous ces niveaux $T'_{v,J,e/f}$ calculées lors de l'analyse de l'état fondamental (*chapitre 3*) ont servi pour calculer les énergies des niveaux rovibrationnels observés de l'état $a^3\Sigma^+$. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'état $a^3\Sigma^+$ et l'état $X^1\Sigma^+$ partagent la même limite asymptotique et comme l'énergie de dissociation à cette limite est connue, toutes ces transitions peuvent être traitées comme des énergies de liaison $E_{v,J}$ par rapport à l'énergie de référence $K(4s) + Li(2s)$.

En revanche les 37 transitions dues à la perturbation d'un niveau vibrationnel élevé ayant un nombre quantique de rotation $J' = 17$ sont issues de 9 niveaux rotationnels ($J' = 13 - 21$) de l'état $c^3\Sigma^+$. Elles ont eu lieu grâce à un transfert énergétique collisionnel. Ces énergies ne sont pas considérées comme des énergies de liaison. En effet les valeurs déduites de l'ajustement niveau par niveau restent approximatives vu qu'aucune transition issue de ces niveaux n'a émis simultanément vers l'état triplet et l'état fondamental. En conséquence, ces transitions ont été divisées en neuf séries de fluorescence (FS). Deux séries se trouvant avec une seule raie chacune ont été éliminées de l'ajustement. Les sept niveaux rotationnels restant ont été calculés au cours de l'analyse.

Nous avons considéré trois possibilités d'attribution du premier des six niveaux observés, $v_{\min} = 4, 5$ et 6 . Les ajustements sont très dépendants du choix du paramètre de la variable d'expansion, p et des valeurs limites N_S et N_L des séries définissant $\phi_{MLR}(R)$ dans le potentiel de MLR (voir *Eq. 2.7, 2.8 et 2.9*). Pour les trois attributions vibrationnelles, de très bons ajustements ont été obtenus pour une variété de modèles distincts.

La *figure 12* présente des courbes de potentiel associées aux trois choix de v_{\min} ($4, 5$ et 6) qui ont abouti à des ajustements de bonne qualité (erreur standard pondérée $dd \leq 1$, écart type $\leq 0.005 \text{ cm}^{-1}$). Un premier regard montre que les courbes sont très similaires pour un v_{\min} donné (formes et distances entre le premier niveau observé et le minimum de la courbe). Ce fait montre que pour un ensemble limité de données, les modèles basés sur le potentiel de "Morse/Long-Range" ont une capacité remarquable à prédire les bas niveaux non-observés. En effet, malgré

l'absence de $\sim 75\%$ de la courbe, les informations vibrationnelles, rotationnelles et de distorsion et la forme en C_6 et C_8 du potentiel près de la dissociation ont réussi à produire une forme raisonnable de la courbe de potentiel. En plus comme c'est attendu, la distorsion entre les différentes positions possibles du minimum de potentiel associées à une contribution vibrationnelle donnée est plus importante quand le puits est plus profond.

La forme très plate des potentiels avec $v_{\min} = 4$ ne laisse aucun doute sur la non validité de cette attribution. Néanmoins, les courbes avec $v_{\min} = 5$ et 6 n'ont pas cet artefact. Les solutions sont très similaires pour une attribution vibrationnelle commençant par $v_{\min} = 5$ au contraire $v_{\min} = 6$ fournit plusieurs possibilités de \mathcal{D}_e .

L'absence des données dans les autres isotopes et l'imprécision des intensités de Franck-Condon due à la perturbation impliquent qu'une réalisation d'une attribution absolue n'est pas possible empiriquement. Néanmoins, des comparaisons avec la théorie et avec les paramètres \mathcal{D}_e et R_e d'autres dimères alcalins a éliminé toute ambiguïté.

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'ajustement avec **DPOTFIT** est assez dépendant du choix du paramètre p de la variable d'expansion et des deux limites N_S et N_L . En effet avec cette façon de déclaration de données (112 raies "énergies de liaison" + 7 FS contenant 35 raies) la convergence des modèles n'a pas été simple surtout à cause du grand nombre de paramètres à déterminer.

En tout, nous avons obtenu 4 modèles qui ont convergé avec $v_{\min} = 4$ avec des valeurs moyennes de $\mathcal{D}_e = 197.5 (\pm 2.4) \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 5.66 (\pm 0.16) \text{ \AA}$. Les 8 modèles réalisés avec $v_{\min} = 5$ ont donné $\mathcal{D}_e = 287(\pm 4) \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 4.99 (\pm 0.09) \text{ \AA}$. Alors que $v_{\min} = 6$ n'a abouti qu'avec 3 jeux de paramètres et a donné des solutions relativement différentes dont les valeurs moyennes de \mathcal{D}_e et R_e sont : $\mathcal{D}_e = 443(\pm 19) \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 4.77 (\pm 0.06) \text{ \AA}$.

Les valeurs de \mathcal{D}_e calculées en supposant que $v_{\min} = 4$ ou 6 sont à respectivement à $\sim 28\%$ et 62% ce qui ne peut être dû en aucun cas à la qualité des calculs *ab initio* ($\mathcal{D}_e = 273 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 4.974 \text{ \AA}$). En substance, il est clair que l'attribution vibrationnelle exacte est celle avec $v_{\min} = 5$. Pour vérifier cette attribution, nous avons profité du fait que la distance d'équilibre R_e d'un dimère alcalin hétéronucléaire peut être estimée en faisant la moyenne arithmétique des deux distances d'équilibres des espèces homonucléaires qui le forment. En revanche des

moyennes harmoniques $\varepsilon_{ij} = 2\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}/(\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj})$ sont demandées [89] pour obtenir des valeurs convenables de \mathcal{D}_e (Table 6).

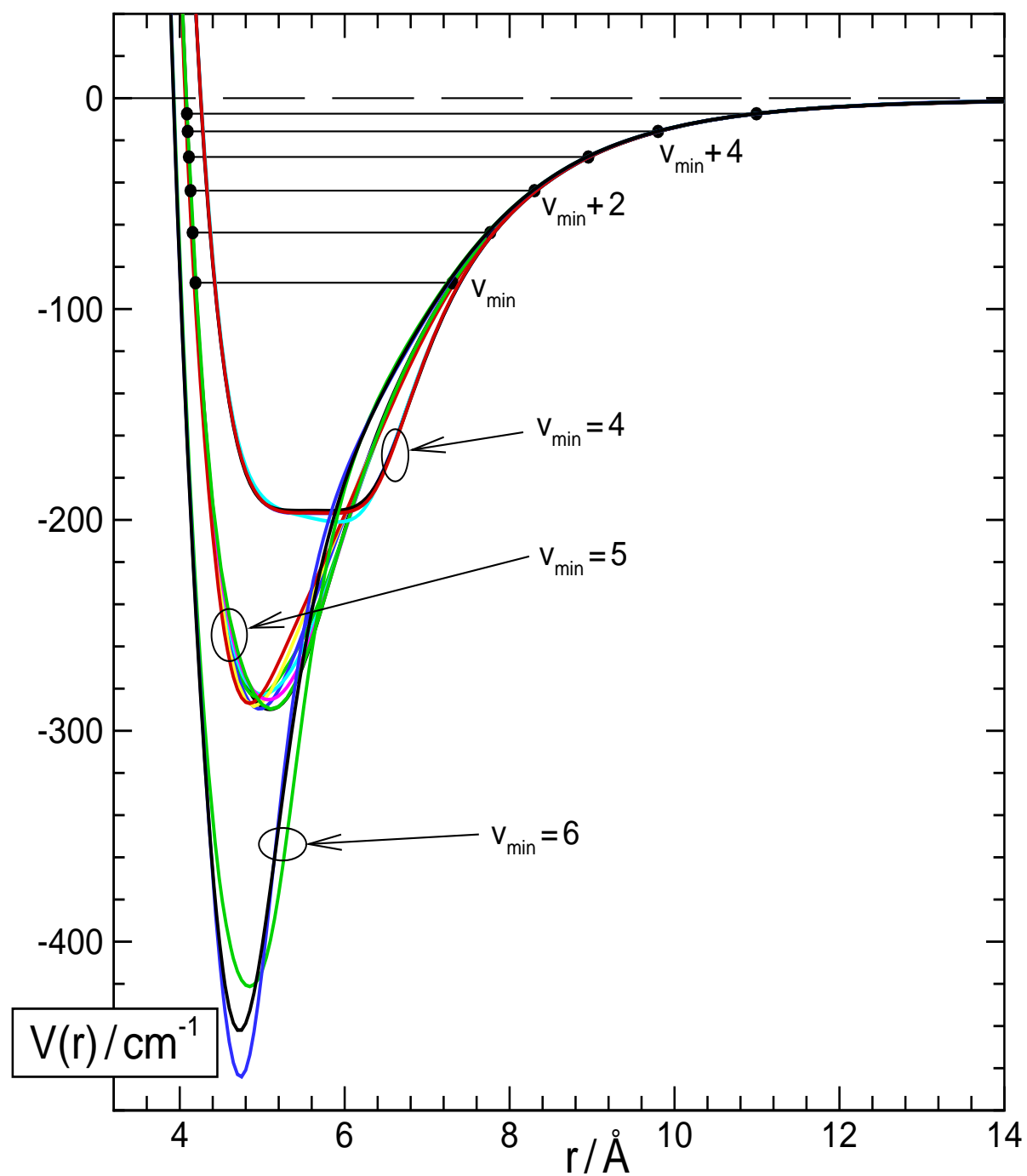


Figure 12 : Illustration des meilleurs ajustements basés sur l'hypothèse de $v_{\min} = 4, 5$ ou 6 .

Le très bon accord entre les moyennes arithmétiques/harmoniques et les valeurs calculées avec l'hypothèse de $v_{\min} = 5$ ne laisse aucun doute sur l'attribution obtenue.

		$^7\text{Li}_2$	$^{23}\text{Na}_2$	$^{39}\text{K}_2$	$^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$	$^{39}\text{K}^7\text{Li}$
$R_e/\text{Å}$	expérience	4.173 ^a	5.166 ^b	5.773 ^c	5.462 ^d	4.99±0.09
	<i>ab initio</i>				5.45 ^e	4.974 ^f
	moyenne arithmétique				5.469	4.973
$\mathcal{D}_e/\text{cm}^{-1}$	expérience	333.69 ^a	173.65 ^b	252.74 ^g	207.86 ^d	287. ± 4
	<i>ab initio</i>				197. ^e	273. ^f
	moyenne harmonique				205.9	287.6
ω_e/cm^{-1}	expérience	65.4 ^a	24.47 ^h	21.71 ^d	22.99 ⁱ	44.2±1.5
	<i>ab initio</i>				22.63 ^e	43.97 ^f
	moyenne harmonique				23.09	43.56

^aRef.[10], ^bRef.[90], ^cRef.[12], ^dRef.[20], ^eRef.[91], ^fRef.[1], ^gRef.[13], ^hRef.[3], ⁱRef.[18]

Tableau 6 : Les énergies de dissociation \mathcal{D}_e et distance d'équilibre R_e pour les états $a^3\Sigma^+$ de Li_2 , Na_2 , K_2 , NaK et KLi calculées en utilisant des moyennes arithmétiques et harmoniques.

D) MEILLEURE COURBE DE POTENTIEL

Une fois les six niveaux vibrationnels étiquetés avec les bons nombres quantiques, il a fallu trouver la meilleure courbe de potentiel parmi les huit obtenues avec un $dd \leq 1$ et les 6 modèles de $p > 4$ dont la qualité de l'ajustement est légèrement inférieure (*figure 13*). Il est utile de noter que tous les autres modèles avec $p \geq 5$ ont divergé. Ce résultat n'est pas surprenant vu que le nombre de paramètres à déterminer dans l'ajustement augmente avec p .

La première remarque qu'on peut déduire est que tous les ajustements avec $p = 4$ sont à éliminés vu leurs formes 'plates' et les nombreux points d'inflexion au niveau des creux de potentiel. En effet l'écart type n'est pas le seul critère pour dire qu'une telle courbe est raisonnable ou pas. Il

s'agit d'un potentiel qui en première approximation ressemble à un oscillateur harmonique au voisinage du minimum.

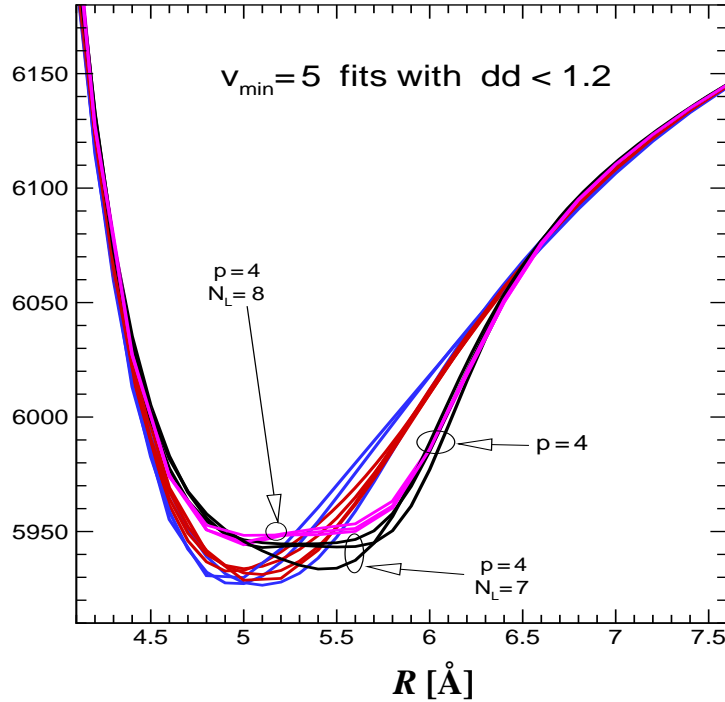


Figure 13 : tous les modèles qui prédisent les données expérimentales avec une erreur standard $\leq 0.006 \text{ cm}^{-1}$.

En plus la courbe de potentiel de l'état $a^3\Sigma^+$ des autres dimères alcalins: Li_2 [10], K_2 [13], NaK [20], KRb [92], NaRb [26] présente des variations monotones des valeurs de $\Delta G_{v+1/2}$, de B_v et de D_v . En fait $\Delta G_{v+1/2}$ et B_v décroissent tandis que D_v croît en allant vers les niveaux vibrationnels plus élevés. Donc, en plus d'exiger une courbe avec un seul point d'inflexion, on impose que les variations vibrationnelles, rotationnelles et de distorsion varient comme leurs homologues alcalins.

Les 8 potentiels avec $p = 3$, $\{N_S, N_L\} = \{1,6\}, \{1,7\}, \{2,6\}, \{2,7\}, \{3,6\}, \{3,7\}, \{4,6\}, \{4,7\}$ contribuent tous à des bons ajustements (Table 7) et répondent aux contraintes 'physiques' résumées par le creux de potentiel (figures 13) les bras à courtes et longues distances ainsi que les variations monotones de $\Delta G_{v+1/2}$, B_v et D_v (figure 14).

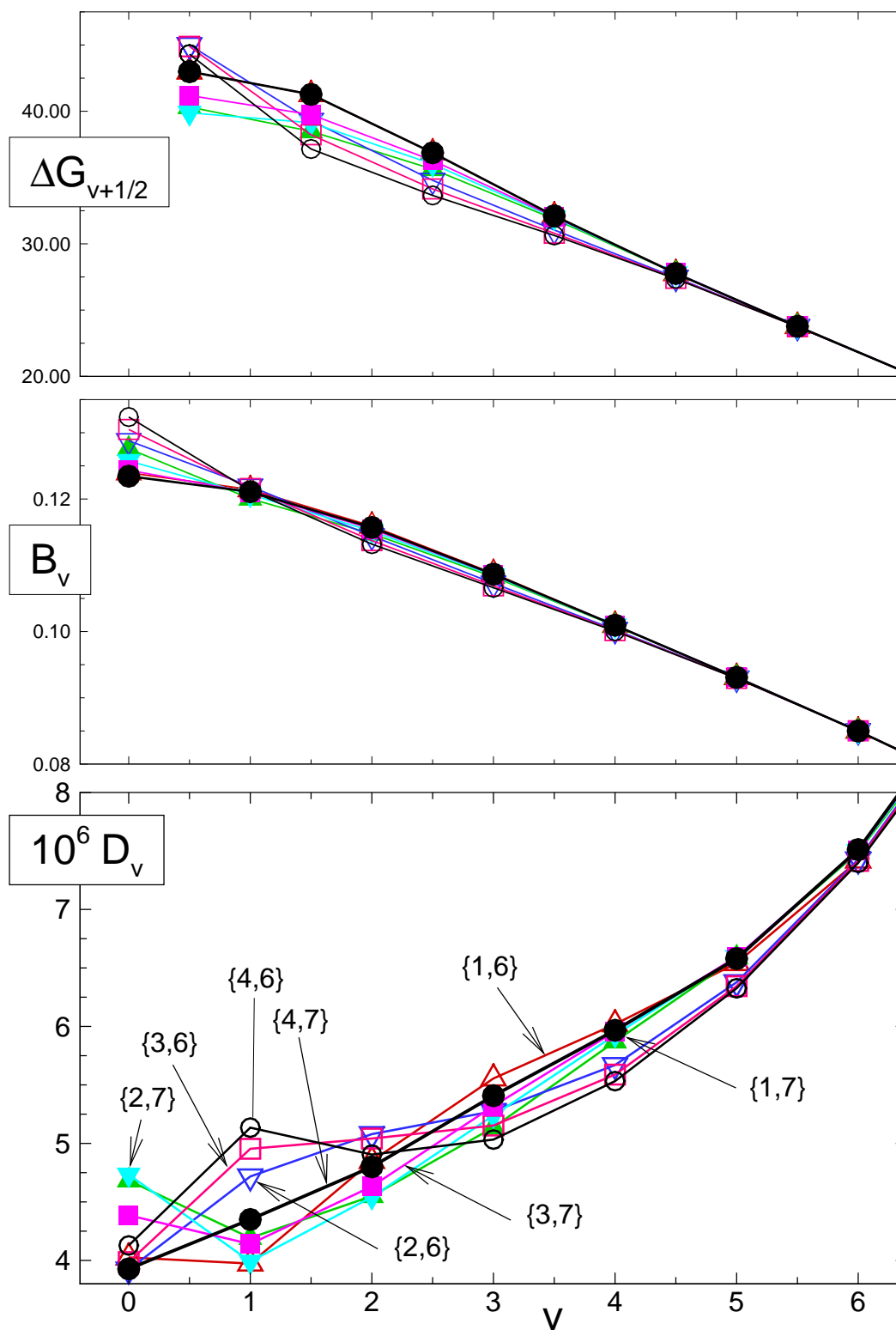


Figure 14 : Variations des intervalles vibrationnels et des constantes de rotation et de distortion avec le nombre quantique vibrationnel v .

On ne peut pas vraiment choisir un au dépens de l'autre quoique {2,6} et {4,7} présentent l'avantage d'avoir des constantes de distorsion D_v plus monotones.

(*)	N_S	N_L	dd	$\mathcal{D}_e(\text{cm}^{-1})$	$R_e(\text{Å})$
	1	6	0.9	289.9(2.1)	5.093(35)
	1	7	0.8	284.0(2.6)	4.943(26)
	2	6	1.0	289.6(3.5)	4.968(23)
	2	7	0.8	282.6(3.1)	5.004(17)
	3	6	1.1	288.4(3.8)	4.904(19)
	3	7	0.8	285.2(2.8)	5.076(28)
	4	6	1.1	287.0(3.9)	4.846(25)
	4	7	0.8	289.7(3.0)	5.116(39)

(*) Tous les modèles cités ici sont calculés avec $p = 3$

Tableau 7 : les énergies de dissociation, \mathcal{D}_e , et la distance internucléaire à l'équilibre, R_e , entre tous les modèles mathématiquement correctes et physiquement plausibles.

Pour déterminer les constantes spectroscopiques optimales et avoir la meilleure courbe de potentiel, nous avons pris les valeurs moyennes de la limite de dissociation et de la distance d'équilibre des 8 modèles (Tableau 7) : \mathcal{D}_e (moyenne) = $287 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ et R_e (moyenne) = $4.99 \pm 0.09 \text{ Å}$. Nous avons fixé ces paramètres dans **DPOTFIT** et avons répété la même procédure en changeant les paramètres N_S et N_L .

La courbe de potentiel ($p = 3$, $N_S = 1$ et $N_L = 6$) ayant un seul point d'inflexion et des fonctions vibrationnelles, rotationnelles et de distorsion similaires à leurs homologues dans les molécules diatomiques alcalines a été choisie comme étant la plus réaliste.

Les paramètres définissant la courbe de potentiel recommandée $MLR_{p=3}$ ($N_S = 1$, $N_L = 6$) pour l'état $a^3\Sigma^+$ de KLi sont représentés dans la table ci-dessous (Tableau 8).

$\mathcal{D}_e/\text{cm}^{-1}$	287 (± 4)	Φ_0	-2.12613	Φ_4	330.4
$R_e/\text{\AA}$	4.99 (± 0.09)	Φ_1	0.0575	Φ_5	-375
$C_6/\text{cm}^{-1}\text{\AA}^6$	1.119×10^7	Φ_2	17.749	Φ_6	160
$Q_{8,6}/\text{\AA}^2$	23.5	Φ_3	-128.36		

Tableau 8 : Les paramètres finaux du potentiel $MLR_{p=3}$ ($N_S = 1$, $N_L = 6$) en fixant \mathcal{D}_e à 287 cm^{-1} et R_e à 4.99 \AA .

E) Constantes Spectroscopiques

A partir de la courbe de potentiel adoptée ($p = 3$, $N_S = 1$ et $N_L = 6$) ayant $\mathcal{D}_e = 287 \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 4.99 \text{ \AA}$, nous avons prédit les énergies de liaison pour les niveaux d'énergies de l'état $a^3\Sigma^+$ de l'isotopologue étudié $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ et celui plus abondant mais non-observé, $^{39}\text{K}^7\text{Li}$ (Tableau 9).

v	$^{39}\text{K}^6\text{Li}$				$^{39}\text{K}^7\text{Li}$			
	$E_b(v)$	B_v	$10^5 D_v$	$10^9 H_v$	$E_b(v)$	B_v	$10^5 D_v$	$10^9 H_v$
0	263.994	0.127370	0.4092	-0.082	265.441	0.111787	0.3136	-0.053
1	220.400	0.121527	0.4551	-0.237	224.396	0.107057	0.3455	-0.154
2	181.102	0.114522	0.5025	-0.238	187.072	0.101363	0.3817	-0.159
3	146.117	0.107444	0.5321	-0.292	153.591	0.095552	0.4036	-0.185
4	114.976	0.100356	0.5711	-0.446	123.548	0.089757	0.4278	-0.263
5	87.496	0.092969	0.6394	-0.702	96.726	0.083801	0.4698	-0.402
6	93.748	0.085013	0.7430	-1.010	73.140	0.077473	0.5344	-0.613
7	43.858	0.076344	0.8861	-1.722	52.893	0.070631	0.6239	-0.930
8	27.880	0.066900	1.0845	-2.892	36.066	0.063213	0.7434	-1.451
9	15.760	0.056563	1.3905	-5.592	22.657	0.055174	0.9116	-2.471
10	7.363	0.045004	1.9357	-13.23	12.589	0.046374	1.1777	-4.869
11	2.445	0.03182	3.031	-42.45	5.732	0.036520	1.6528	-11.67
12	0.396	0.00285	5.753	-278.1	1.833	0.025387	2.591	-38.14
13	0.0019	b	a	a	0.277	0.013504	4.971	-270.1
14	b	b	b	b	0.0004	0.00144	a	a

^a Les niveaux rotationnels pour $J > 0$ n'existent pas pour cette valeur de v

^b Le niveau $v=14$ n'existe pas pour cette isotopologue

Tableau 9 : Les énergies de Liaison ("binding energy", $E_b(v)$) et les constantes de rotation et de distorsion (tout en cm^{-1}) pour les niveaux vibrationnels de K^6Li et K^7Li calculées à partir du potentiel $MLR_{p=3}$ ($N_S = 1$, $N_L = 6$).

Nous avons fixé les constantes de distorsion d'ordre élevé dans un programme qui fait des ajustements des moindres carrés linéaires mais qui permet aussi de fixer des paramètres d'une façon très sélective. Nous avons ensuite calculé les constantes de vibration, rotation et distorsion pour les niveaux observés (*Tableau 10*).

	$v = 5$	$v = 6$	$v = 7$	$v = 8$	$v = 9$	$v = 10$
G_v	6128.868(9)	6152.674(8)	6172.512(3)	6188.496(3)	6200.638(12)	6208.987(19)
B_v	0.092969(60)	0.084555(52)	0.076301(40)	0.066755(50)	0.05605(21)	0.04521(14)
$10^6 D_v$	6.289(116)	6.181(102)	8.612(152)	9.787(220)	12.18(84)	19.36
$10^9 H_v$	-8.521(630)	-2.102(60)	-2.093(162)	-4.78(27)	-5.592	-13.23
$10^{12} L_v$	-0.1678	-0.3557	-0.6989	-1.624	-4.730	-18.82

Tableau 10 : Les constantes de vibration, rotation et de distorsion calculées en fixant les constantes de distorsion d'ordre élevé aux valeurs déduites du tableau 9.

2.5 CALCUL DES FACTEURS DE FRANCK-CONDON (FCF)

Une fois la courbe de l'état $a^3\Sigma^+$ déterminée, nous avons comparé les intensités des raies aux facteurs de Franck-Condon de la transition $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$ (*figure 15*). Les comparaisons ont été satisfaisantes pour toutes les transitions observées. Par exemple pour les raies $Q(11) 20-3$ ou $Q(11) 20-7$, nous arrivons à prédire que le niveau le plus intense de l'état $a^3\Sigma^+$ est $v'' = 7$. La *figure 15* suppose que le niveau $v'' = 6$ aura pratiquement la même intensité que $v'' = 10$. Or, en examinant ce dernier, on remarque qu'il a une intensité si faible que la raie sort à peine du bruit. Cependant, le rapport entre les intensités observées et calculées n'est pas constant surtout pour $v'' = 8$ où l'intensité de la raie est le double de la valeur calculée. Ceci n'est pas surprenant vu que les niveaux élevés de l'état $B^1\Pi$ ($v' > 18$), qui sont fortement perturbés par les états $b^3\Pi$ ou $c^3\Sigma^+$, ont été éliminés de l'ajustement qui a donné la courbe de l'état $B^1\Pi$ [66].

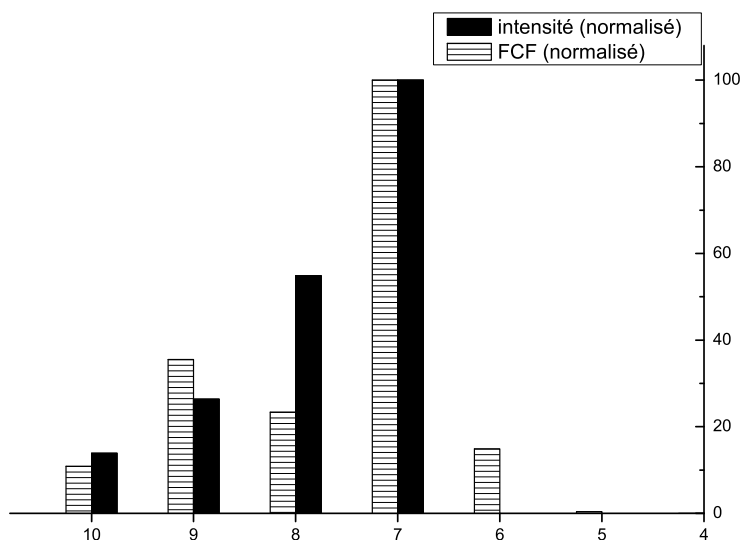


Figure 15 : Facteurs de Franck-Condon calculés pour la transition $B^1\Pi - a^3\Sigma^+ Q(11) 20-3$ comparés avec les intensités de la même transition (figure 8)

2.6 CONCLUSION

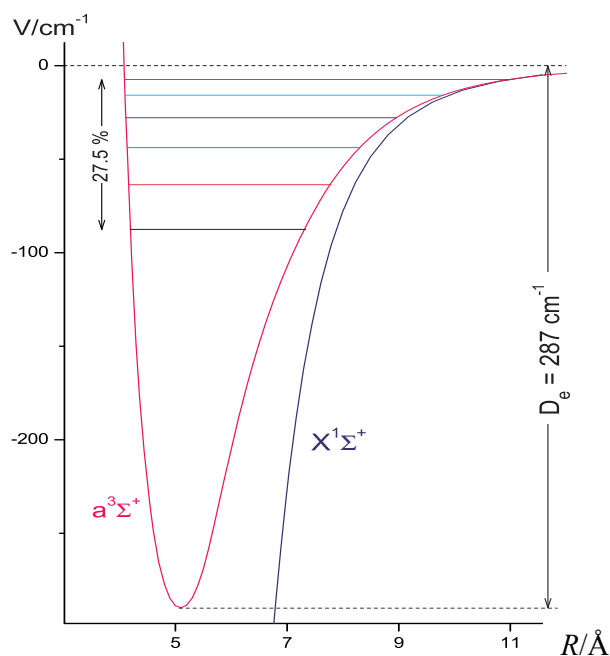
L'image partielle de l'état $a^3\Sigma^+$ obtenue par des expériences "à haute température" pour KLi à Lyon est analogue aux résultats récents dus à la photoassociation des atomes ultrafroids vers des niveaux peu liés de l'état $a^3\Sigma^+$. A l'université du Connecticut, Wang *et al.* [53] ont produit des molécules de KRb par photoassociation des atomes ultrafroids suivie de désexcitation radiative vers $v''=17-23$ de l'état $a^3\Sigma^+$. Le niveau observé le plus lié se trouve à 30 cm^{-1} de la limite atomique. L'analyse vibrationnelle a été faite à partir des calculs *ab initio* vu la difficulté de réaliser une courbe de potentiel avec ce type d'informations. Même le groupe de DeMille à Yale, qui a observé $\sim 20\%$ du puits de potentiel de l'état $a^3\Sigma^+$ de Cs_2 [93], n'a pas encore réussi à construire une courbe de potentiel de cet état.

L'originalité de ce travail vient du fait qu'une analyse, basée sur l'observation de six niveaux vibrationnels se trouvant dans le dernier tiers du puits de potentiel, a contribué à une courbe de potentiel complète de l'état $a^3\Sigma^+$ de KLi.

L'excellent accord avec les prédictions issues des règles de combinaison (*Table 6*) montre la fiabilité de ces résultats et indique que l'estimation de la profondeur du puits de potentiel à partir des calculs *ab initio* est probablement $\sim 5\%$ plus petite. Il est remarquable de voir à quel point les courbes de potentiel, issues de différents modèles, sont homogènes (*figure 12*). Cette capacité de déterminer une courbe de potentiel complète et décente à partir d'un nombre limité de données expérimentales est due à la robustesse de la forme du potentiel (MLR) et probablement au fait que les forces attractives Van der Waals pour l'état $a^3\Sigma^+$ de KLi sont entièrement dues aux termes de dispersion.

Les transitions vers l'état $a^3\Sigma^+$ ont été, pour la plupart, issues de l'état $B^1\Pi$ (perturbé par $b^3\Pi$), qui fluoresce en même temps vers l'état fondamental. Le fait d'obtenir des transitions simultanées vers l'état $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Sigma^+$ a permis de repérer l'état triplet par rapport à l'état fondamental.

Les autres transitions sont probablement originaires de l'état $c^3\Sigma^+$ peuplé par transfert d'énergie collisionnel vu que seulement des raies R et P ont été détectées.



Les efforts pour obtenir des émissions vers l'état $a^3\Sigma^+$ en excitant les niveaux proches de 19100 cm^{-1} dans $^{39}\text{K}^7\text{Li}$ n'ont pas abouti. Les seules bandes collisionnelles observées ont été attribuées, non pas comme appartenant à l'état triplet, mais comme étant des transitions issues de $A^1\Sigma^+$ vers $v'' = 45$ et 46 de l'état $X^1\Sigma^+$.

Référence :

- [1] S. Rousseau, A. R. Allouche, M. Aubert-Frécon, S. Magnier, P. Kowalczyk, and W. Jastrzębski, *Chem. Phys.* **247**, (1999) 193-199.
- [2] E. J. Breford and F. Engelke, *Chem. Phys. Lett.* **53**, (1978) 282-287.
- [3] L. Li, S. F. Rice, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **82**, (1985) 1178-1182.
- [4] X. Xie and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **83**, (1985) 6193.
- [5] W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **43**, (1965) 2429.
- [6] I. Schmidt-Mink, W. Müller, and W. Meyer, *Chem. Phys.* **92**, (1985) 263-285.
- [7] F. Martin, R. Bacis, J. Verges, C. Linton, G. Bujin, C. H. Cheng, and E. Stad, *Spectrochimica Acta A* **44**, (1988) 1369-1376.
- [8] C. Linton, M. T. L., F. Martin, R. Bacis, and J. Verges, *J. Chem. Phys.* **91**, (1989) 6036-6041.
- [9] L. Li, T. An, T. J. whang, A. M. Lyyra, W. C. Stwalley, R. W. Field, and R. A. Bernheim, *J. Chem. Phys.* **96**, (1992) 3342-3343.
- [10] C. Linton, F. Martin, A. J. Ross, I. Russier, P. Crozet, A. Yiannopoulou, L. Li, and A. M. Lyyra, *J. Mol. Spectrosc.* **196**, (1999) 20-28.
- [11] R. J. Le Roy and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **52**, (1970) 3869-3879.
- [12] L. Li, A. M. Lyyra, W. T. Luh, and W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* **93**, (1990) 8452-8463.
- [13] G. Zhao, W. T. Zemke, J. T. Kim, B. Ji, H. Wang, J. T. Bahns, W. C. Stwalley, L. Li, A. M. Lyyra, and C. Amiot, *J. Chem. Phys.* **105**, (1996) 7976-7985.
- [14] C. Amiot, J. Vergès, and C. Fellows, *J. Chem. Phys.* **103**, (1995) 3350.
- [15] W. T. Zemke, C. C. Tsai, and W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* **101**, (1994) 10382.
- [16] E. J. Breford and F. Engelke, *J. Chem. Phys.* **71**, (1979) 1994-2004.
- [17] D. Eisel, D. Zevgolis, and W. Demtröder, *J. Chem. Phys.* **75**, (1979) 1979.
- [18] A. J. Ross, C. Effantin, J. D'Incan, and R. F. Barrow, *Mol. Phys.* **56**, (1985) 903-912.
- [19] K. Ishikawa, *J. Chem. Phys.* **98**, (1993) 1916.
- [20] K. Ishikawa, N. Mukai, and M. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **101**, (1994) 876-881.
- [21] W. T. Zemke and W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* **111**, (1999) 4956-4961.

- [22] M. Masters, J. Huennekens, W. T. Luh, L. Li, A. M. Lyyra, K. Sando, V. Zafirooulos, and W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* **92**, (1990) 5801.
- [23] P. Kowalczyk and N. Sadeghi, *J. Chem. Phys.* **102**, (1995) 8321.
- [24] M. Marinescu, H. R. Sadeghpour, and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **49**, (1994) 982 - 988.
- [25] S. Magnier and P. Millié, *Phys. Rev. A* **54**, (1996) 204.
- [26] Y. C. Wang, M. Kajitani, S. Kasahara, M. Baba, K. Ishikawa, and H. Kâto, *J. Chem. Phys.* **95**, (1991) 6229-6237.
- [27] W. T. Zemke, *J. Chem. Phys.* **114**, (2001) 10811-10815.
- [28] H. R. Thorsheim, J. Weiner, and P. S. Julienne, *Phys. Rev. Lett.* **58**, (1987) 2420.
- [29] P. D. Lett, P. S. Julienne, and W. D. Philips, *Annual Review of Physical Chemistry* **46**, (1995) 423-452.
- [30] E. R. I. Abraham, W. I. McAlexander, C. A. Sackett, and R. G. Hulet, *Phys. Rev. Lett.* **74**, (1995) 1315-1318.
- [31] E. R. I. Abraham, W. I. McAlexander, J. M. Gerton, and R. G. Hulet, *Phys. Rev. A* **55**, (1997) R3299-R3302.
- [32] E. Tiesinga, C. J. Williams, P. S. Julienne, K. M. Jones, P. D. Lett, and W. D. Phillips, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **101**, (1996) 505-520.
- [33] F. K. Fatemi, K. M. Jones, P. D. Lett, and E. Tiesinga, *Phys. Rev. A* **66**, (2002) 053401.
- [34] C. McKenzie, J. Hecker Denschlag, H. Häffner, A. Browaeys, L. de Araujo, E. E., F. K. Fatemi, K. M. Jones, J. E. Simsarian, D. Cho, A. Simoni, E. Tiesinga, P. S. Julienne, K. Helmerson, P. D. Lett, S. L. Rolston, and W. D. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **88**, (2002) 120403.
- [35] L. de Araujo, E. E., J. D. Weinstein, S. D. Gensemer, F. K. Fatemi, K. M. Jones, P. D. Lett, and E. Tiesinga, *J. Chem. Phys.* **119**, (2003) 2062-2074.
- [36] R. S. Williamson III and T. Walker, *J. Opt. Soc. Am. B.* **12**, (1995) 1393.
- [37] H. Wang, P. L. Gould, and W. C. Stwalley, *Phys. Rev. A* **53**, (1996) 1216-1219.
- [38] A. N. Nikolov, J. R. Ensher, E. E. Eyler, H. Wang, W. C. Stwalley, and P. L. Gould, *Physical Review Letters* **84**, (2000) 246-249.
- [39] M. Pichler, H. M. Chen, H. Wang, W. C. Stwalley, A. J. Ross, F. Martin, M. Aubert-Frécon, and I. Russier-Antoine, *J. Chem. Phys.* **118**, (2003) 7837-7845.
- [40] J. D. Miller, R. A. Cline, and D. J. Heinzen, *Phys. Rev. Lett.* **71**, (1993) 2204-2207.

- [41] C. Gabanini, A. Fioretti, A. Lucchesini, S. Gozzini, and M. Mazzoni, *Phys. Rev. Lett.* **84**, (2000) 2814-2817.
- [42] R. Wynar, R. S. Freeland, D. J. Han, C. Ryu, and D. J. Heinzen, *Science* **287**, (2000) 1016.
- [43] A. Fioretti, C. Amiot, C. M. Dion, O. Dulieu, M. Mazzoni, G. Smirne, and C. Gabbanini, *Eur. Phys. J. D* **15**, (2001) 189-198.
- [44] T. Bergeman, J. Qi, D. Wang, Y. Huang, H. K. Pechkis, E. E. Eyler, P. L. Gould, W. C. Stwalley, R. A. Cline, J. D. Miller, and D. J. Heinzen, *J. Phys. B* **39**, (2006) 813-823.
- [45] R. A. Cline, J. D. Miller, and D. J. Heinzen, *Phys. Rev. Lett.* **73**, (1994) 632.
- [46] A. Fioretti, D. Comparat, A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet, *Phys. Rev. Lett.* **80**, (1998) 4402-4405.
- [47] M. Vatasescu, O. Dulieu, C. Amiot, D. Comparat, C. Drag, V. Kokoouline, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet, *Phys. Rev. A* **6104**, (2000) NIL_650-NIL_652.
- [48] C. M. Dion, C. Drag, O. Dulieu, B. LaburtheTolra, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet, *Phys. Rev. Lett.* **86**, (2001) 2253.
- [49] B. LaburtheTolra, N. Hoang, B. T'Jampens, N. Vanhaecke, C. Drag, A. Crubellier, D. Comparat, and P. Pillet, *European Letters* **64**, (2003) 171-177.
- [50] U. Schölder, C. Silber, and C. Zimmermann, *Appl. Phys. B* **73**, (2001) 801-805.
- [51] M. W. Mancini, G. D. Telles, A. R. L. Caires, V. S. Bagnato, and L. G. Marcassa, *Phys. Rev. Lett.* **92**, (2004) 133203.
- [52] D. Wang, J. Qi, M. F. Stone, O. Nikolayeva, B. Hattaway, S. D. Gensemer, H. Wang, W. T. Zemke, P. L. Gould, E. E. Eyler, and W. C. Stwalley, *Eur. Phys. J. D* **31**, (2004) 165-177.
- [53] D. Wang, E. E. Eyler, P. L. Gould, and W. C. Stwalley, *Phys. Rev. A* **72**, (2005).
- [54] J. P. Shaffer, W. Chalupczak, and N. P. Bigelow, *Phys. Rev. Lett.* **82**, (1999) 1124-1127.
- [55] C. Haimberger, J. Kleinert, M. Bhattacharya, and N. P. Bigelow, *Phys. Rev. A* **70**, (2004) 021402(R).
- [56] C. Haimberger, J. Kleinert, O. Dulieu, and N. P. Bigelow, *J. Phys. B* **39**, (2006) S957.
- [57] A. J. Kerman, J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **92**, (2004) 153001/153001-153004.
- [58] J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **94**, (2005) 203001.
- [59] R. Grimm and co-workers, Website <http://www.uibk.ac.at/exphys/ultracold> (2007).

- [60] T. W. Hänsch and co-workers, <http://www/mpq.mpg.de/~haensch/FQG/research.html> (2007).
- [61] F. Engelke, H. Hage, and U. Sprick, *Chemical Physics* **88**, (1984) 443.
- [62] V. Bednarska, A. Ekers, and P. Kowalczyk, *J. Chem. Phys.* **106**, (1997) 6332-6337.
- [63] V. Bednarska, I. Jackowska, W. Jastrzębski, and P. Kowalczyk, *Journal Of Molecular Spectroscopy* **189**, (1998) 244-248.
- [64] W. Jastrzębski and P. Kowalczyk, *Spectrochimica Acta Part A Molecular And Biomolecular Spectroscopy* **54**, (1998) 459-463.
- [65] A. Pashov, W. Jastrzębski, and P. Kowalczyk, *Chem. Phys. Lett.* **292**, (1998) 615-620.
- [66] W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, and A. Pashov, *J. Mol. Spectrosc.* **209**, (2001) 50-56.
- [67] F. Martin, P. Crozet, A. J. Ross, M. Aubert-Frécon, P. Kowalczyk, W. Jastrzębski, and A. Pashov, *J. Chem. Phys.* **115**, (2001) 4118-4124.
- [68] A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzębski, P. Crozet, and A. J. Ross, *Acta Physica Polonica* **102**, (2002) 729-738.
- [69] A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, P. Crozet, and A. J. Ross, *Chem. Phys. Lett.* **372**, (2003) 173-178.
- [70] A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Kortyka, and P. Kowalczyk, *Mol. Phys.* **102**, (2004) 1739-1742.
- [71] A. Derevianko, J. F. Babb, and A. Dalgarno, *Physical Review A* **63**, (2001) 052704.
- [72] S. G. Porsev and A. Derevianko, *J. Chem. Phys.* **119**, (2003) 844-850.
- [73] P. G. Hajigeorgiou and R. J. Le Roy, *J. Chem. Phys.* **112**, (2000) 3949 - 3957.
- [74] V. Bednarska, I. Jackowska, W. Jastrzębski, and P. Kowalczyk, *Meas. Sci. Technol.* **7**, (1996) 1291-1293.
- [75] M. R. Manaa, A. J. Ross, F. Martin, P. Crozet, A. M. Lyyra, L. Li, C. Amiot, and T. Bergeman, *J. Chem. Phys.* **117**, (2002) 11208-11215.
- [76] R. J. Le Roy, J. Y. Seto, and Y. Huang, DPotFit 1.2, "*A computer Program for fitting diatomic Molecule Spectra to Potential Energy Functions*" University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-662R, (2006).
- [77] H. G. Hedderich, M. Dulick, and P. F. Bernath, *J. Chem. Phys.* **99**, (1993) 8363.
- [78] P. G. Hajigeorgiou and R. J. Le Roy, in *49th Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy*, (1994), p. paper WE04.

- [79] J. A. Coxon and R. Colin, *J. Mol. Spectrosc.* **181**, (1997) 215.
- [80] J. A. Coxon and P. G. Hajigeorgiou, *J. Mol. Spectrosc.* **193**, (1999) 306.
- [81] J. Y. Seto, R. J. Le Roy, J. Vergès, and C. Amiot, *J. Chem. Phys.* **113**, (2000) 3067-3076.
- [82] J. A. Coxon and P. G. Hajigeorgiou, *J. Mol. Spectrosc.* **203**, (2000) 49.
- [83] T. C. Melville and J. A. Coxon, *Spectrochimica Acta A* **57**, (2001) 1171.
- [84] J. A. Coxon and P. G. Hajigeorgiou, *J. Chem. Phys.* **121**, (2004) 2992.
- [85] J. A. Coxon and C. S. Dickinson, *J. Chem. Phys.* **121**, (2004) 9378-9398.
- [86] J. A. Coxon and T. C. Melville, *J. Mol. Spectrosc.* **235**, (2006) 235-247.
- [87] R. J. Le Roy, Y. Huang, and C. Jary, *J. Chem. Phys.* **125**, (2006) 164310.
- [88] R. J. Le Roy and R. D. E. Henderson, *Mol. Phys.* **XXX**, (2007) xxxx.
- [89] G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith, and W. A. Wakeham, *Intenuclear Forces - Their Origin and Determination*.
- [90] V. S. Ivanov, V. B. Sovkov, and L. Li, *J. Chem. Phys.* **118**, (2003) 8242.
- [91] S. Magnier, M. Aubert-Frécon, and P. Millié, *J. Mol. Spectrosc.* **200**, (2000) 96-103.
- [92] A. Pashov, Private Communication, (2006).
- [93] S. Sainis, PhD Thesis, Yale University, "*Two color photoassociation spectroscopy of the $a^3\Sigma_u^+$ state of CS_2* ", (2005).

ÉTUDE DE L'ÉTAT FONDAMENTAL DE KLi JUSQU'À LA LIMITE DE DISSOCIATION

3.1 INTRODUCTION

Le dimère KLi est l'une des molécules diatomiques alcalines les moins étudiées. La difficulté de production d'un mélange de vapeur de potassium-lithium à composition convenable et la présence des molécules de K_2 et Li_2 qui absorbent dans la même zone spectrale ont entravé l'étude de cet alcalin hétéronucléaire pendant de nombreuses années.

Néanmoins, en 1928, Walter et Barrat [1] ont pu distinguer parmi les raies de K_2 et de Li_2 , dans un spectre d'absorption d'un mélange de potassium-lithium, quelques bandes appartenant à KLi dans la région jaune-verte (connue aujourd'hui comme étant le système $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$). Deux ans après, Weizel et Kulp [2], ont classé ces observations dans un tableau de Deslandres proposant ainsi une attribution vibrationnelle des niveaux observés. La molécule de KLi a été ensuite abandonnée jusqu'en 1972 quand Dagdigian et Wharton de l'université de Chicago ont étudié la déflexion électrique d'un jet moléculaire de potassium-lithium pour en déduire son moment dipolaire permanent. Ils ont aussi mesuré quelques transitions dans le spectre rotationnel de KLi [3]. En 1977, Zmbov *et al.* [4] de l'institut de chimie à Jülich ont trouvé l'énergie de dissociation ($D_e = 6540 \pm 350 \text{ cm}^{-1}$) et le potentiel d'ionisation de l'état fondamental ($IP = 37827 \pm 807 \text{ cm}^{-1}$) de KLi en utilisant la spectroscopie de masse.

La première étude à haute résolution de KLi a été réalisée en 1984 par Engelke *et al.* [5]. Ils ont exploré le système $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$ avec une résolution rotationnelle. Les constantes moléculaires déduites de ce travail ne reproduisent pas les observations expérimentales à mieux que 0.05 cm^{-1} . En effet la perturbation de l'état $B^1\Pi$ n'a pas été abordée, bien que les autres dimères alcalins hétéronucléaires NaLi, NaK et NaRb [6-8] aient manifesté des perturbations dans cet état.

En 1996, les expériences de polarisation laser (PLS), menées par P. Kowalczyk et W. Jastrzębski à Varsovie [9, 10] ont révélé de fortes perturbations dans les niveaux rotationnels de parité e de l'état $B^1\Pi$ de la molécule de KLi. Le fait que la grande majorité de niveaux de parité f ne soit pas perturbée indique que l'état perturbateur principal est de symétrie $^1\Sigma^+$ ($c(3)^1\Sigma^+$).

Un an après, ils ont montré que l'état $B^1\Pi$ est aussi mélangé avec les états triplets voisins $b^3\Pi$ et $c^3\Sigma^+$ [11]. Les perturbations spin-orbite $B^1\Pi \sim b^3\Pi$ et $B^1\Pi \sim c^3\Sigma^+$ impliquant les niveaux de parités e et f ont été déjà observées dans la molécule de NaK [7, 12]. En plus de l'isotopologue principal, $^{39}\text{K}^7\text{Li}$, quelques raies appartenant à $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ et $^{41}\text{K}^7\text{Li}$ ont été détectées. Ces observations ont permis d'étudier les effets isotopiques et de confirmer les attributions vibrationnelles [11]. A. Pashov, W. Jastrzębski et P. Kowalczyk [13, 14] ont ensuite étudié les états excités $B^1\Pi$ et $C^1\Sigma^+$. Ils ont analysé les perturbations impliquées et ont publié les meilleures courbes expérimentales de ces états obtenues jusqu'à présent. A. Grochola *et al.* ont profité des études antérieures sur les états $X^1\Sigma^+$ et $B^1\Pi$ de KLi pour étiqueter des niveaux rovibrationnels connus par PLS. Ils ont pu ainsi explorer des états encore plus haut en énergie: $C^1\Sigma^+$ [15], $D^1\Pi$ [16] et $4^1\Pi$ [17], sans jamais approcher la région asymptotique, limités par les facteurs de Franck-Condon associés avec les niveaux $X^1\Sigma^+$ peuplés dans leurs expériences pour $C^1\Sigma^+$ et $4^1\Pi$, et par une barrière à la dissociation de $D^1\Pi$.

Depuis Engelke *et al.*, le groupe polonais a beaucoup amélioré les constantes moléculaires de l'état fondamental [10, 11, 18] mais la méthode (PLS) ne leur a pas permis d'observer au-delà des 15 premiers niveaux vibrationnels même en utilisant un schéma d'excitation de type Λ . Avec ce type d'excitation (pump-dump au lieu de pump-probe), Bednarska *et al.* [18] n'ont observé que $0 \leq v'' \leq 14$ mais avec beaucoup de niveaux rotationnels, $3 \leq J'' \leq 64$.

La meilleure courbe de potentiel de l'état $X^1\Sigma^+$ de $^{39}\text{K}^7\text{Li}$ présente dans la littérature a été le fruit d'une collaboration entre notre groupe à Lyon et le groupe polonais. F. Martin *et al.* [19] ont observé 47 niveaux vibrationnels en utilisant la méthode de Fluorescence Induite par Laser (LIF). Mais les niveaux élevés, 44, 45, 46 n'étaient observés qu'à un seul niveau quantique de rotation ($J = 16$). Quelques raies avec des nombres quantiques rotationnels élevés issus de PLS ont été rajoutées. Une courbe de potentiel a été déterminée en ajustant ensemble des énergies des niveaux quantiques observés sur une courbe de potentiel définie par un jeu de $V(R)$ en dessous de $R = 7 \text{ \AA}$, et une expression analytique approximative à plus

grand R . Ils ont trouvé une énergie de dissociation $\mathcal{D}_e = 6216.4 \text{ cm}^{-1}$ tout en signalant que n'importe quelle valeur entre 6216 et 6218 cm^{-1} serait raisonnable.

Le travail présenté dans ce mémoire a notamment pour objet de mieux définir \mathcal{D}_e , à partir d'une étude systématique de K^6Li et K^7Li en LIF résolue par TF.

En plus de la motivation due à la photoassociation des hétérodimères alcalins et à la détermination de la limite de dissociation, des effets isotopiques et des questions sur la validité de l'approximation de Born-Oppenheimer interviennent de façon importante dans ce travail. En dehors des hydrures, Li_2 est la seule molécule dont le spectre électronique a révélé des effets non Born-Oppenheimer [20-23] en absence de rotation (i.e. en dehors du dédoublement Λ). Avec une masse réduite en dessous de 6 u.m.a., nous voulions voir si l'énergie de liaison de l'état fondamental était la même pour tous les isotopologues de KLi. En plus, la détermination de la limite de dissociation a été requise pour la caractérisation de l'état $a^3\Sigma^+$ (chapitre 2). En effet il était indispensable de localiser les niveaux observés par rapport à l'énergie de dissociation de l'asymptote $\text{K}(4s) + \text{Li}(2s)$ *.

3.2 ÉTUDE EXPERIMENTALE DES ISOTOPOLOGUES $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ ET $^{39}\text{K}^7\text{Li}$

Les données expérimentales présentées dans ce chapitre résultent des observations de l'état fondamental, $X^1\Sigma^+$, grâce aux méthodes de spectroscopie laser: fluorescence induite (LIF) à Lyon et spectroscopie de polarisation (PLS) à Varsovie.

L'état $B^1\Pi$ a été à l'origine de la plupart des transitions mettant en évidence l'état fondamental. Trente niveaux vibrationnels de l'état B de l'isotopologue principal, $^{39}\text{K}^7\text{Li}$, ont été observés par PLS [13, 14]. En raison du fort couplage entre $B^1\Pi$ et $C^1\Sigma^+$, il n'était pas possible de décrire la différence entre les niveaux de parité e et f par une simple constante de dédoublement Λ . La courbe de potentiel numérique (IPA) a donc été calculée à partir des niveaux de parité f (ces niveaux n'étant pas perturbés par l'état $C^1\Sigma^+$). Une autre restriction

* Le programme d'ajustement (DPOTFIT) ne permettait pas de référencer les énergies moléculaires ailleurs que sur une asymptote atomique. (Des modifications appropriées ont été introduites et testées sur mes données, en mai 2007).

vient du fait que les niveaux des deux parités à $v' \geq 19$ sont perturbés aussi par les états $b^3\Pi$ et $c^3\Sigma^+$. Par conséquent, la courbe IPA n'a pris en compte que les 19 premiers niveaux ($v' \leq 18$) de parité f sacrifiant ainsi les trois quarts des données expérimentales.

Dans le but de comprendre l'interaction entre les états $B^1\Pi$ et $C^1\Sigma^+$, et de reproduire les énergies des niveaux 'perturbés', Jastrzębski et al. [14] ont mené une analyse de dé-perturbation qui leur a permis de reproduire les niveaux de parité 'e' avec un écart type de 0.07 cm^{-1} .

Quant à l'état $X^1\Sigma^+$, les observations de PLS de $^{39}\text{K}^7\text{Li}$ sont limitées en niveaux vibrationnels mais sont pourtant caractérisées par de nombreux niveaux rotationnels.

À Lyon, les expériences de fluorescence induite par laser, comme celles réalisées par F. Martin *et al.* [19] étaient entreprises pour étendre le plus possible les observations antérieures à une très bonne précision. Cette étude devait établir une base de données expérimentales au moins aussi étendue pour K^6Li , et prolonger si possible le travail de Martin *et al.*

Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude détaillée concernant les isotopologues de la molécule de potassium-lithium: $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ et $^{39}\text{K}^7\text{Li}$ tout en s'intéressant à la limite de dissociation et à l'approximation de Born-Oppenheimer.

3.2.1 L'ISOTOPOLOGUE LE PLUS LEGER, $^{39}\text{K}^6\text{Li}$

Toutes les études expérimentales antérieures de la molécule de KLi ont été réalisées avec l'isotopologue principal à cause de l'abondance naturelle des isotopes: ^{39}K (93.3%) et ^7Li (92.5%). Le choix d'investigation de $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ avait une motivation double. D'une part l'observation des transitions triplets dans le spectre de K^6Li nécessitait des énergies de référence par rapport à l'état électronique fondamental ($X^1\Sigma^+$) de cette espèce. D'autre part, la substitution isotopique sur l'atome léger offre la meilleure voie à la mise en évidence des effets isotopiques et de la brisure ou non de l'approximation de Born-Oppenheimer. Une telle étude nécessite des observations concernant les deux isotopes de l'atome léger (Li).

Les premières données expérimentales de $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ venaient des expériences de LIF réalisées à Lyon avec des échantillons de potassium et de lithium aux abondances isotopiques naturelles. Ces données sont très peu nombreuses par rapport à celle de l'isotopologue principal.

Pour compléter les observations et surtout les enrichir par des niveaux vibrationnels très élevés (les plus proches possibles de la limite atomique $\text{K}(4s) + \text{Li}(2s)$), nous avons utilisé les courbes de potentiel publiées par Jastrzębski *et al.* [14] pour l'état $B^1\Pi$ et par F. Martin *et al.* [19] pour l'état $X^1\Sigma^+$ pour prédire les transitions de pompe laser optimales (pour investigation par la technique LIF-FTS). Nous avons aussi utilisé un échantillon de ^6Li enrichi.

Pour prédire les transitions capables de peupler les niveaux dans l'état $B^1\Pi$ qui émettent vers les très hauts niveaux de l'état fondamental nous avons calculé les facteurs de Franck-Condon $\langle \Psi_{v',J'} | \Psi_{v'',J'-1,J',J'+1} \rangle$ des transitions entre les niveaux de l'état $X^1\Sigma^+$ et les niveaux de l'état $B^1\Pi$. Les calculs montrent que pour atteindre des niveaux $v'' > 39$ dans l'état fondamental $X^1\Sigma^+$, il suffit d'exciter les niveaux $18 \leq v' \leq 23$ de l'état $B^1\Pi$ en partant de $v'' = 2$ ou 3 (*figure 1*). Ensuite nous avons calculé les énergies nécessaires pour le laser $\Delta E [T'(B^1\Pi) - T''(X^1\Sigma^+)]$, pour exciter un niveau v' entre 18 et 23 tout en veillant à éviter des transitions voisines avec de trop fortes intensités qui auraient eu l'inconvénient de dominer les transitions 'utiles'.

Bien que la connaissance antérieure des courbes de potentiel soit d'une utilité primordiale, les prédictions manquaient de précision parce que les courbes de potentiel pour $B^1\Pi$ et $X^1\Sigma^+$ n'étaient pas déterminées expérimentalement à grande distance internucléaire. En effet, les niveaux non perturbés dans l'état $B^1\Pi$ sont limités à $v' \leq 18$ ($R_{max} = 7.2 \text{ \AA}$) alors que la courbe de potentiel de l'état $X^1\Sigma^+$ directement calculée à partir des niveaux quantiques observés est calculée seulement jusqu'à $\sim 7 \text{ \AA}$. En plus, les niveaux v' très prometteurs pour la fluorescence vers des v'' élevés dans $X^1\Sigma^+$ étaient exclus du traitement numérique conduisant à la courbe de potentiel de l'état $B^1\Pi$ puisqu'ils sont fortement perturbés par les états triplets voisins $b^3\Pi$ et $c^3\Sigma^+$.

Il est utile de noter que la construction des courbes de potentiel étant plus fiable à partir des différences à l'intérieur d'un seul état, il était préférable d'exciter $B^1\Pi^+$ plutôt que les niveaux de parité f , ce qui conduit à des séries de raies P , R ($\Delta J = -1, +1$) en fluorescence vers de nombreux v'' .

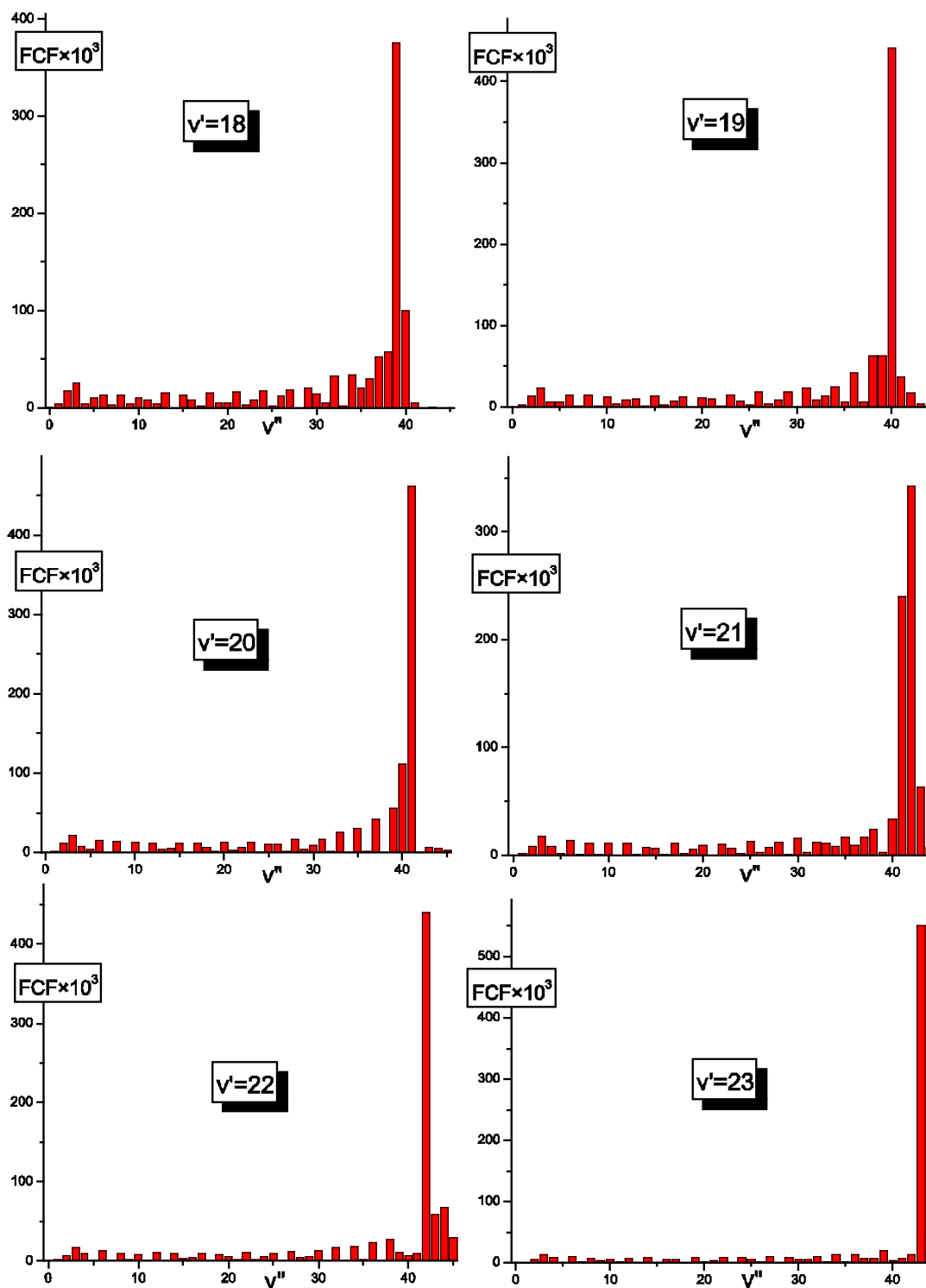


Figure 1 : Coefficients de Franck-Condon des transitions vers les niveaux vibrationnels de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ de l'isotopologue $^{39}\text{K}^6\text{Li}$. Ces calculs sont faits à partir des niveaux $v' = 18 - 23$ de l'état $B^1\Pi$.

La production de KLi a été décrite en détail au chapitre 2. Nous avons préparé les molécules de KLi dans la partie centrale d'un four à trois composantes [24] en chauffant des échantillons de lithium et de potassium à ~ 600 et 300 K respectivement, en présence d'argon (5 mbar).

Dans un premier temps, nous avons utilisé la raie 5145 \AA d'un laser Ar^+ (SP 2045) pour pomper avec une puissance de 5 W un laser en anneau à colorant (SP 380D) accordable et monomode opérant avec la Rhodamine 6G (Rh. 590: 560-657 nm). Ce colorant privilégie des excitations $B^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$: $\nu' < 12$ avec de fortes fluorescences vers $\nu'' < 35$.

Pour observer des niveaux dans l'état $X^1\Sigma^+$ au-delà de $\nu'' \geq 35$, le colorant Coumarine 6 (C540 510-585 nm) pompé par la raie 488 nm du laser Ar^+ , permet d'atteindre des niveaux $10 < \nu' < 20$ dans l'état $B^1\Pi$ (les transitions favorables ayant souvent $\nu'' > 1$).

Le laser à colorant (Rhodamine 6G ou Coumarine 6) excitait la vapeur de $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ (^{39}K à 99.99 % (Merck) et ^6Li enrichi 99 % (Euriso-Top)). La haute pureté de potassium affranchissait les spectres de fluorescence de fortes contributions de NaK. Les photons de fluorescence issus de la source étaient collectés par un miroir troué et orientés vers le Spectromètre à Transformée de Fourier (FTS: BOMEM DA3). Au passage, deux lentilles de distances focales $f = 10$ cm et 20 cm, focalisaient la lumière vers l'entrée du FTS où des filtres avaient été placés selon la zone spectrale étudiée:

- Corning CS 2-58 ($\lambda > 640$ nm) pour éliminer le laser de référence du spectromètre TF, He-Ne à 632 nm. Ceci élimine aussi toute la fluorescence proche du laser de pompe quand on veut augmenter le gain des détecteurs dans l'infrarouge proche.
- Corion LS 750 ($\lambda < 750$ nm) pour atténuer le rayonnement du four.
- Chance OY1 ($\lambda > 570$ nm) pour atténuer fortement la diffusion du faisceau laser, pour éviter que le spectromètre ne prenne la longueur d'onde du laser comme référence à la place de 632 nm.

Lors des enregistrements proches de 632 nm, un masque géométrique était placé en dessous de la lame séparatrice de l'interféromètre pour empêcher la lumière de diffusion du laser He-Ne interne de saturer le détecteur supposé recevoir le signal de fluorescence.

Malgré nos calculs préparatifs des transitions optimales de pompe, l'investigation expérimentale a été difficile et laborieuse. En effet, en plus de la courbe de potentiel (IPA) de l'état $B^1\Pi$ qui n'est pas très précise pour les niveaux en question ($\nu' > 19$) à cause des fortes perturbations dues aux états voisins $b^3\Pi$ et $c^3\Sigma^+$ à $\nu' \geq 18$ [14], la largeur du profil Doppler (0.05 cm^{-1}) contribue à ce que la puissance du laser à colorant (généralement faible dans ces

zones spectrales, ~ 150 mW) se distribue sur plusieurs transitions perdant ainsi l'efficacité de l'excitation.

Pour ces raisons, les excitations 'utiles' ont été explorées par une investigation systématique autour des raies laser calculées. L'utilisation du lambda-mètre 'Burleigh WA 1500' de très haute précision a été d'une très grande utilité. En fait, au cours de l'enregistrement des spectres, la raie laser doit rester fixe, or des sauts de modes du laser (étalon Fabry-Pérot intracavité: Intervalle Spectral Libre: ISL = 75 GHz ~ 2.5 cm $^{-1}$ ou un saut de mode de l'étalon Fabry-Pérot externe ISL = 500 MHz ~ 0.017 cm $^{-1}$) peuvent avoir lieu surtout à la limite d'émission des colorants ce qui requiert une surveillance permanente de la fréquence exacte (à ± 0.005 cm $^{-1}$ près) du laser.

Souvent, l'excitation n'était pas efficace et les niveaux peuplés de l'état $B^1\Pi$ étaient plus bas ($v' < 18$) que ceux prévus d'émettre vers $v'' > 39$ de l'état $X^1\Sigma^+$. Pour cette raison et pour ne pas accumuler des spectres déjà observés, la fluorescence a été préalablement enregistrée sur un détecteur Si-Avalanche entre 12000 et 13000 cm $^{-1}$ à basse résolution afin de vérifier s'il y avait des retombées vers les niveaux très élevés. Les transitions estimées intéressantes étaient alors reprises et enregistrées entre 12500 et 15000 cm $^{-1}$ à une résolution du même ordre que l'élargissement Doppler (~ 0.05 cm $^{-1}$) pour un temps nécessaire pour un rapport Signal/Bruit (S/B) acceptable, typiquement 20 minutes. Sans asservissement automatique sur le mode du laser à colorant pour les longueurs d'onde générées par le colorant Coumarine 6, le laser était maintenu en résonance "à la main" grâce à la lecture de sa longueur d'onde au lambda-mètre, en ajustant la position de deux lames galvanométriques situées dans la cavité laser via un potentiomètre.

Après de nombreuses tentatives infructueuses, nous avons réussi à exciter des niveaux rovibrationnels qui ont fluorescé vers de très hauts niveaux jamais signalés auparavant (*figure 2*). En deux semaines de manipulations intensives, nous n'avons pu enregistrer que 3 séries de fluorescences qui s'étendent jusqu'à $v'' = 44$ (*Tableau 1*).

$\sigma_{\text{laser}}/\text{cm}^{-1}$	B $^1\Pi - X^1\Sigma^+$	$T'_{v,J}/\text{cm}^{-1}$	$v''(X^1\Sigma^+) \geq 39$
18368.55	Q(12) 16-2	18970.585	39, 40
18347.24	Q(22) 17-2	19049.444	39
18454.72	Q(33) 17-1	19114.212	39, 40
18316.21	P(25) 17-2	18316.568	39
18315.73	Q(29) 18-2	19121.698	39 – 41
18334.59	Q(30) 19-2	19157.592	39 – 41
18316.99	P(31) 19-2	19157.632	39 – 41
18303.02	R(11) 20-3	19115.523	39 – 42
18303.02	P(10) 20-3	19109.281	39 – 42
18306.95	R(10) 20-3	19113.173	39 – 43
18310.61	R(9) 20-3	19111.158	39 – 42
18310.61	P(8) 20-3	19106.057	39 – 42
18313.87	R(8) 20-3	19109.282	39 – 43
18313.87	P(7) 20-3	19104.717	39 – 41
18316.71	R(7) 20-3	19107.582	39 – 44
18316.71	P(6) 20-3	19103.569	39 – 42
18300.72	Q(11) 20-3	19113.251	39 – 44
18312.18	Q(8) 20-3	19107.591	39 – 42
18315.18	Q(7) 20-3	19106.065	39 – 44
18462.72	Q(23) 22-2	19178.131	39 – 43

Tableau 1: *Liste des transitions résonantes donnant accès aux très hauts niveaux ($39 \leq v'' \leq 44$) de l'état fondamental dans $^{39}\text{K}^6\text{Li}$.*

En comparant ces résonances avec le tableau 1 du "chapitre 2" qui liste les transitions vers les l'état $a^3\Sigma^+$ de $^{39}\text{K}^6\text{Li}$, on remarque qu'à part les excitations vers $v' = 10$ de l'état $B^1\Pi$, toutes les autres excitations ($v' = 16 - 20, 22$) ont abouti à des émissions simultanées vers les niveaux élevés de l'état $X^1\Sigma^+$ ($v'' \geq 39$) et de l'état $a^3\Sigma^+$ ($v'' \geq 5$).

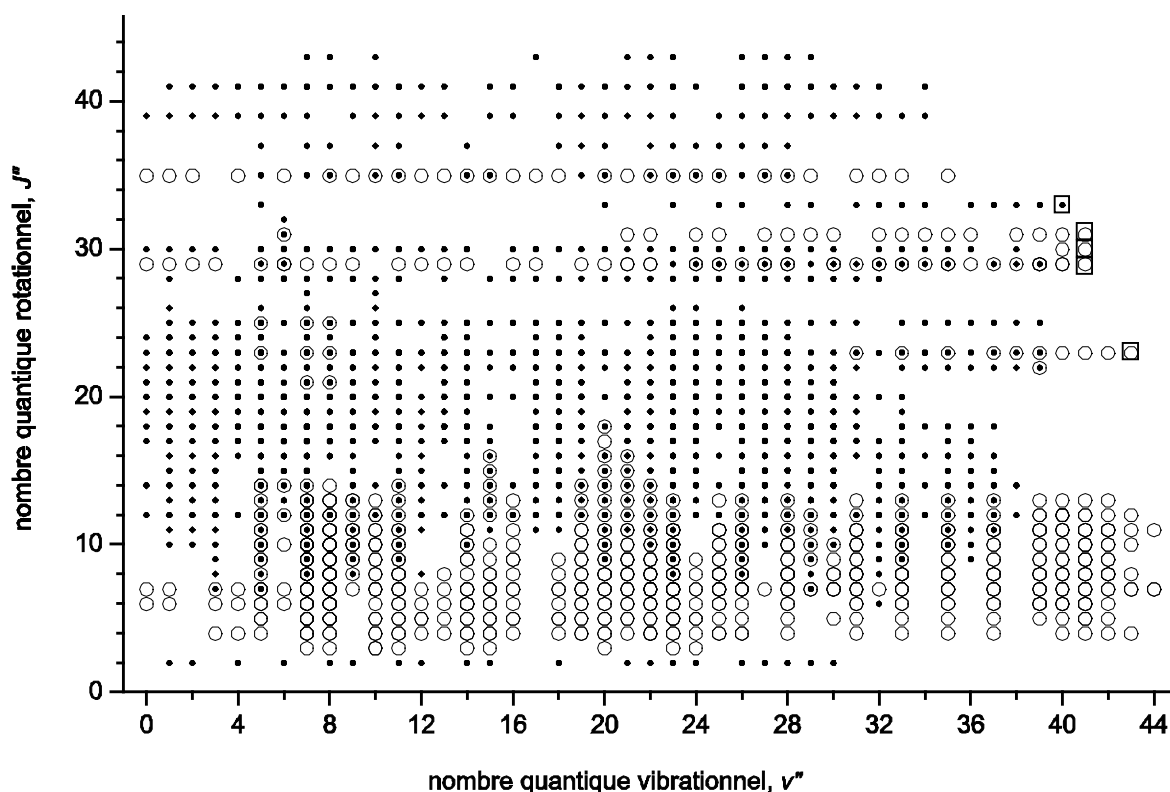


Figure 2 : Carte d'observation des niveaux rovibrationnels de l'isotopologue $^{39}\text{K}^6\text{Li}$. Les points sont issus des enregistrements antérieurs à mon implication dans ce projet. Les cercles représentent les niveaux observés pendant les études décrites ici, lors de la recherche des niveaux très élevés ($v'' > 39$ de l'état fondamental) avec des échantillons de ^6Li (99 %) et du potassium pur (99.99 %). Les carrés représentent les niveaux quasi-liés.

Le dernier niveau observé ($v'' = 44$) se trouve seulement à 8 cm^{-1} de la limite de dissociation. Plusieurs niveaux rovibrationnels quasi-liés ont été aussi mis en évidence (figure 2).

Nos observations les plus récentes (cercles de la figure 2) ont permis d'avoir une étude beaucoup plus précise de l'état $X^1\Sigma^+$ de l'isotopologue $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ et notamment de la limite de dissociation.

Il est utile de noter que plusieurs niveaux ont émis simultanément vers l'état $X^1\Sigma^+$ et l'état $a^3\Sigma^+$ (figure 3). En effet, l'origine électronique de l'état triplet $a^3\Sigma^+$ se trouve $\sim 287\text{ cm}^{-1}$ [25] plus bas que l'asymptote $\text{K}(4s)+\text{Li}(2s)$ commune aux états $a^3\Sigma^+$ et $X^1\Sigma^+$. Certains niveaux de l'état $B^1\Pi$ depuis lesquels on peut enregistrer la fluorescence vers les v'' élevés de $X^1\Sigma^+$ sont

perturbés par les états triplets $b^3\Pi$ et $c^3\Sigma^+$, et dans la même région du spectre de fluorescence, on observe à la fois des transitions vers les niveaux singulets et triplets.

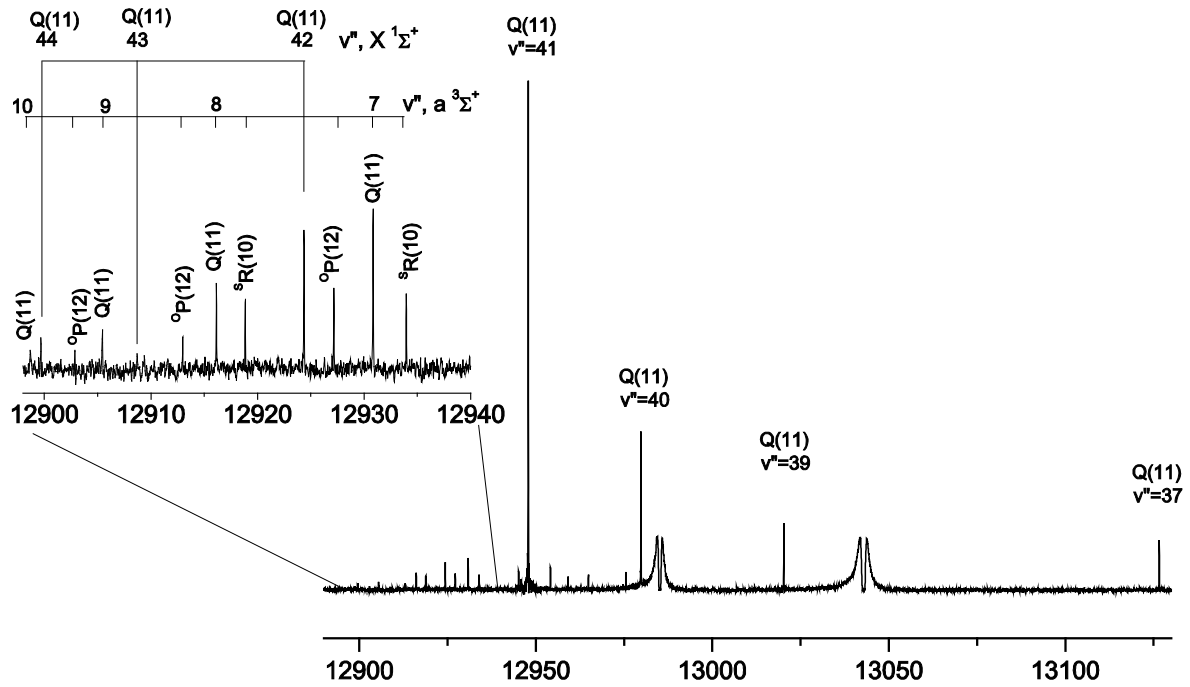


Figure 3 : Spectre de fluorescence induite par laser enregistré sur un FTS avec une résolution de 0.05 cm^{-1} . La raie laser (18300.72 cm^{-1}) excite la transition $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$, $Q(11)$ 20-3. Le niveau supérieur situé à $19113.251 \text{ cm}^{-1}$ émet simultanément vers les très hauts niveaux de l'état fondamental ($v''_{max} = 44$) et vers 4 niveaux de l'état $a^3\Sigma^+$ ($v'' = 7-10$).

3.2.2 L'ISOTOPOLOGUE PRINCIPAL, $^{39}\text{K}^7\text{Li}$

Dans le but d'améliorer les constantes moléculaires et d'étendre la caractérisation de l'état fondamental de KLi, F. Martin *et al.* [19] avaient réalisé des expériences de LIF et ont analysé la fluorescence des molécules de KLi pour en déduire les transitions mises en jeu. Ils avaient identifié ~ 4750 transitions issues de l'état $B^1\Pi$ vers l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ de l'isotopologue principal $^{39}\text{K}^7\text{Li}$. Les observations couvraient 47 niveaux vibrationnels inférieurs (0 – 46) mais les trois derniers niveaux n'étaient observés qu'à un seul nombre quantique de rotation, $J = 16$ (série $Q(16)$ 21-2). Pour avoir une description plus complète en termes de nombre quantiques rotationnels, ~ 20 raies obtenues en PLS ($J'' = 56$ et 64) ont été rajoutées. Les énergies $T''_{v,J}$ de l'état $X^1\Sigma^+$ avaient été représentées par des polynômes de Dunham. Un ajustement NDE a été utilisé pour générer des constantes vibrationnelles et rotationnelles et déterminer ainsi une courbe RKR. Vu que le dernier niveau vibrationnel utilisé dans l'ajustement ($v'' = 43$, $E \sim 6128 \text{ cm}^{-1}$) se situe à $\sim 90 \text{ cm}^{-1}$ de la limite de dissociation, l'ajustement NDE n'a pas convergé vers une solution unique : $v_D = 50.15 (\pm 0.4)$ pour $\mathcal{D}_e = 6215 \text{ cm}^{-1}$ à $v_D = 50.42 (\pm 0.6)$ pour $\mathcal{D}_e = 6217.5 \text{ cm}^{-1}$. Les potentiels RKR correspondant ont été optimisés en utilisant la méthode IPA. Les valeurs d'essai de \mathcal{D}_e ont permis de recalculer via NDE les énergies observées jusqu'à $v'' = 46$ avec un (root mean square error) r.m.s = 0.003 cm^{-1} . Néanmoins la liaison entre la zone observée de la courbe et la limite de dissociation n'était pas satisfaisante (*figure 4*). La valeur de $\mathcal{D}_e = 6216.4 \text{ cm}^{-1}$ a été retenue.

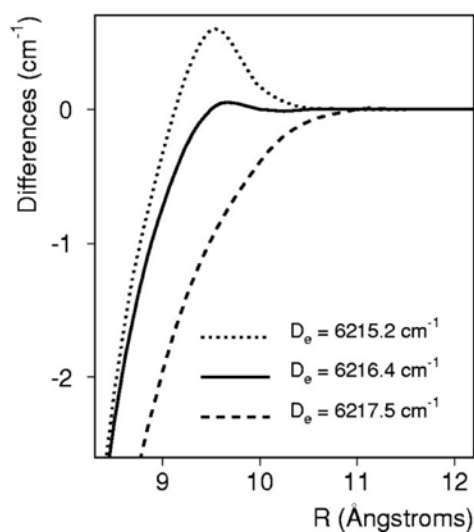


Figure 4 : Différences d'énergies entre les courbes numériques IPA et les potentiels théoriques à grandes distances produits à partir de trois valeurs de \mathcal{D}_e [19].

Au cours de ce chapitre nous allons présenter une observation encore plus complète de l'état fondamental tout en améliorant ses constantes spectroscopiques et en déterminant avec plus de précision son énergie de dissociation.

Les tentatives d'excitation avec le laser en anneau opérant avec la Coumarine 6 comme colorant étaient moins infructueuses que notre travail avec K^6Li . Les excitations prédites de donner une fluorescence vers les très hauts niveaux sont souvent accidentellement très proches (à l'intérieur du profil Doppler: 0.05 cm^{-1} à 17500 cm^{-1} et 500 °C)* avec de fortes transitions vers des niveaux $B^1\Pi$, dont la fluorescence vers les bas niveaux du $X^1\Sigma^+$ domine lourdement le spectre enregistré. Cependant, en visant la transition $P(39) 19-2$, nous avons excité accidentellement $Q(18) 14-2$ qui, en plus des fortes transitions vers l'état fondamental $X^1\Sigma^+$, $v_{max} = 39$, a émis un spectre inhabituellement complexe vers une zone isolée $\sim 12600 \text{ cm}^{-1}$ (figure 5). Même en excitant directement la transition $Q(18) 14-2$, les transitions enregistrées vers 12600 cm^{-1} présentaient des bandes R et P (aucune raie Q). Les transitions vers cette zone spectrale présentent des intervalles vibrationnels très proches de l'état $a^3\Sigma^+$; cependant cette fluorescence est clairement issue de nombreux niveaux quantiques qui ne pouvaient pas être excités directement par le laser.

Les intervalles vibrationnels des transitions autour de 12600 cm^{-1} sont proches de 54 cm^{-1} , soit de ceux de l'état triplet $a^3\Sigma^+$ obtenus par calcul *ab initio* (chapitre 2). Parce que ces bandes sont très éloignées ($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$) des derniers membres des séries de fluorescence du système principal $B^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$, et parce que dans la même zone spectrale, nous avons observé dans $^{39}K^6Li$ des doublets relaxés rotationnellement qui appartiennent au premier état triplet, nous pensions avoir observé l'état $a^3\Sigma^+$ dans K^7Li .

Dans un premier temps, nous avons tenté d'attribuer ce système collisionnel à $c^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Sigma^+$ dans K^7Li . Mais aucune attribution rovibrationnelle n'a abouti à des constantes rotationnelles qui correspondent aux prédictions extraites de notre courbe d'énergie potentielle pour l'état $a^3\Sigma^+$ de K^6Li [25].

* Largeur Doppler: $\Delta\nu_D = 7.16 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$ en cm^{-1} ; avec ν_0 en cm^{-1} , T en Kelvin et M en uma.

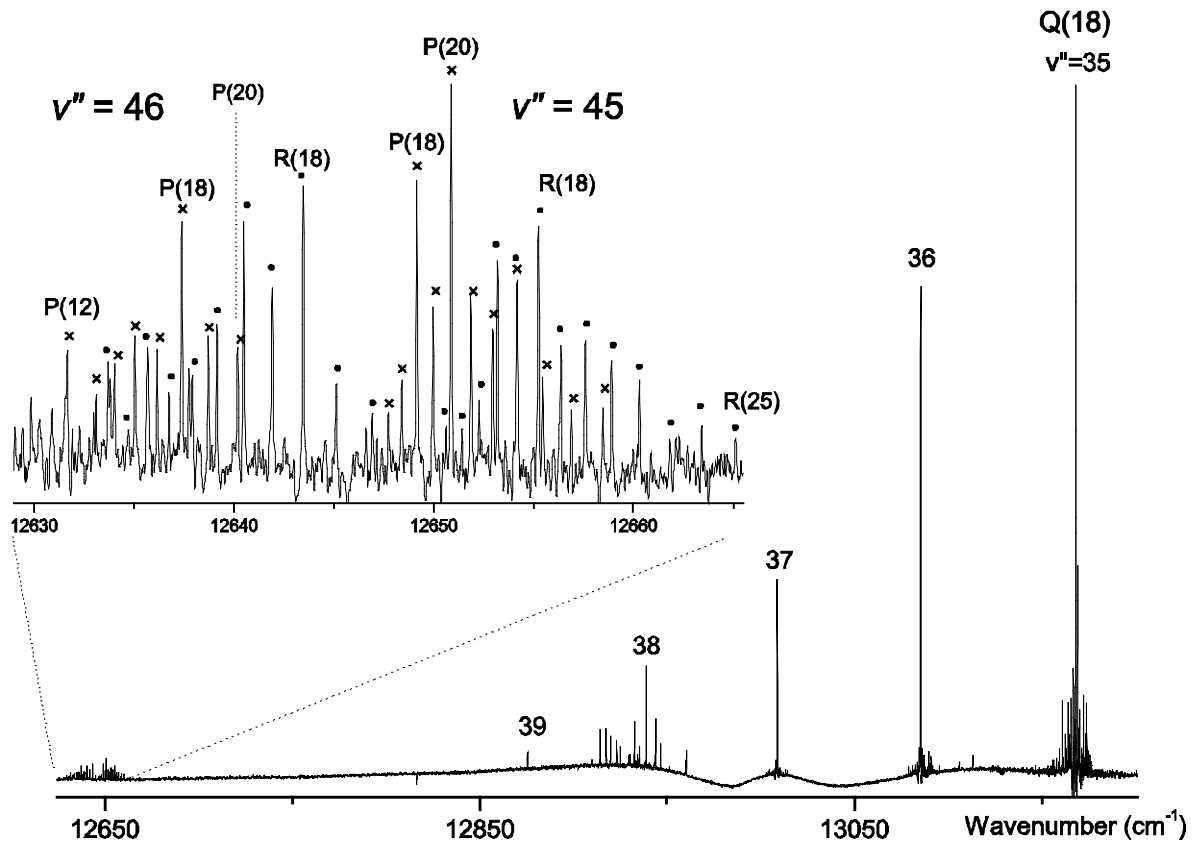


Figure 5 : Spectre de fluorescence induite par laser de $^{39}\text{K}^7\text{Li}$. La raie laser (18249.87 cm^{-1}) excite la transition $B^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+ Q(18) 14 - 2$. De fortes émissions (raies Q) ont lieu vers l'état fondamental ($v''_{\text{max}} = 39$). Vers 12600 cm^{-1} , on observe deux bandes dans un système de fluorescence induite par collision, attribuées $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ ($v' \sim 65$, $v''=45, 46$). Les points représentent les raies (R) alors que les croix représentent les raies (P).

Un examen des paramètres B_v révèle que les valeurs obtenues sont en bon accord aussi avec les prédictions pour les niveaux très élevés ($v'' = 45$ et 46) de l'état $X^1\Sigma^+$ calculées avec la courbe de Martin *et al.* [19] dans la région au-delà de leurs observations.

Les constantes rotationnelles, B_v , ont été estimées par la relation suivante:

$$R(J'' - 1) - P(J'' + 1) = 4B_{v''}(J'' + 1/2) - 8D_{v''}(J'' + 1/2)^3 + \dots$$

Quelque soit le type des excitations (raies Q ou doublets P/R), les transitions enregistrées étaient toujours des doublets avec beaucoup de nombres quantiques rotationnels entre $J'' = 9$ et 25 (cf *figure 5*), ce qui suggère un état supérieur avec $A' = 0$. Si l'état inférieur est bien $X^1\Sigma^+$, on conçoit un transfert collisionnel sur les niveaux de $A^1\Sigma^+$ ou $C^1\Sigma^+$ quasi-résonnants avec $v' = 13$ ou 14 de l'état $B^1\Pi$.

Les différences de combinaisons $R(J'') - P(J'')$ ainsi que l'écart vibrationnel entre les niveaux excités confirment le fait que l'état supérieur n'est pas $B^1\Pi$ (*tableau 2*). Les constantes rotationnelles de l'état excité sont estimées par:

$$R(J'') - P(J'') = 4B_{v'}(J'' + 1/2) - 8D_{v'}(J'' + 1/2)^3 + \dots$$

En effet une étude indépendante des deux niveaux vibrationnels $v'' = 45$ et 46 et de leurs relaxations collisionnelles a montré que les transitions sont issues de deux niveaux vibrationnels excités, x et y d'un état inconnu tel que:

$$\Delta G_{v'} = 53.96 \text{ cm}^{-1}, B_x' = 0.0878 \text{ cm}^{-1} \text{ et } B_y' = 0.0837 \text{ cm}^{-1}.$$

En considérant la courbe IPA des états $B^1\Pi$ et $C^1\Sigma^+$ de Jastrzębski *et al.* [14] et la courbe *ab initio* de Rousseau *et al.* [26] pour l'état $A^1\Sigma^+$ nous avons démontré que les transitions vers $v'' = 45$ et 46 correspondent à des transferts collisionnels depuis l'état $B^1\Pi$ ($v' = 14, J'$) vers deux niveaux vibrationnels élevés de l'état $A^1\Sigma^+$ ($v' = 64, 65, J'$), *tableau 2*.

Ces derniers niveaux observés sont d'une très grande importance vu que $v'' = 46$ se trouve seulement à $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ en dessous de la limite de dissociation. En revanche $v'' = 43$ qui était le dernier niveau observé avant de mettre en évidence les raies collisionnelles se trouve à $\sim 88 \text{ cm}^{-1}$ de la limite de dissociation.

<i>Etat considéré</i>	$\Delta G_{v'}$ (cm ⁻¹)	B'_x (cm ⁻¹)	B'_y (cm ⁻¹)	$E(v'_x)/\text{cm}^{-1}$
$B^1\Pi$ ($v'_x = 12, v'_y = 13$)	54.9	0.1424	0.1362	18752.9
$B^1\Pi$ ($v'_x = 21, v'_y = 22$)	26.5	0.0875	0.0838	19130.4
$B^1\Pi$ ($v'_x = 21, v'_y = 23$)	49.7	0.0875	0.0733	19156.9
$C^1\Sigma^+$ ($v'_x = 16, v'_y = 17$)	105.0	0.1597	0.1578	18722.3
$A^1\Sigma^+$ ($v'_x = 64, v'_y = 65$)	47.0	0.0885	0.0838	18877.8
Valeur expérimentale	53.9	0.0878	0.0837	18771.9

Tableau 2 : *Les écarts d'énergies vibrationnelles et les constantes de rotation calculés selon que l'état excité soit $B^1\Pi$, $C^1\Sigma^+$ ou $A^1\Sigma^+$. Les valeurs présentées sont celles des niveaux rovibrationnels qui correspondent les plus avec les valeurs calculées par une analyse indépendante des deux niveaux $v'' = 45$ et 46 .*

Le 'petit supplément' de 60 transitions de fluorescence induite par collision est en recouvrement avec les mesures antérieures à $J = 16$, et permet par conséquence:

- 1) d'étendre les observations en énergies relatives à $v = 0, J = 0$ dans l'état $X^1\Sigma^+$ et par conséquence le domaine de distances nucléaires atteintes.
- 2) de localiser deux niveaux d'un état excité $A^1\Sigma^+$ qui n'ont pas été observés en excitation directe, faute des Facteurs de Franck-Condon (FCF) défavorables depuis les v'' peuplés thermiquement.

En pompant les niveaux vibrationnels $v' = 14$ et $v' = 13$ de plusieurs niveaux rotationnels de la transition $B^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$, nous avons étendu les observations rotationnelles vers les niveaux $v'' = 45$ et 46 , (*Tableau 3*).

$\sigma_{\text{laser}} / \text{cm}^{-1}$	B $^1\Pi - X^1\Sigma^+$	$T'_{v',J'} / \text{cm}^{-1}$	J' observé en collision	$v' (A^1\Sigma^+)^*$ v_A ou $v_A + 1$
18414.21	Q(15) 13-1	18790.382	14-21	v_A
18405.46	R(18) 13-1	18807.496	16-25	v_A
18475.32	R(13) 14-1	18836.74	10-20	$v_A + 1$
18444.45	R(20) 14-1	18866.241	19-26	$v_A + 1$
18433.80	Q(21) 14-1	18866.184	16-24	$v_A + 1$
18249.87	Q(18) 14-2	18852.211	10-22	$v_A + 1$
18520.58	Q(16) 21-2	19111.313	16	$v_A + 1$

* À partir de calculs *ab initio*, nous suggérons $v_A = 64$

Tableau 3: Toutes les transitions qui ont contribué à des spectres collisionnels contenant des transitions vers les deux derniers niveaux observés de l'état fondamental ($v'' = 45$ et 46) sont présentées. Les niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma^+$ observés et l'énergie du niveau rotationnel excité sont aussi donnés.

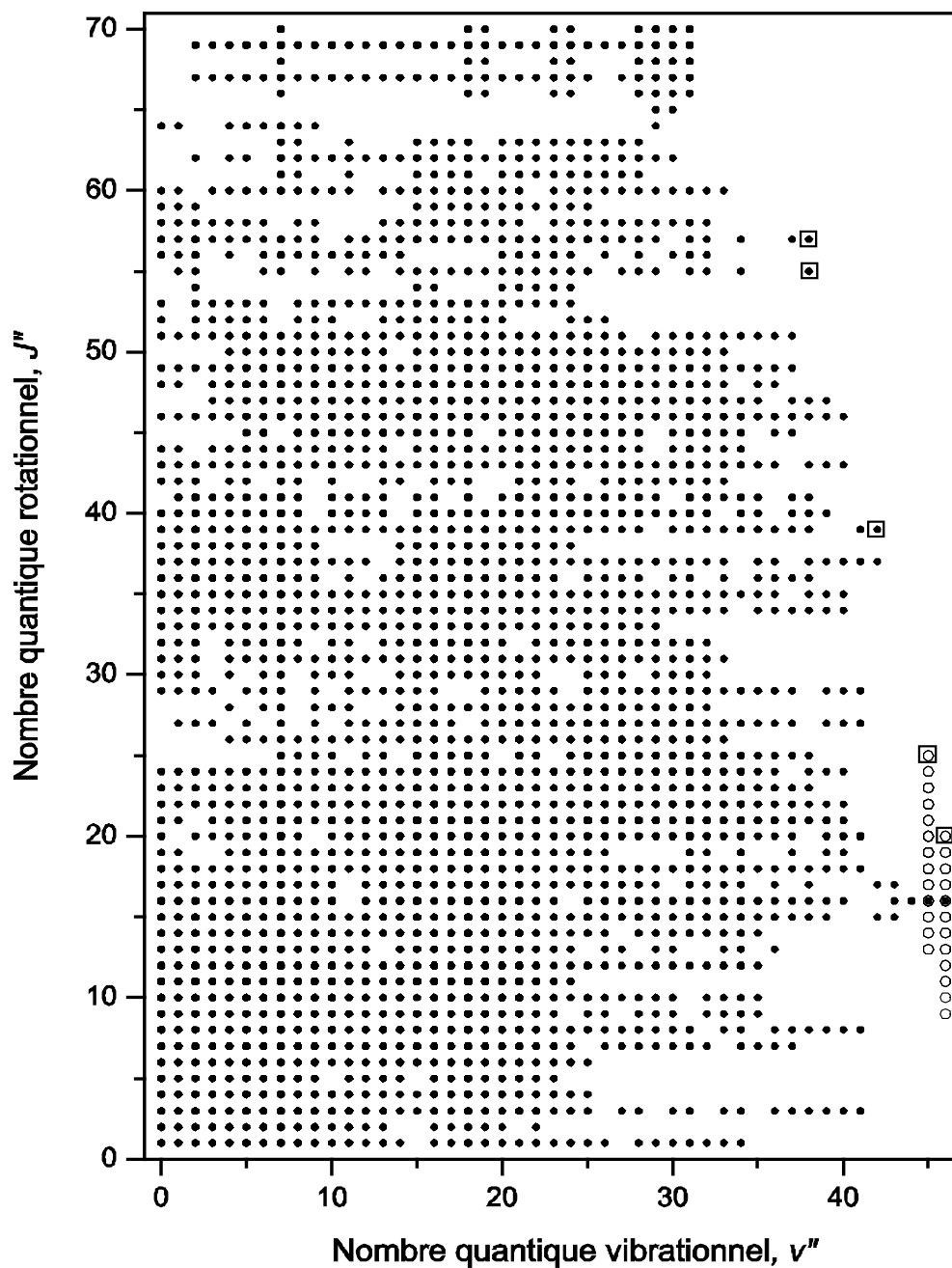


Figure 6 : Carte d'observation des niveaux rovibrationnels de l'état $X^1\Sigma^+$ de l'isotopologue $^{39}\text{K}^{7}\text{Li}$. Les points sont les données obtenues par F. Martin et al. [19] alors que les cercles sont les nouvelles observations dues aux collisions vers les niveaux $v'' = 45, 46$ de l'état fondamental, $X^1\Sigma^+$.

3.3 RESULTATS (PEC, CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES, \mathcal{D}_e)

Une courbe de potentiel complète et précise de la molécule de KLi présente un très grand intérêt. En effet les constantes moléculaires déduites d'une telle courbe permettent de prédire la probabilité d'observation des niveaux en photoassociation et de calculer les longueurs de diffusion qui sont requises pour la détermination de la stabilité d'un éventuel condensat d'atomes de potassium et lithium ultrafroids.

Généralement les fonctions d'énergie potentielle sont identiques pour différents isotopologues de la même molécule. Elles dépendent seulement de l'énergie des électrons (cinétique et potentielle) et de la répulsion coulombienne des noyaux. Cette dernière est entièrement indépendante des masses des noyaux, alors que la première en dépend légèrement.

Pour savoir si la molécule de KLi a une masse assez petite pour qu'il y ait des effets dits non Born-Oppenheimer, nous avons décidé de traiter les isotopologues de KLi séparément et simultanément à la fois avec des représentations par paramètres dits spectroscopiques, puis en ajustant des énergies moléculaires sur une courbe de potentiel analytique.

3.3.1 $^{39}\text{K}^6\text{Li}$

Nous avons enregistré 1973 transitions issues de l'état $B^1\Pi$ vers l'état $X^1\Sigma^+$ dans l'isotopologue le plus léger de la molécule de potassium-lithium, $^{39}\text{K}^6\text{Li}$. De nombreuses excitations rovibrationnelles de l'état $B^1\Pi$ ont permis de détecter 45 niveaux vibrationnels de l'état fondamental. Le dernier niveau observé se trouve à seulement 8 cm^{-1} de la limite de dissociation.

Dans l'objectif de calculer des constantes spectroscopiques et de déterminer la limite la dissociation, nous avons ajusté les données expérimentales sous formes polynômiales (de type Dunham et Near Dissociation Expansion NDE) ou selon des potentiels analytiques qui ont une forme de base (proche de R_e), qui est le potentiel de Morse, mais avec un comportement à grande distance avec deux termes électrostatiques incorporés dans le modèle ($C_6/R^6 + C_8/R^8$) appelé Morse-Long Range (M-LR).

A) POLYNÔMES DE DUNHAM

Les raies dont les nombres d'onde $\bar{\nu}$ sont établis par les spectres à transformée de Fourier sont représentées par la différence entre l'énergie de niveaux de deux états électroniques $T'_{v,J} - T''_{v,J}$. La représentation des énergies observées de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ ($T''_{v,J}$) sous forme des polynômes de Dunham permet de calculer les énergies vibrationnelles ainsi que les constantes rotationnelles et de distorsion de tous les niveaux observés de façon très simple bien que les coefficients soient parfois mal déterminés pour des niveaux situés très loin du minimum de la courbe de potentiel. En général, les paramètres de Dunham extrapolent très mal en dehors des observations.

Par contre, l'état $B^1\Pi$ est suffisamment perturbé par l'état $C^1\Sigma^+$ et les états $b^3\Pi$ et $c^3\Sigma^+$ pour que la représentation de certains niveaux vibrationnels par des formules standard de ce type soit inappropriée. En plus l'excitation laser n'est pas forcément résonante avec le maximum de la raie Doppler, ce qui peut induire un décalage sur l'énergie du niveau rovibrationnel excité $T'_{v',J'}$. Par conséquent le modèle Dunham est à proscrire, et les niveaux ($T'_{v',J'}$) de l'état supérieur ont été exprimés soit par:

- a) un ajustement des niveaux rotationnels d'un même état vibrationnel sous forme de 'Bandes' pour les niveaux non perturbés:

$$T'_{v',J'} = T_{v'} + B_{v'} [J'(J'+1)-1] - D_{v'} [J'(J'+1)-1]^2 + \dots \quad (3.1)$$

avec quelques termes d'énergies indépendants, ($T'_{v',J'}$) pour les niveaux rovibrationnels considérés comme perturbés.

- b) soit par un grand ensemble de termes d'énergies indépendants, $T'_{v',J'}$: pour tous les niveaux rovibrationnels. Ceci revient à traiter les différences entre niveaux quantiques des états inférieurs.

Le modèle de l'équation (3.1) permet d'abord de vérifier l'attribution de nombres quantiques, et de mettre en évidence une perturbation locale éventuelle. Les transitions issues d'un v' , J' perturbé se trouvent affectées d'un même décalage ($\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}} \sim \text{constant}$). Cependant, ce type de représentation peut parfois compenser le décalage au détriment des valeurs correctes des polynômes.

Une fois les erreurs d'attribution éliminées, les perturbations localisées et les constantes de rotation et de distorsion estimées, nous avons effectué un ajustement avec des termes d'énergies indépendants.

L'ensemble des données était traité par un ajustement des moindres carrés pondéré avec $1/\sigma^2$ (σ : incertitude) en utilisant le programme **DPARFIT** (*chapitre 1*).

La meilleure représentation de l'état fondamental en polynômes de Dunham consiste en: 13 termes vibrationnels $Y(i,0)$, 14 rotationnels $Y(i,1)$, 10 termes définissant $Y(i,2)$, et 6 termes pour $Y(i,3)$ et $Y(i,4)$ chacun (*Tableau 4*).

Ces polynômes permettent de calculer les 1973 nombres d'onde expérimentaux avec une déviation standard non pondérée $\sim 0.004 \text{ cm}^{-1}$.

i	$Y(i,0)$	2σ	$Y(i,1)$	2σ		
0	0.0		2.938078E-01	8.2E-05		
1	2.2642242E+02	1.8E-02	-2.2114E-03	5.2E-05		
2	-1.39109	1.1E-02	-1.45E-04	4.9E-05		
3	-1.96E-02	3.2E-03	5.012E-05	1.7E-06		
4	3.2E-03	5.7E-04	-1.049949E-05	3.5E-06		
5	-4.1241E-04	6.4E-05	1.4E-06	4.6E-07		
6	3.4026024E-05	4.8E-06	-1.27933919E-07	4.1E-08		
7	-1.915E-06	2.4E-07	8.2042E-09	2.5E-09		
8	7.35331877E-08	8.2E-09	-3.71370924E-10	1.1E-12		
9	-1.898163E-9	1.9E-11	1.177E-11	3.3E-14		
10	3.15E-11	2.7E-12	-2.549432065E-13	6.7E-16		
11	-3.0371949E-13	2.3E-14	3.5891E-15	9.0E-18		
12	1.2945E-15	8.7E-17	-2.955881E-17	7.1E-20		
13			1.08E-19			
	$Y(i,2)$	2σ	$Y(i,3)$	2σ	$Y(i,4)$	2σ
0	-2.545E-06	2.0E-07	5.3E-10	1.8E-10	-1.4E-13	5.6E-14
1	2.34E-07	7.6E-08	-2.8E-10	6.8E-11	7.6E-14	2.1E-14
2	-2.E-08	1.4E-08	4.95E-11	9.6E-12	-1.336E-14	3.0E-15
3	-4.8E-09	1.9E-09	-3.517E-12	5.8E-13	9.43E-16	1.8E-16
4	9.949E-10	2.0E-10	1.0744E-13	1.5E-14	-2.8569E-17	4.9E-18
5	-8.10197E-11	1.3E-11	-1.18E-15	1.5E-16	3.1E-19	4.8E-20
6	3.641E-12	5.2E-14				
7	-9.529369E-14	1.2E-14				
8	1.36164E-15	1.6E-18				
9	-8.2E-18	8.7E-19				

Tableau 4: Constantes de Dunham en cm^{-1} et leurs incertitudes (2σ) de l'état $X^1\Sigma^+$ de $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ calculées à partir d'un ajustement utilisant des énergies indépendantes pour les niveaux rovibrationnels excités. Un algorithme d'arrondi minimise le nombre de chiffres des petits paramètres. Tous les chiffres cités sont nécessaires pour recalculer les énergies observées à la précision expérimentale.

À partir des constantes de Dunham on peut calculer les paramètres spectroscopiques traditionnels (les constantes vibrationnelles, rotationnelles et constantes de distorsion).

v	G_v	B_v	$10^6 \times D_v$	$10^{10} \times H_v$	$10^{14} \times L_v$
0	112.861	0.292673	2.43740	4.05637	-10.641
1	336.451	0.290289	2.24855	2.08211	-5.2518
2	557.147	0.287854	2.12262	0.832359	-1.8294
3	774.913	0.285408	2.05672	0.140132	0.07579
4	989.719	0.282952	2.04136	-0.138745	0.85307
5	1201.538	0.280478	2.06423	-0.127084	0.83461
6	1410.343	0.277973	2.11270	0.072212	0.29927
7	1616.099	0.275428	2.17541	0.374709	-0.52358
8	1818.768	0.272835	2.24308	0.712990	-1.4502
9	2018.308	0.270186	2.30882	1.03520	-2.3389
10	2214.674	0.267477	2.36813	1.30364	-3.0860
11	2407.816	0.264700	2.41860	1.49323	-3.6218
12	2597.679	0.261851	2.45953	1.59017	-3.9074
13	2784.204	0.258923	2.49159	1.59040	-3.9303
14	2967.327	0.255912	2.51635	1.49824	-3.7011
15	3146.977	0.252812	2.53601	1.32484	-3.2489
16	3323.078	0.249617	2.55311	1.08682	-2.6186
17	3495.547	0.246319	2.57036	0.804797	-1.8660
18	3664.293	0.242912	2.59055	0.501904	-1.0547
19	3829.219	0.239384	2.61649	0.202387	-0.25199
20	3990.218	0.235726	2.65098	-0.069863	0.47486
21	4147.176	0.231926	2.69681	-0.292759	1.0624
22	4299.967	0.227970	2.75671	-0.447459	1.4551
23	4448.457	0.223844	2.83334	-0.519816	1.6087
24	4592.500	0.219532	2.92910	-0.501827	1.4941
25	4731.939	0.215018	3.04601	-0.393079	1.1018
26	4866.602	0.210282	3.18543	-0.202195	0.44471
27	4996.304	0.205303	3.34785	0.051715	-0.43721
28	5120.848	0.200056	3.53258	0.337608	-1.4735
29	5240.018	0.194510	3.73760	0.611062	-2.5595
30	5353.586	0.188630	3.95950	0.812826	-3.5521
31	5461.306	0.182377	4.19370	0.867374	-4.2664
32	5562.916	0.175705	4.43505	0.681457	-4.4716
33	5658.138	0.168563	4.67904	0.142655	-3.8875
34	5746.679	0.160899	4.92376	-0.882067	-2.1801
35	5828.231	0.152658	5.17288	-2.54781	1.0415
36	5902.477	0.143784	5.43993	-5.03320	6.2294
37	5969.099	0.134219	5.75430	-8.54181	13.900
38	6027.790	0.123909	6.16913	-13.3036	24.640
39	6078.277	0.112800	6.77177	-19.5765	39.107
40	6120.366	0.100851	7.69714	-27.6475	58.036
41	6153.998	0.088049	9.14451	-37.8346	82.240
42	6179.345	0.074452	11.3984	-50.4879	112.61
43	6196.951	0.060268	14.8542	-65.9911	150.15
44	6207.938	0.046000	20.0493	-84.7631	195.93

Tableau 5: Les énergies vibrationnelles G_v et constantes rotationnelles B_v ainsi que les constantes de distorsions D_v , H_v et L_v (tout en cm^{-1}) recalculées des polynômes de Dunham. On remarque une augmentation très rapide de H_v et L_v au-delà de $v = 40$.

Une courbe de potentiel RKR a été construite à partir des constantes vibrationnelles et rotationnelles du tableau 5. Les points tournants du dernier niveau observé ($E_{(v=44)} = 6207.87 \text{ cm}^{-1}$) sont $R_{min} = 2.36 \text{ \AA}$ et, $R_{max} = 10.79 \text{ \AA}$. Ce niveau est le seul pour lequel R_{max} dépasse la

valeur du rayon dit de Le Roy: $R_{Le\ Roy} = 2 \left\{ \left\langle R_A^2 \right\rangle^{\frac{1}{2}} + \left\langle R_B^2 \right\rangle^{\frac{1}{2}} \right\} = 10 \text{ \AA}$, au-delà duquel le potentiel internucléaire peut être représenté par des termes de van der Waals.

B) DEVELOPPEMENT "NEAR DISSOCIATION EXPANSION", NDE

La méthode NDE a été décrite en détail au *chapitre 1*. Elle est basée sur le fait qu'à des distances nucléaires $R > R_{Le\ Roy}$, le potentiel prend la forme simplifiée suivante:

$$V(R) = \mathcal{D} - \frac{C_n}{R^n} \quad (3.2)$$

Comme nous l'avons déjà décrit dans les équations (1.46 – 1.49), les énergies vibrationnelles s'expriment en polynômes de Padé qui tendent vers 1 quand $v \rightarrow v_D$

$$F_0(v_D - v) = \left[\frac{L}{M} \right] = \left(\frac{1 + \sum_{i=t}^L p_i^0 (v_D - v)^i}{1 + \sum_{j=t}^M q_j^0 (v_D - v)^j} \right)^S \quad (3.3)$$

Où p_i et q_i sont des coefficients ajustables qui dépendent de la nature et de l'extension des données et expérimentales; L et M sont les degrés maximums des polynômes figurant dans le numérateur et le dénominateur respectivement.

En revanche, les énergies rotationnelles sont ajustées avec une forme exponentielle (*Eq. 1.50*)

$$F_0(v_D - v) = \exp \left[\sum_{i=t} p_i (v_D - v)^i \right] \quad (3.4)$$

Si l'on considère des niveaux proches de la limite de dissociation, on représente très facilement et avec très peu de paramètres, les énergies vibrationnelles et les constantes de rotation et de distorsion. Mais les modèles n'extrapolent pas vers $v = 0$. Pour représenter tous les niveaux, il faut un ajustement non linéaire avec des nombres de paramètres importants au

numérateur et au dénominateur (L et M) (Eq. 3.3) Dans ce cas le fit n'est pas toujours stable et les résultats doivent être utilisés avec précautions. En pratique, les expressions polynômiales sont réservées aux termes d'énergie vibrationnelle et rotationnelle, et une approche composite est nécessaire pour tenir compte des termes de correction d'énergie de distorsion (D_v, H_v, \dots)

Nous avons utilisé les constantes vibrationnelles (Tableau 5) issues des polynômes de Dunham (Tableau 4) pour réaliser un développement NDE. Le développement en polynômes de Padé, a permis en fixant C_6 et C_8 aux valeurs théoriques [27, 28] ($C_6 = 1.119 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$; $C_8 = 2.63 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^8$) d'obtenir un ajustement stable et d'en déduire l'énergie de dissociation \mathcal{D}_e , le nombre quantique vibrationnel à la dissociation ν_D ainsi que les constantes vibrationnelles ω_e et $\omega_e x_e$.

- $\nu_D = 47.31 \pm 0.04$
- $\mathcal{D}_e = 6216.44 \pm 0.25 \text{ cm}^{-1}$
- $\omega_e = 226.492 \pm 0.020 \text{ cm}^{-1}$
- $\omega_e x_e = 1.440 \pm 0.006 \text{ cm}^{-1}$

Plusieurs polynômes à 8 ou 9 coefficients d'ajustements, p_i et q_i , (Eq. 3.3) ont abouti à des ajustements avec un écart type inférieur à l'incertitude expérimentale (0.005 cm^{-1}).

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'ajustement des niveaux proches de la dissociation requiert moins de paramètres et est souvent plus stable qu'un ajustement jusqu'à $\nu = 0$. Pour cette raison, nous avons effectué plusieurs ajustements NDE en se restreignant de plus en plus aux niveaux vibrationnels proches de la dissociation (Tableau 6).

ν'' ajusté	0 – 44	20 – 44	25 – 44	30 – 44
ν_D	47.31 ± 0.03	47.32 ± 0.01	47.31 ± 0.02	47.32 ± 0.02
\mathcal{D}_e	6216.42 ± 0.18	6216.44 ± 0.07	6216.43 ± 0.10	6216.48 ± 0.13
$L+M$	8	6	6	5
$\sigma(\text{cm}^{-1})$	0.009	0.012	0.012	0.015

Tableau 6: Le nombre quantique vibrationnel et l'énergie à la dissociation (en cm^{-1}) sont calculés par NDE pour plusieurs jeux de nombres quantiques vibrationnels.

Pour savoir à quel point la méthode NDE dépend du dernier niveau vibrationnel, nous avons recalculé les niveaux vibrationnels en supprimant les 3 raies appartenant au niveau $v'' = 44$. Les nouvelles énergies ont été introduites dans **GVNDE** et un ajustement en polynômes de Padé a été réalisé (*Tableau 7*).

v''	0 – 43	20 – 43	25 – 43	30 – 43
v_D	47.29 ± 0.01	47.29 ± 0.01	47.29 ± 0.01	47.28 ± 0.01
\mathcal{D}_e	6216.23 ± 0.09	6216.25 ± 0.05	6216.21 ± 0.07	6216.15 ± 0.05
$L+M$	8	6	6	5
σ	≤ 0.005	≤ 0.005	≤ 0.005	≤ 0.005

Tableau 7: Le nombre quantique vibrationnel et l'énergie à la dissociation (en cm^{-1}) sont calculés par NDE pour plusieurs jeux de nombres quantiques vibrationnels.

Les valeurs de \mathcal{D}_e et v_D obtenues lors de ces deux ajustements, montrent que les développements NDE sont sensibles au dernier niveau considéré. Même si les barres d'erreur sur \mathcal{D}_e se rejoignent quand on effectue des ajustements avec tous les niveaux vibrationnels ($v'' = 0 - 44$) ou ($v'' = 0 - 43$), les analyses restreintes aux niveaux proches de la dissociation montrent que l'énergie de dissociation obtenue en considérant $v'' = 44$ est plus élevée que celle restreinte à $v'' = 43$. Les ajustements individuels suggèrent une meilleure détermination de \mathcal{D}_e que l'on ne puisse réellement atteindre avec nos données. Les valeurs numériques sont alors à prendre avec précaution.

La non-observation des 3 derniers niveaux nous a empêché de déterminer une valeur de \mathcal{D}_e très précise. Une précision d'au moins 0.05 cm^{-1} sur \mathcal{D}_e serait requise pour pouvoir mettre en évidence d'une façon convaincante une éventuelle différence entre les énergies de dissociation des deux isotopologues $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ et $^{39}\text{K}^7\text{Li}$.

Dans cet objectif, nous allons présenter dans le paragraphe suivant (§ Courbe Analytique) une analyse avec une fonction de potentiel analytique qui aurait pour avantage de déterminer la

courbe directement à partir des observations rovibrationnelles sans devoir utiliser seulement les énergies vibrationnelles à $J = 0$.

Une fois les énergies vibrationnelles déterminées en formes de polynômes de Padé, nous avons ajusté les constantes rotationnelles B_v (*Tableau 5*) calculées à partir des polynômes de Dunham (*Tableau 4*), à un développement NDE. Pour avoir un ajustement qui reproduit avec une précision expérimentale les constantes rotationnelles de Dunham, nous avons retenu une expression sommée jusqu'au 13ème ordre en $(v + \frac{1}{2})^i$.

Parmi les polynômes NDE vibrationnels et rotationnels qui ajustent bien les données expérimentales, nous avons sélectionné:

- 1) Polynômes de Padé vibrationnels "outer expansion" (*Eq. 3.3*) avec 5 paramètres p_i et 3 paramètres q_j
- 2) Fonction exponentielle rotationnelle (*Eq. 3.4*): 14 paramètres p_i

<i>Vibration</i>			<i>Rotation</i>		
<i>Polynômes de Padé (outer expansion)</i>			<i>Fonction exponentielle</i>		
<i>i</i>	p_i	2σ	<i>i</i>	p_i	2σ
1	2.494820000E-02		1	-9.71570927399545E-02	(3.44E-03)
2	3.346243544E-02	(7.48E-04)	2	5.59423639177214E-02	(2.84E-03)
3	3.349270991E-04	(6.41E-05)	3	-1.32354431524315E-02	(1.00E-03)
4	-9.435967173E-07	(5.46E-07)	4	1.75797609289612E-03	(2.01E-04)
5	6.908572255E-09	(2.94E-09)	5	-1.52435295389397E-04	(2.60E-05)
			6	9.18481286779057E-06	(2.30E-06)
			7	-3.95462056691978E-07	(1.43E-07)
			8	1.22737513801887E-08	(6.39E-09)
			9	-2.72777592508804E-10	(2.06E-10)
			10	4.23849822484355E-12	(4.74E-12)
			11	-4.37888135084601E-14	(7.63E-14)
			12	2.71197248161520E-16	(8.12E-16)
			13	-7.74799579111925E-19	(5.14E-18)
			14	1.29578193260133E-22	(1.46E-20)

Tableau 8: Paramètres vibrationnels (à gauche) et rotationnels (à droite) issus d'ajustements NDE. À gauche figure le développement de Padé (*Eq. 3.3*) avec les L paramètres p_i au numérateur et les M paramètres q_j au dénominateur. À droite sont présentés les paramètres p_i définissant la forme exponentielle qui incarne les constantes de rotation.

Les termes vibrationnels et rotationnels calculés par développement NDE ont été ensuite introduits dans le programme **DPARFIT** en fixant les constantes de distorsion issues des polynômes de Dunham. Les énergies de liaison et des constantes rotationnelles issues de cet ajustement sont présentées dans le tableau 9. La qualité de l'ajustement des données expérimentales selon ces paramètres a été très satisfaisante (écart type $\sim 0.005 \text{ cm}^{-1}$).

ν	Energie de liaison	B_ν	ν	Energie de liaison	B_ν
0	-6104.099	0.292687	23	-1768.495	0.223845
1	-5880.497	0.290280	24	-1624.451	0.219534
2	-5659.803	0.287856	25	-1485.013	0.215020
3	-5442.041	0.285413	26	-1350.351	0.210284
4	-5227.236	0.282954	27	-1220.649	0.205304
5	-5015.415	0.280477	28	-1096.106	0.200056
6	-4806.609	0.277973	29	-976.935	0.194510
7	-4600.853	0.275429	30	-863.366	0.188631
8	-4398.184	0.272837	31	-755.645	0.182378
9	-4198.644	0.270188	32	-654.034	0.175706
10	-4002.278	0.267477	33	-558.812	0.168564
11	-3809.137	0.264699	34	-470.273	0.160899
12	-3619.273	0.261850	35	-388.722	0.152658
13	-3432.748	0.258923	36	-314.477	0.143785
14	-3249.625	0.255913	37	-247.855	0.134222
15	-3069.975	0.252814	38	-189.162	0.123913
16	-2893.874	0.249620	39	-138.671	0.112801
17	-2721.406	0.246322	40	-96.583	0.100845
18	-2552.659	0.242913	41	-62.957	0.088047
19	-2387.734	0.239385	42	-37.615	0.074494
20	-2226.734	0.235726	43	-19.996	0.060421
21	-2069.777	0.231926	44	-9.041	0.046235
22	-1916.985	0.227970			

Tableau 9: *Energies de liaison ($G_\nu - \mathcal{D}_e$) et constantes de rotation (B_ν) (tout en cm^{-1}) données à partir d'un ajustement NDE utilisant les représentations vibrationnelles et rotationnelles (Tableau 8) en fixant les constantes de distorsion (Tableau 5) déduites des polynômes de Dunham. L'ajustement a été réalisé par le programme **DPARFIT**.*

En comparant les énergies vibrationnelles et les constantes rotationnelles issues de NDE (Tableau 9) et leurs homologues issues de Dunham (Tableau 5), on remarque qu'elles sont remarquablement similaires entre $\nu'' = 2$ et 41. Cependant, il y a un désaccord entre les deux méthodes entre $\nu'' = 0 - 1$ et $\nu'' = 41 - 44$ (Tableau 10). Ce décalage n'est pas surprenant vu

que la représentation de Dunham ne fournit pas une bonne extrapolation à grande distance et que le développement NDE n'extrapole pas parfaitement vers le minimum de potentiel.

(en cm^{-1})	<i>Dunham</i>	<i>NDE</i>
$\Delta G_{1/2}$	223.590	223.603
$\Delta G_{41+1/2}$	25.347	25.342
$\Delta G_{42+1/2}$	17.606	17.618
$\Delta G_{43+1/2}$	10.987	10.955
B_0	0.292673	0.292687
B_1	0.290289	0.290280
B_{42}	0.074452	0.074494
B_{43}	0.060268	0.060421
B_{44}	0.046000	0.046235

Tableau 10: Comparaison entre les écarts vibrationnels et les constantes rotationnelles calculés de deux façons (*Dunham* et *NDE*). Nous présentons juste les $\Delta G_{v+1/2}$ et les B_v qui présentent des décalages entre les deux méthodes. Les valeurs pour $2 < v < 42$ sont pratiquement identiques.

C) COURBE ANALYTIQUE: MORSE – LONG RANGE

Dans le but de comparer l'approche analytique aux polynômes de Dunham et des expansions NDE, en termes des constantes spectroscopiques et de l'énergie de dissociation, nous avons décidé d'ajuster les transitions enregistrées dans l'isotopologue principal selon une fonction analytique MLR (Morse – Long Range). Ce potentiel a été évoqué en détail dans le chapitre 2. Brièvement, c'est un potentiel qui a la forme de Morse à courte distance internucléaire qui évolue doucement vers une forme en C_6/R^6 et C_8/R^8 à très grande distance internucléaire. Il est donné par l'équation suivante:

$$V_{MLR}(R) = \mathcal{D}_e \left\{ 1 - \frac{u_{LR}(R)}{u_{LR}(R_e)} e^{-\phi_{MLR}(R)y_p(R)} \right\}^2 \quad (3.5)$$

Le calcul a été réalisé avec le programme **DPOTFIT** [29]. Les données ont été traitées comme séries de fluorescence issues des termes d'énergie indépendants vers les niveaux d'énergie calculés par solution de l'équation radiale de Schrödinger sur une courbe de potentiel paramétrée selon l'équation (3.5). Les paramètres de départ étaient déduits de notre courbe RKR sur laquelle nous avons calculé les fonctions $\Phi_{MLR}(R)$. Ces fonctions sont des séries qui dépendent de la variable d'expansion y_p , de la distance internucléaire R et des limites N_S et N_L . La qualité de l'ajustement quant à elle dépend essentiellement du choix du modèle (p , N_S , N_L).

Plusieurs modèles $4 \leq N_S \leq 12$, $13 \leq N_L \leq 19$ et $p = 3$ ou 4 ont reproduit les transitions observées avec une déviation standard (sans dimension) $dd < 1$ et avec des paramètres définis correctement. Ces modèles avaient tous un comportement satisfaisant. Les courbes sont raisonnables, elles n'ont qu'un seul point d'inflexion (au minimum du potentiel). Les écarts entre les énergies vibrationnelles ainsi que les constantes rotationnelles et de distorsion sont monotones et ne présentent aucun point d'inflexion sauf pour $\Delta G_{v+1/2}$ entre $v = 43$ et 44 où la courbe de potentiel tend vers un potentiel de type coulombien en $1/R^6$ [30] (*figure 7*).

Tous ces modèles ont abouti à des résultats assez proches. Les énergies de dissociations \mathcal{D}_e et les distances à l'équilibre R_e sont remarquablement similaires. Leurs valeurs moyennes respectives sont :

$$\mathcal{D}_e = 6216.64 \pm 0.16 \text{ cm}^{-1} \text{ et } R_e = 3.31914(13) \text{ \AA}.$$

La première remarque frappante c'est que l'énergie de dissociation donnée par le modèle analytique est sensiblement plus élevée que la valeur issue de l'ajustement NDE. En effet, le développement NDE avec ($v'' = 0 - 44$) a donné $\mathcal{D}_e = 6216.44 \pm 0.25 \text{ cm}^{-1}$ alors qu'avec ($v'' = 0 - 43$) nous avons obtenu $\mathcal{D}_e = 6216.17 \pm 0.12 \text{ cm}^{-1}$. Ceci montre à quel point le développement NDE est sensible au dernier niveau observé.

Dans les deux approches, nous avons admis $C_6 = 1.119 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^6$ [27] comme paramètre non-ajustable.

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats issus de la courbe ayant les paramètres suivants: ($N_S = 4$, $N_L = 13$, $p = 3$). En effet cette courbe a l'avantage d'avoir le plus petit

nombre de paramètres ce qui contribue à un ajustement plus fiable et mieux défini (*Tableau 11*).

<i>Paramètres du potentiel analytique Morse-Long Range ($N_S=4, N_L=13, p=3$)</i>					
	$\mathcal{D}_e / \text{cm}^{-1}$		6216.55(2)		
	$R_e / \text{Å}$		3.31937(4)		
	$C_6 / \text{cm}^{-1} \text{Å}^6$		1.119×10^7	(fixe)	
	$C_8 / \text{cm}^{-1} \text{Å}^8$		2.63×10^8	(fixe)	
Φ_0	-3.14104	8.4D-05	Φ_7	-7.7512594D+03	9.8D+02
Φ_1	-1.22864	1.0D-03	Φ_8	2.677D+04	3.1D+03
Φ_2	-1.7761	9.3D-03	Φ_9	-5.8196055D+04	6.1D+03
Φ_3	-6.954D-01	2.5D-02	Φ_{10}	8.09817D+04	7.8D+03
Φ_4	-9.41D-01	2.3D-02	Φ_{11}	-7.0094D+04	6.3D+03
Φ_5	-1.0D+02	1.7D+01	Φ_{12}	3.4388535D+04	2.9D+03
Φ_6	1.30856D+03	1.9D+02	Φ_{13}	-7.3D+03	5.8D+02

Tableau 11 : *L'énergie de potentiel (\mathcal{D}_e) et la distance internucléaire (R_e) obtenues grâce à un ajustement à un potentiel analytique (M-LR) (Eq. 3.5) avec $p=3$, $N_S=4$ et $N_L=13$. Les Φ_{MLR} qui définissent ce potentiel sont aussi données. N'ayant aucun sens physique individuellement, on tolère une incertitude assez élevée sur ces paramètres (Φ_i) dans l'ajustement par moindres carrés.*

Le potentiel M-LR défini par les paramètres présentés ci-dessus a conduit aux constantes vibrationnelles, rotationnelles et de distorsion présentées dans le *tableau 12*.

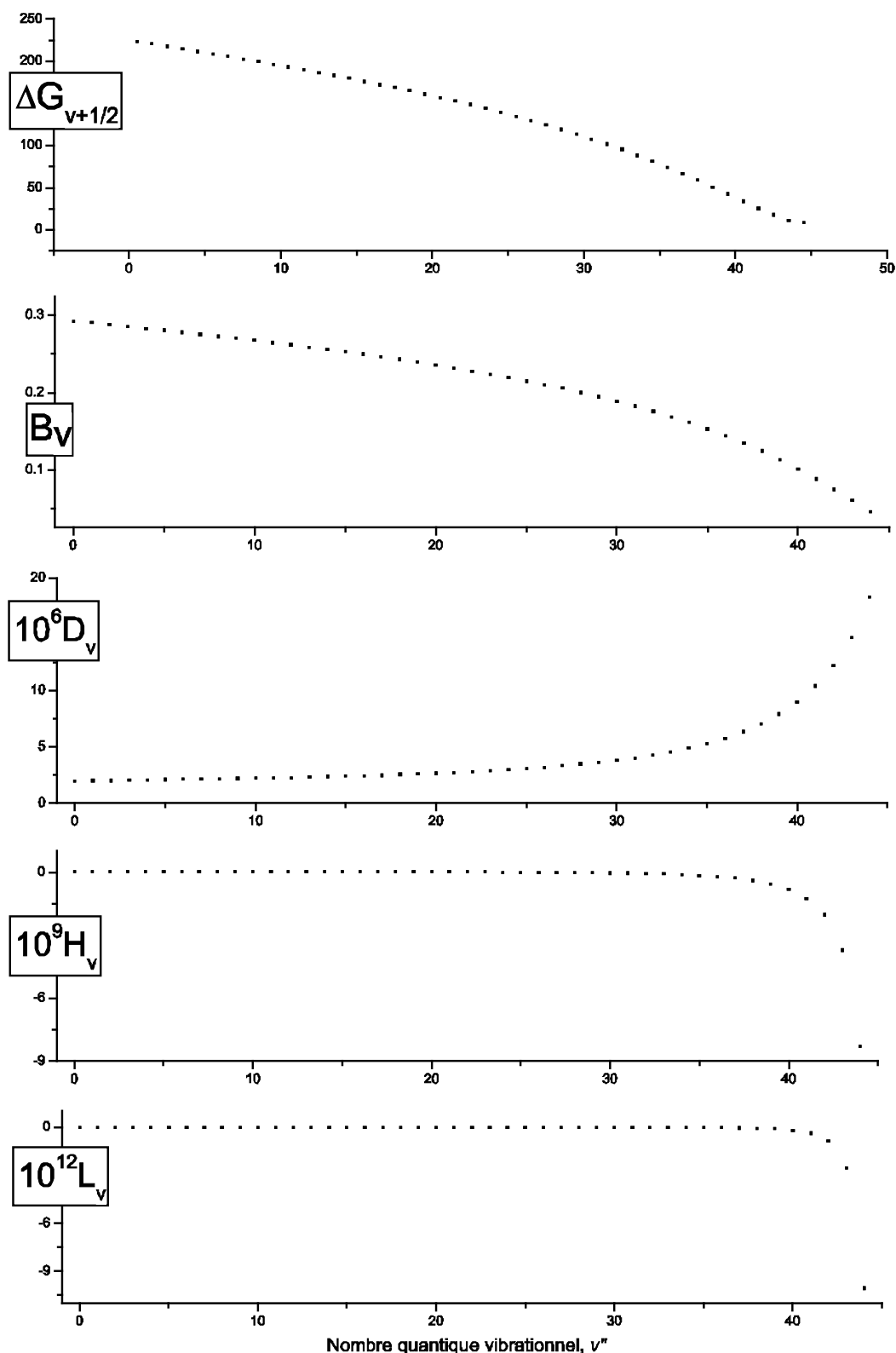


Figure 7 : Variation de $\Delta G_{v+1/2}$, de B_v et de constantes de distorsion en fonction de v . Ces valeurs sont déduites d'une courbe de potentiel analytique M-LR (avec $N_S = 4$, $N_L = 13$, $p = 3$) par solution de l'équation radiale de Schrödinger entre $R_{\min} = 2 \text{ \AA}$ et $R_{\max} = 25 \text{ \AA}$ et un pas d'intégration $R_H = 0.005 \text{ \AA}$.

v	Energie de liaison	B_v	$10^6 \times D_v$	$10^{11} \times H_v$	$10^{16} \times L_v$
0	-6103.7425	0.292479	1.98409	1.3378	-2.0583
1	-5880.1522	0.290156	2.00372	1.3563	-2.1819
2	-5659.4648	0.287791	2.02402	1.3870	-2.3044
3	-5441.7097	0.285390	2.04468	1.4166	-2.5026
4	-5226.9079	0.282953	2.06628	1.4432	-2.6915
5	-5015.0864	0.280477	2.08902	1.4681	-2.8841
6	-4806.2778	0.277959	2.11298	1.4918	-3.0784
7	-4600.5182	0.275395	2.13819	1.5136	-3.2850
8	-4397.8467	0.272783	2.16472	1.5324	-3.5089
9	-4198.3053	0.270118	2.19271	1.5469	-3.7486
10	-4001.9394	0.267397	2.22231	1.5558	-4.0060
11	-3808.7984	0.264614	2.25374	1.5583	-4.2798
12	-3618.9360	0.261764	2.28721	1.5532	-4.5702
13	-3432.4113	0.258841	2.32297	1.5395	-4.8810
14	-3249.2889	0.255839	2.36126	1.5161	-5.2166
15	-3069.6390	0.252750	2.40239	1.4814	-5.5839
16	-2893.5385	0.249567	2.44666	1.4336	-5.9932
17	-2721.0704	0.246282	2.49445	1.3704	-6.4566
18	-2552.3252	0.242885	2.54622	1.2890	-6.9891
19	-2387.4008	0.239367	2.60247	1.1859	-7.6102
20	-2226.4029	0.235717	2.66383	1.0569	-8.3443
21	-2069.4466	0.231923	2.73102	0.8971	-9.2223
22	-1916.6561	0.227971	2.80491	0.7001	-10.285
23	-1768.1662	0.223848	2.88651	0.4584	-11.587
24	-1624.1227	0.219536	2.97700	0.1628	-13.202
25	-1484.6835	0.215017	3.07779	-0.1986	-15.231
26	-1350.0195	0.210273	3.19055	-0.6407	-17.813
27	-1220.3152	0.205280	3.31726	-1.1831	-21.146
28	-1095.7695	0.200013	3.46032	-1.8514	-25.513
29	-976.5967	0.194446	3.62263	-2.6800	-31.329
30	-863.0268	0.188546	3.80778	-3.7155	-39.208
31	-755.3057	0.182280	4.02023	-5.0226	-50.086
32	-653.6961	0.175609	4.26561	-6.6925	-65.420
33	-558.4764	0.168488	4.55116	-8.8565	-87.545
34	-469.9402	0.160868	4.88624	-11.707	-120.32
35	-388.3940	0.152692	5.28320	-15.536	-170.36
36	-314.1534	0.143897	5.75845	-20.793	-249.50
37	-247.5355	0.134413	6.33408	-28.196	-380.03
38	-188.8463	0.124164	7.03997	-38.940	-606.61
39	-138.3571	0.113077	7.91669	-55.111	-1026.2
40	-96.2661	0.101094	9.01961	-80.613	-1871.6
41	-62.6326	0.088200	10.4255	-123.48	-3779.6
42	-37.2766	0.074479	12.2494	-202.73	-8816.6
43	-19.6453	0.060179	14.7044	-372.38	-25388
44	-8.6942	0.045746	18.3416	-827.80	-100570

Tableau 12 : Energie de liaison ($G_v - \mathcal{D}_e$) des niveaux vibrationnels observés et constantes spectroscopiques (tout en cm^{-1}) de $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ issues d'un ajustement MLR avec $N_S = 4$, $N_L = 13$, $p = 3$, $\mathcal{D}_e = 6216.55(2) \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 3.31936(4) \text{ \AA}$ avec $R_{\min} = 2 \text{ \AA}$ et $R_{\max} = 25 \text{ \AA}$ et un pas d'intégration $R_H = 0.005 \text{ \AA}$.

La variation de ces constantes par rapport au nombre quantique vibrationnel est donnée dans la *figure 7*. En comparant ces valeurs avec ceux obtenus par un ajustement de type Dunham et NDE, on signale que les $\Delta G_{v+1/2}$ sont en très bon accord avec ceux issus de Dunham jusqu'à $v + 1/2 = 41,5$. Au-delà les valeurs sont en bon accord avec NDE. Cette remarque porte en faveur du potentiel analytique (Morse – Long Range) qui ajuste les transitions à courte distance internucléaire en un potentiel de Morse et extrapole en $1/R^6 + 1/R^8$ les très hauts niveaux vibrationnels.

Les constantes rotationnelles ne sont pas identiques mais sont assez proches (décalage maximal: 2.5×10^{-5}) Les D_v issus des deux méthodes sont très comparables alors que les H_v et L_v sont compatibles pour $v \leq 40$ mais s'écarte par un ordre de grandeur pour les derniers niveaux. En effet cela n'est pas surprenant surtout quand on sait que les polynômes de Dunham se limitent à $Y(i,4)$ (*tableau 4*) alors que le potentiel analytique n'a pas cette limitation. En plus les constantes M_v sont négatives ce qui a pour effet de compenser l'ordre de grandeur de décalage.

3.3.2 $^{39}\text{K}^7\text{Li}$

Les 60 nouvelles transitions caractérisant les niveaux vibrationnels très élevés ($v'' = 44, 45$ et 46) de l'état fondamental de l'isotopologue $^{39}\text{K}^7\text{Li}$ ont été rajoutées aux 4750 transitions déjà enregistrées et analysées par Martin *et al.* et à une vingtaine de transitions obtenues par PLS ($J'' = 56, 60$ et 64) à Varsovie.

Toutes ces transitions ont été utilisées pour la procédure d'ajustement des énergies de l'isotopologue principal $^{39}\text{K}^7\text{Li}$ afin de déterminer les constantes moléculaires et l'énergie de dissociation de l'état $X^1\Sigma^+$ et de les comparer avec l'isotopologue léger, $^{39}\text{K}^6\text{Li}$.

A) POLYNÔMES DE DUNHAM

Les transitions issues des états $B^1\Pi$ et $A^1\Sigma^+$ émettant vers l'état fondamental de $^{39}\text{K}^7\text{Li}$ ont été ajustées afin de représenter l'état $X^1\Sigma^+$ par des polynômes de Dunham. Les niveaux rovibrationnels non perturbés de l'état supérieur, $B^1\Pi$ ($v' = 2, 5-8, 11$) ont été d'abord représentés en tant que "bandes" (*Eq. 3.1*) et les autres en termes d'énergies indépendants. Les

24 niveaux vibrationnels ($v' = 64-65$, $J' = 8, 10-26$) de l'état $A^1\Sigma^+$ ont été aussi représentés en "bandes". L'ajustement reproduit les énergies avec un écart type de 0.005 cm^{-1} qui est égal à l'incertitude expérimentale.

Une fois les attributions corrigées et les raies calculées devenues assez proches des raies observées, nous sommes passés à la représentation complètement indépendante de chacun des niveaux rovibrationnels des états excités. Cette représentation, même si elle requiert plus de paramètres, a l'avantage d'améliorer la qualité de l'ajustement. En traitant les niveaux d'une façon indépendante, on a éliminé l'effet de perturbation ainsi que le décalage dû à l'élargissement des raies par effet Doppler.

La précision relative des raies enregistrées sur le spectromètre à transformée de Fourier (FTS) est estimée à 0.005 cm^{-1} . En revanche, les mesures de PLS sont introduites avec une incertitude 10 fois plus grande en raison de la résolution spectrale et du calibrage par le spectre d'argon.

L'ajustement a été réalisé au moyen de **DPARFIT**. La meilleure représentation de l'état fondamental en polynômes de Dunham consiste en 13 termes vibrationnels $Y(i,0)$, 14 rotationnels $Y(i,1)$, 9 termes définissant $Y(i,2)$, 6 termes pour $Y(i,3)$ et 7 pour $Y(i,4)$ (Tab. 13).

Une fois l'ajustement réalisé avec les deux types de représentation, les erreurs d'attribution éliminées et les états identifiés, nous avons effectué un ajustement avec des termes d'énergies indépendants pour l'état $B^1\Pi$ et l'état $A^1\Sigma^+$ et des polynômes de Dunham pour l'état fondamental. Bien que le nombre de paramètres inconnus ait augmenté, la qualité de l'ajustement est meilleure. Toutes les raies se sont bien ajustées ($\text{rms} = 0.004 \text{ cm}^{-1}$) sauf trois quasi-liées ayant un nombre quantique rotationnel élevé qui ont été calculées à $\sim 0.05 \text{ cm}^{-1}$ de leurs valeurs expérimentales:

$$P(57) [v'' = 38; E = 6245.00 \text{ cm}^{-1}].$$

$$R(55) [v'' = 38; E = 6223.36 \text{ cm}^{-1}].$$

$$P(39) [v'' = 42; E = 6223.69 \text{ cm}^{-1}].$$

Cet écart pourrait résulter de la limitation du nombre de termes pris en compte dans le modèle de Dunham à ajuster les niveaux quasi-liés (pour lesquels les contributions des constantes de distorsion élevées sont les plus importantes). En effet, en augmentant l'ordre des polynômes, les choses s'arrangent pour les raies, mais l'incertitude sur les constantes augmente beaucoup.

i	$Y(i,0)$	2σ		$Y(i,1)$	2σ
0	0.0			2.573998E-01	1.7E-05
1	2.12007253E+02	6.8E-03		-1.8977E-03	9.1E-06
2	-1.24456	4.6E-03		-2.43E-05	4.9E-06
3	-8.51E-03	1.5E-03		7.0E-06	1.7E-06
4	1.2E-03	2.7E-04		-1.8137E-06	3.5E-07
5	-1.65873E-04	3.0E-05		2.71351E-07	4.6E-08
6	1.384205E-05	2.3E-06		-2.64375159E-08	4.1E-09
7	-7.74E-07	1.1E-07		1.74E-09	2.5E-10
8	2.906966714E-08	3.8E-09		7.904772E-11	1.1E-11
9	-7.26549E-10	8.7E-11		2.48743919E-12	3.3E-13
10	1.16E-11	1.3E-12		-5.331E-14	6.7E-15
11	-1.07234553E-13	1.1E-14		7.42781277E-16	9.0E-17
12	4.376E-16	3.9E-17		-6.06432E-18	7.1E-19
13				2.2E-20	2.5E-21

	$Y(i,2)$	2σ	$Y(i,3)$	2σ	$Y(i,4)$	2σ
0	-1.5697E-06	1.7E-08	3.62E-11	5.9E-12	-4.4E-15	7.0E-16
1	1.9E-08	5.9E-09	-1.617E-11	2.1E-12	2.68E-15	2.8E-16
2	-6.64E-09	1.1E-09	2.88E-12	3.1E-13	-5.2821E-16	4.2E-17
3	7.296E-10	1.1E-10	-2.071E-13	2.0E-14	4.58E-17	2.9E-18
4	-6.7E-11	8.4E-12	6.453E-15	5.5E-16	-1.969778E-18	1.0E-19
5	4.36142E-12	4.3E-13	-7.3E-17	5.6E-18	4.157E-20	1.9E-21
6	-1.685E-13	1.3E-14			-3.5E-22	1.7E-23
7	3.329018E-15	2.1E-16				
8	-2.6E-17	1.3E-18				

Tableau 13: Constantes de Dunham en cm^{-1} de l'état $X^1\Sigma^+$ de $^{39}\text{K}^7\text{Li}$ calculées à partir d'un ajustement utilisant des énergies indépendantes pour les niveaux rovibrationnels des états $B^1\Pi$ et $A^1\Sigma^+$. Un algorithme d'arrondi minimise le nombre de chiffre des petits paramètres. Tous les chiffres cités sont nécessaires pour recalculer les énergies observées à la précision expérimentale.

À partir des polynômes de Dunham ci-dessus, nous avons calculé les énergies vibrationnelles ainsi que les constantes rotationnelles et de distorsion de tous les niveaux observés de l'isotopologue $^{39}\text{K}^7\text{Li}$ (Tableau 14). Ces constantes spectroscopiques ont permis de calculer les énergies des transitions observées avec une erreur inférieure à l'incertitude expérimentale.

Grâce aux polynômes de Dunham $Y(i,0)$ et $Y(i,1)$ décrivant respectivement l'énergie vibrationnelle (G_v) et les constantes rotationnelles (B_v), nous avons calculé les points tournants d'une courbe de potentiel de type RKR. La distance à l'équilibre est $R_{eq} = 3.31896 \text{ \AA}$ alors que les points tournants minimal et maximal appartenant au dernier niveau observé ($v'' = 46$) sont $R_{min} = 2.358 \text{ \AA}$ et $R_{max} = 9.64 \text{ \AA}$.

v	G_v	B_v	$10^6 \times D_v$	$10^{11} \times H_v$	$10^{16} \times L_v$
0	105.691	0.2564456	1.56177	2.8809	-31.864
1	315.187	0.2545148	1.55398	1.7758	-14.235
2	522.142	0.2525631	1.55452	1.0783	-3.5865
3	726.531	0.2505916	1.56130	0.69347	1.9871
4	928.335	0.2485968	1.57287	0.53926	4.0338
5	1127.532	0.2465750	1.58819	0.54629	3.7876
6	1324.097	0.2445234	1.60649	0.65666	2.2088
7	1518.003	0.2424394	1.62715	0.82316	0.0205
8	1709.219	0.2403207	1.64962	1.0083	-2.2563
9	1897.713	0.2381644	1.67341	1.1836	-4.2705
10	2083.448	0.2359672	1.69810	1.3287	-5.8110
11	2266.387	0.2337253	1.72331	1.4301	-6.7799
12	2446.487	0.2314341	1.74880	1.4809	-7.1674
13	2623.703	0.2290891	1.77440	1.4795	-7.0300
14	2797.986	0.2266854	1.80013	1.4288	-6.4705
15	2969.284	0.2242181	1.82616	1.3353	-5.6211
16	3137.538	0.2216823	1.85283	1.2085	-4.6289
17	3302.685	0.2190730	1.88067	1.0596	-3.6436
18	3464.659	0.2163849	1.91037	0.90104	-2.8080
19	3623.385	0.2136123	1.94273	0.74518	-2.2508
20	3778.784	0.2107491	1.97868	0.60380	-2.0825
21	3930.772	0.2077885	2.01918	0.48709	-2.3931
22	4079.255	0.2047228	2.06518	0.40272	-3.2526
23	4224.135	0.2015433	2.11757	0.35505	-4.7140
24	4365.306	0.1982403	2.17714	0.34420	-6.8191
25	4502.653	0.1948025	2.24451	0.36518	-9.6064
26	4636.051	0.1912174	2.32011	0.40706	-13.121
27	4765.369	0.1874706	2.40418	0.45202	-17.431
28	4890.463	0.1835459	2.49684	0.47453	-22.637
29	5011.181	0.1794253	2.59808	0.44047	-28.897
30	5127.356	0.1750889	2.70799	0.30623	-36.441
31	5238.814	0.1705150	2.82692	0.017838	-45.599
32	5345.365	0.1656798	2.95574	-0.48990	-56.825
33	5446.809	0.1605584	3.09627	-1.2942	-70.725
34	5542.930	0.1551240	3.25178	-2.4856	-88.086
35	5633.502	0.1493487	3.42755	-4.1680	-109.91
36	5718.286	0.1432024	3.63175	-6.4604	-137.46
37	5797.031	0.1366526	3.87626	-9.4972	-172.28
38	5869.478	0.1296629	4.17791	-13.429	-216.24
39	5935.364	0.1221923	4.55974	-18.425	-271.61
40	5994.432	0.1141934	5.05261	-24.671	-341.04
41	6046.441	0.1056136	5.69697	-32.374	-427.69
42	6091.193	0.0963982	6.54501	-41.758	-535.21
43	6128.561	0.0865015	7.66301	-53.070	-667.83
44	6158.539	0.0759083	9.13410	-66.579	-830.43
45	6181.314	0.0646757	11.0613	-82.576	-1028.5
46	6197.364	0.0530042	13.5710	-101.37	-1268.4

Tableau 14: Les énergies vibrationnelles G_v et constantes rotationnelles B_v ainsi que les constantes de distorsion D_v , H_v , L_v (tout en cm^{-1}) déduites des polynômes de Dunham. On remarque l'augmentation très rapide de H_v , L_v au-delà de $v = 40$.

B) DEVELOPPEMENT "NEAR DISSOCIATION EXPANSION" (NDE)

Avec des niveaux vibrationnels plus proches de la limite de dissociation, la méthode NDE est encore plus performante qu'elle ne l'était avant la caractérisation des 3 derniers niveaux vibrationnels, $v'' = 44, 45$ et 46 .

En développant les énergies vibrationnelles résultant des polynômes de Dunham (*Tableau 13*) à une fonction de Padé (*Eq. 3.3*), nous avons obtenu:

- $\nu_D = 50.52 \pm 0.03$
- $\mathcal{D}_e = 6216.07 \pm 0.23 \text{ cm}^{-1}$
- $\omega_e = 212.018 \pm 0.030 \text{ cm}^{-1}$
- $\omega_e x_e = 1.257 \pm 0.011 \text{ cm}^{-1}$

Plusieurs polynômes de Padé (avec 8 ou 9 paramètres de p_i et q_j , *Eq. 3.3*) ont abouti à des ajustements donnant un écart type inférieur à l'incertitude expérimentale.

Comme nous l'avons déjà vu lors de l'analyse de l'isotopologue léger, ce type d'ajustement est mieux adapté aux niveaux proches de la dissociation. Nous avons alors refait le calcul en prenant $v'' = 20 - 46$ ensuite $v'' = 25 - 46$ puis $v'' = 30 - 46$ (*Tableau 15*).

v''	0 – 46	20 – 46	25 – 46	30 – 46
ν_D	50.52 ± 0.01	50.51 ± 0.02	50.52 ± 0.03	50.49 ± 0.02
$\mathcal{D}_e \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	6216.06 ± 0.09	6215.99 ± 0.10	6215.99 ± 0.09	6215.91 ± 0.06
$L+M$	9	7	7	6
σ	≤ 0.005	≤ 0.005	≤ 0.005	≤ 0.005

Tableau 15: Dernier niveau quantique vibrationnel (ν_D) et limite de dissociation calculés en se restreignant de plus en plus aux niveaux vibrationnels élevés. Les paramètres p_i et q_j sont les coefficients qui figurent dans les polynômes de Padé.

Les valeurs de \mathcal{D}_e obtenues sont systématiquement inférieures à la valeur de \mathcal{D}_e calculée pour $^{39}\text{K}^6\text{Li}$. Ce fait ne laisse aucun doute sur la corrélation entre le dernier niveau observé et la précision avec laquelle l'énergie de dissociation est calculée par NDE.

Quant aux constantes rotationnelles, il a fallu 13 paramètres dans la forme exponentielle de $F_0(v_D - v)$ (Eq. 3.4) pour reproduire un ajustement raisonnable.

Suivant la même procédure que pour K^6Li , nous avons sélectionné les modèles qui permettent une bonne représentation des données avec un nombre minimal de paramètres, retenant

- 1) Pour les énergies vibrationnelles (Eq. 3.3): une expansion de Padé vibrationnelle avec 5 paramètres p_i et 3 paramètres q_j (outer expansion).
- 2) Pour les énergies rotationnelles un développement exponentiel (Eq. 3.4) avec : 13 paramètres p_i .

<i>Vibration</i>			<i>Rotation</i>		
<i>Polynômes de Padé (outer expansion)</i>			<i>Fonction exponentielle</i>		
<i>i</i>	<i>p_i</i>	<i>2σ</i>	<i>i</i>	<i>p_i</i>	<i>2σ</i>
1	2.335580000E-02		1	-1.35131740914914E-02	(2.57E-03)
2	3.164539254E-02	(1.11E-03)	2	1.67879311114829E-02	(1.70E-03)
3	4.574357637E-04	(6.91E-05)	3	-4.48903588428346E-03	(4.79E-04)
4	-2.090363886E-06	(5.32E-07)	4	5.77289196147748E-04	(7.72E-05)
5	1.165275040E-08	(2.68E-09)	5	-4.62336873860011E-05	(7.93E-06)
			6	2.51490076749811E-06	(5.52E-07)
			7	-9.64130435412259E-08	(2.68E-08)
			8	2.63970604774016E-09	(9.16E-10)
			9	-5.14060585262499E-11	(2.20E-11)
<i>j</i>	<i>q_j</i>		10	6.96135888836151E-13	(3.65E-13)
1	1.857959277E-02	(7.02E-04)	11	-6.23412419776640E-15	(3.95E-15)
2	7.951195913E-04	(2.71E-05)	12	3.31978455735823E-17	(2.53E-17)
3	4.693852691E-05	(3.96E-06)	13	-7.95921169341158E-20	(7.22E-20)

Tableau 16: Paramètres caractérisant le développement NDE pour $^{39}\text{K}^7\text{Li}$. 5 coefficients p_i et 3 coefficients q_j (Eq. 3.3) suffisaient pour déterminer les énergies vibrationnelles, alors que les coefficients rotationnels requerraient 13 paramètres p_i (Eq. 3.4).

ν	Energie de liaison	B_ν	ν	Energie de liaison	B_ν
0	-6110.333	0.256447	24	-1850.717	0.198241
1	-5900.831	0.254513	25	-1713.369	0.194802
2	-5693.877	0.252561	26	-1579.969	0.191217
3	-5489.487	0.250590	27	-1450.650	0.187469
4	-5287.683	0.248595	28	-1325.554	0.183544
5	-5088.487	0.246574	29	-1204.836	0.179423
6	-4891.923	0.244523	30	-1088.661	0.175087
7	-4698.019	0.242439	31	-977.204	0.170513
8	-4506.804	0.240321	32	-870.654	0.165679
9	-4318.311	0.238165	33	-769.213	0.160559
10	-4132.575	0.235968	34	-673.094	0.155125
11	-3949.636	0.233725	35	-582.524	0.149351
12	-3769.534	0.231434	36	-497.741	0.143206
13	-3592.316	0.229088	37	-418.994	0.136655
14	-3418.031	0.226683	38	-346.543	0.129663
15	-3246.733	0.224216	39	-280.651	0.122187
16	-3078.479	0.221680	40	-221.577	0.114183
17	-2913.333	0.219071	41	-169.565	0.105600
18	-2751.361	0.216384	42	-124.821	0.096393
19	-2592.636	0.213612	43	-87.474	0.086526
20	-2437.238	0.210749	44	-57.522	0.075988
21	-2285.252	0.207789	45	-34.759	0.064814
22	-2136.769	0.204724	46	-18.690	0.053102
23	-1991.888	0.201544			

Tableau 17: Energies de liaison ($G_\nu - \mathcal{D}_e$) et constantes rotationnelles (tout en cm^{-1}) de l'isotopologue $^{39}\text{K}^7\text{Li}$ calculées à partir du développement NDE ayant 8 paramètres vibrationnels et 13 rotationnels (Tableau 16).

En comparant les écarts entre les énergies de liaison obtenues par NDE et les écarts entre les énergies vibrationnelles issues de Dunham, on trouve un très bon accord jusqu'à $\nu'' = 41$. Au-delà, les écarts sont de l'ordre de 0.02 cm^{-1} . Cela est dû à ce que ces deux approches se comportent différemment à grande distance internucléaire. Même les constantes de rotation s'avèrent pratiquement identiques sauf à partir de $\nu'' = 43$ où le désaccord devient relativement important (1.45×10^{-5} à $\nu'' = 45$).

C) COURBE ANALYTIQUE

Nous avons ajusté les données expérimentales avec un potentiel analytique (Morse – Long Range), en utilisant le programme **DPOTFIT** afin de comparer les constantes spectroscopiques et de mieux déterminer l'énergie de dissociation.

Environ 60 modèles ($p = 3, 4$; $N_S = 4-12$ et $N_L = 11-19$) ont donné des résultats avec un écart type inférieur à l'incertitude expérimentale. Les trois raies quasi liées qui ne s'ajustaient pas facilement dans des polynômes de type Dunham sont bien reproduites dans chaque cas. Comme dans le cas de $^{39}\text{K}^6\text{Li}$, aucun ajustement avec $p = 5$ n'a abouti.

Les énergies de dissociation et les distances internucléaires d'équilibre issues de ces modèles sont très homogènes, leurs courbes de potentiel sont toutes satisfaisantes, les écarts vibrationnels ainsi que les constantes rotationnelles et de distorsion se comportent correctement comme dans le cas de K^6Li (*figure 7*).

En faisant la moyenne de toutes les énergies de dissociation \mathcal{D}_e et de toutes les distances internucléaires à l'équilibre R_e des modèles qui ont reproduit les observations avec une erreur inférieure à l'incertitude expérimentale, nous avons trouvé:

$$\mathcal{D}_e = 6216.5 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1} \text{ et } R_e = 3.3192(2) \text{ \AA}$$

Parmi les solutions possibles, nous proposons une courbe de potentiel qui reproduit les niveaux d'énergie avec un écart type pondéré (sans dimension) de 0.88, avec les paramètres présentés *tableau 18*.

Potentiel analytique Morse-Long Range ($N_S = 4, N_L = 12, p = 3$)

	$\mathcal{D}_e / \text{cm}^{-1}$	6216.35(2)		
	$R_e / \text{Å}$	3.31917(2)		
	$C_6 / \text{cm}^{-1} \text{Å}^6$	1.119×10^7 (fixe)		
	$C_8 / \text{cm}^{-1} \text{Å}^8$	2.63×10^8 (fixe)		
		2σ		2σ
Φ_0	-3.1405468D+00	2.7D-05	Φ_7	2.3892802D+03 1.5D+02
Φ_1	-1.237335D+00	2.2D-04	Φ_8	-6.252D+03 3.9D+02
Φ_2	-1.84627D+00	2.4D-03	Φ_9	9.96439668D+03 6.3D+02
Φ_3	-8.602D-01	7.4D-03	Φ_{10}	-9.5193D+03 6.1D+02
Φ_4	-1.067D+00	7.4D-03	Φ_{11}	4.998802D+03 3.3D+02
Φ_5	5.5D+01	3.4D+00	Φ_{12}	-1.1D+03 7.7D+01
Φ_6	-5.25977D+02	3.3D+01		

Tableau 18: Paramètres caractérisant le potentiel analytique M-LR ($N_S = 4, N_L = 12, p = 3$) pour $X^1\Sigma^+$ de K^7Li . L'énergie de dissociation et la distance à l'équilibre sont déduites de cet ajustement alors que les constantes de dispersion C_6 et C_8 sont fixes.

Le potentiel défini ci-dessus, M-LR ($N_S = 4, N_L = 12, p = 3$) avec $\mathcal{D}_e = 6216.35(2) \text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 3.31917(2) \text{ Å}$, a été utilisé pour calculer les énergies de vibration ainsi que les constantes de rotation et de distorsion (Tableau 19). Un point important à signaler est le fait que les énergies de liaison issues de ce calcul sont très semblables à celles de la méthode NDE jusqu'à $v'' = 40$; pour $v > 40$, G_v est surestimée par rapport à NDE. Néanmoins, le dernier écart ($v'' = 45$ et $46, J = 0$) est exactement le même quelle que soit la méthode (NDE ou potentiel M-LR) employée.

Les constantes rotationnelles calculées sont perceptiblement inférieures à celles prédites par la courbe NDE ou modèle de Dunham. Au-delà de $v'' = 43$; la différence est de $8 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ à $v'' = 46$. Des effets compensateurs se retrouvent dans les constantes de distorsion.

v	Energie de liaison	B_v	$10^6 \times D_v$	$10^{11} \times H_v$	$10^{16} \times L_v$
0	-6110.700	0.256415	1.5235	0.89144	-1.2047
1	-5901.196	0.254493	1.5376	0.91436	-1.2697
2	-5694.249	0.252551	1.5517	0.93370	-1.3735
3	-5489.863	0.250586	1.5666	0.95073	-1.4638
4	-5288.058	0.248594	1.5821	0.96762	-1.5569
5	-5088.860	0.246573	1.5984	0.98422	-1.6537
6	-4892.294	0.244521	1.6153	0.99993	-1.7597
7	-4698.388	0.242436	1.6330	1.0141	-1.8733
8	-4507.172	0.240315	1.6515	1.0263	-1.9941
9	-4318.679	0.238155	1.6710	1.0359	-2.1218
10	-4132.944	0.235953	1.6915	1.0427	-2.2554
11	-3950.004	0.233707	1.7132	1.0462	-2.3958
12	-3769.902	0.231412	1.7362	1.0460	-2.5443
13	-3592.684	0.229064	1.7605	1.0416	-2.7023
14	-3418.400	0.226659	1.7864	1.0323	-2.8727
15	-3247.101	0.224192	1.8140	1.0174	-3.0583
16	-3078.848	0.221659	1.8434	0.99582	-3.2625
17	-2913.702	0.219054	1.8749	0.96648	-3.4898
18	-2751.730	0.216371	1.9088	0.92808	-3.7454
19	-2593.006	0.213604	1.9452	0.87907	-4.0356
20	-2437.609	0.210746	1.9846	0.81766	-4.3687
21	-2285.623	0.207788	2.0274	0.74173	-4.7550
22	-2137.140	0.204724	2.0739	0.64878	-5.2079
23	-1992.259	0.201543	2.1247	0.53578	-5.7449
24	-1851.087	0.198236	2.1803	0.39908	-6.3891
25	-1713.738	0.194791	2.2414	0.23416	-7.1711
26	-1580.336	0.191196	2.3089	0.035412	-8.1318
27	-1451.016	0.187439	2.3836	-0.20422	-9.3266
28	-1325.919	0.183503	2.4667	-0.49371	-10.831
29	-1205.200	0.179374	2.5593	-0.84459	-12.749
30	-1089.024	0.175032	2.6632	-1.2718	-15.228
31	-977.567	0.170459	2.7800	-1.7952	-18.475
32	-871.018	0.165631	2.9123	-2.4411	-22.791
33	-769.577	0.160524	3.0627	-3.2449	-28.620
34	-673.459	0.155111	3.2347	-4.2553	-36.628
35	-582.890	0.149359	3.4329	-5.5401	-47.846
36	-498.109	0.143234	3.6626	-7.1957	-63.904
37	-419.365	0.136696	3.9312	-9.3616	-87.470
38	-346.915	0.129702	4.2477	-12.245	-123.07
39	-281.023	0.122202	4.6242	-16.162	-178.73
40	-221.944	0.114147	5.0764	-21.616	-269.44
41	-169.921	0.105481	5.6255	-29.432	-425.02
42	-125.154	0.096158	6.2997	-41.056	-709.73
43	-87.774	0.086143	7.1381	-59.199	-1276.3
44	-57.788	0.075437	8.1974	-89.468	-2536.3
45	-35.003	0.064106	9.5676	-145.00	-5790.4
46	-18.934	0.052319	11.419	-262.05	-16106

Tableau 19: Les énergies de liaison et les constantes rotationnelles B_v ainsi que les constantes de distorsion D_v , H_v et L_v (tout en cm^{-1}) calculées à partir d'un ajustement en un potentiel analytique M - LR avec $p = 3$, $N_S = 4$ et $N_L = 12$. Les conditions de calculs sont les mêmes que dans le cas du $^{39}K^6Li$, à savoir $R_{min} = 2 \text{ \AA}$, $R_{max} = 25 \text{ \AA}$ et le pas d'intégration $R_H = 0.005 \text{ \AA}$.

Comme nous l'avons dit lors de l'analyse de l'état fondamental de l'isotopologue léger, $^{39}\text{K}^6\text{Li}$, ce désaccord est intrinsèque aux différentes approches utilisées (Dunham, NDE, Potentiel analytique M–LR). En effet, chaque méthode a son champ d'action. La méthode de Dunham est très performante dans les zones observées et en particulier autour du creux de potentiel. En revanche NDE est particulièrement adaptée aux niveaux proches de la dissociation. Alors que le potentiel de Morse – Long Range est comme le nom l'indique, un potentiel de Morse qui est bien adapté aux bas niveaux vibrationnels qui est contraint à suivre la forme en $\mathcal{D} - C_6/R^6 + C_8/R^8$ à grande distance.

Discussion:

Les énergies de dissociation calculées par le développement NDE puis par ajustement selon un potentiel analytique pour les deux isotopologues n'ont pas permis de révéler une éventuelle différence. En effet, les études menées par J. Coxon et T. Melville [23] sur Li_2 ont montré une légère différence de l'énergie de dissociation entre $^6\text{Li}_2$ et $^7\text{Li}_2$ de l'ordre de $0.13(9) \text{ cm}^{-1}$.

Les énergies de dissociation obtenues par la méthode NDE pour les deux isotopes sont, avec leurs incertitudes statistiques:

$$\mathcal{D}_e (^{39}\text{K}^7\text{Li}) = 6216.07 \pm 0.23 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mathcal{D}_e (^{39}\text{K}^6\text{Li}) = 6216.44 \pm 0.27 \text{ cm}^{-1}$$

En restreignant les données de l'isotopologue léger à $v'' = 0 - 43$, nous avons obtenu une valeur de $\mathcal{D}_e = 6216.17 \pm 0.17 \text{ cm}^{-1}$. Le fait qu'avec moins de données \mathcal{D}_e est mieux définie, envisage de prendre avec précaution les incertitudes issues d'un développement NDE.

De l'autre côté, \mathcal{D}_e déterminée par un ajustement MLR, est mieux définie pour K^6Li que pour K^7Li :

$$\mathcal{D}_e (^{39}\text{K}^7\text{Li}) = 6216.5 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mathcal{D}_e (^{39}\text{K}^6\text{Li}) = 6216.64 \pm 0.16 \text{ cm}^{-1}$$

La première remarque frappante c'est que les valeurs calculées par un développement NDE sont sous estimées par rapport aux valeurs déterminées en moyennant tous les modèles (MLR_p, N_S, N_L) qui ont un écart type inférieur à l'incertitude expérimentale.

La valeur obtenue pour K^6Li avec les ajustements MLR semble plus fiable que les autres. En effet, \mathcal{D}_e ($^{39}K^6Li$) est mieux définie que celle de K^7Li ce qui est tout à fait normal vu que les observations s'étendent jusqu'à 8 cm^{-1} en dessous de la limite asymptotique pour K^6Li alors que le dernier niveau observé dans K^7Li se trouve à $\sim 19\text{ cm}^{-1}$. En plus les incertitudes de NDE n'étant pas absolument fiables, nous retenons la valeur.

$$\underline{\mathcal{D}_e(KLi) = 6216.64 \pm 0.16\text{ cm}^{-1}}.$$

Cette valeur est meilleure que les autres déterminées essentiellement par notre groupe à Lyon et le groupe de P. Kowalczyk et W. Jastrzębski à Varsovie.

Pashov *et al.* [13] avaient estimé l'énergie de dissociation de l'état $B^1\Pi$ à $1686 \pm 5\text{ cm}^{-1}$. Connaissant l'énergie de séparation atomique entre $K(4^2P_{3/2}) - K(4^2S_{1/2})$, $\Delta E = 13042.9\text{ cm}^{-1}$, et l'énergie électronique de l'état B, $T_e = 17572.634\text{ cm}^{-1}$, ils ont obtenu:

$$\mathcal{D}_e(X^1\Sigma^+) = \mathcal{D}_e(B^1\Pi) + T_e(B^1\Pi) - \Delta E = 6216 \pm 5\text{ cm}^{-1}$$

Cette valeur est en bon accord avec celle de Rousseau *et al.* [26] (6220 cm^{-1} : calcul *ab initio*) mais moins précise que celle de F. Martin *et al.* qui est entre 6216 et 6218 cm^{-1} .

La valeur issue de ce travail $\mathcal{D}_e(KLi) = 6216.64 \pm 0.16\text{ cm}^{-1}$ est sans doute la plus précise.

3.4 EFFET ISOTOPIQUE

Les molécules constituées des atomes avec des nombres atomiques égaux mais des masses différentes sont appelées des isotopologues, en l'occurrence $^{39}K^7Li$ et $^{39}K^6Li$. Les fréquences vibrationnelles ν_{osc}^α et ν_{osc}^β de deux isotopologues distincts sont différentes (α et β désignent deux isotopologues différents). Avec un modèle de l'oscillateur harmonique pour la vibration: $\nu_{osc.} = (1/2\pi)\sqrt{k/\mu}$; K étant une constante, on peut définir ρ tel que:

$$\frac{\nu_{osc}^\beta}{\nu_{osc}^\alpha} = \sqrt{\frac{\mu^\alpha}{\mu^\beta}} = \rho; \quad \mu \text{ étant la masse réduite} \quad (3.6)$$

En supposant que:

- (i) les isotopologues ont la même fonction effective d'énergie potentielle internucléaire.
- (ii) la condition de quantification de Bohr-Sommerfeld est exacte.

Les coefficients de Dunham obéissent donc à la simple relation semi-classique [31-34]

$$E_{vJ} = \sum_{\ell m} Y_{\ell m} [\rho(v + 1/2)]^\ell [\rho^2 J(J + 1)]^m \quad (3.7)$$

ce qui revient à dire que

$$Y_{\ell m}^\beta = \rho^{(\ell+2m)} Y_{\ell m}^\alpha \quad (3.8)$$

En plus de la possibilité de prédire les énergies rovibrationnelles de tous les isotopologues d'une molécule en connaissant les constantes de Dunham d'un seul isotopologue, les relations isotopiques permettent d'établir une attribution absolue des énergies vibrationnelles d'un état moléculaire donné. En effet l'ajustement des données spectroscopiques expérimentales est indifférent selon l'attribution du premier nombre quantique vibrationnel et, ce n'est qu'en comparant les constantes issues des observations de différents isotopologues, que nous pouvons être sûrs des attributions vibrationnelles. Malheureusement, lors de l'investigation de l'état $a^3\Sigma^+$ (*chapitre 2*), nous n'avons détecté cet état que pour l'isotopologue $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ ce qui a suscité une étude détaillée des trois hypothèses d'attribution du premier niveau observé.

Il est utile de noter que ces relations isotopiques ne peuvent pas être généralisées aux cas des molécules très légères comme par exemple LiH [35].

En appliquant la relation isotopique sur les coefficients de Dunham (*Eq. 3.8*), nous avons calculé les coefficients de $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ à partir de l'isotopologue principal. Comme nous l'avons déjà vu, les nombres quantiques enregistrés dans les deux isotopologues n'étaient pas les mêmes. Ceci a contribué à deux jeux de paramètres. Par conséquent les coefficients de Dunham de $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ déduits de *l'équation 3.8* à partir de $^{39}\text{K}^7\text{Li}$ étaient différents de ceux calculés directement ce qui est tout à fait logique.

Les énergies vibrationnelles, et les constantes rotationnelles et de distorsion calculées à partir de la relation isotopique ne sont pas en très bon accord avec celles calculées en ajustant les données de l'isotopologue en question ($^{39}\text{K}^6\text{Li}$). Le désaccord entre les énergies vibrationnelles atteint 0.08 cm^{-1} à $v'' = 44$. Néanmoins les énergies calculées pour les niveaux quantiques observés sont pratiquement les mêmes. En d'autres termes les courbes de potentiel des deux états semblent être très proches et ce n'est pas en comparant les énergies de chacun des niveaux quantiques que nous allons distinguer la différence entre les deux isotopologues.

Dans le paragraphe qui suit, nous allons comparer les ajustements simultanés des deux isotopologues $^{39}\text{K}^7\text{Li}$ et $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ soit en polynômes de Dunham, soit en potentiel analytique (M-LR) avec puis sans les corrections de Born-Oppenheimer.

3.5 ETUDE DES EFFETS NON BORN-OPPENHEIMER

L'approximation de Born-Oppenheimer (détaillée au chapitre 1) est basée sur la différence de masses significative entre électron et noyau. Elle considère que les électrons s'adaptent instantanément au mouvement des noyaux. Cette approximation est physiquement plausible et mathématiquement justifiable mais on rencontre aussi des situations où elle n'est plus respectée. Les exemples incluent:

- c) les collisions rapides des atomes et/ou molécules.
- d) les niveaux vibrationnels très excités.
- e) les croisements évités: déplacement rapide des noyaux.
- f) Intersections coniques (dégénérescence en énergie électronique E_e) ex: NO_2
- g) Effet Renner-Teller: levée de dégénérescence en E_e dans un état Π , à cause du pliage:
 $\Delta E_e \sim \Delta E_{\text{vib}}$.
- h) Les molécules ayant une très petite masse (H_2 , He_2 , Li_2 , LiH , ...).

Comme nous l'avons déjà mentionné, en dehors des hydrures, Li_2 est la plus lourde molécule dont le spectre électronique a révélé des effets non Born-Oppenheimer en absence de rotation [20-23].

Le fait que les deux conditions (i) et (ii) citées dans §(3.4) ne sont jamais exactement valides a stimulé la recherche vers une meilleure façon de représenter les résultats pour différents isotopologues d'une molécule donnée. Ross *et al.* [36] ont proposé une expression générale de l'énergie des niveaux rovibrationnels pour plusieurs isotopologues d'une molécule formée par deux atomes A et B (où m_e est la masse d'un électron).

$$E^\alpha(v, J) = \sum_{l_m} \frac{U_{l_m}}{(\mu_\alpha)^{m+l/2}} \left(1 + \frac{m_e}{M_A^\alpha} \Delta_{l_m}^A + \frac{m_e}{M_B^\alpha} \Delta_{l_m}^B \right) \times \left(v + \frac{1}{2} \right)^l [J(J+1)]^m \quad (3.9)$$

Dans un article publié en 1999 [37], Le Roy a évoqué quelques inconvénients associés à l'utilisation de l'équation 3.9 et a proposé une équation équivalente mais mieux adaptée aux ajustements:

$$E^\alpha(v, J) = \sum_{(\ell, m) \neq (0, 0)} Y_{\ell, m}^{ref} \left(\frac{\mu_I}{\mu_\alpha} \right)^{m+\ell/2} \left(v + \frac{I}{2} \right)^\ell [J(J+1)]^m$$

$$+ \sum_{(\ell, m) \geq (0, 0)} \left\{ \frac{\Delta M_A^\alpha}{M_A^\alpha} \delta_{\ell, m}^A + \frac{\Delta M_B^\alpha}{M_B^\alpha} \delta_{\ell, m}^B \right\} \left(\frac{\mu_{ref}}{\mu_\alpha} \right)^{m+\ell/2} \times \left(v + \frac{I}{2} \right)^\ell [J(J+1)]^m \quad (3.10)$$

Avec $\Delta M_A^\alpha = M_A^\alpha - M_A^{ref}$, et (*ref*) identifie l'isotopologue choisi comme référence.

Où les paramètres $\delta_{\ell, m}$ permettent d'introduire ces corrections BOB.

Le deuxième terme de l'équation (3.10) représente le décalage d'énergie dû à ces corrections (Eq. 3.11)

$$\delta E_{BOB}^\alpha(v, J) = \sum_{(\ell, m) \neq (0, 0)} \left\{ \frac{\Delta M_A^\alpha}{M_A^\alpha} \delta_{\ell, m}^A + \frac{\Delta M_B^\alpha}{M_B^\alpha} \delta_{\ell, m}^B \right\} \left(\frac{\mu_{ref}}{\mu_\alpha} \right)^{m+\ell/2} \times \left(v + \frac{I}{2} \right)^\ell [J(J+1) - A^2]^m \quad (3.11)$$

D'abord, nous avons effectué un ajustement simultané des deux isotopologues sans introduire les corrections de Born-Oppenheimer. La première remarque était que l'ajustement s'est un peu dégradé par rapport aux ajustements comportant chaque isotope indépendamment (écart type pondéré: $dd = 1.01$ à la place de $dd \sim 0.9$), pour un ajustement ayant 6783 données expérimentales et 458 paramètres à déterminer.

En permettant les corrections de Born-Oppenheimer sur l'atome de lithium, l'ajustement s'est faiblement mais significativement amélioré ($dd = 0.93$). L'ajustement a permis de déterminer seulement deux coefficients de "Born-Oppenheimer Breakdown" ($\delta_{1,0}^{Li}$ et $\delta_{2,0}^{Li}$) pour améliorer la qualité de l'ajustement. Les coefficients de Dunham obtenus lors d'un ajustement simultané sans corrections Born-Oppenheimer n'ont pas été les mêmes que lorsque l'on a considéré cette correction (Tableau 20).

Nous avons utilisé une routine d'arrondissement pour minimiser le nombre de chiffre nécessaire pour recalculer les énergies correctement. Ayant pris l'isotopologue principal $^{39}\text{K}^7\text{Li}$ comme référence, les coefficients de Dunham de $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ présentés (Tableau 20) ne sont pas arrondis.

	$^{39}K^7Li$		+	$^{39}K^6Li$	
	Sans BOB	avec BOB		Sans BOB	avec BOB
$Y_{1,0}$	212.010443	212.006404		226.46489709	226.459024
$Y_{2,0}$	-1.239837	-1.237454		-1.41465935	-1.411913567
$10^{-2} Y_{3,0}$	-1.117	-1.18		-1.361394825	-1.438178956
$10^{-3} Y_{4,0}$	1.8	1.9		2.343403468	2.473592549
$10^{-4} Y_{5,0}$	-2.40812	-2.51071		-3.3488548835	-3.4915217865
$10^{-5} Y_{6,0}$	1.9708424	2.0413825		2.9276135039	3.0323982139
$10^{-6} Y_{7,0}$	-1.078	-1.111		-1.71050459979	-1.7628669855
$10^{-8} Y_{8,0}$	3.969267649	4.07416483		6.7275899148	6.90538221287
$10^{-10} Y_{9,0}$	-9.7442	-9.96651		-17.6416400374	-18.0441269524
$10^{-11} Y_{10,0}$	1.53	1.56		2.95888331407	3.01690063396
$10^{-13} Y_{11,0}$	-1.39148587	-1.41476722		-2.8744770749	-2.922570777
$10^{-16} Y_{12,0}$	5.584	5.663		12.3216565470	12.495977797
$10^{-1} Y_{0,1}$	2.574474	2.57436		2.93748591	2.93735583
$10^{-3} Y_{1,1}$	-1.93153	-1.92555		-2.35414051	-2.34685211
$10^{-5} Y_{2,1}$	-1.9	-2.0		-2.4735925	-2.6037816
$10^{-6} Y_{3,1}$	8.4	8.437		11.68146979	11.73292388
$10^{-6} Y_{4,1}$	-2.3965	-2.38		-3.559912128	-3.535401988
$10^{-7} Y_{5,1}$	3.621026	3.58585		5.7456230324	5.6898079027
$10^{-8} Y_{6,1}$	-3.48	-3.4434904		-5.8983205402	-5.8364397
$10^{-9} Y_{7,1}$	2.25318868	2.229E-09		4.07934398196	4.03555095785
$10^{-10} Y_{8,1}$	-1.00818	-0.997200067		-1.94973005201	-1.92849584251
$10^{-12} Y_{9,1}$	3.1250726	3.09058		6.4556527233	6.38439925958
$10^{-14} Y_{10,1}$	-6.586377464	-6.51306697		-14.5335030445	-14.3717360846
$10^{-16} Y_{11,1}$	9.0	8.9		21.2133784419	20.977674237
$10^{-18} Y_{12,1}$	-7.18602	-7.107392		-18.0925338024	-17.8945689
$10^{-20} Y_{13,1}$	2.544	2.517		6.841821176	6.769207508
$10^{-6} Y_{0,2}$	-1.6001	-1.5807		-2.0831555	-2.0578988
$10^{-8} Y_{1,2}$	4.1	3.5		5.70167	4.867279
$10^{-8} Y_{2,2}$	-1.469	-1.385		-2.18214518	-2.05736628
$10^{-9} Y_{3,2}$	2.0589	1.9733		3.26693685	3.13111199
$10^{-10} Y_{4,2}$	-1.8	-1.74		-3.05085545	-2.94916027
$10^{-11} Y_{5,2}$	1.025855	1.00229		1.857285836	1.814621969
$10^{-13} Y_{6,2}$	-4.168	-4.128303		-8.06053964	-7.98376919
$10^{-14} Y_{7,2}$	1.3	1.3		2.685489144	2.685489144
$10^{-16} Y_{8,2}$	-3.021688	-3.0242		-6.6676579	-6.67320088
$10^{-18} Y_{9,2}$	4.3772	4.36355		10.31724446	10.28507083
$10^{-20} Y_{10,2}$	-2.79	-2.77		-7.0244961	-6.97414127
$10^{-11} Y_{0,3}$	3.61	2.85		5.36252	4.23357
$10^{-11} Y_{1,3}$	-1.381	-1.18		-2.1912865	-1.872352
$10^{-12} Y_{2,3}$	2.834	2.64		4.8034024	4.474588
$10^{-13} Y_{3,3}$	-3.10544	-2.9911		-5.62232453	-5.4153147
$10^{-14} Y_{4,3}$	2.1	2.04		4.06121239	3.94517775
$10^{-16} Y_{5,3}$	-8.58747	-8.33705		-17.7396596	-17.2223517
$10^{-17} Y_{6,3}$	1.8758	1.8185		4.139141	4.0127028
$10^{-19} Y_{7,3}$	-1.65	-1.6		-3.8891194	-3.7712673
$10^{-15} Y_{0,4}$	-2.9	-2.0		-4.91527	-3.3898
$10^{-15} Y_{1,4}$	1.116	-0.878		2.020491	1.589598
$10^{-16} Y_{2,4}$	-1.46	-1.25		-2.8235096	-2.4173883
$10^{-18} Y_{3,4}$	7.12	6.348		14.708217	13.11345
$10^{-19} Y_{4,4}$	-1.16	-1.06		-2.559656	-2.3389964

Tableau 20: Ajustement simultané de $^{39}K^7Li$ et $^{39}K^6Li$ avec et sans corrections BOB. L'isotopologue principal étant utilisé comme référence, les coefficients de Dunham (en cm^{-1}) en ont sont déduits. (écart type $\sim 0.004 cm^{-1}$ avec 6783 data).

Les paramètres qui introduisent les corrections Born-Oppenheimer sont:

$$\delta_{1,0}^{\text{Li}} = 7.67(66) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ et } \delta_{2,0}^{\text{Li}} = -1.19(16) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

Une étude similaire sur l'état fondamental de Li_2 menée par notre groupe en collaboration avec C. Linton et R. J. Le Roy [22] avait donné $\delta_{1,0}^{\text{Li}} = 5.6(5) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$; $\delta_{2,0}^{\text{Li}}$ n'étant pas défini, $\delta_{0,1}^{\text{Li}}$ non plus.

Ayant trouvé les coefficients $\delta_{1,0}^{\text{Li}}$ et $\delta_{2,0}^{\text{Li}}$, nous avons calculé les corrections de Born-Oppenheimer Breakdown (Eq. 3.11) et nous avons trouvé que les corrections sont presque nulles aux deux premiers niveaux vibrationnels et commencent à être significatives à partir de $\nu = 5$ jusqu'à atteindre 0.024 cm^{-1} à $\nu \sim 30$ qui est ~ 5 fois l'incertitude expérimentale (Tableau 21).

ν	δE_{BOB}	ν	δE_{BOB}	ν	δE_{BOB}	ν	δE_{BOB}	ν	δE_{BOB}
0	-0.001	10	-0.014	20	-0.021	30	-0.024	40	-0.022
5	-0.008	15	-0.018	25	-0.023	35	-0.024	45	-0.019

Tableau 21: les corrections d'énergies dues aux effets de Born-Oppenheimer Breakdown (Eq. 3.11)

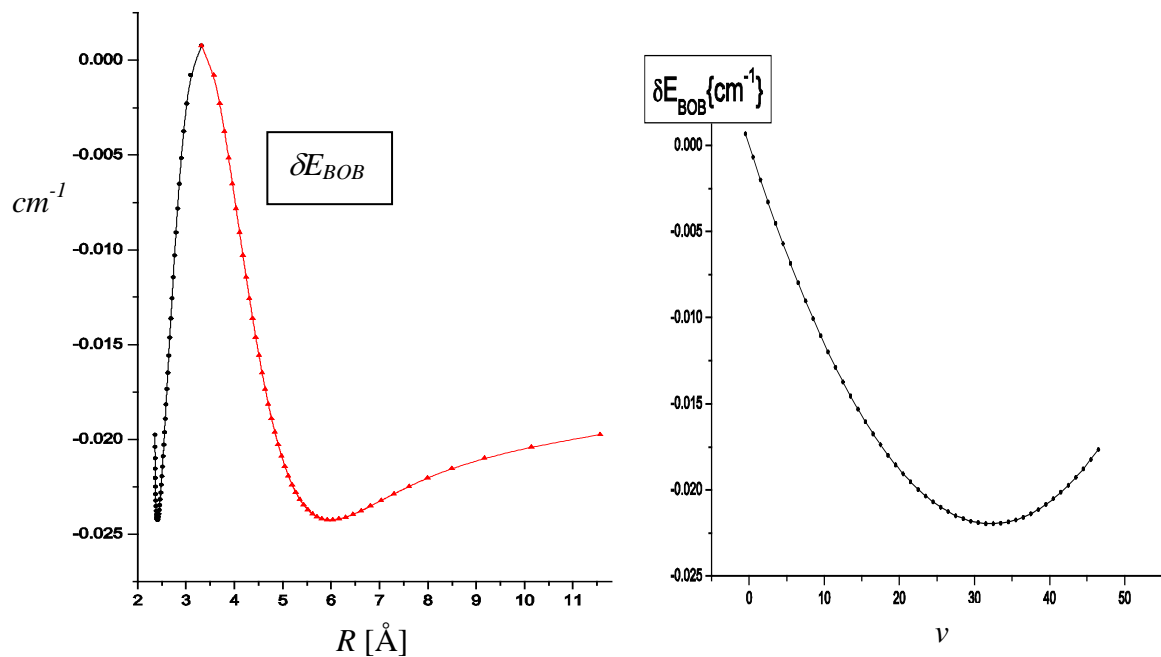


Figure 8: La variation des corrections BOB (δE_{BOB}) avec la distance internucléaire (à gauche) et avec le nombre quantique vibrationnel ν (à droite).

On remarque d'après la *figure 8* que les corrections BOB sont pratiquement nulles à la distance internucléaire d'équilibre et augmentent linéairement jusqu'à $\sim R = 5.5 \text{ \AA}$.

Vérification des effets non Born-Oppenheimer en ajustant simultanément les données de $^{39}\text{K}^7\text{Li}$ et $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ à un potentiel analytique (Morse-Long Range) M-LR.

L'analyse sur les constantes de type Dunham révèle une faible mise en évidence de la brisure de l'approximation de Born-Oppenheimer dans l'état $X^1\Sigma^+$ de KLi. Cette approche a requis 53 paramètres indépendants pour l'état fondamental (voir tableau 20). Pour contrôler ce résultat, nous avons également ajusté les mêmes données sur une courbe de potentiel avec introduction des termes non Born-Oppenheimer dans le modèle

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu_\alpha} \frac{d^2}{dR^2} + [V_{ad}^{ref}(R) + \Delta V_{ad}^\alpha(R)] + \frac{[J(J+1) - \Lambda^2] \hbar^2}{2\mu_\alpha R^2} [1 + g^\alpha(R)] \right\} \Psi_{v,J}(R) = E_{v,J} \Psi_{v,J}(R) \quad (3.12)$$

Le programme **DPOTFIT** résout l'équation radiale effective de Schrödinger en tenant compte des contributions des effets non Born-Oppenheimer pour calculer les énergies moléculaires de l'état fondamental, l'état supérieur étant toujours considéré comme une collection de T' indépendantes.

$V_{ad}^{ref}(R)$ dans l'équation (3.12) est le potentiel internucléaire électronique total pour l'isotopologue sélectionné comme référence, $\Delta V_{ad}^\alpha(R)$ est la différence entre les potentiels adiabatiques effectifs de l'isotopologue α et l'isotopologue de référence, $g^\alpha(R)$ est une fonction de correction du potentiel centrifuge non-adiabatique pour l'isotopologue α alors que μ n'est autre que la masse réduite des deux atomes A et B qui forment la molécule.

$\Delta V_{ad}^\alpha(R)$ et $g^\alpha(R)$ s'écrivent comme une somme de deux termes, un pour chaque atome, dont les valeurs sont inversement proportionnelles à la masse de chaque isotope (A et B)

$$\Delta V_{ad}^\alpha(R) = \frac{\Delta M_A^\alpha}{M_A^\alpha} \tilde{S}_{ad}^A(R) + \frac{\Delta M_B^\alpha}{M_B^\alpha} \tilde{S}_{ad}^B(R) \quad (3.13)$$

$$g^\alpha(R) = \frac{M_A^{ref}}{M_A^\alpha} \tilde{R}_{na}^A(R) + \frac{M_B^{ref}}{M_B^\alpha} \tilde{R}_{na}^B(R) \quad (3.14)$$

Avec $\Delta M_A^\alpha = M_A^\alpha - M_A^{ref}$ et $\Delta M_B^\alpha = M_B^\alpha - M_B^{ref}$ sont les différences entre les masses atomiques de l'isotopologue étudié et de l'isotopologue pris comme référence.

$\tilde{S}_{ad}^A(R)$ et $\tilde{R}_{na}^A(R)$ sont des fonctions de corrections BOB adiabatique et non adiabatique respectivement. Elles sont spécifiques pour chaque atome et sont définies explicitement aussi bien à la distance d'équilibre qu'à la limite asymptotique.

$$\tilde{S}_{ad}^A(R) = [1 - y_\ell(R, R_e)] \sum_{i=0} u_i^A y_p(R, R_e)^i + u_\infty^A y_\ell(R, R_e) \quad (3.15)$$

$$\tilde{R}_{na}^A(R) = [1 - y_p(R, R_e)] \sum_{i=0} t_i^A y_p(R, R_e)^i + t_\infty^A y_p(R, R_e) \quad (3.16)$$

$$\tilde{S}_{ad}^A(R = R_e) = u_0^A \text{ et } \tilde{S}_{ad}^A(R = \infty) = u_\infty^A$$

$$\tilde{R}_{na}^A(R = R_e) = t_0^A \text{ et } \tilde{R}_{na}^A(R = \infty) = t_\infty^A$$

u_∞^A est la valeur limite asymptotique de $\tilde{S}_{ad}^A(R)$ souvent définie $u_\infty^A = 0$ car dans l'ajustement nous prenons l'énergie de l'état fondamental atomique comme origine.

t_∞^A est la valeur limite asymptotique de $\tilde{R}_{na}^A(R)$. La discussion dans l'article [38] montre que $t_\infty^A = 0$ pour une molécule qui se dissocie en deux atomes neutres et que $t_0^A = 0$.

$$y_p \text{ est une variable sans dimension décrivant l'expansion radiale; } y_p = \frac{R^p - R_e^p}{R^p + R_e^p} \quad (3.17)$$

Dans le cas d'un potentiel M-LR, ℓ est égale à n alors que $p > (m-n)$; n et m étant les exposants caractérisant ce modèle à grande distance ($\mathcal{D} - C_n/R^n - C_m/R^m$).

Nous avons considéré l'isotopologue principal $^{39}\text{K}^7\text{Li}$ comme référence. Après avoir rajouté les données de $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ à celui-ci, nous avons effectué des ajustements par moindres carrés dans deux situations: D'abord sans les effets de Born-Oppenheimer puis en introduisant ses corrections.

Nous avons répété l'ajustement une centaine de fois jusqu'à obtenir la quasi-totalité des modèles (p , N_S et N_L) qui convergent vers une solution avec un écart type de l'ordre de l'incertitude expérimentale et des paramètres de potentiel définis correctement.

Autour de 60 modèles ($p = 3, 4$) ont été satisfaisants. En plus le nombre de paramètres a été pratiquement le même (sans corrections BOB et avec corrections BOB). Nous avons refait l'ajustement de tous ces modèles en cherchant à ajuster les coefficients u_i^A et t_i^A (Eq. 3.15 et 3.16). La première remarque très intéressante était que tous les ajustements avec des corrections BOB ont été indéniablement meilleurs. En effet, les écarts types étaient similaires à ceux obtenus lors de l'ajustement Dunham, mais le fait que les écarts types de tous les modèles utilisés étaient inférieurs lors de l'ajustement avec corrections BOB ne laisse aucun doute sur la faible, certes, mais significative contribution des effets non Born-Oppenheimer.

Les meilleures corrections BOB ont été obtenues en utilisant seulement le terme d'ordre 0 de u_i^{Li} et en négligeant la contribution de t_i^{Li} . Tous les ajustements ont donné une valeur de $u_0^{Li} \sim -0.170(15) \text{ cm}^{-1}$. Nous avons calculé $\Delta V_{ad}^\alpha(R)$ en fonction de R à partir des équations (3.13) et (3.15). En l'absence de $g(R)$ (termes $t_i^A = 0$), c'est $\Delta V_{ad}^\alpha(R)$ qui reflète la variation de l'énergie potentiel due à la correction BOB (Tableau 22).

$R[\text{Å}]$	$\Delta V_{ad}^\alpha(R) [\text{cm}^{-1}]$	R	$\Delta V_{ad}^\alpha(R)$	R	$\Delta V_{ad}^\alpha(R)$
2.2	0.052	4.0	0.014	5.8	0.002
2.4	0.049	4.2	0.011	6.0	0.001
2.6	0.046	4.4	0.009	6.2	0.001
2.8	0.042	4.6	0.007	6.4	0.001
3.0	0.037	4.8	0.006	6.6	0.001
3.2	0.031	5.0	0.004	6.8	0.001
3.4	0.026	5.2	0.004	7.0	0.001
3.6	0.021	5.4	0.003	7.2	0.0
3.8	0.017	5.6	0.002		

Tableau 22: La contribution des effets non Born-Oppenheimer présentée en fonction de R (distance internucléaire).

On remarque que les corrections deviennent négligeables pour $R > 6 \text{ \AA}$ (dernière colonne) ce qui est dû à y_ℓ qui tend vers 1 lorsque R augmente (Eq. 3.15 et 3.17).

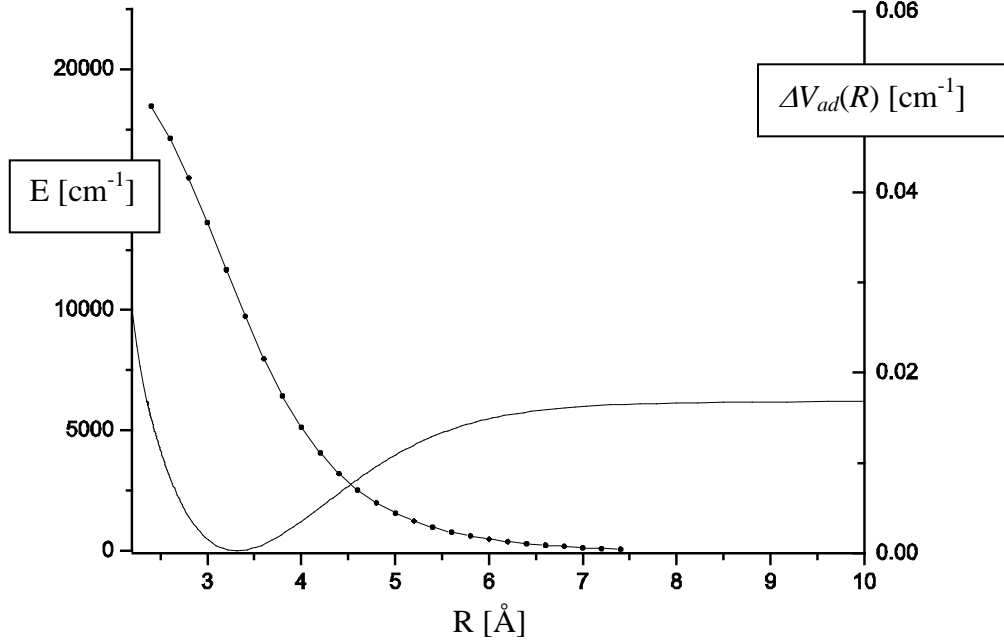


Figure 9 : L'axe vertical gauche représente l'énergie potentielle alors que celui de droite représente les contributions BOB.

Par définition $\Delta V_{ad}^\alpha(R) = 0$ à l'infini. Dans la figure 9, on voit que $\Delta V_{ad}^\alpha(R)$ décroît d'une façon monotone. Après 6 Å les contributions BOB deviennent négligeables.

La différence des énergies de dissociation entre les deux isotopologues est donnée par:

$$\delta\mathcal{D}_e \equiv \mathcal{D}_e^\alpha - \mathcal{D}_e^{ref} = \Delta V_{ad}^\alpha(R = \infty) - \Delta V_{ad}^\alpha(R = R_e) = \left(\frac{\Delta M_{Li}}{M_{Li}} \right) u_0^{Li} \quad (3.18)$$

Vu que $u_0^{Li} \sim -0.170(15) \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \delta\mathcal{D}_e = 0.028(2) \text{ cm}^{-1}$.

Cette valeur est très faible comparée à celle obtenue par J. Coxon et T. Melville lors de l'étude de l'état $X^1\Sigma_g^+$ des isotopologues ${}^6\text{Li}_2$ et ${}^7\text{Li}_2$ [23]: $\delta\mathcal{D}_e = 0.13(9) \text{ cm}^{-1}$.

3.6 ENERGIE D'ECHANGE

Ayant une courbe de potentiel des deux états, $a^3\Sigma^+$ et $X^1\Sigma^+$, partageant la limite atomique fondamentale, on peut estimer l'énergie d'échange entre ces deux états en considérant la différence entre les deux courbes quand on s'approche de l'asymptote atomique (Par exemple, $R > R_e(a^3\Sigma^+)$ au-delà de 5\AA).

En effet, les fonctions de potentiel des deux états s'écrivent:

$$\begin{aligned} V_X(R) &= \mathcal{D}_e + E_C(R) + E_{ech}(R) \\ &= \mathcal{D}_e - \sum_{n, \text{pair}} \frac{C_n}{R^n} + E_{ech}(R) \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} V_a(R) &= \mathcal{D}_e + E_C(R) - E_{ech}(R) \\ &= \mathcal{D}_e - \sum_{n, \text{pair}} \frac{C_n}{R^n} + E_{ech}(R) \end{aligned} \quad (3.20)$$

$V_X(R)$ et $V_a(R)$ sont les énergies potentielles des états $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Sigma^+$ respectivement.

$E_C(R)$ représente l'énergie coulombienne d'interaction alors que, $E_{ech}(R)$ est l'énergie d'échange électronique.

D'après les équations (3.19) et (3.20) on trouve

$$E_{ech}(R) = 1/2[V_X(R) - V_a(R)] \quad (3.21)$$

$$E_C(R) = 1/2\{V_X(R) + V_a(R)\} - \mathcal{D}_e \quad (3.22)$$

En prenant les meilleures courbes $M-LR$ des deux états $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Sigma^+$: ($p=3$, $N_S=1$ et $N_L=6$) pour l'état triplet et ($p=3$, $N_S=4$, $N_L=13$) pour l'état $X^1\Sigma^+$ de $^{39}\text{K}^6\text{Li}$, nous avons calculé l'énergie d'échange entre ces deux états (*figure 10*).

Pour des distances internucléaires, $R > \frac{1}{I_{\text{Li}}} + \frac{1}{I_{\text{K}}}$ [u.a.] (I_{Li} et I_{K} sont respectivement les

potentiels d'ionisation des atomes de lithium et de potassium; $I_{\text{Li}} = 0.198$ Hartree et

$I_K = 0.159$ Hartree), la forme analytique de l'énergie d'échange donnée par un modèle asymptotique s'écrit sous la forme : $A R^\alpha e^{-\beta R}$ (3.23)

L'équation (3.23) est alors valable pour $R > 11.34$ a.u., soit $R > 6$ Å.

En ajustant l'énergie d'échange expérimentale à la forme $A R^\alpha e^{-\beta R}$ dans la zone où nous avons des données expérimentales (entre 7 et 11 Å), nous avons obtenu:

$A = -3.82 \times 10^5 \pm 1.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = 2.43 \pm 0.35 \text{ cm}^{-1}$ et $\beta = 1.93 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ avec un écart type de $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

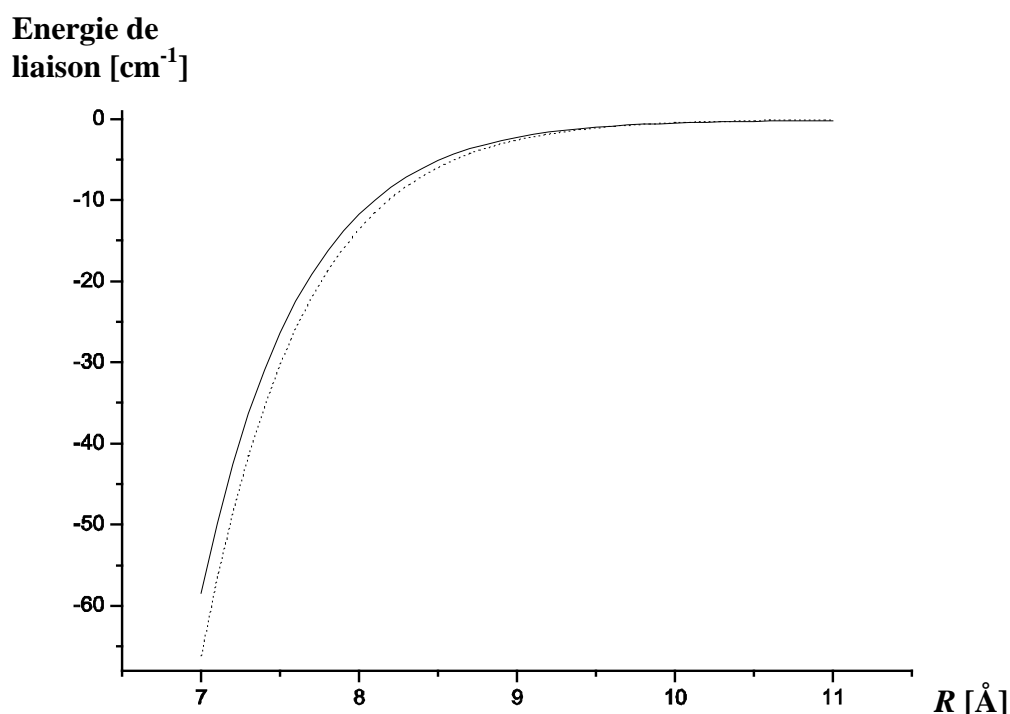


Figure 10 : courbe d'échange déduite des courbes expérimentales des états $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Sigma^+$ de KLi. Les pointillés représentent l'énergie d'échange ab initio calculée à Lyon par M. Frécon.

Les coefficients de dispersion peuvent être calculés à partir des courbes de potentiels des états $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Sigma^+$: $\frac{1}{2}\{V_X(R) + V_a(R)\} = \mathcal{D}_e - C_6/R^6 - C_8/R^8 - C_{10}/R^{10}$

Ayant les courbes expérimentales des états $X^1\Sigma^+$ et $a^3\Sigma^+$ pour des distances internucléaires comprises entre 7 et 11 Å, nous avons calculé les coefficients de dispersion correspondants.

Pour les distances internucléaires minimales, $R_{min} = 7$ ou 8 , les séries $\sum_{n=6,8,10} C_n/R^n$ n'ont pas toujours convergé (la contribution de C_n/R^n n'est pas décroissante avec n); en plus le terme en C_{10}/R^{10} a une contribution très significative, ce qui suggère que le terme suivant n'aurait pas dû être négligé. Pour ces raisons, nous avons présenté les ajustements avec $R_{min} = 9, 9.5$ ou 10 (Tableau 23).

	C_6 [$\text{cm}^{-1} \text{Å}^6$]	C_8 [$\text{cm}^{-1} \text{Å}^8$]	C_{10} [$\text{cm}^{-1} \text{Å}^{10}$]
<u>$9 < R < 11$</u>	1.119×10^7 (a)	2.63×10^8 (a)	$6.85(29) \times 10^9$
	$0.971(3) \times 10^7$	$3.8(3) \times 10^8$	7.83×10^{10} (a)
	$0.884(1) \times 10^7$	$5.50(1) \times 10^8$	0(b)
<u>$9.5 < R < 11$</u>	1.119×10^7 (a)	2.63×10^8 (a)	$5.51(38) \times 10^9$
	$1.013(4) \times 10^7$	$3.56(3) \times 10^8$	7.83×10^{10} (a)
	$0.879(1) \times 10^7$	$5.55(1) \times 10^8$	0(b)
<u>$10 < R < 11$</u>	1.119×10^7 (a)	2.63×10^8 (a)	$3.83(44) \times 10^9$
	$0.944(1) \times 10^7$	$4.13(1) \times 10^8$	7.83×10^{10} (a)
	$0.877(1) \times 10^7$	$5.57(1) \times 10^8$	0(b)

^a valeur fixée à celle calculée par *ab initio* [27], $C_6 = 1.119 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{Å}^6$, $C_8 = 2.63 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{Å}^8$ et $C_{10} = 7.83 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1} \text{Å}^{10}$.

^b valeur fixée à 0;

Tableau 23: Les coefficients de dispersion présentés dans ce tableau ne comportent que ceux qui ont abouti à des séries (C_n/R^n) convergentes.

3.7 CONCLUSION

Nous avons réussi à étendre les observations dans l'état fondamental de l'isotopologue principal de KLi ($^{39}\text{K}^7\text{Li}$) jusqu'à $\sim 18.7 \text{ cm}^{-1}$ de la limite de dissociation atomique $\text{K}(4s)+\text{Li}(2s)$. Une étude similaire sur $X^1\Sigma^+$ de $^{39}\text{K}^6\text{Li}$ a donné des informations encore plus proches de la limite asymptotique ($v'' = 44$ a une énergie de liaison environ 8 cm^{-1} seulement).

Des ajustements de type Dunham ont été effectués pour les deux isotopologues pour en tirer les constantes spectroscopiques. La limite de dissociation a été déterminée par un développement NDE puis avec un ajustement avec un potentiel Morse Long Range séparément pour $^{39}\text{K}^7\text{Li}$ et $^{39}\text{K}^6\text{Li}$. La valeur retenue est la moyenne des \mathcal{D}_e obtenues des 'bonnes' courbes analytiques MLR de K^6Li : $\mathcal{D}_e(\text{KLi}) = 6216.64 \pm 0.16 \text{ cm}^{-1}$.

Ces informations à grande distance internucléaire ont permis non seulement de donner une valeur plus précise de \mathcal{D}_e mais aussi de déterminer une courbe plus exacte que celle obtenue des études antérieures, surtout près de la limite de dissociation. Par exemple la meilleure courbe présente dans la littérature, celle de Martin *et al.* [19], prédit un point tournant externe R_{max} à $v = 46$ plus grand que 10 \AA alors que la nouvelle courbe le situe à 9.6 \AA . En plus leur courbe IPA et celle de "Long range" semblent se confondre à $\sim 9 \text{ \AA}$, alors que notre courbe prend la forme de $\mathcal{D}_e - C_6/R^6 - C_8/R^8$ (Long range) à partir de $\sim 10 \text{ \AA}$ (rayon de Le Roy).

Il est utile de dire que, antérieur à ce travail, il fallait construire des potentiels hybrides (Dunham en bas, NDE en hauts, voire forme asymptotique ensuite) avec des difficultés attendues vers les points de raccord. Avec la fonction MLR, on évite ceci au prix d'un modeste accroissement du nombre de paramètres ajustables ϕ permettant la transition entre la forme dominante "Morse" à $R \leq R_e$ vers l'interaction électrostatique proche de l'asymptote.

Des ajustements simultanés des deux isotopologues ont révélé des résultats prometteurs concernant les effets non-Born Oppenheimer dans la molécule de KLi. En utilisant les corrections BOB sur les polynômes de Dunham et sur la courbe analytique MLR, nous avons obtenu des corrections faibles, mais significatives. Une différence de l'énergie de dissociation entre les deux isotopologues a été estimée à $\underline{\delta\mathcal{D}_e = 0.028(2) \text{ cm}^{-1}}$, la valeur la plus importante correspondant à $^{39}\text{K}^6\text{Li}$.

Référence :

- [1] J. M. Walter and S. Barrat, Proc. R. Soc., A **119**, (1928) 257.
- [2] W. Weizel and M. Kulp, Ann. Phys. (Leipzig) **4**, (1930) 971.
- [3] P. J. Dagdigian and L. Wharton, J. Chem. Phys. **57**, (1972) 1487-1496.
- [4] K. F. Zmbov, C. H. Wu, and H. R. Ihle, J. Chem. Phys. **67**, (1977) 4603-4607.
- [5] F. Engelke, H. Hage, and U. Sprick, Chemical Physics **88**, (1984) 443.
- [6] C. E. Fellows, J. Verges, and C. Amiot, J. Chem. Phys. **93**, (1990) 6281.
- [7] P. Kowalczyk, J. Chem. Phys. **91**, (1989) 2779.
- [8] Y. C. Wang, M. Kajitani, S. Kasahara, M. Baba, K. Ishikawa, and H. Kâto, J. Chem. Phys. **95**, (1991) 6229-6237.
- [9] V. Bednarska, P. Kowalczyk, and W. Jastrzębski, J. Mol. Spectrosc. **180**, (1996) 435-436.
- [10] V. Bednarska, A. Ekers, and P. Kowalczyk, J. Chem. Phys. **106**, (1997) 6332-6337.
- [11] W. Jastrzębski and P. Kowalczyk, Spectrochimica Acta Part A Molecular And Biomolecular Spectroscopy **54**, (1998) 459-463.
- [12] K. Ishikawa, T. Kumauchi, M. Baba, and H. Kâto, J. Chem. Phys. **96**, (1992) 6423.
- [13] A. Pashov, W. Jastrzębski, and P. Kowalczyk, Chem. Phys. Lett. **292**, (1998) 615-620.
- [14] W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, and A. Pashov, J. Mol. Spectrosc. **209**, (2001) 50-56.
- [15] A. Grochola, P. Kowalczyk, W. Jastrzębski, P. Crozet, and A. J. Ross, Acta Physica Polonica **102**, (2002) 729-738.
- [16] A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, P. Crozet, and A. J. Ross, Chem. Phys. Lett. **372**, (2003) 173-178.
- [17] A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Korytka, and P. Kowalczyk, Mol. Phys. **102**, (2004) 1739-1742.
- [18] V. Bednarska, I. Jackowska, W. Jastrzębski, and P. Kowalczyk, Journal Of Molecular Spectroscopy **189**, (1998) 244-248.
- [19] F. Martin, P. Crozet, A. J. Ross, M. Aubert-Frécon, P. Kowalczyk, W. Jastrzębski, and A. Pashov, J. Chem. Phys. **115**, (2001) 4118-4124.

-
- [20] X. Wang, J. Magnes, A. M. Lyyra, A. J. Ross, F. Martin, P. M. Dove, and R. J. Le Roy, *J. Chem. Phys.* **117**, (2002) 9339-9346.
- [21] Y. Huang and R. J. Le Roy, *J. Chem. Phys.* **119**, (2003) 7398-7416.
- [22] A. Adohi-Krou, F. Martin, A. J. Ross, C. Linton, and R. J. LeRoy, *J. Chem. Phys.* **121**, (2004) 6309-6316.
- [23] J. A. Coxon and T. C. Melville, *J. Mol. Spectrosc.* **235**, (2006) 235-247.
- [24] V. Bednarska, I. Jackowska, W. Jastrzębski, and P. Kowalczyk, *Meas. Sci. Technol.* **7**, (1996) 1291-1293.
- [25] H. Salami, A. J. Ross, P. Crozet, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, and R. J. Le Roy, *J. Chem. Phys.* **126**, (2007) 194313.
- [26] S. Rousseau, A. R. Allouche, M. Aubert-Frécon, S. Magnier, P. Kowalczyk, and W. Jastrzębski, *Chem. Phys.* **247**, (1999) 193-199.
- [27] A. Derevianko, J. F. Babb, and A. Dalgarno, *Physical Review A* **63**, (2001) 052704.
- [28] S. G. Porsev and A. Derevianko, *J. Chem. Phys.* **119**, (2003) 844-850.
- [29] R. J. Le Roy, J. Y. Seto, and Y. Huang, DPotFit 1.2, "*A computer Program for fitting diatomic Molecule Spectra to Potential Energy Functions*" University of Waterloo, Chemical Physics Research Report CP-662R, (2006).
- [30] R. J. Le Roy, Special periodical reports, *Molecular Spectroscopy* edited by R.F. Barrow, D. A. Long and D. J. Millen (Chemical society, London) Vol 1, p 113, (1973).
- [31] W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* **63**, (1975) 3062.
- [32] J. L. Dunham, *Phys. Rev.* **41**, (1932) 713-720.
- [33] J. L. Dunham, *Phys. Rev.* **41**, (1932) 721-731.
- [34] G. Herzberg, "*Spectra of Diatomic Molecules*", Van Nostrand, Toronto, 1950.
- [35] C. R. Vidal and W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* **77**, (1982) 883-898.
- [36] A. H. M. Ross, R. S. Eng, and H. Kildal, *Opt. Commun.* **12**, (1974).
- [37] R. J. Le Roy, *J. Mol. Spectrosc.* **194**, (1999) 189-196.
- [38] R. J. Le Roy and Y. Huang, *Journal of Molecular Structure* **591**, (2002) 175-187.

INVESTIGATION DE NaLi PAR SPECTROSCOPIE DE POLARISATION ENTRE 29000 – 33900 cm⁻¹

4.1 INTRODUCTION

La molécule de sodium lithium partage les mêmes intérêts que KLi du point de vue expérimental et théorique, surtout parce que le système Na+Li est considéré comme un candidat prometteur pour la production des molécules hétéronucléaires ultrafroides [1]. Il est utile de noter à ce stade que les atomes de lithium et de sodium ont déjà été déjà piégés et refroidis simultanément dans un piège magnéto-optique [2, 3] ce qui ouvre la voie vers des travaux ultérieurs sur la photoassociation de Na+Li.

En 1971, M. Hessel de l'université de Fordham réalisa la première observation expérimentale de l'état fondamental $X(1)^1\Sigma^+$ par la méthode de fluorescence induite par laser [4]. Depuis, les études ont été concentrées sur l'état fondamental et les premiers états excités : $A(2)^1\Sigma^+$, $B(1)^1\Pi$ et $C(3)^1\Sigma^+$ [5-10]. En 1984, Kappes *et al.* ont détecté des états excités plus élevés tels que $D(2)^1\Pi$, $E(4)^1\Sigma^+$, et $F(5)^1\Sigma^+$, localisés entre 22090 et 29580 cm⁻¹ au dessus de $X^1\Sigma^+$ en utilisant la spectroscopie d'ionisation à deux photons couplée à un spectromètre de masse [11] à une résolution vibrationnelle.

En 2002, W. Jastrzębski *et al.* ont reporté la première observation d'un spectre d'excitation $E(4)^1\Sigma^+$ ($v'=0-9, J'=29, 31$) \leftarrow $X(1)^1\Sigma^+$ ($v''=0, J''=30$) résolu rotationnellement, en utilisant la technique de PLS (Polarization Labelling Spectroscopy) [12]. En 2005, Ils ont observé deux nouveaux niveaux vibrationnels ($v'=10, 11$) tout en étalant l'observation rotationnelle ($J'=9-46$). A partir des 200 transitions détectées pour l'isotopologue principal $^{23}\text{Na}^7\text{Li}$, Bang *et al.* ont publié une courbe numérique IPA qui couvre 83% du premier puits de potentiel de l'état $E^1\Sigma^+$ [13] ($E^1\Sigma^+$ étant composé de deux minima [14]).

Ce travail mettait en évidence la difficulté d'étiqueter une transition avec les sources laser très stables (*e.g.* raies fixes Ar^+); le champ d'observation est très réduit par rapport aux résultats habituellement enregistrés pour les dimères Na_2 et Li_2 .

Dans ce chapitre, nous allons décrire la première investigation rovibrationnelle de la région spectrale UV située entre 29000 et 33900 cm^{-1} dans la molécule de $^{23}\text{Na}^7\text{Li}$ [15]. Les expériences ont été faites en Juillet 2005 au cours de mon séjour à l'université de Varsovie dans l'institut de physique expérimentale dans le groupe de P. Kowalczyk et W. Jastrzębski que je remercie profondément. Ces expériences ont été réalisées en utilisant la spectroscopie de polarisation laser qui est particulièrement adaptée aux études des états électroniques excités, ayant la même multiplicité que l'état électronique fondamental.

4.2 PRINCIPE DE SPECTROSCOPIE DE POLARISATION LASER (PLS)

La spectroscopie de polarisation laser a été introduite en 1976 par Hänsch, Schawlow et collaborateurs [16]. Le principe de base de cette méthode est le changement de la polarisation d'un laser de sonde de faible puissance dû à l'anisotropie optique induite par à un laser de pompe de puissance élevée (*figure 1*). Dans le schéma classique, le laser de pompe est fixe alors que le laser de sonde est balayé dans la région spectrale investiguée. Les faisceaux lasers de sonde et de pompe passent colinéairement dans la source placée entre deux polariseurs transversaux. Le signal est obtenu quand les deux faisceaux lasers sont en résonance avec des transitions moléculaires partageant le même niveau rovibrationnel. En l'absence du laser de pompe, l'échantillon est isotrope et le laser de sonde n'atteint pas le détecteur (sauf une petite partie due à l'imperfection d'extinction de l'analyseur et à la biréfringence intrinsèque des fenêtres de la cellule).

Le laser de sonde est polarisé linéairement alors que la polarisation du laser de pompage peut être linéaire ou circulaire grâce à une lame $\lambda/4$.

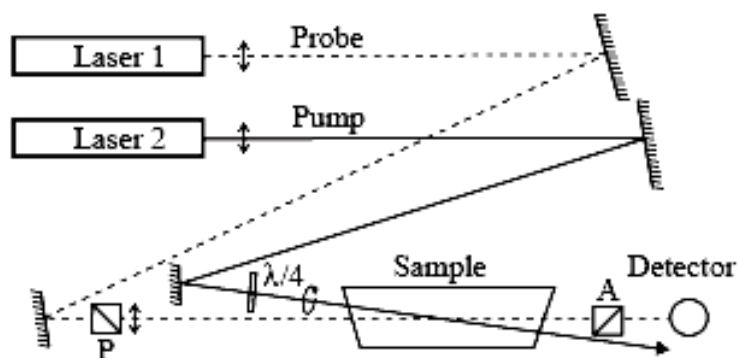


Figure 1: Schéma expérimental de la technique de spectroscopie de polarisation laser: *P*, polariseur; *A*, analyseur.

Le processus de pompage produit une déplétion non équivalente et par conséquent une population non uniforme des sous niveaux M . Le nombre quantique M qui est la projection du vecteur moment angulaire \vec{J} le long de l'axe de propagation de la lumière suit les règles de sélection $\Delta M = +1$ ou -1 selon que les transitions sont induites par un laser de polarisation circulaire gauche ou droite respectivement [17].

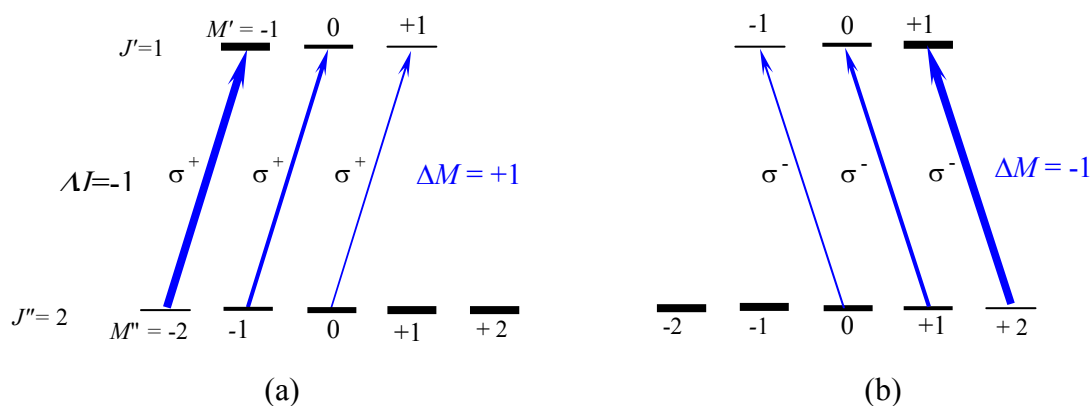


Figure 2 : Des transitions P ($\Delta J = -1$) pompés par un faisceau laser ayant une polarisation circulaire gauche (a) ou droite (b). L'épaisseur des flèches représente l'ordre de grandeur de la section efficace d'absorption alors que l'épaisseur des sous niveaux représente la population.

La population non uniforme des sous niveaux M est équivalente à une distribution anisotrope des orientations du vecteur moment angulaire \vec{J} . Seulement les molécules en interaction avec le faisceau de pompe présente cette orientation anisotrope. Un tel échantillon anisotrope devient alors biréfringent vis-à-vis du laser de pompe polarisé linéairement. Le plan de polarisation est ainsi légèrement tourné et le faisceau laser sonde, initialement polarisé linéairement, passe en polarisation elliptique. Des photons λ_{sonde} peuvent alors traverser l'analyseur pour atteindre le détecteur et générer un signal. Quand des transitions induites par les lasers de pompe et de sonde partagent un niveau rovibrationnel, soit dans l'état inférieur, soit dans leur état supérieur, on enregistre ce signal de polarisation. Le niveau en commun est appelé niveau étiqueté (labelled level) d'où le nom de polarisation labelling spectroscopy (PLS).

Contrairement au schéma classique dans lequel un seul faisceau est divisé en pompe et sonde en contra propagation pour enregistrer un spectre d'excitation à résolution Sub-Doppler, nous avons utilisé une version modifiée de PLS [18, 19] où le laser de sonde est maintenu à une fréquence fixe résonante avec une transition rovibrationnelle connue alors que le laser de pompe est balayé. En effet, cela permet d'utiliser des lasers continus Ar^+ et Kr^+ comme lasers sondes surtout que leurs intensités n'est pas toujours suffisantes pour qu'ils soient utilisés comme laser de pompe, et de simplifier la structure rotationnelle du spectre.

Lors de cette investigation qui visait des états très hauts en énergie, le schéma de double résonance optique-optique type V a été adopté (*figure 3*). Une résonance de ce type simplifie significativement les spectres d'absorption des molécules étudiées

Dans ce type d'excitation, l'état étiqueté (v'', J'') appartient généralement à l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ comme dans le cas des espèces alcalines diatomiques ce qui restreint l'investigation aux états $^1\Sigma$ et $^1\Pi$ (règles de transition dipolaire électrique).

Selon la symétrie de l'état investigué, la polarisation du faisceau de pompe est choisie judicieusement en se référant sur la nature de la transition sonde. Dans la *figure 4*, nous allons récapituler les intensités relatives dues à toutes les configurations possibles sachant que l'état étiqueté est de symétrie $^1\Sigma$. Le calcul de l'amplitude de signal de polarisation est basé sur la densité de population et dépend des polarisations relatives des deux lasers. Les calculs sont détaillés et sont présentés dans plusieurs ouvrages par exemple (W. Demtröder [17], R. Teets [20] et A. Pashov [21]).

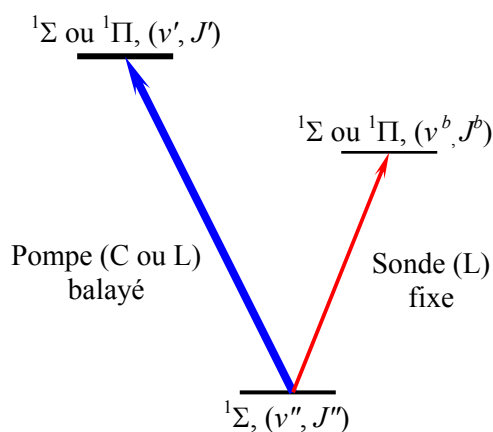


Figure 3 : Schéma de double résonance optique-optique en spectroscopie de polarisation. (C) et (L) représentent les polarisations circulaire et linéaire du faisceau laser, respectivement.

Pour faciliter l'analyse au premier abord, on constate que lorsque le laser de pompe est polarisé linéairement, la présence des raies Q implique que l'état investigué est de symétrie $^1\Pi$ (*figure 4: e. et f.*), et l'absence de ces raies indique qu'il est de symétrie $^1\Sigma$. En revanche si le pompage est effectué en polarisation circulaire, seulement les progressions vibrationnelles contenant des doublets P et R sont permises, quel que soit le moment angulaire électronique de l'état étudié en PLS.

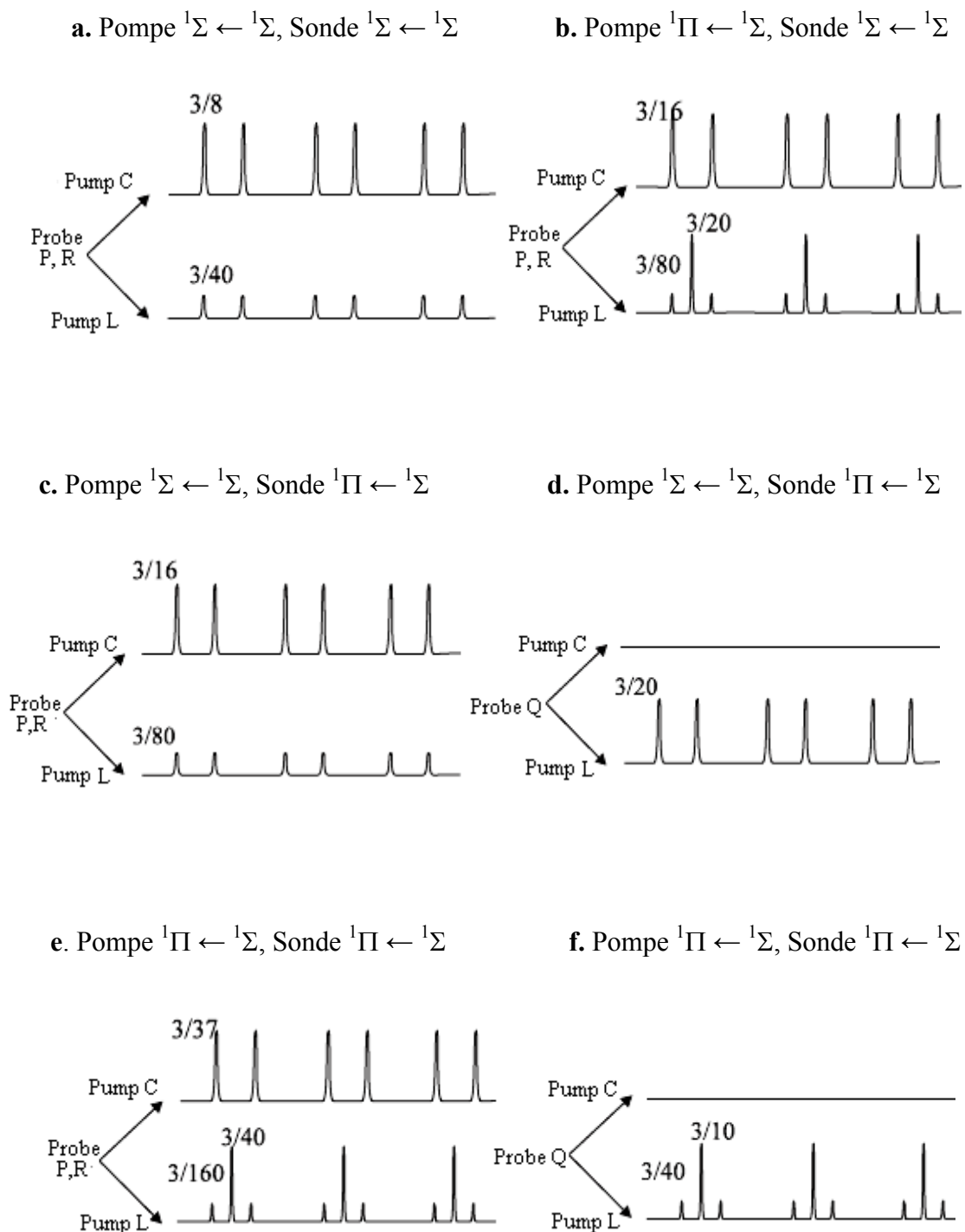


Figure 4 : Intensités relatives d'un schéma de spectroscopie de polarisation laser de type *V* obtenus avec un laser de sonde de fréquence fixe résonant avec une transition *P*, *R* ou *Q*, $^1\Pi \leftarrow ^1\Sigma$ quand le laser de pompe (polarisé linéairement ou circulairement) est balayé autour des transitions $^1\Sigma \leftarrow ^1\Sigma$ ou $^1\Pi \leftarrow ^1\Sigma$ [21].

4.3 ETUDE EXPERIMENTALE

La technique de spectroscopie de polarisation laser est très utile pour sonder les états excités. Elle est très sélective vu que les transitions sont issues seulement du (des) niveau(x) étiqueté(s). Le faisceau sonde ne traversera l'analyseur de façon significative que si les transitions résonantes avec les deux lasers (pompe et sonde) ont un niveau quantique en commun. Cette méthode est aussi très sensible vu que le signal est détecté sur fond noir ce qui a pour effet de compenser les faibles moments de transition dipolaires et /ou coefficients de Franck-Condon. Le schéma expérimental employé à Varsovie est présenté ci-dessous, (figure 5).

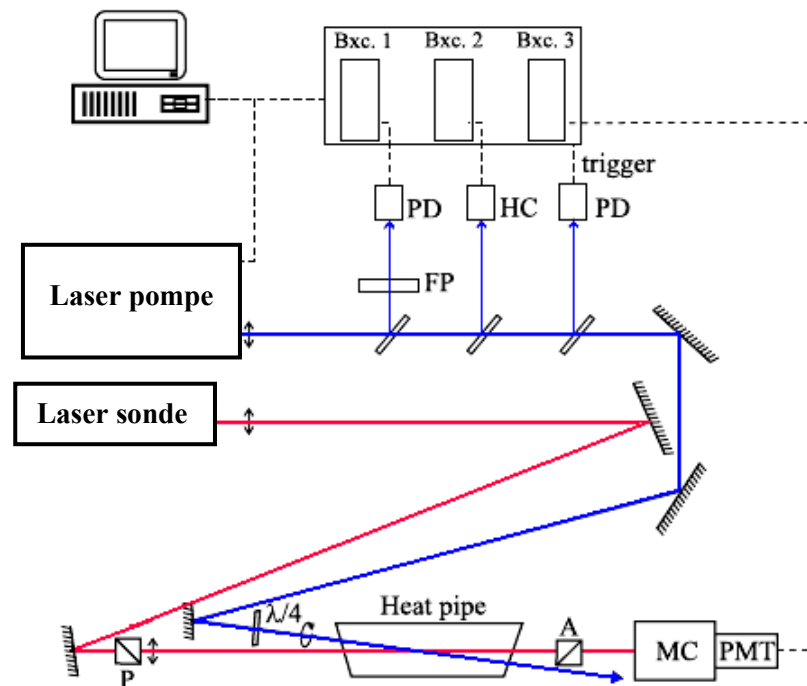


Figure 5 : Schéma expérimental de la PLS : P, Polariseur ; A : Analyseur, HC : lampe à cathode creuse, PD : Photodiode, FP : Interféromètre à Fabry-Pérot, MC : Monochromateur, PMT : Photomultiplicateur.

Les molécules de NaLi sont produites en partie centrale d'un four à deux températures [22] semblable à celui utilisé pour la production de KLi. Le four est chargé dans sa partie centrale par du lithium chauffé à 610 °C au moment où les deux parties externes sont chargées du sodium chauffé à 400 °C (*figure 6*). La pression est maintenue à l'intérieur du four à 4 torrs en introduisant de l'hélium comme gaz tampon.

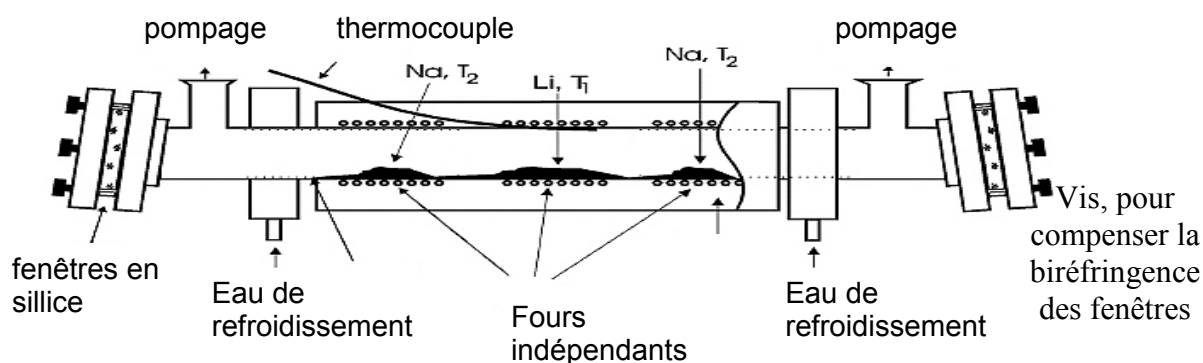


Figure 6 : Le caloduc à deux températures conçu par V. Bednarska et al. [22]. La partie centrale contient du lithium à $T_1 = 610$ °C alors que les parties externes contiennent du sodium à $T_2 = 400$ °C. Du gaz de l'hélium (4 torrs) est utilisé comme gaz tampon.

Les faisceaux lasers de sonde et de pompe passent dans la source placée entre le polariseur et l'analyseur. La raie 496.5 nm du laser Argon (puissance 40 mW) connue pour pouvoir exciter la transition $B^1\Pi (v' = 1, J' = 29) \leftarrow X^1\Sigma (v'' = 0, J'' = 30)$ [4] a été utilisée au cours de cette étude. Le laser de pompe était un système oscillateur/amplificateur pulsé, OPO/OPA (Optical Parametric Oscillator, Sunlite EX, Continuum) balayable dans l'UV entre 28500-33900 cm^{-1} . Il est pompé par la troisième harmonique d'un laser Nd:YAG (Powerlite 8000). Il fournit des pulses UV de 5mJ d'énergie ayant une durée de 10 ns. Sa largeur spectrale est de l'ordre de 0.16 cm^{-1} .

Le système OPO/OPA polarisé linéairement ou circulairement est balayé autour des transitions électroniques investiguées en particulier $F(5)^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ [11]. Quand il est en résonance, il redistribue la population moléculaire des niveaux inférieurs et supérieurs d'une façon non uniforme induisant ainsi une anisotropie optique qui change la polarisation du laser

sonde lorsque ce dernier excite un niveau inférieur en commun. Le photomultiplicateur placé derrière l'analyseur détecte alors un signal d'excitation sur un fond noir. La calibration des nombres d'ondes est effectuée en enregistrant simultanément le spectre d'argon d'une lampe à cathode creuse et les pics d'un interféromètre Fabry-Pérot de 30 GHz (*figure 7*). La précision des mesures des nombres d'onde était meilleure que 0.1 cm^{-1} .

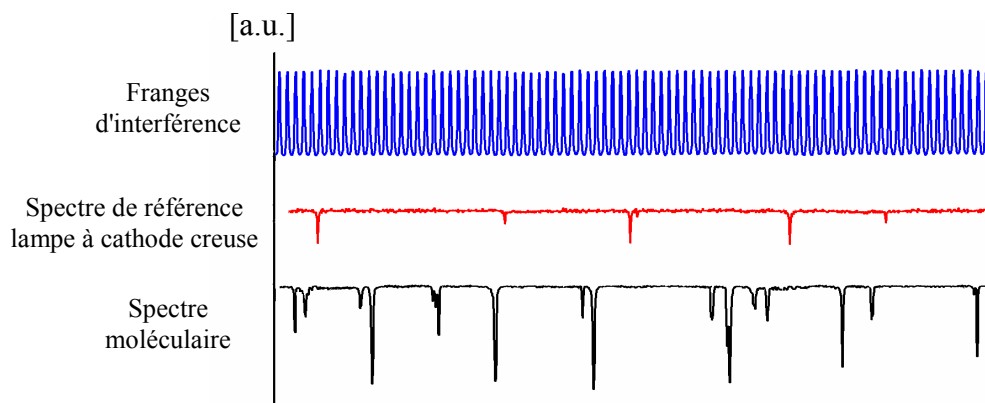


Figure 7 : Les différents types de signal enregistrés simultanément en balayant le laser OPO/OPA. Les raies d'argon et le signal du Fabry Pérot servent à la calibration.

4.4 RESULTAT ET ANALYSE

Les travaux antérieurs, à la fois théoriques et expérimentaux, ont été d'une grande utilité pour l'investigation de cette molécule entre 29000 et 33900 cm^{-1} . En effet les expériences de PLS du groupe polonais sur l'état $E(4)^1\Sigma^+$ [12, 13] nous ont permis d'identifier les transitions de sonde efficace, en l'occurrence $B^1\Pi (v'=1, J'=29) \leftarrow X^1\Sigma (v''=0, J''=30)$. Les constantes vibrationnelles données par Kappes *et al.* [11] et les courbes de potentiel de Schmidt-Mink *et al.* ont été utiles lors de la recherche des états de symétrie $^1\Sigma^+$. L'enregistrement des spectres contenant de NaLi n'a jamais été facile. Le problème essentiel était la présence des transitions appartenant à Na_2 (*figure 8*) qui ont parfois dominé le spectre de NaLi. En effet la raie 496.5 nm qui est résonante avec la transition

$B^1\Pi (v' = 1, J' = 29) \leftarrow X^1\Sigma (v'' = 0, J'' = 30)$ de NaLi est aussi en résonance avec plusieurs transitions fortes dans Na₂ (Tableau 1).

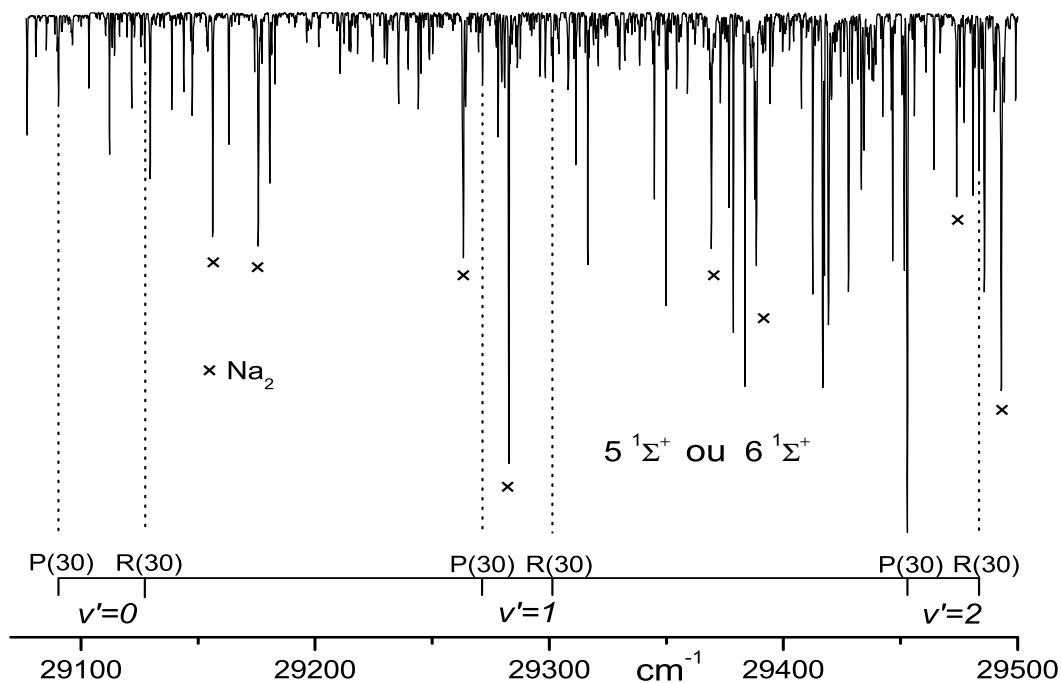


Figure 8 : Une partie d'un spectre de Polarisation de $^{23}\text{Na}^7\text{Li}$. Le laser de sonde ($\lambda = 496.5 \text{ nm}$) excite la transition $B^1\Pi (v' = 1, J' = 29) \leftarrow X^1\Sigma (0, 30)$ de NaLi mais aussi plusieurs niveaux rovibrationnels de la transition $B - X$ de Na₂.

	v''	J''
$\lambda_{\text{sonde}} = 496.5 \text{ nm}$	0	76, 99
	1	13-15, 17, 18, 22, 23, 25, 63, 67
	2	85
	4	30
	5	59
	6	44

Tableau 1: Liste des niveaux rovibrationnels de l'état $X^1\Sigma_g^+$ de Na₂ fortement excités par la raie 496.5 nm du laser à Ar⁺ [23].

En total, nous avons obtenu une dizaine de spectres qui contenait du NaLi et du Na₂. Trois progressions issues du niveau étiqueté, X¹Σ⁺ ($v'' = 0, J'' = 30$) ont été identifiées. L'analyse a montré que ces progressions appartiennent à trois états électroniques différents.

La comparaison des spectres enregistrés pour différentes polarisations du faisceau UV (circulaire ou linéaire) a permis de conclure que deux des états étaient de symétrie ¹Π, à cause de la présence des raies *Q* alors que le troisième était un ¹Σ⁺. Les potentiels *ab initio* calculés des états ¹Σ⁺ montraient que cet état pourrait être identifié comme 5¹Σ⁺ déjà observé par Kappes *et al.* [11], ou un nouvel état 6¹Σ⁺ jamais observé expérimentalement. L'absence des calculs théoriques concernant les états ¹Π dans cette zone d'énergie a compliqué l'analyse et l'attribution des niveaux vibrationnels des deux états ¹Π enregistrés.

Pendant mon séjour à Varsovie, nous avons pu accumuler suffisamment d'informations pour effectuer une analyse et caractérisation préliminaire pour un seul des états ¹Π.

Dans ce chapitre, nous allons étudier et analyser un seul état qui est de symétrie ¹Π (pour les deux autres états nous n'avons pas obtenu assez d'observations). Un ajustement de type Dunham et une courbe de potentiel numérique vont être présentés.

Nous avons observé 55 raies contenant 19 niveaux vibrationnels ($v' = 0 - 19$) décrits seulement trois niveaux rotationnels (29, 30, 31) dus aux raies *P(30)*, *Q(30)* et *R(30)* issues du niveau étiqueté ($v'' = 0, J'' = 30$). L'attribution a été établie en admettant que le premier niveau enregistré correspond à $v' = 0$. Malheureusement, les intensités n'ont pas servi pour valider cette hypothèse puisque toutes les transitions observées sont issues de $v'' = 0$.

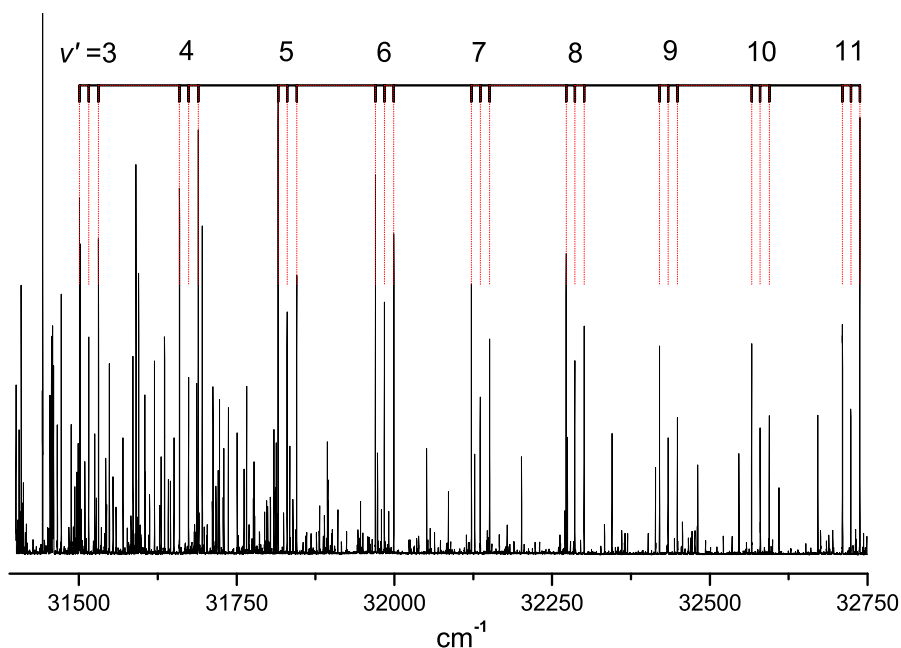


Figure 9 : Une partie du spectre de Na^7Li obtenue en utilisant la raie 496.5 nm du laser Ar^+ (sonde) et un laser OPO/OPA (pompe) polarisé linéairement. Les niveaux v' attribués appartiennent à la transition $^1\Pi (v', J' = J'' \text{ ou } J'' \pm 1) \rightarrow X^1\Sigma^+ (v'' = 0, J'' = 30)$.

Les nombres d'onde des raies enregistrées ont été convertis en énergies rovibrationnelles de l'état du haut en se référant à l'origine d'énergie de l'état fondamental en utilisant précisément les énergies vibrationnelles et les constantes de rotation et de dissociation du niveau ($v'' = 0, J'' = 30$) de l'état fondamental ($G_{v=0} = 127.832 \text{ cm}^{-1}$, $B_{v=0} = 0.374259 \text{ cm}^{-1}$, $B_{v=0} = 0.374259 \text{ cm}^{-1}$ et $D_{v=0} = 0.32124 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ [9]). Les niveaux d'énergies de l'état supérieur ont été ensuite ajustés à des polynômes de Dunham

$$T(v, J) = T_e + \sum_{l,m} Y_{lm} \left(v + \frac{l}{2} \right)^l [J(J+1) - l]^m \quad (4.1)$$

Cette expression est valide pour les niveaux de parité f , alors que pour les niveaux de parité e , il faut ajouter un terme $q_v J(J+1)$ pour décrire les interactions de dédoublement lambda. L'ajustement simultané des 55 raies observées a donné une déviation standard pondérée = 0.052 cm^{-1} . Les constantes de Dunham décrivant l'état $^1\Pi$ en investigation sont données dans le *tableau 2*.

Coefficient	Valeur (cm ⁻¹)	σ (%)
T_e	31180.46	0.001
Y_{10}	169.388	0.021
Y_{20}	-1.1382	0.48
Y_{30}	0.913×10^{-2}	4.5
Y_{40}	-0.28×10^{-3}	3.7
Y_{01}	0.25567	0.11
Y_{11}	-0.260×10^{-2}	0.91
q	0.27×10^{-3}	6.5

Tableau 2 : Coefficients de Dunham de l'état $^1\Pi$ observé dans Na⁷Li et paramètre de dédoublement lambda (q) obtenu à l'issue de l'ajustement des 55 raies enregistrées: 19 niveaux vibrationnels ($v' = 0 - 19$) et 3 niveaux rotationnels ($J' = 29 - 31$).

A partir des coefficients de Dunham ci-dessus, nous avons calculé une courbe de potentiel en appliquant la méthode de Rydberg Klein Rees (RKR). Le nombre très limité des nombres quantiques rotationnels ($J' = 29-31$) n'a pas permis de construire une courbe très précise. Les énergies moléculaires ont été ensuite ajustées sur une courbe de potentiel définie par des points (algorithme développé par le groupe polonais) (*figure 10*). Les coordonnées de cette courbe sont données dans *tableau 3*.

R [Å]	U [cm ⁻¹]	R [Å]	U [cm ⁻¹]
<u>2.1</u>	42700.239	4.3	32157.203
<u>2.3</u>	38560.408	4.5	32573.040
<u>2.5</u>	35281.660	4.7	32927.674
2.7	33392.799	4.9	33318.457
2.9	32244.581	5.1	33698.893
3.1	31581.452	5.3	34057.816
3.3	31259.964	<u>5.5</u>	34384.377
3.5	31180.639	<u>5.7</u>	34676.678
3.7	31277.644	<u>5.9</u>	34955.918
3.9	31499.353	<u>6.1</u>	35228.114
4.1	31803.420	<u>6.3</u>	35469.898

Tableau 3 : Courbe d'énergie potentielle (IPA) de l'état $^1\Pi$ de Na⁷Li. La courbe étant fiable pour $2.7\text{Å} < R < 5.3\text{Å}$, les distances internucléaires soulignées sont rajoutées pour assurer des conditions limites convenables pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Cette courbe reproduit les 55 énergies rovibrationnelles avec une déviation standard pondérée de l'ordre de 0.04 cm^{-1} . Cette courbe d'énergie potentielle donnera vraisemblablement de meilleures prédictions des énergies non observées que les coefficients de Dunham du tableau 2.

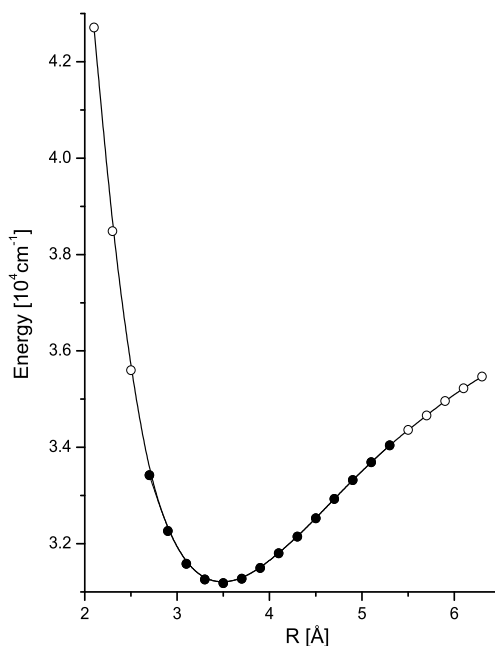


Figure 10 : La courbe de potentiel IPA de l'état $^1\Pi$ de NaLi. Les points indiquent la zone 'précise' de la courbe alors que les cercles sont une extrapolation.

Les niveaux observés ont permis de déterminer la courbe entre $2.7 < R < 5.3 \text{ Å}$. (points, figure 10 A.). Les points extérieurs, extrapolations d'une courbe RKR préliminaires, sont nécessaires pour l'intégration numérique, mais ne sont pas optimisés par l'ajustement.

4.5 CONCLUSION

L'état $^1\Pi$ étudié correspond soit à l'état $3^1\Pi$ soit l'état $4^1\Pi$. En effet, il a une énergie électronique $T_e \sim 31180 \text{ cm}^{-1}$ *. En plus l'énergie de dissociation de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ est $D_e = 7105.5 \pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$ [9]. Par conséquent l'énergie de dissociation de l'état $^1\Pi$ devrait être inférieure à $38285.5 \pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$. Or, en utilisant les énergies d'excitation des atomes de Na et de Li [24], on trouve que les asymptotes atomiques correspondant à cet état appartiennent:

- soit à $\text{Na}(3d)+\text{Li}(2s)$ située à 36278 cm^{-1} ce qui correspondrait à l'état $3^1\Pi$
- soit à $\text{Na}(4p)+\text{Li}(2s)$ située à 37375 cm^{-1} ce qui correspondrait à l'état $4^1\Pi$

Il est important de signaler que P. Kowalczyk, W. Jastrzębski et leurs collaborateurs ont poursuivi l'étude sur NaLi dans cette zone spectrale. Ils ont utilisé notamment un laser à colorant basse résolution (fonctionnant avec DCM comme colorant) comme sonde pour s'affranchir des raies de Na_2 et pour étendre le nombre des niveaux rotationnels observés. En effet, contrairement au laser Ar^+ qui étiquette plusieurs niveaux de Na_2 , il est possible d'exciter avec le laser à colorant des transitions connues du système $A^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ [7] de NaLi qui ne sont pas en résonance avec des transitions de Na_2 .

La suite du travail évoqué ici sera publiée dans Chemical Physics Letters [article sous presse, mai 2007] où les deux états $^1\Pi$ ont été étudiés plus en détails.

Il en résulte que l'énergie électronique à l'équilibre de l'état étudié dans ce chapitre est plus élevée que celle de l'autre état ($T_e = 31178.7$ et 29981.59 cm^{-1} respectivement). Par conséquent l'état décrit dans ce chapitre est finalement identifié comme $4^1\Pi$. Il se dissocierait en $\text{Li}(2s) + \text{Na}(4p)$.

* voir ajustement de Dunham: Tableau 2

Référence :

- [1] L. Windholz, 2nd International School of Quantum Electronics: Laser Physics and Applications, in: P. A. Atanasov, S. Cartaleva (EDs.), Proceedings of SPIE, vol. 4397, P. 32
- [2] V. Wippel, C. Binder, and L. Windholz, Eur. Phys. J. D **21**, (2002) 101.
- [3] G. Auböck, C. Binder, L. Holler, V. Wippel, K. Rumpf, J. Szczepkowski, W. E. Ernst, and L. Windholz, J. Phys. B **39**, (2006) S871.
- [4] M. M. Hessel, Phys. Rev. Lett. **26**, (1971) 215.
- [5] F. Engelke, G. Ennen, and K. H. Meiwes, Chemical Physics **66**, (1982) 391.
- [6] C. E. Fellows, J. Vergès, and C. Amiot, Mol. Phys. **63**, (1988) 1115.
- [7] C. E. Fellows, J. Mol. Spectrosc. **136**, (1989) 369.
- [8] C. E. Fellows, J. Verges, and C. Amiot, J. Chem. Phys. **93**, (1990) 6281.
- [9] C. E. Fellows, J. Chem. Phys. **94**, (1991) 5855.
- [10] C. E. Fellows, R. F. Gutierrez, and A. D. Tavares, Chem. Phys. Lett. **236**, (1995) 538.
- [11] M. Kappes, K. Marti, P. Radi, M. Schär, and E. Schumacher, Chem. Phys. Lett. **107**, (1984) 6.
- [12] W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, R. Nadyak, and A. Pashov, Spectrochimica Acta A **58**, (2002) 2193.
- [13] N. H. Bang, W. Jastrzębski, and P. Kowalczyk, J. Mol. Spectrosc. **233**, (2005) 290-292.
- [14] I. Schmidt-Mink, W. Müller, and W. Meyer, Chem. Phys. Lett. **112**, (1984) 120.
- [15] N. H. Bang, A. Grochola, W. Jastrzębski, P. Kowalczyk, and H. Salami, Optica Applicata **36**, (2006) 499-504.
- [16] R. E. Teets, R. Feinberg, T. W. Hänsch, and A. L. Schawlow, Phys. Rev. A **24**, (1981) 822.
- [17] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy, Basic Concepts and Instrumentation*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (1981).
- [18] W. Jastrzębski and P. Kowalczyk, Chem. Phys. Lett. **227**, (1994) 283-286.
- [19] W. Jastrzębski and P. Kowalczyk, Phys. Rev. A **51**, (1995) 1046-1051.

-
- [20] R. E. Teets, PhD Thesis: *Polarization Labelling Spectroscopy of molecules*, Stanford University, (1978).
- [21] A. Pashov, PhD Thesis: *Laser spectroscopy of selected excited electronic states of alkali metal diatomic molecules*, Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, (2000).
- [22] V. Bednarska, I. Jackowska, W. Jastrzębski, and P. Kowalczyk, *Meas. Sci. Technol.* **7**, (1996) 1291-1293.
- [23] A. Grochola, W. Jastrzębski, and P. Kowalczyk, *J. Mol. Spectrosc.* **232**, (2005) 291.
- [24] NIST, National Institute of Standards and Technology, <http://www.nist.gov>

CONCLUSION

Nous avons mis en évidence pour la première fois l'état $a^3\Sigma^+$ dans la molécule de KLi. Cette observation a été enregistrée en spectroscopie de fluorescence induite par laser couplée à un spectromètre à transformée de Fourier en excitant des niveaux de l'état $B^1\Pi$ perturbés par des états triplets voisins. Seulement six niveaux vibrationnels situés entre 7 et 87 cm^{-1} de l'asymptote atomique $K(4s) + Li(2s)$ ont été détectés dans $^{39}\text{K}^6\text{Li}$. Vu que l'état $a^3\Sigma^+$ est peu lié et que les forces de liaison varient en C_6/R^6 et C_8/R^8 , nous avons utilisé un potentiel analytique hybride (potentiel de Morse modifié avec transition douce vers une forme correcte à grande distance internucléaire R). Vu l'absence d'observations pour d'autres isotopologues, l'attribution vibrationnelle n'a pas été simple. Les calculs *ab initio*, selon accord sur les intervalles vibrationnelles observées ou la constante rotationnelle obtenue, ont suggéré que le 1er niveau observé serait $v'' = 5 \pm 1$. Les ajustements analytiques basés sur le potentiel Morse-Long Range MLR, nous ont permis d'écarter facilement les hypothèses de $v'' = 4$ et 6. Une fois les niveaux vibrationnels attribués, les énergies rovibrationnelles observées ont été référencées à la limite de dissociation connue à l'issue de l'étude sur l'état fondamental*. Plusieurs modèles ont convergé avec un écart type inférieur à l'incertitude expérimentale donnant finalement une énergie de dissociation $\mathcal{D}_e = 287 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ et une distance internucléaire $R_e = 4.99 \pm 0.09\text{ \AA}$ (calcul *ab initio* a donné $\mathcal{D}_e = 273\text{ cm}^{-1}$ et $R_e = 4.97\text{ \AA}$). Une courbe de potentiel a été calculée en fixant R_e et \mathcal{D}_e avec $p = 3$, $N_S = 1$ et $N_L = 6$. Ensuite, les constantes spectroscopiques ont été données pour les deux isotopologues.

Les données expérimentales de l'état $X^1\Sigma^+$ de l'isotopologue principal, K^7Li ont été étendues en observant deux niveaux vibrationnels $v'' = 45$ et 46 avec beaucoup de nombres quantiques rotationnels dus aux collisions. Ces collisions ont été obtenues en excitant la

* Une étude simultanée de l'état $a^3\Sigma^+$ et $X^1\Sigma^+$ n'était pas encore envisagée dans le programme d'ajustement **DPotFit**

transition $B^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ Q(18) 14–2. Le dernier niveau observé a une énergie de liaison de $\sim -18.7 \text{ cm}^{-1}$ et des points tournants $R_{\min} = 2.36 \text{ \AA}$ et $R_{\max} = 9.64 \text{ \AA}$, sachant que le rayon de Le Roy pour l'asymptote fondamentale de KLi est $R_{Le\text{ Roy}} = 10 \text{ \AA}$.

Pour $^{39}\text{K}^6\text{Li}$, nous avons observé 45 niveaux vibrationnels pour un grand nombre de nombres quantiques rotationnels. Le dernier niveau ($v'' = 44$) se trouve environ 8.7 cm^{-1} en dessous de la limite de dissociation. En effet, en excitant les niveaux $v' = 17\text{--}22$ de l'état $B^1\Pi$, nous avons détecté des transitions vers les très hauts niveaux de l'état fondamental simultanément avec les transitions vers l'état $a^3\Sigma^+$.

Des ajustements selon l'approche de Dunham ont été faits séparément pour les deux isotopologues de KLi et des constantes spectroscopiques en ont été tirées. Les énergies de dissociation calculées n'avaient pas la précision souhaitée pour espérer détecter une éventuelle différence entre les deux isotopologues.

Ensuite, des ajustements simultanés selon les paramètres de Dunham puis selon un potentiel analytique M-LR ont donné une différence entre les deux énergies potentielles de $0.028(8) \text{ cm}^{-1}$ tout en donnant les paramètres de corrections dues aux effets non Born Oppenheimer et qui sont comparables avec les paramètres obtenus pour Li_2 .

Dans le cadre d'une coopération Franco polonaise, nous avons réalisé la première observation des spectres d'excitation de NaLi résolus rotationnellement dans la zone entre $29000 - 33900 \text{ cm}^{-1}$ en excitant la transition $B^1\Pi (v' = 1, J' = 29) \leftarrow X^1\Sigma (v'' = 0, J'' = 30)$. L'enregistrement des spectres d'excitation avec un laser de pompe polarisé circulairement ou linéairement a permis d'identifier trois états excités ($5\Sigma^+$ ou $6\Sigma^+$ et deux états $^1\Pi$ plus hauts que $D(2)^1\Pi$). Ce travail préliminaire a été poursuivi indépendamment par l'équipe polonaise (Thèse N. H. Bang).

Les travaux présentés en annexes A et B sortent du cadre de l'investigation des espèces alcalines.

Annexe A : Atlas spectral de référence (Iode) en format ascii*

L'atlas du spectre de l'iode moléculaire est couramment utilisé pour calibrer des spectres d'excitation dans le visible et infrarouge proche, dans de nombreux laboratoires. Ce calibrage est réalisé après l'enregistrement et peut être très fastidieux. Ayant reçu des demandes pour cet atlas en format électronique, et ayant ressenti le besoin pour exploiter nos propres spectres, nous avons enregistré par spectroscopie de Fourier l'atlas de l'iode moléculaire à une résolution de 0.02 cm^{-1} sous forme électronique directement exploitable au Laboratoire.

Annexe B : Détermination de la constante spin orbite de CuCl_2 de l'état fondamental $^2\Pi_g$ †

Cette étude concerne les spectres de fluorescence induite par laser réalisés sur une source à jet effusif haute température de CuCl_2 . J'ai participé essentiellement à la phase expérimentale de ce travail lors d'une visite d'un doctorant britannique (Philip Hodges de l'université d'Oxford).

* H. Salami and A. J. Ross, *J. Mol. Spectrosc.* **233**, (2005) 157

† P. H. Hodges, A. J. Ross, P. Crozet, H. Salami and J. M. Brown, *JCP* **127**, (2007) 024309

ATLAS SPECTRAL DE REFERENCE (I_2) EN FORMAT ASCII

La transition B-X de la molécule d'iode a fourni depuis de nombreuses années un moyen de calibrer les fréquences dans le visible et le proche infrarouge des expériences spectroscopiques. Plusieurs Atlas du spectre d'absorption de la transition B-X de l'iode existent déjà. Le premier, réalisé en spectrométrie de Fourier par Gerstenkorn et Luc couvre la région $11000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$ [1-3], mais n'existe que sur format papier. De plus une correction systématique de 0.0056 cm^{-1} doit être appliquée à cet atlas au-delà de 14000 cm^{-1} [4]. Un atlas à résolution sub-Doppler a été publié par le Japan Society for the Promotion of Science par Kâto *et al.* (15000 cm^{-1} à 20000 cm^{-1}) [5]. Une combinaison de ces mesures est disponible commercialement sous forme de spectre synthétique (Toptica photonics) [6]. En dehors des expériences exigeant une résolution sub-Doppler, l'emploi de l'atlas japonais s'avère très fastidieux, et l'atlas d'Aimé Cotton omet volontairement toute raie distordue ou très faible. Notre spectre 'brut' [7] complète donc certaines zones spectrales, et permettrait une comparaison directe, graphique, avec n'importe quel logiciel capable de lire un fichier en ascii. Il devient alors facile de comparer même les zones où le spectre de l'iode est localement faible ou ayant des raies partiellement résolues.

Notre spectre de l'iode [7] a été enregistré à l'aide d'un spectromètre transformée de Fourier (BOMEM DA3) dans la zone de 14500 à 20500 cm^{-1} avec une résolution de 0.02 cm^{-1} . La largeur des raies est entre 0.035 - 0.05 cm^{-1} à cause de la structure hyperfine non résolue dans ce spectre. Une lampe halogène de 100 W éclaire une cellule d'iode de 50 cm de longueur. La lumière transmise est ensuite focalisée à l'entrée du BOMEM afin d'être détectée avec une Si-diode avalanche (RCA). Vu que l'intensité de la source ne convient la sensibilité du détecteur que sur de petites largeurs spectrales, et en tenant compte du rapport signal sur bruit et de la température de la source, on a été amené à diviser le spectre en quatre zones spectrales (Table 1).

Zone spectrale (cm ⁻¹)	Filtres optiques	Température (°C)
19100-20500	Corning CS 4-97+Corning CS 5-56	20
16500-19500	Corning CS 4-97	20
15400-17400	Corning CS 3-67+Corion LS 650	50
14500-16500	Corning CS 2-61 +Corion LS 700	190

Table 1: *Filtres optiques nécessaires pour enregistrer différentes zones spectrales et les températures auxquelles il faut chauffer la cellule d'iode pour enregistrer ces zones..*

Le temps d'acquisition de chaque partie du spectre est estimé à 8h / spectre. Une fois le spectre assemblé, nous avons comparé les nombres d'ondes de quelques deux cents raies de notre spectre aux valeurs correspondantes de Gerstenkorn et de Katô. Les différences entre les nombres d'ondes mesurés au LASIM et ceux mesurés à Aimé Cotton par Gerstenkorn et Luc, et à l'université de Kobe au Japon par Katô *et al.* sont représentées en *figure 1*.

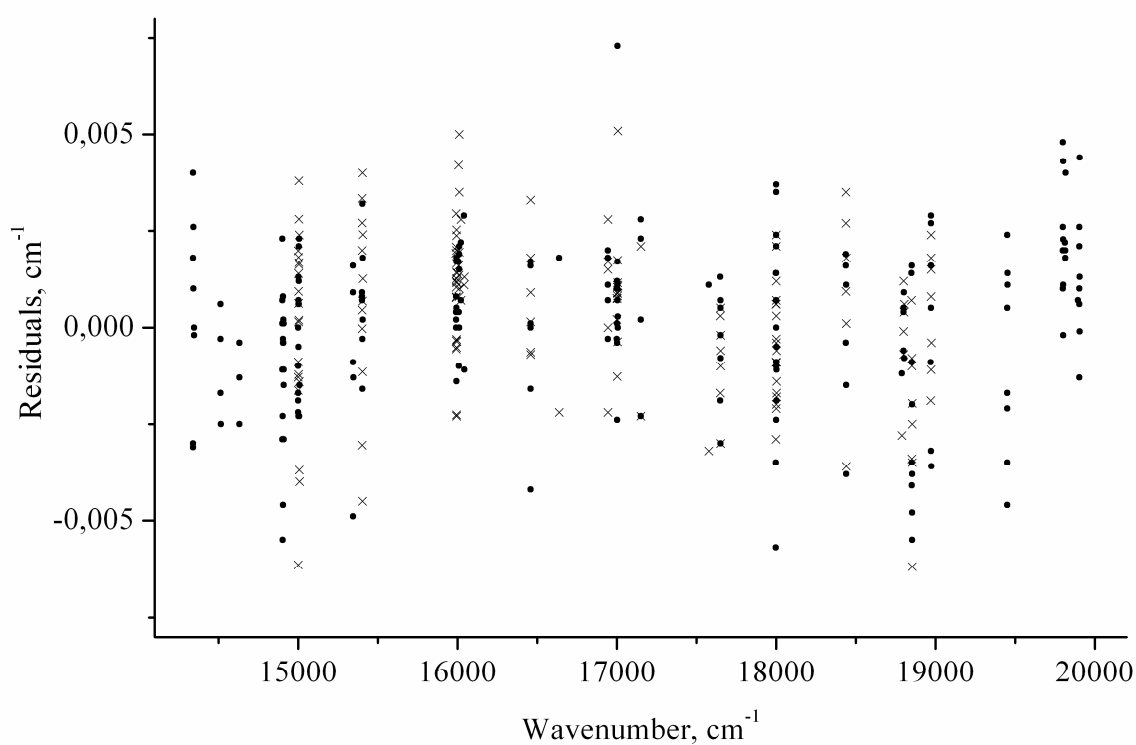


Figure 1 : *Représentation des écarts des nombres d'ondes entre le spectre enregistré à Lyon et ceux Gerstenkorn et Luc (cercles) et de Katô et al. (croix).*

L'écart est tellement petit qu'il a fallu corriger nos valeurs de seulement ($\sim 4 \times 10^{-7} \sigma$). Nous estimons que notre spectre est fiable à $\pm 0.003 \text{ cm}^{-1}$ près sauf pour la région entre $15797.7 - 15798.5 \text{ cm}^{-1}$ où se trouve la raie du laser HeNe utilisé pour la calibration interne du spectromètre de Fourier.

Une partie du spectre final est illustrée dans la *figure 2*.

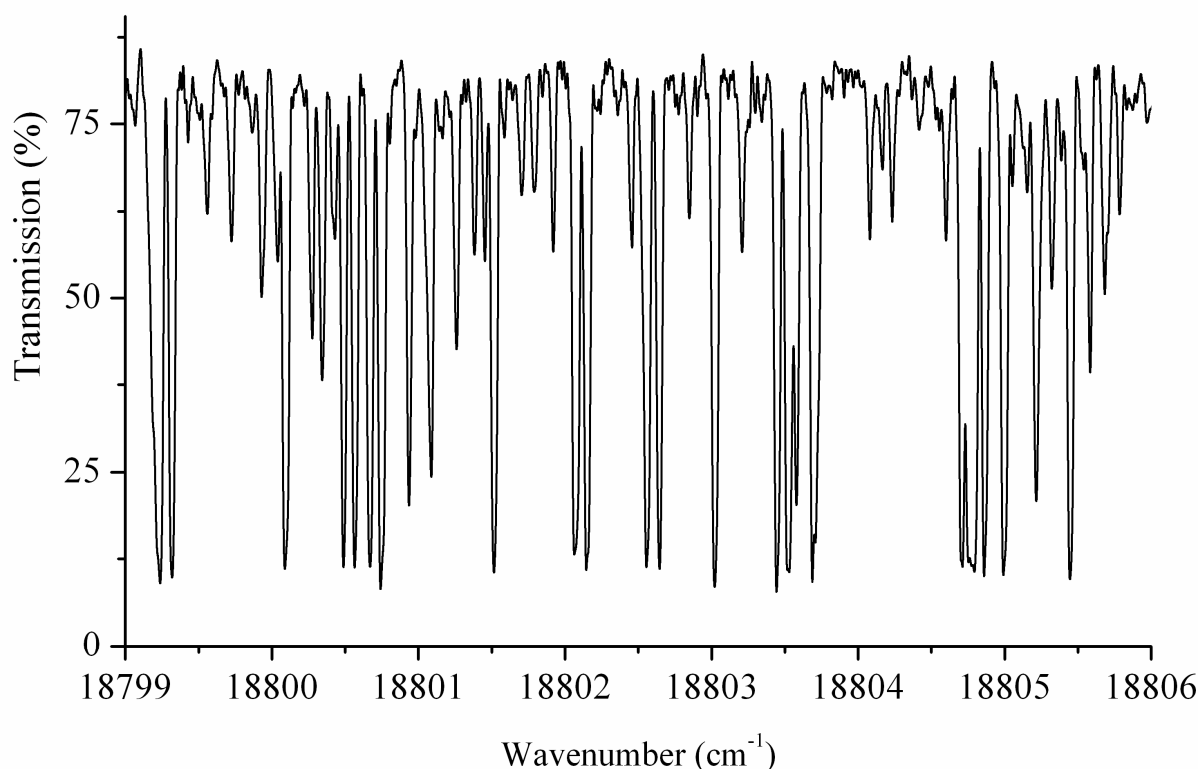


Figure 2 : Spectre d'absorption de la molécule d'iode de 18799 à 18806 cm^{-1} .

Ce travail a été publié dans "Journal of Molecular Spectroscopy **233** (2005) 157–159". Le spectre est disponible sur ScienceDirect (www.sciencedirect.com) et sur l'archive de "Ohio State University" (http://msa.lib.ohio-state.edu/jmsa_hp.htm). Le travail a suscité un nombre gratifiant de demandes de la part de nos collègues «spectroscopistes laser».

Références :

- [1] S. Gerstenkorn and P. Luc, *Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode (15600 – 20000 cm⁻¹)* (Editions CNRS, Paris, 1977).
- [2] S. Gerstenkorn and P. Luc, *Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode (14000 – 15600 cm⁻¹)* (Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Orsay, 1980).
- [3] S. Gerstenkorn, J. Vergès, and J. Chevillard, *Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode 11000 – 14000 cm⁻¹* (Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Orsay, 1982).
- [4] S. Gerstenkorn and P. Luc, *Revue de Physique Appliquée* **14**, (1979) 791-794.
- [5] H. Katô and Coworkers, *Doppler Free High Resolution Spectral Atlas of Iodine Molecule*, Japan Society for the Promotion of Science, (2000).
- [6] Iodine Spectrum Calculating Software "Iodine Spec", from Toptica Photonics, Germany.
- [7] H. Salami and A. J. Ross, *J. Mol. Spectrosc.* **233**, (2005) 157-159.

MESURE DE LA CONSTANTE SPIN-ORBITE DE CuCl_2

L'état fondamental de CuCl_2 est de symétrie $^2\Pi_g$, sa constante de couplage spin-orbite n'est pas encore bien connue. La plupart des informations sur CuCl_2 dans son état fondamental ont été obtenues en fluorescence induite par laser [1-3] mais aucune de ces expériences n'a révélé des transitions vers la composante $^2\Pi_{1/2}$. La localisation de cette composante n'est pas bien déterminée, bien que la spectroscopie de CuCl_2 piégé dans des matrices de gaz rare a suggéré que la composante supérieur se trouve à $\sim 475 \text{ cm}^{-1}$ en dessus de $^2\Pi_{1/2}$ [4]. Le schéma théorique le plus simple des trois premiers états électroniques suggère qu'ils résultent de la même configuration d^9 . Ces états sont prédits d'être $^2\Pi_g$, $^2\Sigma_g^+$ et $^2\Delta_g$, dans l'ordre croissant d'énergie [5]. Les transitions depuis un état $^2\Pi_{u(3/2)}$ devraient être permises vers toutes les composantes $\Lambda_{g(\Omega)}$, pas forcément toutes très intenses. Malgré la forte fluorescence vers l'état $^2\Pi_{3/2}$, il n'y a aucune indication sur des transitions vers les états $^2\Sigma_g^+$ et $^2\Delta_g$ (les études en spectroscopie de matrice suggèrent l'existence de ces états mais les attributions –appuyées sur des calculs *ab initio*– restent spéculatives).

Des études de fluorescence induite par laser ont révélé des perturbations entre quelques niveaux vibrationnels (ν_1 0 ν_3) de l'état $X^2\Pi_g$ et des niveaux ν' non identifiés de l'état $A^2\Sigma_g^+$ [6]. Ces perturbations engendrent des déplacements de quelques cm^{-1} par rapport à la position attendue pour les niveaux $^2\Pi_g$, et permettent d'observer une structure hyperfine de Cu résolue sur des extra raies. Puisque toute observation de l'état $A^2\Sigma_g^+$ est perturbée par les états $^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2}$, une interprétation propre requiert la connaissance de la valeur de séparation spin-orbite entre ces deux états. La connaissance de cette valeur permet à son tour la détermination des nombres quantiques vibrationnels ν' et ν'' impliqués dans la perturbation. A partir de ce point, on peut déterminer la position de l'état $A^2\Sigma_g^+$ par rapport à $X^2\Pi_g$ ainsi que les constantes vibrationnelles de CuCl_2 dans cet état.

La molécule de CuCl_2 est "difficile" à traiter aussi bien au plan expérimental qu'au plan théorique. Les différents calculs théoriques réalisés [5, 7-12] ont manqué de précision et de fiabilité. Par exemple, les calculs CPF de Bauschlicher et Roos [5] ont placé l'état $^2\Pi_{1/2}$ en dessous de l'état $^2\Pi_{3/2}$, contrairement aux résultats expérimentaux. Même les calculs CASSCF

récents [13] sont équivoques par rapport aux signes de la constante de couplage spin-orbite, ce qui met en doute l'estimation de sa valeur absolue.

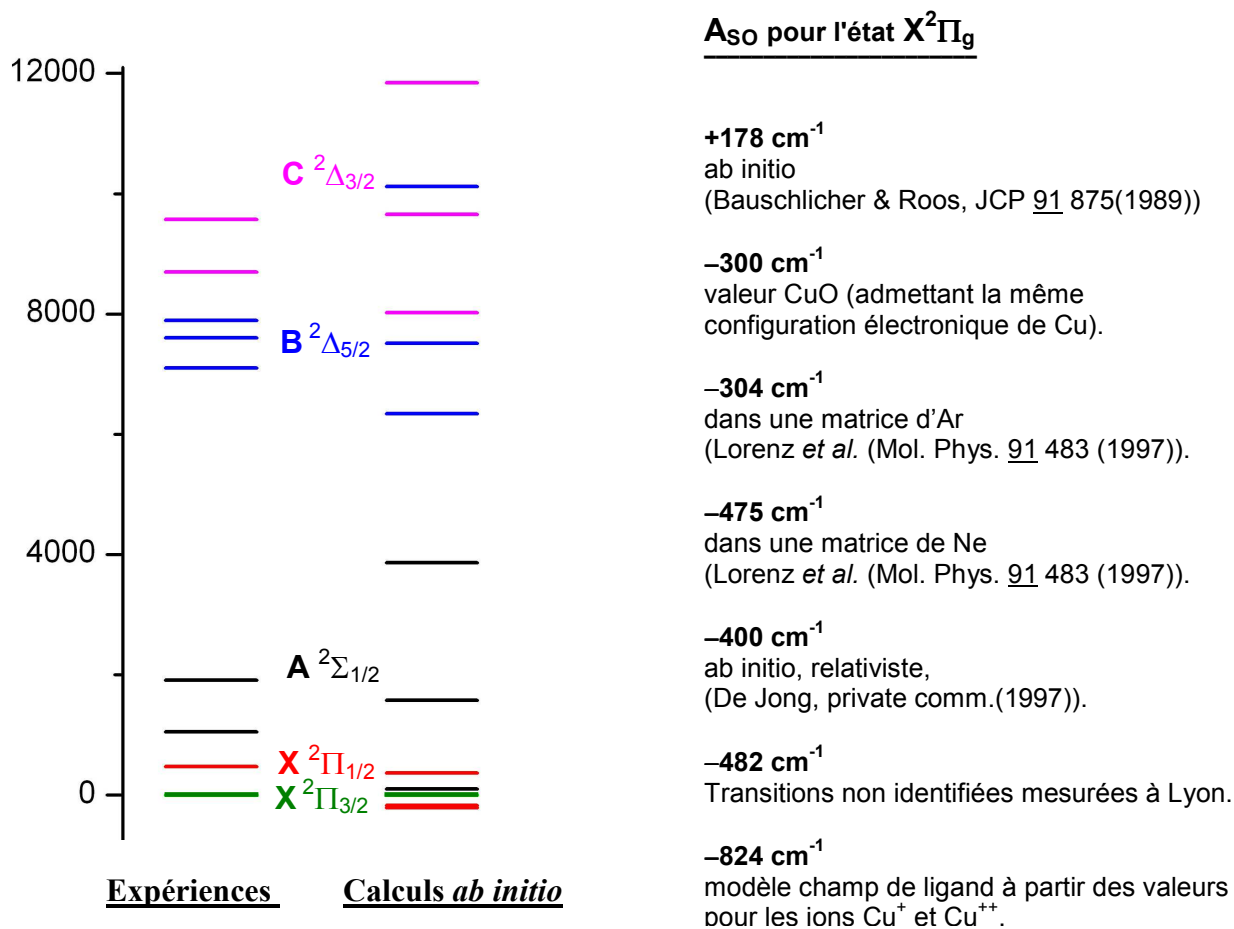


Figure 1 : *A gauche est présentée la localisation des états électroniques de CuCl_2 obtenus expérimentalement et théoriquement. A droite, sont données les estimations théoriques et expérimentales de la séparation spin orbite de l'état fondamental de la molécule de CuCl_2 .*

La molécule de CuCl_2 a fait l'objet des études complémentaires entre Lyon et Oxford. L'équipe de Lyon a produit cette molécule à haute température et l'a excitée par un laser continu monomode vers un seul niveau rovibrationnel, la fluorescence obtenue a été étudiée par la technique de transformée de Fourier à très haute résolution. À Oxford, CuCl_2 est produite dans un jet moléculaire et est étudiée généralement en spectroscopie de fluorescence (en excitation). Les informations obtenues concernent généralement la molécule dans l'état

excité ${}^2\Pi_u$. Une illustration montrant la différence entre la fluorescence excitée en jet moléculaire et en source à haute température est donnée dans la *figure 2*.

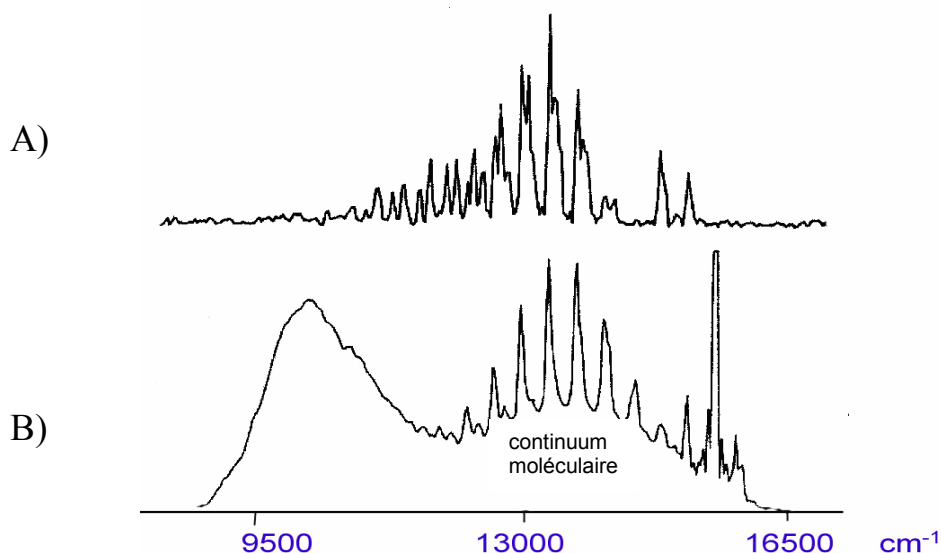


Figure 2 : spectre à basse résolution (62 cm^{-1}) de fluorescence de CuCl_2 produit en expansion supersonique (A) et dans une cellule à 750°C (B). Les spectres sont enregistrés sans filtres optiques. La raie la plus intense dans le spectre B) est due au laser He-Ne (15798 cm^{-1}) de l'interféromètre (figure reproduite de référence [2]).

Parmi les nombreux spectres de CuCl_2 enregistrés à Oxford, A. Ross *et al.* [2] ont étudié quelques uns en fluorescence dispersée à Lyon. En excitant des raies dans la tête de bande (branche R) dans ${}^{65}\text{Cu}{}^{35}\text{Cl}_2$ à 17057.81 cm^{-1} , ils ont obtenu un signal aux alentours de 475 cm^{-1} (*figure 3*) qui n'apparaît dans aucun des autres spectres. Ce signal a été considéré comme un sérieux candidat pour une transition vers la composante ${}^2\Pi_{1/2}$ surtout que les expériences de fluorescence induite par laser de CuCl_2 étudiée en matrice de gaz rare [4] ont montré des transitions à 475 cm^{-1} en dessus de l'état fondamental que les auteurs ont suggéré être la composante de spin ${}^2\Pi_{1/2}$. Le même intervalle a été mesuré en matrice d'argon à 304 cm^{-1} .

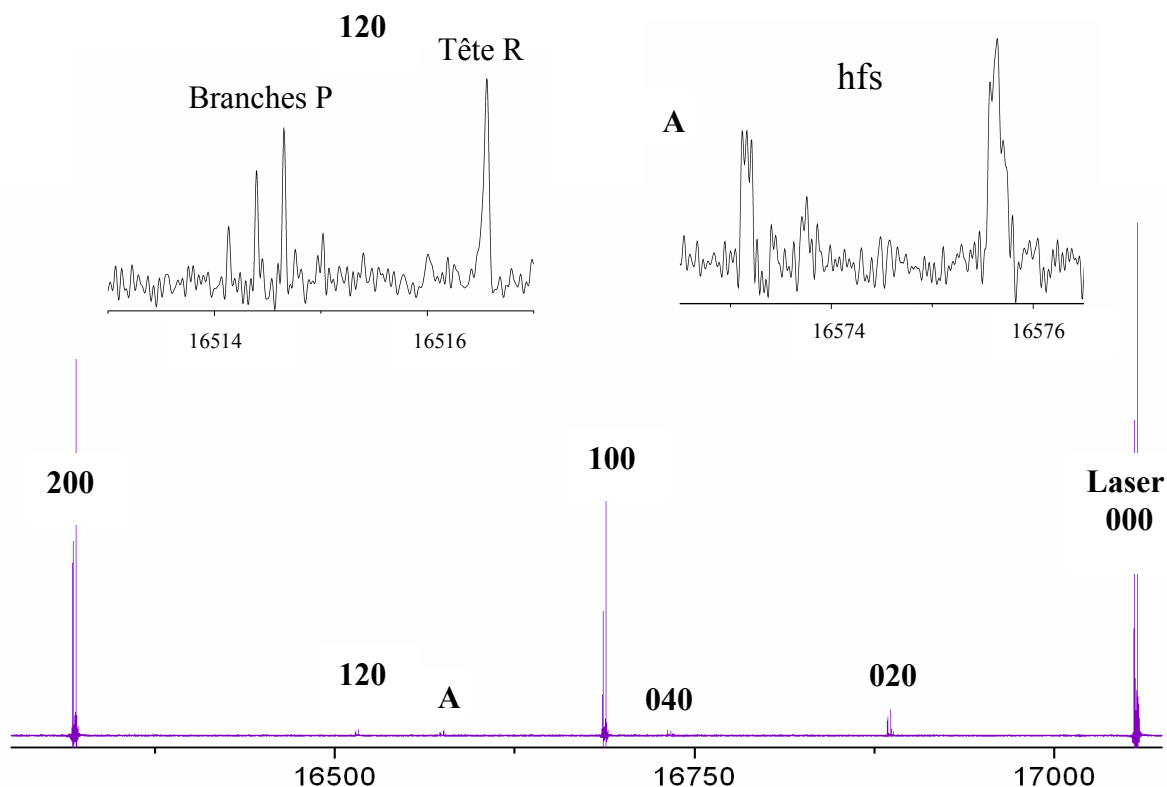
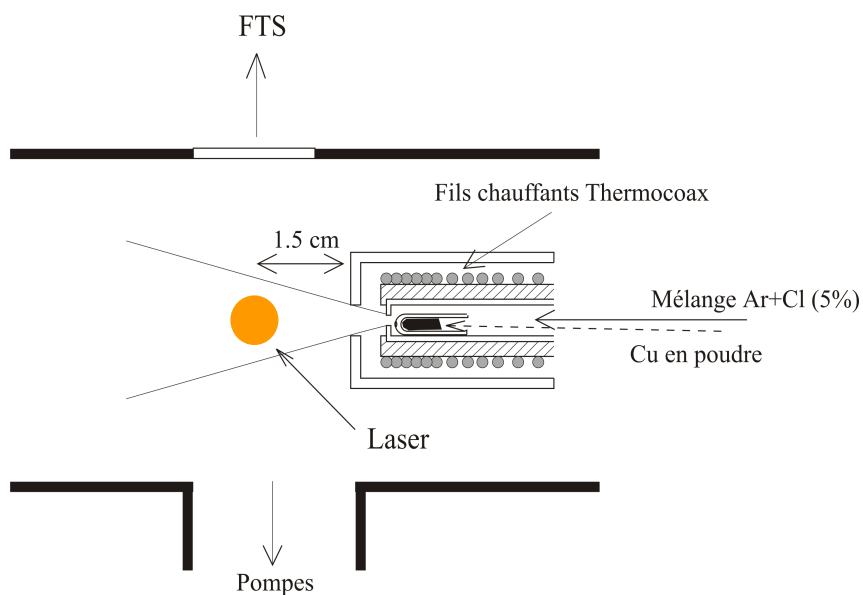


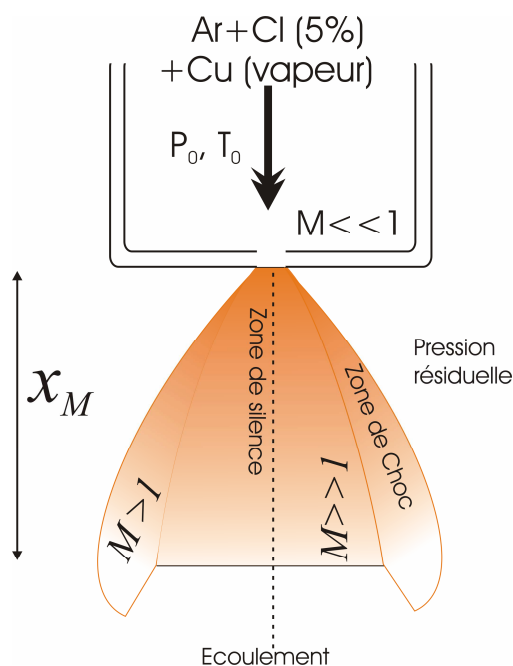
Figure 3 : *Spectre de fluorescence dispersée à une résolution vibrationnelle obtenu en excitant une bande de CuCl_2 à 17057 cm^{-1} . La bande A (482 cm^{-1} en dessous de 000) est probablement une transition vers la composante supérieure ${}^2\Pi_{1/2}$ de l'état fondamental.*

La bande (16575 cm^{-1}) (étiquetée A) qui est à 482 cm^{-1} en dessous de la raie laser est probablement une transition vers la composante supérieure ${}^2\Pi_{1/2}$ de l'état fondamental.

Cette transition ne peut pas avoir lieu en absorption dans les expériences de jet moléculaire parce que le niveau en question n'est pas peuplé à basse température. En plus, les spectres de CuCl_2 formés à haute température à Lyon se transforment en un continuum à partir de 16350 cm^{-1} . Pour ces raisons, il a fallu combiner le jet supersonique (Oxford) au spectromètre à transformée de Fourier (Lyon).



Expansion moléculaire de CuCl_2 : 1g de cuivre (poudre); température $\sim 700^\circ\text{C}$ et le trou de la buse, $d \sim 250 \mu\text{m}$



Caractéristique du jet supersonique de CuCl_2 : pression (Ar+Cl), $P_0 \sim 2 \text{ bars}$; pression résiduelle $\sim 90 \text{ mTorr}$; disque de Mach, $x_M \sim 2.2 \text{ cm}$ et nombre de Mach $\sim 65^$.*

$$* x_M = 0.67 \times d \sqrt{\frac{P_0}{P_{res}}}; M = 3.31 \left(\frac{x_M}{d}\right)^{\gamma-1} - 1.01 \left(\frac{x_M}{d}\right)^{1-\gamma} \text{ avec } \gamma = C_p/C_v = 5/3$$

En avril 2006, Philip Hodges (alors doctorant dans le groupe du Prof. John Brown) du Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University est venu à Lyon avec la source jet moléculaire dans le but de déterminer la constante de spin orbite ainsi que les paramètres spectroscopiques de CuCl_2 tels que la constante de rotation effective de l'état $X^2\Pi_g$, le dédoublement lambda et éventuellement les paramètres de la structure hyperfine de Cu et les perturbations entre les niveaux vibrationnels de $A^2\Sigma_g^+$ et $X^2\Pi_g$ [14].

Nous avons d'abord essayé de reproduire le signal à 475 cm^{-1} en excitant la tête de bande R avec la raie 17057.81 cm^{-1} . Malgré l'observation du signal attendu, nous nous sommes vite rendus compte que ce n'était pas associé à l'excitation principale. En effet, aucun signal n'a été détecté à 475 cm^{-1} en pompant les raies $P(9\frac{1}{2})$ et $P(8\frac{1}{2})$ de $^{65}\text{Cu}^{35}\text{Cl}_2$.

Les tentatives d'exciter directement le niveau situé à 475 cm^{-1} ont donné un signal trop faible pour qu'il soit détecté avec le spectromètre à transformée de Fourier.

Nous avons ensuite exploré en détails la même région du spectre d'excitation de CuCl_2 en choisissant les bandes convenables et en enregistrant des spectres haute résolution de fluorescence dispersée. La stratégie consistait à réaliser des excitations systématiques par tête de bande puis à confirmer les signaux intéressants par structure rotationnelle des branches P.

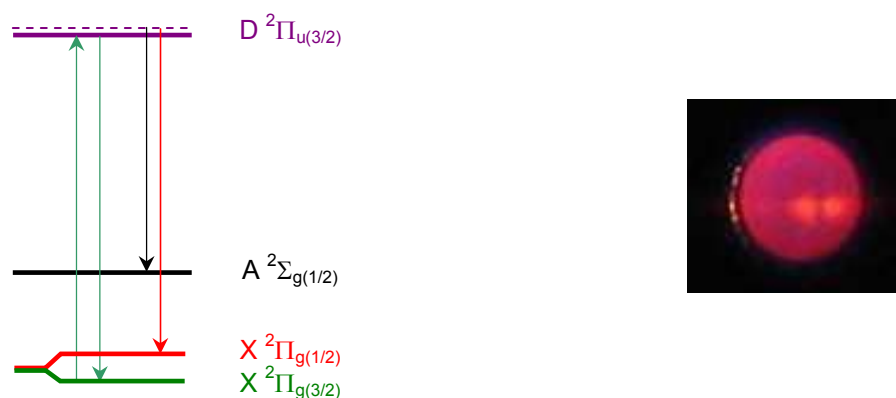


Figure 5 : A gauche schéma d'excitation utilisé pour obtenir une fluorescence vers la composante de spin supérieur $^2\Pi_{1/2}$ de l'état fondamental. A droite, on voit la raie R (tête de bande) résolue spatialement. Le FTS ne résout pas les têtes de bandes puisqu'il est focalisé sur un seul spot.

Chaque spectre enregistré contenait des transitions vers ~ 40 à 50 niveaux vibrationnels. Parmi les 30 bandes d'excitation essayées, seulement deux ont révélé un signal à 475 cm^{-1} (plus exactement à 482.6 cm^{-1}). Une excitation, à 16890.469 cm^{-1} a été associée à $^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}_2$ et l'autre à 17037.505 cm^{-1} à $^{65}\text{Cu}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$. Une partie du spectre de $^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}_2$ est montrée dans la *figure 6*.

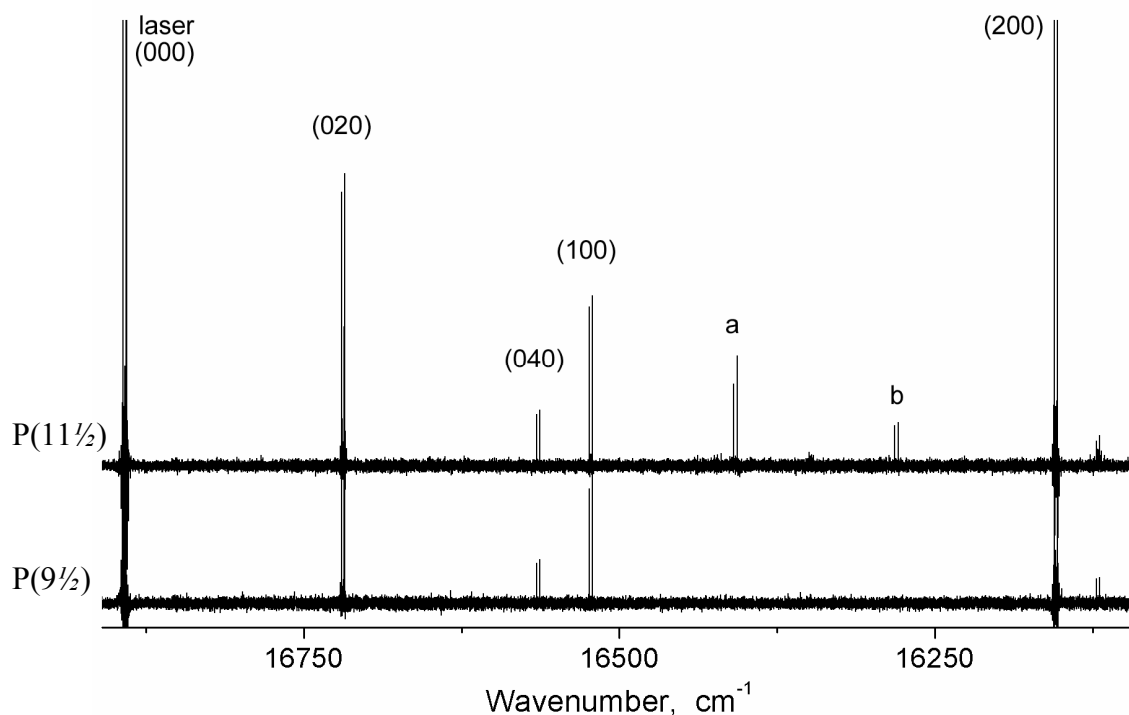


Figure 6 : Spectres de fluorescence dispersée de $^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}_2$ excités par $P(11\frac{1}{2})$ et $P(9\frac{1}{2})$. Les transitions marquées (a) et (b) apparaissent seulement dans le spectre excité via $P(11\frac{1}{2})$ ou $R(9\frac{1}{2})$. Le signal (a) est interprété comme étant une transition vers la composante $^2\Pi_{1/2}$ de CuCl_2 .

Les nombres d'ondes des transitions observées apparaissent dans le *Tableau 1*. Les bandes inconnues (indiqués par des paramètres B_{eff} en gras) étaient d'un intérêt particulier.

L'énergie des niveaux de spin-rotation d'une molécule dans l'état $^2\Pi$ peut être décrite par l'hamiltonien effectif:

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{so}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{LD}} + \dots \quad (\text{B.1})$$

où

$$H_{\text{so}} = A L_z S_z + \frac{1}{2} A_D [L_z S_z, N^2]_+ \quad (\text{B.2})$$

$$H_{\text{rot}} = B N^2 - D (N^2)^2 \quad (\text{B.3})$$

$$H_{\text{LD}} = -\frac{1}{2} (p+2q) (J_+ S_+ + J_- S_-) + \frac{1}{2} q (J_+^2 + J_-^2) \quad (\text{B.4})$$

Avec le moment angulaire $N = J-S$ et l'intervalle de dédoublement A égale à $p+2q$.

Dans le cas spécifique de CuCl₂ avec une grande constante de couplage de spin-orbite et une petite constante rotationnelle, le schéma de couplage reste proche du cas (a) de Hund. Par conséquent, les niveaux d'énergie des deux composantes de spin peuvent être décrits par la formule:

$$E = T_0 + E_{\Omega} + B_{\Omega} (J + \frac{1}{2})^2 - D_{\Omega} (J + \frac{1}{2})^2 [(J + \frac{1}{2})^2 + 1] \\ \mp (-1)^{J-S} \frac{1}{2} (p + 2q) (J + \frac{1}{2}) \delta_{\Omega,1} \quad (\text{B.5})$$

$$\text{où } E_{\Omega} = \pm \frac{1}{2} (A - 2B) \mp B^2 / (A - 2B) \quad (\text{B.6})$$

$$B_{\Omega} = \{B \pm 2D \pm \frac{1}{2} A_D \pm B^2 / (A - 2B)\} \quad (\text{B.7})$$

$$D_{\Omega} = \{D \pm 4BD / (A - 2B)\}. \quad (\text{B.8})$$

Dans l'équation (B.5), le choix des signes supérieurs et inférieurs dépend des états de parité positive et négative. Dans les trois autres équations, le choix du signe supérieur fait référence à la composante $\Omega=3/2$ ou $\Omega=1/2$.

Dans la *figure 6*, le signal à 482.6 cm⁻¹ de la raie laser est marqué (a) et celui à 601.7 cm⁻¹ est désigné par (b). En considérant la séparation entre P et R comme étant égale à $2B(2J+1)$, on obtient les constantes rotationnelles suivantes:

$${}^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}_2 \quad 0.06620 \text{ cm}^{-1}.$$

$${}^{65}\text{Cu}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl} \quad 0.06959 \text{ cm}^{-1}.$$

Ces valeurs sont remarquablement plus élevées que celles des constantes rotationnelles de la composante $\Omega = 3/2$ (0.058134 cm⁻¹) pour ${}^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}_2$ et 0.056538 cm⁻¹ pour ${}^{65}\text{Cu}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ [15]. En plus, la constante rotationnelle de l'isotopologue léger ${}^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}_2$ est plus petite que celle de ${}^{65}\text{Cu}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$.

La différence significative entre les constantes rotationnelles obtenues et celles de l'état fondamental (${}^2\Pi_{3/2}$) indique qu'il s'agit d'un état électronique différent (probablement ${}^2\Pi_{1/2}$).

Le fait que la constante rotationnelle effective est plus grande pour la composante de spin inférieure peut être dû à la distorsion centrifuge du couplage spin-orbite mesuré par le paramètre A_D (Eq. B.2). Le fait que la constante rotationnelle effective pour l'isotopologue lourd soit plus grande que celle de son homologue léger est un peu inhabituel. Cela peut s'expliquer en supposant que les transitions impliquent des états de différentes parités. Un diagramme expliquant ce schéma est donné en *figure 7*. On peut remarquer que si la transition arrose les composantes de parités supérieures de $J''+1$ et $J''-1$, l'intervalle rotationnel est $2B''(2J''+1)$ plus l'intervalle de dédoublement A , $|p+2q|$, alors que les transitions vers les niveaux inférieurs sont équivalentes au même intervalle mais en soustrayant le dédoublement A . Ainsi, si on considère que les transitions appartenant à $^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}_2$ et à $^{65}\text{Cu}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ terminent aux niveaux de parité inférieur et supérieur respectivement, alors la constante rotationnelle effective de $^{65}\text{Cu}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ peut être significativement supérieure à celle de $^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}_2$.

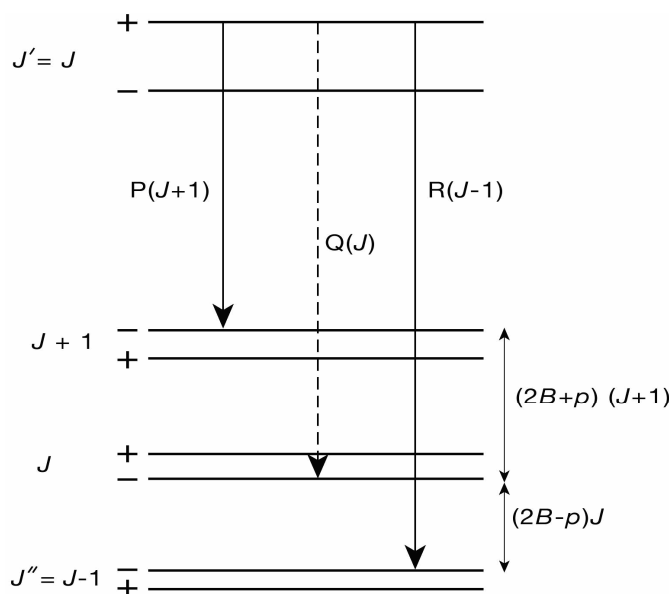


Figure 7 : Schéma de fluorescence d'une transition ${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}$ issue d'un niveau rotationnel d'une parité donnée. La transition Q est très faible par rapport aux raies P et R . Elle n'est pas observée ici même avec une source qui nous permet de travailler à bas J .

Il est utile de noter que des raies non identifiées qui semblent dépendre de la structure à 482 cm^{-1} ont été signalées (*Tableaux 1 et 2*). La bande à 611.6 cm^{-1} pourrait être le niveau (020) de la composante $^2\Pi_{1/2}$; aussi les bandes à 1533 cm^{-1} et à 1576.6 cm^{-1} de l'excitation laser semblent être les niveaux (002) et (300) de l'état $^2\Pi_{1/2}$ respectivement.

A 1716.7 cm^{-1} de l'excitation laser et pour les deux isotopologues, on trouve une bande qui a une constante rotationnelle effective plus petite que celles appartenant à la composante $^2\Pi_{1/2}$ et qui peut être associée à l'état fondamental $^2\Pi_{3/2}$. Cependant, la structure vibrationnelle ne semble pas appartenir à cet état. Puisqu'il n'y a pas de décalage isotopique entre $^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}_2$ et $^{65}\text{Cu}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$, il est probable qu'il s'agit d'un "nouveau" état de CuCl_2 . La théorie prédit l'état $A^2\Sigma_g^+$ dans ce domaine d'énergie.

Cette campagne expérimentale a conduit à des premières mesures à une résolution rotationnelle de transitions supposées être vers la composante spin-orbite supérieure de l'état fondamental de CuCl_2 .

Cependant, les observations connexes ne confirment pas les spectres enregistrés en matrice. Au contraire, on observe en phase gazeuse d'autres transitions pour lesquelles nous ne pouvons toujours pas donner une attribution vibronique avec certitude. Les résultats reportés ici conduisent à des mesures apparemment compatibles pour deux isotopologues de CuCl_2 , mais la nécessité de trouver des perturbations locales dans les états supérieurs – toujours fort peu compris pour cette molécule en raison de l'irrégularité extrême de son spectre d'excitation – a rendu une recherche systématique étendue impossible avec les contraintes en temps d'expérience qui nous était imposé. Mon rôle dans ce travail était plutôt expérimental, l'analyse des bandes conduisant à l'estimation de A_{SO} a été soumis pour publication à "Journal of Chemical Physics". L'analyse de l'ensemble des spectres enregistrés à cette occasion a fait l'objet du stage de 4ème année à un étudiant britannique (S. Matthews), dont la soutenance aura lieu fin juin 2007.

Tableau 1. Détails du spectre de fluorescence dispersée de ⁶³Cu³⁵Cl₂ excité à 16890.469 cm⁻¹ (*J'* = 10½).

nombre d'onde /cm ⁻¹	Intensité	distance de l'excitation/cm ⁻¹	Attribution ^a	<i>B</i> effective ^b
16893.021	91.4	-2.557	(000) R(9½)	0.05814
16890.464	100.0	0	(000) P(11½)	
16720.041	14.8	170.4289	(020) R(9½)	
16719.569	2.5	170.901		0.05912
16717.439	15.8	173.030	(020) P(11½)	
16716.860	1.9	173.663		
16565.351	2.8	325.118	(040) R(9½)	0.05935
16562.7340	3.0	327.729	(040) P(11½)	
16523.658	8.6	366.8110	(100) R(9½)	0.05798
16521.107	9.2	369.362	(100) P(11½)	
16409.385 ^c	4.4	481.079	² Π _{1/2} R _{ee} (9½)	0.06620
16406.476 ^c	6.0	483.988	P _{ee} (11½)	
16281.686 ^c	2.2	608.784	? R _{ee} (9½)	0.06437
16278.853 ^c	2.3	611.616	? P _{ee} (11½)	
16155.300	54.7	735.169	(200) R(9½)	0.05785
16152.749	62.3	737.720	(200) P(11½)	
16121.924	1.4	768.545	(031) R(9½)	0.05775
16119.383	1.6	771.086	(031) P(11½)	
15681.761	2.0	1208.08	(022) R(9½)	0.05867
15679.179	2.0	1211.290	(022) P(9½)	
15530.788	7.5	1359.681		0.05890
15528.196	7.9	1362.273		
15486.825	6.4	1403.645	(102) R(9½)	0.05775
15484.284	7.2	1406.186	(102) P(11½)	
15441.582	1.3	1448.887		0.05930
15438.970	1.0	1451.499		
15441.529	1.4	1448.940		0.06004
15438.887	1.3	1451.582		
15421.608	26.5	1468.861	(400) R(9½)	0.05753
15419.077	29.8	1471.392	(400) P(11½)	
15391.114	3.2	1499.355		0.05935
15388.503	2.9	1501.966		
15360.118 ^c	1.3	1530.351		0.06552
15357.236 ^c	1.5	1533.234		

Tableau 1. (suite)

15317.220	22.8	1573.249	(122) R(9½)	0.05912
15314.618	24.4	1575.851	(122) P(11½)	
15316.597 ^c	6.7	1573.872		0.06209
15313.865 ^c	6.0	1576.604		
15184.437 ^c	1.3	1706.033		0.06405
15181.614 ^c	1.3	1708.855		
15176.592	2.0	1713.877		0.05502
15174.172	1.9	1716.298		
15165.795	4.5	1724.674		
15165.1852	2.5	1725.287		
15163.495	4.9	1726.975		
15163.274	4.4	1727.195		
15162.581	4.0	1727.889		
15123.589	17.0	1766.871	(202) R(9½)	0.05753
15121.058	18.4	1769.411	(202) P(11½)	
15056.304	27.8	1834.165	(500) R(9½)	0.05753
15053.773	30.2	1836.696	(500) P(11½)	
15024.966	2.9	1865.503	(331) R(9½)	0.05913
15022.365	2.6	1868.104	(331) P(11½)	
14954.778 ^c	3.4	1935.691	? R _{ee} (9½)	0.06163
14952.066 ^c	2.2	1938.403	? P _{ee} (11½)	
14953.683	1.5	1936.786	(222) R(9½)	0.05753
14951.102	1.3	1939.376	(222) P(11½)	
14953.050 ^c	2.2	1937.419	? R _{ee} (9½)	
14951.825 ^c	1.1	1938.644	? Q _{ee} (10½)	0.06209
14950.318 ^c	1.8	1940.151	? P _{ee} (11½)	

^a Les niveaux attribués sans marquer l'état appartiennent tous à la composante X ²Π_{3/2} de CuCl₂.

^b La valeur effective de *B* est calculée à partir de $R(J-1) - P(J+1) = 2B_{\text{eff}}(2J+1)$. Les constantes rotationnelles plus élevées que prévues sont marquées en gras.

^c Ces signaux sont excités uniquement par les raies P(11½) ou R(9½), ce qui signifie que *J'* = 10½.

Tableau 2. Détails du spectre de fluorescence dispersé de ⁶³Cu³⁵Cl³⁷Cl excité à 17 037.505 cm⁻¹ ($J' = 6\frac{1}{2}$).

Nombre d'onde/cm ⁻¹	Intensité	distance de l'excitation/cm ⁻¹	Attribution ^a	<i>B</i> effective ^b
17039.088	58.3	- 1.587	(000) R(5½)	0.05657
17037.504	100.0	0	(000) P(7½)	
16868.463	50.1	169.041	(020) R(5½)	0.05682
16866.835	62.5	170.669	(020) P(7½)	
16791.384	4.2	246.120	(030)? R(5½)	0.05955
16789.717	5.6	247.787	(030)? P(7½)	
16674.832	33.2	362.672	(100) R(5½)	0.05596
16673.265	38.5	364.239	(100) P(7½)	
16568.179	6.8	469.325	? R(5½)	0.06011
16566.496	6.9	471.008	? P(7½)	
16556.326 ^c	34.7	481.178	² Π _{1/2} R _{ee} (5½)	0.06911
16554.391 ^c	43.2	483.113	P _{ee} (7½)	
16436.927 ^c	3.5	600.577	? R _{ee} (5½)	0.06600
16435.079 ^c	3.4	602.425	? P _{ee} (7½)	
16350.250	4.1			
16350.034	4.1			
16348.419	8.3	689.085		
16311.557	36.9	725.947	(200) R(5½)	0.05596
16309.990	49.2	727.514	(200) P(7½)	
16140.385	5.5	897.119	(220) R(5½)	0.05668
16138.798	5.9	898.706	(220) P(7½)	
15587.989	23.9	1449.505	(400) R(5½)	0.05560
15586.432	29.9	1451.072	(400) P(7½)	
15321.1181	2.0	1716.389		
15294.3900	14.2	1743.114	(202) R(5½)	0.05596
15292.823	17.6	1744.681	(202) P(7½)	
15101.523 ^c	20.0	1935.981		0.06242
15099.775 ^c	12.6	1937.729		

^a Les niveaux attribués sans marquer l'état appartiennent tous à la composante X ²Π_{3/2} de CuCl₂.

^b La valeur effective de *B* est calculée à partir de $R(J-1) - P(J+1) = 2B_{\text{eff}}(2J+1)$. Les constantes rotationnelles plus élevées que prévues sont marquées en gras.

^c Ces signaux sont excités uniquement par les raies P(7½) ou R(5½) ce qui signifie que $J' = 6\frac{1}{2}$.

Tableau 3. Paramètres moléculaires (in cm^{-1}) obtenus de l'analyse du signal à 482 cm^{-1} dans les spectres de $^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}_2$ and $^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$.

Paramètre	$^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}_2$	$^{65}\text{Cu}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$
A	-482.94	-482.05
A_D	$-0.009\ 89^a$	$-0.009\ 62^a$
B	$0.063\ 08^a$	$0.061\ 35^a$
$(p + 2q)$	$-0.084\ 63^a$	$-0.082\ 31^a$

^a Les paramètres B et $(p + 2q)$ de $^{65}\text{Cu}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ sont contraints à ceux de $^{63}\text{Cu}^{35}\text{Cl}_2$ en respectant le rapport isotopique ($\propto \mu^{-1}$).

Référence :

- [1] A. J. Ross, R. Bacis, A. J. Bouvier, S. Churassy, J. C. Coste, P. Crozet, and I. Russier, *J. Mol. Spectrosc.* **158**, (1993) 27-39.
- [2] A. J. Ross, P. Crozet, R. Bacis, S. Churassy, B. Erba, S. H. Ashworth, N. M. Lakin, M. R. Wickham, I. R. Beattie, and J. M. Brown, *J. Mol. Spectrosc.* **177**, (1996) 132.
- [3] E. Bosch, P. Crozet, A. J. Ross, and J. M. Brown, *J. Mol. Spectrosc.* **202**, (2000) 253.
- [4] M. Lorenz, N. Caspary, W. Foeller, J. Agreiter, A. M. Smith, and V. E. Bondybey, *Mol. Phys.* **91**, (1997) 483-493.
- [5] C. W. Bauschlicher and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **91**, (1989) 4785.
- [6] A. Yiannopoulou, P. Crozet, and A. J. Ross, unpublished work
- [7] R. J. Deeth, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, (1993) 1061.
- [8] F. Rogemond, H. Chermette, and D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **219**, (1994) 228.
- [9] X. B. Wang, L. S. Wang, R. Brown, P. Schwerdtfeger, D. Schröder, and H. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **114**, (2001) 7388-7395.
- [10] S. G. Wang and W. H. E. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **109**, (1998) 7252.
- [11] A. Ramirez-Soliz and J.-P. Daudey, *J. Chem. Phys.* **120**, (2004) 3221-3228.
- [12] A. Ramirez-Solis, R. Poteau, A. Vela, and J. P. Daudey, *J. Chem. Phys.* **122**, (2005) 164306.
- [13] I. R. Beattie, J. M. Brown, P. Crozet, A. J. Ross, and A. Yiannopoulou, *Inorg. Chem.* **36**, (1997) 3207-3208.
- [14] P. J. Hodges, A. J. Ross, P. Crozet, H. Salami, and J. M. Brown, *J. Chem. Phys.* **127**, (2007) 024309.
- [15] M. P. Barnes and J. M. Brown, *J. Mol. Spectrosc.* **241**, (2007) 200-219.