



HAL
open science

Spectroscopie électronique et effet zeeman dans le radical NiH

Cyril Richard

► **To cite this version:**

Cyril Richard. Spectroscopie électronique et effet zeeman dans le radical NiH. Autre [cond-mat.other]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : 2010LYO10255 . tel-00595685v2

HAL Id: tel-00595685

<https://theses.hal.science/tel-00595685v2>

Submitted on 31 May 2012

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.

N ° d'ordre : 255-2010

Année : 2010

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET D'ASTROPHYSIQUE

(PHAST)

DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le

26 novembre 2010

par

Cyril RICHARD

**SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE ET EFFET ZEEMAN DANS
LE RADICAL NiH**

Directrice de thèse : Docteur Amanda J. ROSS

Codirecteur : Docteur Stephen H. ASHWORTH

JURY :

Président	: M. M. BROYER	Université Claude Bernard Lyon 1
Rapporteurs	: M. B. PINCHEMEL	Université Lille 1
	M. D. W. TOKARYK	University of New Brunswick
Examineurs	: M. S. H. ASHWORTH	University of East Anglia
	Mme A. J. ROSS	Université Claude Bernard Lyon 1
	Mme M. ROTGER-LANGUEREAU	Université de Reims

Résumé

Cette thèse s'appuie sur la spectroscopie de NiH établie à la fin des années 1980 et au début des années 1990, principalement par le groupe du Pr. R. W. Field au MIT. Les mesures expérimentales ont amélioré de manière significative les travaux antérieurs, tant en spectroscopie en champ nul qu'en spectroscopie Zeeman.

Le radical NiH est obtenu avec une source à décharge à température ambiante (310 K). Les radicaux formés dans la décharge sont excités par un laser continu à colorant et étudiés soit en spectroscopie d'excitation laser soit en fluorescence dispersée. Un circuit magnétique à aimants permanents (NdFeB) fournit un champ magnétique statique (0.4–0.9 T).

En champ nul, les spectres de fluorescence par transformée de Fourier ont élargi les observations de l'état électronique fondamental jusqu'à 6000 cm^{-1} , pour ^{58}NiH et ^{60}NiH . Les énergies sont modélisées avec un Hamiltonien effectif obtenu à partir du formalisme du modèle du $3d^9$ supermultiplet développé par le groupe de Field. Les mesures Zeeman se sont principalement concentrées sur l'étude des états $\Omega = 3/2$. Les facteurs de Landé effectifs ont été déterminés pour chaque niveau ro-vibrationnel pour les états de basse énergie et les états excités de ^{58}NiH . L'inhabituelle dépendance en J des facteurs de Landé obtenus pour les états de basse énergie est expliquée par le modèle du supermultiplet, quantifiant alors l'ampleur des mélanges spin-orbite présents dans les états inférieurs. Les transitions étudiées ont un intérêt astrophysique depuis que plusieurs transitions d'hydrure métallique ont été observées dans les spectres d'étoiles froides et les taches solaires.

Abstract

This thesis builds on the spectroscopy of NiH established in the late 1980s and early 1990s, principally by Pr. R. W. Field's group at MIT. Experimental measurements significantly extend earlier work, both in field-free and Zeeman spectroscopy.

The NiH radical is obtained with a room-temperature metal-hydride discharge source (310 K). Radicals formed in the discharge are excited by a single-mode, continuous wave dye laser and can be conveniently studied either in laser excitation or in dispersed fluorescence. A magnetic circuit with permanent magnets (NdFeB) provides a static magnetic field (0.4–0.9 T).

In the field-free regime, Fourier transform resolved fluorescence spectra have extended the range of observations up to 6000 cm^{-1} above $v = 0$ of the electronic ground state, for ^{58}NiH and ^{60}NiH . Energies are modeled with an effective Hamiltonian matrix using the $3d^9$ supermultiplet formalism developed by Field's group. Zeeman measurements have focused mainly on the range of states studied by including transitions involving the $\Omega = 3/2$ excited states. Effective Landé factors have been determined for individual ro-vibrational levels of low-lying and excited states of ^{58}NiH . The unusual J -dependence of the Landé factors obtained for low-lying states are explained by the $3d^9$ supermultiplet model, quantifying the extent of spin-orbit mixing present in the lower states. The transitions are of potential astrophysical interest since several transition metal hydrides have been observed in the spectra of cool stars and sunspots.

Οἶδα οὐδὲν εἰδώς
Socrate

Remerciements

Une des étapes incontournables mais non moins importantes de l'écriture d'une thèse consiste à remercier les personnes sans qui ce travail n'aurait pu aboutir. La liste est longue, car bien que l'écriture d'un manuscrit soit l'avènement d'un long investissement personnel, elle n'est possible que par la rencontre d'une équipe, d'amis ou de personnes en général, capables de guider et d'encourager dans les moments importants. Dans ce qui suit, je vais essayer de citer toutes les personnes qui ont compté pour moi durant ces trois années de thèse.

Tout d'abord, je voudrais chaleureusement remercier ma directrice de thèse, **Amanda Ross**. Sa présence et ses conseils éclairés m'auront été plus que précieux et extrêmement formateurs. Ses innombrables relectures de manuscrit, afin de le rendre présentable, et son aide inestimable m'ont permis de mener ce travail à terme. Je ne pense pas me tromper en avançant que je ne pouvais faire meilleur choix qu'en intégrant cette équipe et j'en profiterai pour remercier **Patrick Crozet** pour avoir été aussi disponible et pédagogue. Les longues heures de calculs ou de réglages du laser à colorant n'auraient pu être possibles sans son grand savoir faire. Je remercie également **Heather Harker**, avec qui j'ai passé d'agréables séances d'expérimentations à enregistrer quantité de raies, et **Ghassan Wannous**, qui m'a hébergé dans son bureau pendant près de deux ans et dont la gentillesse et la bonne humeur m'ont aidé dans mon travail. J'ajouterai dans les remerciements liés à l'équipe, **Damien Forthomme** qui, même s'il n'en fait pas partie, m'a vraiment aidé dans mon travail d'écriture et de compréhension en distillant son aide à partir du Canada. Je remercie également **Stephen H. Ashworth** pour son accueil en Angleterre ainsi que **Dennis Tokaryk** et sa pédagogie sans faille. Enfin, je remercie **Christian Bordas** pour m'avoir permis de travailler au LASIM durant trois années.

Je ne peux continuer cette partie sans remercier les personnes sans qui je ne serais

pas là où j'en suis, **mes parents**. Leur éducation et leur soutien m'auront été nécessaires tout au long de ces nombreuses années d'études bien que je ne sois pas sûr d'avoir donné l'image de l'étudiant parfait à mes débuts. Je remercie également ma sœur, **Emmanuelle**, qui m'a énormément soutenu durant mon année de Master 2. Enfin, je remercie la famille au sens élargi du terme, car chaque moment passé auprès d'elle m'a été bénéfique, avec une mention spéciale à ma cousine **Estelle** pour avoir pris le temps de corriger les fautes d'orthographe de ce manuscrit.

Au même titre que la famille, les amis sont un maillon important dans la chaîne de la rédaction. Il y a les amis de toujours, ceux que l'on peut appeler n'importe quand et qui répondent toujours présent, et ceux que l'on rencontre durant la période du doctorat. Parmi mes amis les plus proches je citerai **Lionel**, qui m'a motivé à ne pas abandonner les études dans les grands moments de doute et qui est toujours présent, **Sese** parce que c'est la meilleure, **Fab** et sa jovialité, **Nico** et **Vio** pour leur grande hospitalité dans la capitale, **Thib** et **François**. Un merci tout spécial à **Céline**. Je rajouterai également à cette liste **Fred** avec qui j'ai partagé un appartement pendant une année, **Christophe** et son amitié sans faille et **Sly** pour m'avoir hébergé pendant un temps. De mes rencontres à Lyon je ne pourrai citer tout le monde, mais il est évident que cette thèse n'existerait pas sans la rencontre de **Mimi** et sa bonne humeur à toute épreuve ainsi que son aptitude à relativiser les choses. Merci pour tous ces moments passés ensemble dans les rues de Lyon (ou dans les pubs), chez toi ou dans le bureau qu'on a partagé jusqu'à la fin de nos thèses respectives. Tu mériterais un chapitre à toi toute seule, et les 50 mails quotidiens qu'on pouvait s'envoyer alors que 2 mètres nous séparaient, et les éclats de rire qui pouvaient en résulter, vont me manquer (Claro que si). J'en profite pour remercier mes autres camarades de bureau, **Cécilia** et **Marion** grâce à qui les quelques jours avant la soutenance ont été agréables. Je remercie également tous mes anciens camarades de promo, **Marcus**, **Fabrice**, **Nico** avec qui j'ai partagé de nombreux déjeuners de midi et discussions sans fin, **Bruno**, **Guillaume**, et leurs intermèdes musicaux et **Thibaut Capron** pour ses longues explications en M2. S'ajoute à cette liste de rencontres marquantes, **Laurie**, qui aura été très importante durant la 3ème année par son soutien moral constant et son agréable compagnie durant les moments "hamburgers et bières".

Enfin, le laboratoire est un lieu de vie et de rencontres, et à ce titre je voudrais remercier

Nadia, l'autre stéphanoise du laboratoire, toujours souriante, le service info avec **Sad** qui a su réparer mon ordinateur lors de mes nombreuses fausses manip, **Francisco** le sportif du laboratoire et **Xav** l'organisateur des soirées, puis **Estelle**, **Renaud**, l'autre grand sportif, **Amandine**, **Claire**, **Franck** (150 pages!), **Véro** et tous ceux que j'oublie (il y'en a toujours).

MERCI.

Sommaire

Introduction générale	1
I Partie théorique : structure électronique MH et théorie Zeeman	5
1 Introduction	5
2 Construction du hamiltonien supermultiplet pour la configuration $3d^9$. . .	8
2.1 Hamiltonien spin-orbite	13
2.2 Hamiltonien de rotation	15
2.3 Paramètres de recouvrement vibrationnel	21
2.4 Interactions électroniques	22
2.5 Forme générale	23
3 Perturbation Zeeman	25
3.1 L'effet Zeeman	25
3.1.1 Historique	25
3.1.2 Facteurs de Landé atomiques	26
3.2 L'effet Zeeman avec NiH	27
3.2.1 Hamiltonien Zeeman	27
3.2.2 Relation entre ΔJ , $\Delta\Omega$ et Δg	34
3.2.3 Problème des états excités, $E < 15000 \text{ cm}^{-1}$	35
3.2.4 Intensités des transitions des sous-niveaux Zeeman	36
3.3 Modélisation de transitions connues	37
II Partie expérimentale	49
1 Introduction	49
2 Montage expérimental	52

2.1	La source	52
2.2	Le laser à colorant	60
2.3	Système d'acquisition de données	62
2.3.1	Spectroscopie par fluorescence dispersée	62
2.3.2	Spectroscopie d'excitation	66
3	Programme de calibration	70
3.1	Chargement et normalisation	70
3.2	Précalibration	72
3.3	Trouver des pics dans les spectres	73
3.4	Calibration absolue	75
3.5	Recombinaison de spectres	76
III Traitement des données et résultats		81
1	Présentation	81
2	Exploitation des spectres en champ nul	82
2.1	Ajustement linéaire par moindres carrés des fréquences des raies	82
2.1.1	États excités	83
2.1.2	États de basse énergie, $X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$, $X_2 \ ^2\Delta_{3/2}$, $W_1 \ ^2\Pi_{3/2}$, $W_2 \ ^2\Pi_{1/2}$ et $V \ ^2\Sigma^+$	94
2.2	Modèle du Supermultiplet	102
2.2.1	Programme informatique	102
2.2.2	Résultats de l'ajustement non-linéaire	104
2.3	Discussion sur la validité du modèle et des résultats	112
3	Exploitation des spectres en champ magnétique	114
3.1	Ajustement linéaire des composantes Zeeman	114
3.1.1	Cas des composantes résolues	115
3.1.2	Cas des composantes partiellement résolues	117
3.1.3	Cas des composantes non résolues	119
3.2	Détermination des facteurs de Landé	119
3.2.1	Modélisation simultanée des profils Zeeman en fréquence et en intensité avec les formules de Hönl-London	119

3.2.2	Ajustement linéaire global en fréquence	123
3.3	Calcul des facteurs de Landé pour les niveaux ro-vibroniques de basse énergie, à partir du modèle du supermultiplet	132
3.4	Discussion des mélanges entre les états excités avec g'_{eff}	140
3.4.1	États excités ($\Omega' = 5/2$ et $\Omega' = 7/2$)	140
3.4.2	États excités ($\Omega' = 3/2$)	142
3.4.3	Cas de l'état excité $D(\Omega' = 3/2)$: effet Zeeman non- linéaire à bas J	143
3.4.4	Conclusion à propos des états excités	145
4	Commentaire générale	146
Conclusion		149
A Précision du lambdamètre		151
B Algorithme de Levenberg-Marquardt		153
C Vecteurs propres du Hamiltonien moléculaire en champ nul		157
D Programmes informatiques		165
1	Construction du hamiltonien en champ nul	165
2	Programme de calcul de g_{eff}	173
Références		177

Introduction générale

Ce mémoire présente des travaux de spectroscopie électronique sur la molécule NiH pour lesquels j'ai utilisé la spectroscopie de fluorescence laser haute résolution. L'analyse de ces spectres conduit à des interrogations sur la nature électronique des états observés ; mon travail a alors été de modéliser autant que possible les états quantiques de NiH. Le sujet m'était proposé comme une amorce d'études en spectropolarimétrie de laboratoire des espèces MH. Afin de connaître et comprendre la réponse de la molécule à la lumière polarisée, il fallait entreprendre des mesures spectroscopiques précises qui pouvaient servir de fondations pour la suite de nos investigations.

Plusieurs transitions d'oxydes et d'hydrures métalliques ont été observées dans les spectres de certaines classes d'étoiles froides ou à la surface des taches solaires[1][2][3][4]. Les hydrures métalliques diatomiques, tels que FeH ou MgH, sont utilisés en tant que sonde du champ magnétique, de la température et de la pression de ces atmosphères stellaires[5][6]. L'étude en champ magnétique de telles espèces apporte des informations quant à la structure électronique, rotationnelle et vibrationnelle de la molécule par le biais de la mesure des facteurs de Landé effectifs des niveaux rotationnels de chaque état vibronique. La réponse magnétique de l'hydrure métallique peut également être utilisée comme sonde de l'atmosphère magnétique de ces étoiles avec notamment l'étude par spectropolarimétrie stellaire[7]. Il faut, pour cela, que les spectres Zeeman de ces espèces soient connus et étudiés en laboratoire, or, l'étude expérimentale des hydrures métalliques est difficile car il s'agit de composés réfractaires : les températures de fusion du fer, du titane et du nickel sont respectivement de 1811 K, 1941 K et 1728 K. Des expériences réalisées en four de King par exemple, permettent d'atteindre ces gammes de températures[8][9]. Cependant, de telles températures élargissent les raies par effet Doppler et peuplent les états ro-vibroniques de basse énergie. Les spectres obtenus se révèlent alors très denses.

Bien que n'étant pas le radical le plus étudié dans les atmosphères stellaires, notre choix d'étude s'est porté sur NiH. Les hydrures métalliques ont des propriétés magnétiques à cause de leur couche d incomplète. Les métaux de transition qui offrent les réponses magnétiques les plus fortes sont Mn, Fe et Co, cependant, des espèces telles que MnH ou FeH, par ailleurs très observées dans les atmosphères stellaires, possèdent une multiplicité importante qui complique l'analyse. NiH offre un bon compromis (par rapport à MnH par exemple) pour une étude Zeeman en laboratoire, étant facile à produire dans une source à décharge et ayant de fortes transitions optiques dans le visible, accessibles à nos sources laser.

La première observation spectroscopique de NiH fut réalisée par Gaydon *et al.* en 1935[10] alors qu'ils enregistraient la lumière d'une flamme de nickel carbonyle ($\text{Ni}(\text{CO})_4$). Deux séries de raies, des bandes vibrationnelles, ont été observées tendant vers l'extrémité rouge du spectre et présentant un dédoublement croissant. Cette expérience mit ainsi en évidence la transition électronique $B \ ^2\Delta_{5/2} - X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$ de l'hydruire de nickel. Par la suite, d'autres bandes vibrationnelles furent observées en 1937 par Alf Heimer[11]. En 1982, Scullman *et al.*[12] étudient les transitions électroniques $B - X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$, $A - X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$, $I - X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$ et $F - X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$ avec une résolution de 0.05 cm^{-1} . En 1991, Kadavathu *et al.* observent de nouvelles transitions ($D - X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$ et $E - X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$) à l'aide de la spectroscopie d'absorption (résolution : 0.05 cm^{-1}) et de la spectroscopie de fluorescence induite par laser en excitation (résolution : 0.01 cm^{-1}). En 2005, les raies de la transition $(0 - 0) B \ ^2\Delta_{5/2} - X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$ ont été étudiées par O'Brien *et al.* avec une meilleure précision ($< \pm 0.005 \text{ cm}^{-1}$) et à la résolution Doppler pour les deux principaux isotopologues (^{58}NiH et ^{60}NiH) avec la méthode de spectroscopie d'absorption intracavité laser (ICLAS)[13] afin de fournir une liste de nombres d'onde. Les rapports isotopiques sont étudiés parce que les abondances relatives sont utilisées pour déterminer le rapport protons/neutrons dans les étoiles et reflètent les conditions de nucléosynthèse et les processus qui régissent la formation des éléments dans ces étoiles. O'Brien *et al.* ont continué leurs travaux en re-mesurant également les transitions électroniques $(1 - 0) A - X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$ et $(1 - 0) B \ ^2\Delta_{5/2} - X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$ [14] puis la bande $(2 - 0) B \ ^2\Delta_{5/2} - X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$ [15]. Plusieurs calculs *ab initio*[16] relatifs à la structure électronique de NiH ont également été publiés[17][18]. L'effet Zeeman, utilisé avec des expériences de double résonance optique-

optique (OODR)[19][20], a permis de montrer le caractère mélangé des états électroniques de NiH. Les interactions spin-orbite et rotationnelles contribuent fortement à l'influence qu'ont les niveaux les uns sur les autres à tel point que l'on ne peut plus appliquer le cas (a) de Hund pour décrire physiquement le comportement des états électroniques de la molécule.

L'équipe du professeur R.W. Field au M.I.T. a fait progresser significativement la compréhension de la nature électronique des états de basse énergie de NiH en développant, dans les années 90, un modèle s'appuyant sur l'effet de champ de ligand sur les niveaux d'un ion Ni^+ et permettant de comprendre la structure électronique des états doublets de basse énergie de la molécule NiH (< 1 eV). Le groupe a aussi développé une source à pulvérisation cathodique dont nous nous sommes largement inspirés pour nos travaux. Le modèle du supermultiplet ainsi créé (décrit dans le chapitre I) leur a permis de reproduire à leur précision de mesure ($\approx 0.05 \text{ cm}^{-1}$) les énergies observées des états doublets $X^2\Delta$, $V^2\Sigma$ et $W^2\Pi$ lors de l'analyse des branches ro-vibrationnelles des spectres de NiH (avec $v'' = 0, 1$). L'équipe du M.I.T. a ainsi été capable de modéliser non seulement les énergies des états du supermultiplet, pour une dizaine de niveaux rotationnels dans les premiers niveaux vibrationnels observés ($v'' = 0$ et $v'' = 1$)[21], mais aussi de prédire la réponse magnétique pour des niveaux non observés. Un tel modèle n'existe cependant pas pour les états excités et nous ne pouvons par conséquent prédire l'allure du spectre optique de NiH en présence de champ magnétique sans réaliser des spectres au laboratoire. Les travaux Zeeman, réalisés par l'équipe du professeur Field, se sont essentiellement portés sur les transitions électroniques $\Omega' = 5/2 \leftarrow X_1$ qui ont des moments de transition dipolaire forts.

Mon travail de thèse a consisté à étudier la molécule NiH en champ nul, puis soumise à un champ magnétique, à une précision supérieure à celle atteinte au MIT, et à étendre les observations à des isotopomères minoritaires du nickel. Pour les spectres Zeeman, il s'agit de caractériser et de comprendre les niveaux quantiques de NiH dans des champs magnétiques relativement modestes, < 1 Tesla, par des expériences en spectroscopie laser, et de modélisation par Hamiltonien effectif. Ce mémoire est divisé en 3 chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la description du modèle du supermultiplet qui conduit à la construction du hamiltonien effectif utilisé tout au long de ce mémoire.

Ce modèle est basé sur la configuration $3d^9$ de l'ion Ni^+ et permet la prise en compte des différents mélanges et interactions présents au sein de la molécule dans les états de basse énergie. Ensuite nous établissons les bases théoriques utiles à la construction d'un hamiltonien Zeeman qui nous sera nécessaire au calcul des facteurs de Landé à partir du même modèle.

Le deuxième chapitre présente le montage ainsi que les deux techniques expérimentales utilisées dans le cadre de mes travaux de thèse. Nous avons enregistré tous nos spectres à partir d'expériences de fluorescence induite par laser (LIF) qui consistent à préparer la molécule dans un état ro-vibronique donné et à enregistrer la fluorescence émise lors de sa désexcitation puis émission spontanée. Selon le choix d'étudier les états excités ou les états de basse énergie de la molécule nous avons respectivement enregistré les spectres en spectroscopie d'excitation (LES, détection de la fluorescence globale en fonction de λ_{laser}) ou bien en spectroscopie par fluorescence dispersée (DFS, spectre de fluorescence résolue à λ_{laser} fixe). Nos premiers essais Zeeman en spectroscopie par transformée de Fourier haute résolution ont montré des profils Zeeman élargis sur de nombreuses raies de transitions électroniques ayant $\Omega' = 3/2$.

Dans le troisième et dernier chapitre, je présente les résultats relatifs aux analyses effectuées. Une première partie aborde les résultats obtenus à partir des spectres en champ nul ainsi que les résultats d'un ajustement non linéaire basé sur le modèle du supermultiplet. Nos observations des états du supermultiplet s'étendent pour l'isotopologue ^{58}NiH jusqu'à $v'' = 4$ ($\approx 8000 \text{ cm}^{-1}$) pour l'état $X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$, $v'' = 2$ (≈ 6000 et 7000 cm^{-1}) pour les états $X_2 \ ^2\Delta_{3/2}$, $W_1 \ ^2\Pi_{3/2}$, $v'' = 1$ ($\approx 5000 \text{ cm}^{-1}$) pour l'état $V \ ^2\Sigma^+$ et enfin $v'' = 0$ ($\approx 4000 \text{ cm}^{-1}$) pour l'état $W_2 \ ^2\Pi_{1/2}$ de parité f. Dans la deuxième partie je détaille les résultats obtenus en champ magnétique. En plus de déterminer les niveaux d'énergie des états électroniques de la molécule sur plusieurs niveaux ro-vibroniques, nous déterminons pour certains d'entre-eux les valeurs des facteurs de Landé relatifs aux niveaux d'énergie. Nous complétons ainsi les bases de données existantes, d'une part pour les états excités $\Omega' = 5/2$ et $\Omega' = 7/2$ [20], en augmentant la précision des mesures puis en nous concentrant sur les trois états électroniques $\Omega' = 3/2$ (E , I et D) dont les réponses magnétiques à haut J sont intéressantes pour les astrophysiciens, et d'autre part pour les états de basse énergie[21][22].

Chapitre I

Partie théorique : structure électronique MH et théorie Zeeman

1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire un modèle qui reflète la nature essentiellement ionique de la liaison due aux électrons localisés sur l'atome M d'une molécule diatomique MH, car les états électroniques considérés dans ce travail sont observés par des transitions de type dipôle électrique qui excitent les électrons non liants du métal.

D'après le modèle ondulatoire, une onde stationnaire peut être associée à un électron. Son amplitude, indépendante du temps, est donnée par une fonction d'onde $\psi(\vec{r})$. Le module au carré de cette fonction d'onde représente la probabilité de présence de l'électron au point considéré. Ces fonctions d'ondes sont établies à partir de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} |\psi(\vec{r})\rangle = E |\psi(\vec{r})\rangle \quad (\text{I.1})$$

où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien du système considéré, E la valeur propre et $|\psi(\vec{r})\rangle$ les fonctions d'ondes, fonctions propres de l'équation. À chaque orbitale atomique i , correspond une valeur propre E_i . Les électrons sont ainsi rangés sur différentes couches atomiques. Chacun d'entre eux est défini par un moment cinétique orbital \vec{l} et un moment cinétique de spin \vec{s} , qui, quand ils sont conservés, respectent les règles suivantes :

$$\hat{l}^2 |\psi(\vec{r})\rangle = \hbar^2 l(l+1) |\psi(\vec{r})\rangle \quad (\text{I.2})$$

$$\hat{s}^2 |\psi(\vec{r})\rangle = \hbar^2 s(s+1) |\psi(\vec{r})\rangle \quad (\text{I.3})$$

avec $\hbar^2 l(l+1)$ et $\hbar^2 s(s+1)$ respectivement les valeurs propres de $|\vec{l}|^2$ et $|\vec{s}|^2$. En général, dans un atome léger contenant plusieurs électrons non appariés et en couche ouverte, les moments cinétiques orbitaux $\vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{l}_3, \dots$ et les spins $\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3, \dots$ de chaque électron sont fortement couplés entre eux. Leurs résultantes forment respectivement le moment cinétique orbital électronique total \vec{L} et le spin électronique total \vec{S} de l'atome. On exprime alors \vec{J}_a , le moment cinétique total de l'atome :

$$\vec{J}_a = \vec{L} + \vec{S} \quad (\text{I.4})$$

avec :

$$\hat{J}_a^2 |\psi(\vec{r})\rangle = \hbar^2 J_a(J_a + 1) |\psi(\vec{r})\rangle \quad (\text{I.5})$$

En formant une liaison moléculaire par combinaison d'orbitales atomiques, on obtient des orbitales moléculaires qui sont, elles aussi, solutions de l'équation de Schrödinger (équation I.1). Cependant, le problème est ici beaucoup plus complexe et la résolution exacte de l'équation n'est pas envisageable. La simplification par des approximations permet néanmoins d'obtenir des solutions physiques. On adopte alors l'approximation de Born-Oppenheimer qui tient compte de la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. De cette façon, seuls les déplacements des électrons sont considérés, les noyaux sont immobiles. On met en évidence la partie électronique et la partie nucléaire du système. Par conséquent, au lieu d'essayer de résoudre l'équation de Schrödinger pour toutes les particules simultanément, on suppose le noyau fixe et on résout l'équation pour les électrons plongés dans un potentiel électrique statique. De cette façon on écrit le hamiltonien complet comme ceci[23] :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V} \quad (\text{I.6})$$

ou bien encore, en tenant compte des degrés de liberté de vibration et de rotation de la molécule :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_{\text{vib}} + \hat{H}_{\text{rot}} \quad (\text{I.7})$$

Les états électroniques de NiH dont les valeurs T_0 des énergies se situent en deçà de 1 eV, forment un groupe isolé, caractérisé par de très fortes perturbations mutuelles. Difficiles à représenter par des paramètres spectroscopiques traditionnels, ces états peuvent être

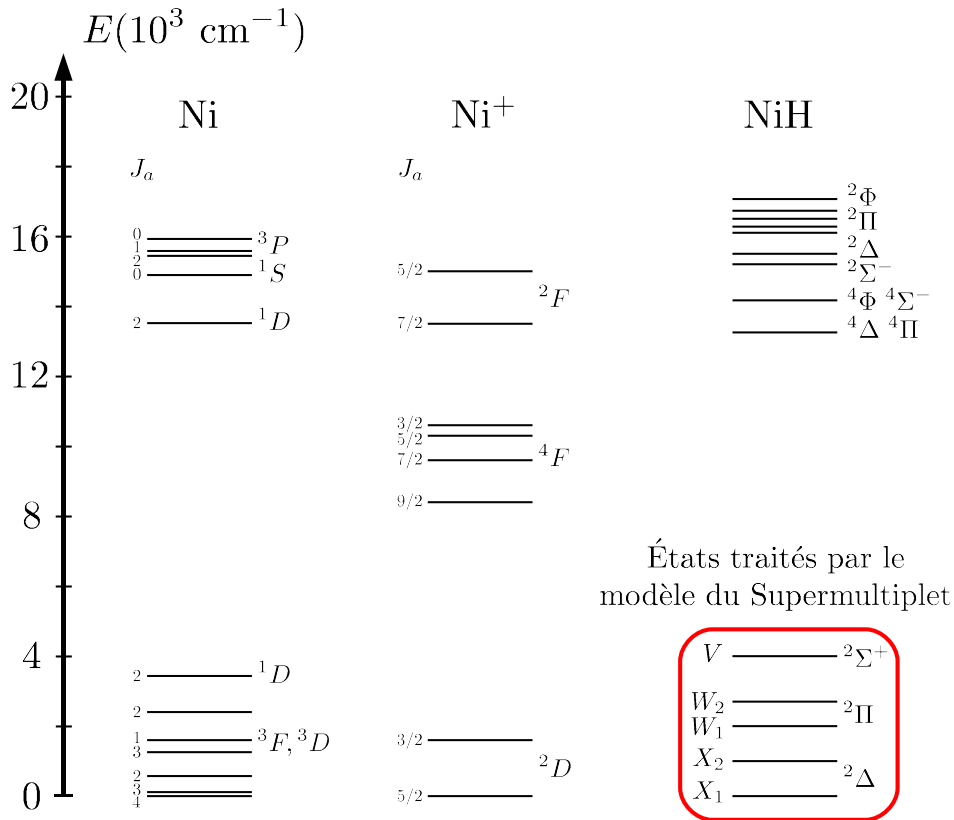


FIGURE I.1 – Niveaux d'énergie de Ni^+ et NiH . On observe à droite les levées de dégénérescence lorsqu'un champ de ligand (LF) H^- perturbe la symétrie sphérique de l'ion Ni^+ libre.

décrits comme des composantes d'un “supermultiplet”[21] moléculaire issue de la configuration électronique $3d^9$ exprimée par le terme $2D$ de l'ion Ni^+ . En effet, les calculs *ab initio*[18] établissent que pour les états de basse énergie, la configuration majoritaire serait Ni^+3d^9 . La partie électronique de l'opérateur hamiltonien, nommée \hat{H}_e , s'exprime alors sous la forme :

$$\hat{H}_e = \underbrace{\hat{H}_{\text{ion}}}_{Ni^+} + \underbrace{\hat{H}_{LF}}_{\text{Perturbation due à } H^-} + \underbrace{\hat{H}_{so}}_{\text{Interaction spin-orbite}} \quad (I.8)$$

Le modèle du supermultiplet a été proposé par Gray *et al.* en 1991[21] pour prendre directement en compte les fortes interactions spin-orbite et rotationnelles qui contribuent fortement à l'influence des niveaux les uns sur les autres. Ce modèle fonctionne avec un ensemble de paramètres ajustables qui gardent un sens physique, et la prédiction des niveaux d'énergie de ces niveaux moléculaires devient possible.

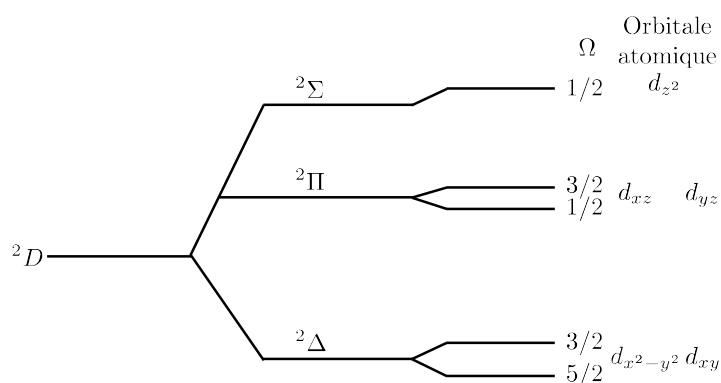


FIGURE I.2 – Levée de dégénérescence due à l'ajout des interactions du champ de ligand et spin-orbite (\hat{H}_{LF} et \hat{H}_{so}), ensuite, \hat{H}_{rot} lève la dégénérescence e/f .

Dans ce chapitre nous allons décrire les formalismes dont nous avons besoin pour construire le hamiltonien de la molécule. Nous aborderons aussi le cas où le radical NiH est placé dans un champ magnétique en calculant le hamiltonien Zeeman noté \hat{H}_{ZEE} . Ensuite, nous illustrerons les différences de réponses magnétiques en modélisant la forme des transitions en fonction de paramètres tels que les nombres quantiques (ΔJ , $\Delta\Omega$) ou facteurs de Landé définissant chaque état moléculaire de la transition. Enfin, rappelons qu'un échantillon naturel de nickel est composé de plusieurs isotopes stables qui contribueront tous au spectre observé.

2 Construction du hamiltonien supermultiplet pour la configuration $3d^9$

Le choix d'une base ne peut, en principe, affecter les valeurs propres du hamiltonien, cependant certaines bases sont mieux appropriées aux différents types de problèmes rencontrés. Les cas de Hund sont des cas limites de couplages entre les différents moments cinétiques de la molécule. Nous allons ici faire le choix de prendre le cas (a) de Hund. Ce dernier est préféré quand le moment cinétique orbital est fortement couplé à l'axe internucléaire. Le couplage vectoriel du cas (a) de Hund est représenté sur la figure I.3. Il obéit à l'approximation de Born-Oppenheimer en respectant : $\hat{H}_e \gg \hat{H}_{so} \gg \hat{H}_{rot}$.

$S_{J'J''}$		
ΔJ	$\Delta\Omega = 0$	$\Delta\Omega = \pm 1$
+1	$\frac{(J+1)^2 - \Omega^2}{J+1}$	$\frac{(J \pm \Omega + 1)(J \pm \Omega \pm 1 + 1)}{2(J+1)}$
0	$\frac{\Omega^2(2J+1)}{J(J+1)}$	$\frac{(J+\Omega+1)(J-\Omega)(2J+1)}{2J(J+1)}$
-1	$\frac{J^2 - \Omega^2}{J}$	$\frac{(J \mp \Omega)(J \mp \Omega \mp 1)}{2J}$

TABLE I.1 – Facteurs d'intensité $S_{J'J''}$ donnant l'expression de l'intensité des transitions entre les niveaux rotationnels pour le cas (a) de Hund. Dans les formules, Ω correspond au plus petit nombre quantique entre Ω' et Ω'' alors que l'on a $J = J'$ pour des spectres enregistrés en émission et $J = J''$ pour l'absorption[4]. Ces formules sont une généralisation des facteurs de Hönl-London ($S = 0$) où $\Omega = \Lambda$.

En principe, on pourrait prendre n'importe lequel des cas de Hund pour construire le hamiltonien de la molécule. Le choix le plus judicieux se fait, lorsqu'en prenant en compte toutes les interactions, on minimise le nombre d'éléments *extradiagonaux* du hamiltonien. Dans le cas (a) de Hund, les “bons” nombres quantiques sont J , Λ , Σ , Ω , et S avec $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$: Λ et Σ dérivant des nombres quantiques L et S de l'ion Ni^+ . Cette base permet, en effet, d'évaluer de façon simple les éléments non diagonaux, car c'est bien dans cette base qu'il y a le plus de “bons” nombres quantiques. On obtient $2S + 1$ sous-niveaux Ω pour lesquels l'écart entre composantes est proportionnel au paramètre spin-orbite de l'ion Ni^+ ($\xi_{3d} = 602.7 \text{ cm}^{-1}$). On peut définir une constante rotationnelle moyenne, B , pour l'ensemble des composantes du multiplet $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$. Comme représenté sur la figure I.3, on voit que Ω est une composante du moment cinétique total \vec{J} , ce qui implique $J \geq \Omega$. Si J est demi-entier (c'est le cas pour Ni^+), alors Ω l'est également. Les transitions observées sont gouvernées par les règles de sélection de dipôle électrique : $\Delta\Omega = 0, \pm 1$, $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$, $\Delta\Sigma = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ et $\Delta S = 0$. Les transitions avec $\Delta J = -1, 0, +1$ sont respectivement appelées branches rotationnelles P , Q et R et leurs intensités sont données par les facteurs Hönl-London en fonction de $\Delta\Omega$ [4] (table I.1). Enfin, nous utiliserons les notations conventionnelles de la spectroscopie pour caractériser les états supérieurs ($\Lambda', \Sigma', \Omega', J'$) et inférieurs ($\Lambda'', \Sigma'', \Omega'', J''$) d'une transition.

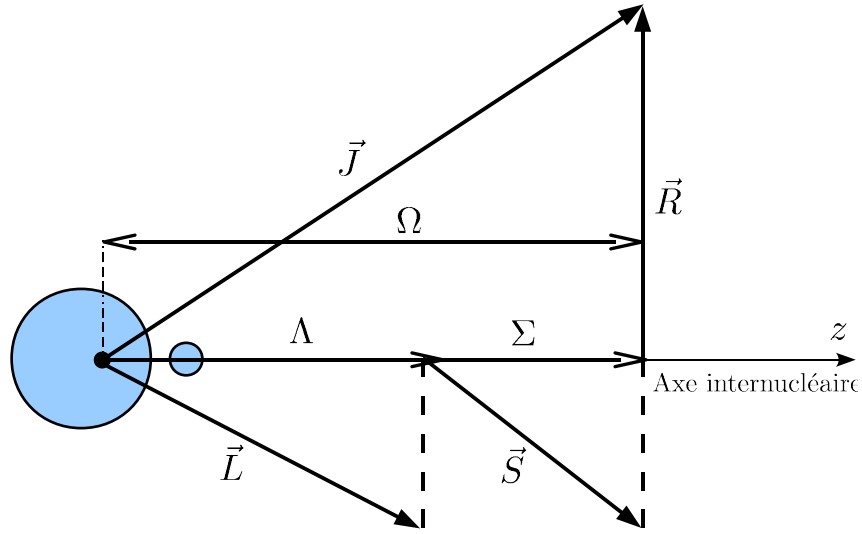


FIGURE I.3 – Schéma représentant les moments cinétiques orbital et de spin ainsi que leur projection dans le cas (a) de Hund.

On se place donc dans le cas (a) de Hund en prenant d'abord une base non symétrisée. On obtient, pour un bloc à v (nombre quantique de vibration) et J constants, une matrice 10×10 . Mais si on choisit une base symétrisée telle que :

$$|\Phi_{e/f}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |v\rangle [|n, L, \Lambda, S, \Sigma; J, M, \Omega\rangle \pm |n, L, -\Lambda, S, -\Sigma; J, M, -\Omega\rangle] \quad (\text{I.9})$$

que l'on va écrire de façon simplifiée :

$$\begin{aligned} |\Phi_e\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |v\rangle [|\psi\rangle + |\bar{\psi}\rangle] \\ |\Phi_f\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |v\rangle [|\psi\rangle - |\bar{\psi}\rangle] \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

on remplace notre matrice 10×10 par 2 matrices 5×5 : une matrice 'e' et une matrice 'f', de plus on travaille dans un premier temps à un niveau vibrationnel donné. Par

convention, nous utilisons la notation (e, f) exposée par Brown *et al.*[24].

$$\begin{aligned}
 |^2\Sigma_{1/2}; e/f\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \pm |0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \right) \\
 |^2\Pi_{1/2}; e/f\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \pm |-1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \right) \\
 |^2\Pi_{3/2}; e/f\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}\rangle \pm |-1, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\rangle \right) \\
 |^2\Delta_{3/2}; e/f\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|2, -\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\rangle \pm |-2, \frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\rangle \right) \\
 |^2\Delta_{5/2}; e/f\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|2, \frac{1}{2}, \frac{5}{2}\rangle \pm |-2, -\frac{1}{2}, -\frac{5}{2}\rangle \right)
 \end{aligned}$$

Dans cette base, seule $|\Lambda|$ importe, car les 2 signes sont pris en compte dans la relation I.10. On utilise une base ionique où L est un bon nombre quantique. De plus, celle-ci sera utilisée pour les 3 états moléculaires : Σ , Δ et Π . Nous faisons donc l'approximation suivante : on suppose l'ion Ni^+ ($3d^9 \ ^2D$) perturbé par un champ de ligand (équation I.8), en l'occurrence l'ion H^- . Ce dernier est donc traité comme une perturbation de l'ion Ni^+ (figure I.1) avec un seul *trou* dans la couche $3d$ de l'ion nickel. Cette base permet de construire des éléments de symétrie e et f vérifiant[24] :

$$\begin{cases} \hat{E}^* |\Phi_e\rangle = +(-)^P |\Phi_e\rangle \\ \hat{E}^* |\Phi_f\rangle = -(-)^P |\Phi_f\rangle \end{cases} \quad (\text{I.11})$$

où \hat{E}^* est l'opérateur parité défini par :

$$\begin{cases} |\psi\rangle = |n, L, \Lambda, S, \Sigma; J, M, \Omega\rangle \\ |\bar{\psi}\rangle = |n, L, -\Lambda, S, -\Sigma; J, M, -\Omega\rangle \\ P = J - S + s \end{cases} \quad (\text{I.12})$$

avec, pour $\Lambda = 0$:

$$\left. \begin{array}{l} s \text{ pair pour } \Sigma^+ \\ s \text{ impair pour } \Sigma^- \end{array} \right\} \text{symétrie } \sigma_v$$

et

$$\begin{cases} \hat{E}^* |\psi\rangle = (-)^P |\bar{\psi}\rangle \\ \hat{E}^* |\bar{\psi}\rangle = (-)^P |\psi\rangle \end{cases} \quad \left((\hat{E}^*)^2 = \mathbf{1} \right) \quad (\text{I.13})$$

Les équations I.12 et I.13 définissent l'effet de l'inversion des coordonnées dans le référentiel fixe du laboratoire sur les projections des moments cinétiques moléculaires dans le

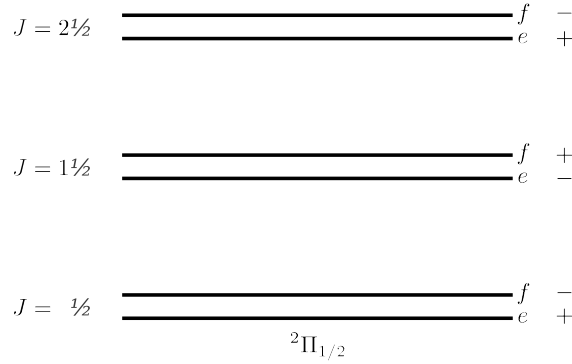


FIGURE I.4 – Parité pour les niveaux rotationnels de l'état doublet ${}^2\Pi_{1/2}$ où le dédoublement Λ serait dû à l'interaction avec un état Σ^+ plus haut en énergie.

référentiel de la molécule. L'intérêt de cette base est que les niveaux e et f ont toujours le même ordre, quelle que soit la valeur de J (figure I.4), si toutefois le dédoublement est provoqué par un état unique et éloigné. On peut donc réécrire :

$$|\Phi_{e,f}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mathbf{1} \pm (-)^P \hat{E}^* \right) |\psi\rangle \quad (\text{I.14})$$

Maintenant calculons nos éléments de matrice dans la base symétrisée. Soit \hat{H} notre hamiltonien. En négligeant la structure hyperfine de l'hydrogène et en l'absence de champ extérieur $\vec{\mathcal{E}}_{ext}$, $[\hat{H}, \hat{E}^*] = 0$, de plus, les termes croisés en parité sont nuls. Ainsi il ne reste que les termes diagonaux à calculer. En utilisant la relation I.13, on obtient :

$$\langle \Phi'_{e,f} | \hat{H} | \Phi_{e,f} \rangle = \frac{1}{2} \{ \langle \psi' | \pm \langle \bar{\psi}' | \} \hat{H} \{ |\psi\rangle \pm |\bar{\psi}\rangle \}$$

$$\langle \Phi'_{e,f} | \hat{H} | \Phi_{e,f} \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \langle \psi' | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \bar{\psi}' | \hat{H} | \bar{\psi} \rangle \right\} \pm \frac{1}{2} \left\{ \langle \psi' | \hat{H} | \bar{\psi} \rangle + \langle \bar{\psi}' | \hat{H} | \psi \rangle \right\} \quad (\text{I.15})$$

Or, comme on calcule dans un état rotationnel donné, c'est-à-dire $J' = J$ et dans une multiplicité donnée, $S' = S$ et $s = s'$, on obtient d'après I.12, I.13 et I.15

$$\begin{aligned} (-)^P &= (-)^{P'} \\ \langle \psi' | \hat{H} | \psi \rangle &= \langle \bar{\psi}' | \hat{H} | \bar{\psi} \rangle \\ \langle \psi' | \hat{H} | \bar{\psi} \rangle &= \langle \bar{\psi}' | \hat{H} | \psi \rangle \end{aligned}$$

On réécrit la relation I.15 de la façon suivante :

$$\langle \Phi'_{e,f} | \hat{H} | \Phi_{e,f} \rangle = \underbrace{\langle \psi' | \hat{H} | \psi \rangle}_{\text{I}} \pm \underbrace{\langle \psi' | \hat{H} | \bar{\psi} \rangle}_{\text{II}} \quad (\text{I.16})$$

Soit Λ , Σ et Ω respectivement les projections des moments cinétiques L_z , S_z et J_z . On a alors :

$$\begin{aligned}\hat{L}_z |\Phi\rangle &= \hbar\Lambda |\Phi\rangle \\ \hat{S}_z |\Phi\rangle &= \hbar\Sigma |\Phi\rangle \\ \hat{J}_z |\Phi\rangle &= \hbar\Omega |\Phi\rangle\end{aligned}\tag{I.17}$$

On écrit les opérateurs d'échelle de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\hat{L}_\pm &= \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \\ \hat{S}_\pm &= \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y \\ \hat{J}_\pm &= \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y\end{aligned}\tag{I.18}$$

on peut également montrer que :

$$\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} = \hat{L}_z \hat{S}_z + \frac{1}{2}(\hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{L}_- \hat{S}_+)\tag{I.19}$$

On écrit alors[21] :

$$\begin{aligned}\hat{J}_\pm |n, L, \Lambda, S, \Sigma; J, M, \Omega\rangle &= \hbar\sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \mp 1)} |n, L, \Lambda, S, \Sigma; J, M, \Omega \mp 1\rangle\tag{I.20} \\ \hat{L}_\pm |n, L, \Lambda, S, \Sigma; J, M, \Omega\rangle &= \hbar\sqrt{L(L+1) - \Lambda(\Lambda \pm 1)} |n, L, \Lambda \pm 1, S, \Sigma; J, M, \Omega\rangle \\ \hat{S}_\pm |n, L, \Lambda, S, \Sigma; J, M, \Omega\rangle &= \hbar\sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)} |n, L, \Lambda, S, \Sigma \pm 1; J, M, \Omega\rangle\end{aligned}$$

Comme la configuration électronique dominante du Ni^+ pour ce problème est $[\text{Ar}]3d^9$, ce qui correspond à $L = 2$ et $S = \frac{1}{2}$, alors :

$$\hat{L}_\pm |n, L, \Lambda, S, \Sigma; J, M, \Omega\rangle = \hbar\sqrt{6 - \Lambda(\Lambda \pm 1)} |n, L, \Lambda \pm 1, S, \Sigma; J, M, \Omega\rangle\tag{I.21}$$

$$\hat{S}_\pm |n, L, \Lambda, S, \Sigma; J, M, \Omega\rangle = \hbar\sqrt{3/4 - \Sigma(\Sigma \pm 1)} |n, L, \Lambda, S, \Sigma \pm 1; J, M, \Omega\rangle\tag{I.22}$$

2.1 Hamiltonien spin-orbite

La composante spin-orbite du hamiltonien moléculaire s'exprime sous la forme suivante :

$$\hat{H}_{so} = A(\vec{r}) \vec{L} \cdot \vec{S}\tag{I.23}$$

qui, intégrée par rapport aux coordonnées radiales, donne :

$$\langle \hat{H}_{so} \rangle = \xi_{3d} \langle v'_{\Lambda'} | v_{\Lambda} \rangle \langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle\tag{I.24}$$

À partir de la relation I.24, et dans le cas d'un seul niveau vibrationnel, on peut écrire en prenant le cas atomique : $\vec{J}_a = \vec{L} + \vec{S}$ et donc $\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(\vec{J}_a^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$:

$$\langle \hat{H}_{so} \rangle = \xi_{3d} \frac{[J_a(J_a + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)]}{2} \quad (\text{I.25})$$

L'intervalle entre deux niveaux atomiques est donné par :

$$E_{J_{a+1}} - E_{J_a} = \xi_{3d} \frac{[(J_a + 1)(J_a + 2) - J_a(J_a + 1)]}{2} = \xi_{3d}(J_a + 1) \quad (\text{I.26})$$

et est appelé intervalle de Landé. On peut estimer la valeur de ξ_{3d} en utilisant les valeurs des énergies des états électroniques 2D de l'ion Ni^+ [25]. On a $E_{5/2}({}^2D) = 0 \text{ cm}^{-1}$ et $E_{3/2}({}^2D) = 1506.94 \text{ cm}^{-1}$. On en déduit :

$$\xi_{3d} = \frac{E_{J_{a+1}} - E_{J_a}}{J_a + 1} = \frac{0 - 1506.94}{\frac{3}{2} + 1} = -602.78 \text{ cm}^{-1}$$

Le paramètre de spin-orbite ξ_{3d} correspond donc à l'intervalle de Landé de l'état électronique 2D de Ni^+ .

Il reste maintenant à calculer les parties angulaires des éléments de matrice à l'aide de la relation I.16.

Calcul de $\langle \Phi'_{e,f} | \hat{L} \cdot \hat{S} | \Phi_{e,f} \rangle$:

► I - $\langle \psi' | \hat{L} \cdot \hat{S} | \psi \rangle$

$$\langle \psi' | \hat{L} \cdot \hat{S} | \psi \rangle = \langle \psi' | L_z S_z + \frac{1}{2}(L_+ S_- + L_- S_+) | \psi \rangle$$

$$\langle \psi' | \hat{L} \cdot \hat{S} | \psi \rangle = \underbrace{\langle \psi' | L_z S_z | \psi \rangle}_{(1)} + \frac{1}{2} \underbrace{\langle \psi' | L_+ S_- + L_- S_+ | \psi \rangle}_{(2)}$$

$$(1) \Leftrightarrow \langle L, \Lambda', S, \Sigma'; J, M, \Omega' | L_z S_z | L, \Lambda, S, \Sigma; J, M, \Omega \rangle$$

$$(1) \Leftrightarrow \hbar^2 \Lambda \Sigma \delta_{\Lambda', \Lambda} \delta_{\Sigma', \Sigma}$$

$$(2) \Leftrightarrow \langle L, \Lambda', S, \Sigma'; J, M, \Omega' | L_+ S_- + L_- S_+ | L, \Lambda, S, \Sigma; J, M, \Omega \rangle$$

$$(2) \Leftrightarrow \hbar^2 \sqrt{6 - \Lambda(\Lambda \pm 1)} \sqrt{3/4 - \Sigma(\Sigma \mp 1)} \delta_{\Lambda', \Lambda \pm 1} \delta_{\Sigma', \Sigma \mp 1}$$

$$\langle \psi' | \hat{L} \cdot \hat{S} | \psi \rangle = \hbar^2 \Lambda \Sigma \delta_{\Lambda', \Lambda} \delta_{\Sigma', \Sigma} + \frac{1}{2} \hbar^2 \sqrt{6 - \Lambda(\Lambda \pm 1)} \sqrt{3/4 - \Sigma(\Sigma \mp 1)} \delta_{\Lambda', \Lambda \pm 1} \delta_{\Sigma', \Sigma \mp 1}$$

Comme il n'y a, ici, pas de terme dépendant de la parité, la partie angulaire du hamiltonien spin-orbite s'écrit :

$$\langle \Phi'_{e,f} | \hat{L} \cdot \hat{S} | \Phi_{e,f} \rangle = \hbar^2 \left\{ \Lambda \Sigma \delta_{\Lambda', \Lambda} \delta_{\Sigma', \Sigma} + \frac{1}{2} \sqrt{6 - \Lambda(\Lambda \pm 1)} \sqrt{3/4 - \Sigma(\Sigma \mp 1)} \delta_{\Lambda', \Lambda \pm 1} \delta_{\Sigma', \Sigma \mp 1} \right\}$$

On trouve différentes expressions de $\langle \Phi'_{e,f} | \hat{L} \cdot \hat{S} | \Phi_{e,f} \rangle$ selon la valeur de $\Delta\Lambda = \Lambda' - \Lambda$ et de $\Delta\Sigma = \Sigma' - \Sigma$.

Pour $\Delta\Lambda = \Delta\Sigma = 0$ on a :

$$\langle \Phi'_{e,f} | \hat{L} \cdot \hat{S} | \Phi_{e,f} \rangle = \hbar^2 \Lambda \Sigma$$

Pour $\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1$:

$$\langle \Phi'_{e,f} | \hat{L} \cdot \hat{S} | \Phi_{e,f} \rangle = \frac{1}{2} \hbar^2 \sqrt{6 - \Lambda \Lambda'} \sqrt{\frac{3}{4} - \Sigma \Sigma'}$$

Or

$$\Sigma \Sigma' = -\frac{1}{4} \quad \text{car en effet } \Sigma = -\Sigma' = \pm \frac{1}{2}$$

On obtient donc au final :

$$\langle \Phi'_{e,f} | \hat{L} \cdot \hat{S} | \Phi_{e,f} \rangle = \frac{1}{2} \hbar^2 \sqrt{6 - \Lambda \Lambda'}$$

2.2 Hamiltonien de rotation

Soit \vec{R} , le moment cinétique de rotation (Figure I.3). On écrit le moment cinétique de rotation total :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{R} \quad (I.27)$$

On écrit alors :

$$\hat{H}_{\text{rot}} \equiv \hat{B}(r) |\hat{R}|^2 = \frac{1}{2\mu r^2} \left| \hat{J} - \hat{L} - \hat{S} \right|^2 \quad (I.28)$$

avec μr^2 le moment d'inertie d'une molécule diatomique, où μ est la masse réduite du système : $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{\text{Ni}}} + \frac{1}{m_{\text{H}}}$ et r la distance internucléaire à l'équilibre. Notre opérateur décrivant tous les effets rotationnels incluant les termes non couplés comme $J_{\pm} L_{\pm}$ et $J_{\pm} S_{\pm}$ s'écrit alors comme :

$$\left| \vec{J} - \vec{L} - \vec{S} \right|^2 = |\vec{J}|^2 + |\vec{L}|^2 + |\vec{S}|^2 + 2 \vec{L} \cdot \vec{S} - 2 \vec{J} \cdot \vec{S} - 2 \vec{J} \cdot \vec{L}$$

On peut donc réécrire l'équation (I.28) comme suivant :

$$\hat{H}_{\text{rot}} \equiv \hat{B}(r) |\hat{R}|^2 = \frac{1}{2\mu r^2} \left(|\hat{J}|^2 + |\hat{L}|^2 + |\hat{S}|^2 + 2 \vec{L} \cdot \vec{S} - 2 \vec{J} \cdot \vec{S} - 2 \vec{J} \cdot \vec{L} \right) \quad (I.29)$$

De la même façon que précédemment on utilise la relation (I.16) pour calculer nos éléments de matrice. On rappelle également qu'on travaille à v donné.

Calcul de $\langle \Phi'_{e,f} | |\hat{J}|^2 + |\hat{L}|^2 + |\hat{S}|^2 | \Phi_{e,f} \rangle$:

► I - $\langle \psi' | |\hat{J}|^2 + |\hat{L}|^2 + |\hat{S}|^2 | \psi \rangle$

$$\langle \psi | |\hat{J}|^2 + |\hat{L}|^2 + |\hat{S}|^2 | \psi \rangle = \hbar^2 \left[J(J+1) + \frac{27}{4} \right] \delta_{\Lambda', \Lambda} \delta_{\Sigma', \Sigma} \delta_{\Omega', \Omega}$$

De la même façon que précédemment, il n'y a ici pas de terme de parité. Nous obtenons donc :

$$\langle \Phi'_{e,f} | |\hat{J}|^2 + |\hat{L}|^2 + |\hat{S}|^2 | \Phi_{e,f} \rangle = \hbar^2 \left[J(J+1) + \frac{27}{4} \right] \delta_{\Lambda', \Lambda} \delta_{\Sigma', \Sigma} \delta_{\Omega', \Omega}$$

Pour $\Delta\Lambda = \Delta\Omega = \Delta\Sigma = 0$

$$\boxed{\langle \Phi'_{e,f} | |\hat{J}|^2 + |\hat{L}|^2 + |\hat{S}|^2 | \Phi_{e,f} \rangle = \hbar^2 \left[J(J+1) + \frac{27}{4} \right]}$$

Calcul de $\langle \Phi'_{e,f} | 2 \hat{L} \cdot \hat{S} | \Phi_{e,f} \rangle$:

$$\langle \Phi'_{e,f} | 2 \hat{L} \cdot \hat{S} | \Phi_{e,f} \rangle = 2\hbar^2 \left\{ \Lambda\Sigma \delta_{\Lambda', \Lambda} \delta_{\Sigma', \Sigma} + \sqrt{6 - \Lambda(\Lambda \pm 1)} \sqrt{3/4 - \Sigma(\Sigma \mp 1)} \delta_{\Lambda', \Lambda \pm 1} \delta_{\Sigma', \Sigma \mp 1} \right\}$$

Pour $\Delta\Lambda = \Delta\Omega = \Delta\Sigma = 0$

$$\boxed{\langle \Phi'_{e,f} | 2 \hat{L} \cdot \hat{S} | \Phi_{e,f} \rangle = 2\hbar^2 \Lambda\Sigma}$$

Pour $\Delta\Omega = 0, \Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1$

$$\boxed{\langle \Phi'_{e,f} | 2 \hat{L} \cdot \hat{S} | \Phi_{e,f} \rangle = \hbar^2 \sqrt{6 - \Lambda\Lambda'}}$$

Calcul de $\langle \Phi'_{e,f} | -2 \hat{J} \cdot \hat{S} | \Phi_{e,f} \rangle$:

$$2 \vec{J} \cdot \vec{S} = 2J_z S_z + (J_+ S_- + J_- S_+) \quad (\text{I.30})$$

► I - $\langle \psi' | -2 \hat{J} \cdot \hat{S} | \psi \rangle$

$$\langle \psi' | -2 \hat{J} \cdot \hat{S} | \psi \rangle = -\langle \psi' | 2J_z S_z + (J_+ S_- + J_- S_+) | \psi \rangle$$

$$\langle \psi' | -2 \hat{J} \cdot \hat{S} | \psi \rangle = -\underbrace{\langle \psi' | 2J_z S_z | \psi \rangle}_{(1)} - \underbrace{\langle \psi' | J_+ S_- + J_- S_+ | \psi \rangle}_{(2)}$$

$$(1) \Leftrightarrow \langle L, \Lambda', S, \Sigma'; J, M, \Omega' | 2J_z S_z | L, \Lambda, S, \Sigma; J, M, \Omega \rangle$$

$$(1) \Leftrightarrow 2\hbar^2 \Omega \Sigma \delta_{\Lambda', \Lambda} \delta_{\Sigma', \Sigma} \delta_{\Omega', \Omega}$$

$$(2) \Leftrightarrow \langle L, \Lambda', S, \Sigma'; J, M, \Omega' | J_+ S_- + J_- S_+ | L, \Lambda, S, \Sigma; J, M, \Omega \rangle$$

$$(2) \Leftrightarrow \hbar^2 \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \mp 1)} \sqrt{3/4 - \Sigma(\Sigma \mp 1)} \delta_{\Lambda', \Lambda} \delta_{\Sigma', \Sigma \mp 1} \delta_{\Omega', \Omega \mp 1}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi' | -2 \hat{J} \cdot \hat{S} | \psi \rangle &= -2\hbar^2 \Omega \Sigma \delta_{\Lambda', \Lambda} \delta_{\Sigma', \Sigma} \delta_{\Omega', \Omega} \\ &\quad - \hbar^2 \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \mp 1)} \sqrt{3/4 - \Sigma(\Sigma \mp 1)} \delta_{\Lambda', \Lambda} \delta_{\Sigma', \Sigma \mp 1} \delta_{\Omega', \Omega \mp 1} \end{aligned}$$

► II - $\langle \psi' | -2 \hat{J} \cdot \hat{S} | \bar{\psi} \rangle$

$$\langle \psi' | -2 \hat{J} \cdot \hat{S} | \bar{\psi} \rangle = -\langle \psi' | 2J_z S_z + (J_+ S_- + J_- S_+) | \bar{\psi} \rangle$$

$$\langle \psi' | -2 \hat{J} \cdot \hat{S} | \bar{\psi} \rangle = -\underbrace{\langle \psi' | 2J_z S_z | \bar{\psi} \rangle}_{(1)} - \underbrace{\langle \psi' | J_+ S_- + J_- S_+ | \bar{\psi} \rangle}_{(2)}$$

$$(1) \Leftrightarrow \langle L, \Lambda', S, \Sigma'; J, M, \Omega' | 2J_z S_z | L, -\Lambda, S, -\Sigma; J, M, -\Omega \rangle$$

$$(1) \Leftrightarrow 2\hbar^2 \Omega \Sigma \delta_{\Lambda', -\Lambda} \delta_{\Sigma', -\Sigma} \delta_{\Omega', -\Omega}$$

$$(2) \Leftrightarrow \langle L, \Lambda', S, \Sigma'; J, M, \Omega' | J_+ S_- + J_- S_+ | L, -\Lambda, S, -\Sigma; J, M, -\Omega \rangle$$

$$(2) \Leftrightarrow \hbar^2 \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)} \sqrt{3/4 - \Sigma(\Sigma \pm 1)} \delta_{\Lambda', -\Lambda} \delta_{-\Sigma', \Sigma \pm 1} \delta_{-\Omega', \Omega \pm 1}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi' | -2 \hat{J} \cdot \hat{S} | \bar{\psi} \rangle &= -2\hbar^2 \Omega \Sigma \delta_{\Lambda', -\Lambda} \delta_{\Sigma', -\Sigma} \delta_{\Omega', -\Omega} \\ &\quad - \hbar^2 \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)} \sqrt{3/4 - \Sigma(\Sigma \pm 1)} \delta_{\Lambda', -\Lambda} \delta_{-\Sigma', \Sigma \pm 1} \delta_{-\Omega', \Omega \pm 1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi'_{e,f} | -2 \hat{J} \cdot \hat{S} | \Phi_{e,f} \rangle &= -\hbar^2 \left\{ 2\Omega \Sigma \delta_{\Lambda', \Lambda} \delta_{\Sigma', \Sigma} \delta_{\Omega', \Omega} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \mp 1)} \sqrt{3/4 - \Sigma(\Sigma \mp 1)} \delta_{\Lambda', \Lambda} \delta_{\Sigma', \Sigma \mp 1} \delta_{\Omega', \Omega \mp 1} \right\} \\ &\quad \mp \hbar^2 \left\{ 2\Omega \Sigma \delta_{\Lambda', -\Lambda} \delta_{\Sigma', -\Sigma} \delta_{\Omega', -\Omega} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)} \sqrt{3/4 - \Sigma(\Sigma \pm 1)} \delta_{\Lambda', -\Lambda} \delta_{-\Sigma', \Sigma \pm 1} \delta_{-\Omega', \Omega \pm 1} \right\} \end{aligned}$$

Pour $\Delta\Lambda = \Delta\Omega = \Delta\Sigma = 0$

$$\langle \Phi'_{e,f} | -2 \hat{\vec{J}} \cdot \hat{\vec{S}} | \Phi_{e,f} \rangle = -2\hbar^2\Omega\Sigma$$

Pour $\Delta\Omega = \Delta\Sigma = \pm 1$

$$\langle \Phi'_{e,f} | -2 \hat{\vec{J}} \cdot \hat{\vec{S}} | \Phi_{e,f} \rangle = -\hbar^2\sqrt{J(J+1) - \Omega\Omega'}$$

Pour $\Lambda = \Lambda' = 0, \Delta\Omega = \Delta\Sigma = \pm 1$

$$\langle \Phi'_{e,f} | -2 \hat{\vec{J}} \cdot \hat{\vec{S}} | \Phi_{e,f} \rangle = \mp\hbar^2\sqrt{J(J+1) - \Omega\Omega'}$$

Or comme $\Lambda = 0$ et que $\Omega = \Sigma + \Lambda$ on a alors :

$$\langle \Phi'_{e,f} | -2 \hat{\vec{J}} \cdot \hat{\vec{S}} | \Phi_{e,f} \rangle = \mp\hbar^2\sqrt{J(J+1) + \frac{1}{4}}$$

Calcul de $\langle \Phi'_{e,f} | -2 \hat{\vec{J}} \cdot \hat{\vec{L}} | \Phi_{e,f} \rangle$:

$$2 \vec{J} \cdot \vec{L} = 2J_zL_z + (J_+L_- + J_-L_+) \quad (\text{I.31})$$

► I - $\langle \psi' | -2 \hat{\vec{J}} \cdot \hat{\vec{L}} | \psi \rangle$

$$\langle \psi' | -2 \hat{\vec{J}} \cdot \hat{\vec{L}} | \psi \rangle = -\langle \psi' | 2J_zL_z + (J_+L_- + J_-L_+) | \psi \rangle$$

$$\langle \psi' | -2 \hat{\vec{J}} \cdot \hat{\vec{L}} | \psi \rangle = -\underbrace{\langle \psi' | 2J_zL_z | \psi \rangle}_{(1)} - \underbrace{\langle \psi' | J_+L_- + J_-L_+ | \psi \rangle}_{(2)}$$

$$(1) \Leftrightarrow \langle L, \Lambda', S, \Sigma'; J, M, \Omega' | 2J_zL_z | L, \Lambda, S, \Sigma; J, M, \Omega \rangle$$

$$(1) \Leftrightarrow 2\hbar^2\Omega\Lambda\delta_{\Lambda',\Lambda}\delta_{\Sigma',\Sigma}\delta_{\Omega',\Omega}$$

$$(2) \Leftrightarrow \langle L, \Lambda', S, \Sigma'; J, M, \Omega' | J_+L_- + J_-L_+ | L, \Lambda, S, \Sigma; J, M, \Omega \rangle$$

$$(2) \Leftrightarrow \hbar^2\sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \mp 1)}\sqrt{6 - \Lambda(\Lambda \mp 1)}\delta_{\Lambda',\Lambda \mp 1}\delta_{\Sigma',\Sigma}\delta_{\Omega',\Omega \mp 1}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi' | -2 \hat{\vec{J}} \cdot \hat{\vec{L}} | \psi \rangle &= -2\hbar^2\Omega\Lambda\delta_{\Lambda',\Lambda}\delta_{\Sigma',\Sigma}\delta_{\Omega',\Omega} \\ &\quad - \hbar^2\sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \mp 1)}\sqrt{6 - \Lambda(\Lambda \mp 1)}\delta_{\Lambda',\Lambda \mp 1}\delta_{\Sigma',\Sigma}\delta_{\Omega',\Omega \mp 1} \end{aligned}$$

► II - $\langle \psi' | -2 \hat{J} \cdot \hat{L} | \bar{\psi} \rangle$

$$\langle \psi' | -2 \hat{J} \cdot \hat{L} | \bar{\psi} \rangle = -\langle \psi' | 2J_z L_z + (J_+ L_- + J_- L_+) | \bar{\psi} \rangle$$

$$\langle \psi' | -2 \hat{J} \cdot \hat{L} | \bar{\psi} \rangle = -\underbrace{\langle \psi' | 2J_z L_z | \bar{\psi} \rangle}_{(1)} - \underbrace{\langle \psi' | J_+ S_- + J_- L_+ | \bar{\psi} \rangle}_{(2)}$$

$$(1) \Leftrightarrow \langle L, \Lambda', S, \Sigma'; J, M, \Omega' | 2J_z L_z | L, -\Lambda, S, -\Sigma; J, M, -\Omega \rangle$$

$$(1) \Leftrightarrow 2\hbar^2 \Omega \Lambda \delta_{\Lambda', -\Lambda} \delta_{\Sigma', -\Sigma} \delta_{\Omega', -\Omega}$$

$$(2) \Leftrightarrow \langle L, \Lambda', S, \Sigma'; J, M, \Omega' | J_+ L_- + J_- L_+ | L, -\Lambda, S, -\Sigma; J, M, -\Omega \rangle$$

$$(2) \Leftrightarrow \hbar^2 \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)} \sqrt{6 - \Lambda(\Lambda \pm 1)} \delta_{\Lambda', -\Lambda \pm 1} \delta_{-\Sigma', \Sigma} \delta_{-\Omega', \Omega \pm 1}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi' | -2 \hat{J} \cdot \hat{L} | \bar{\psi} \rangle &= -2\hbar^2 \Omega \Lambda \delta_{\Lambda', -\Lambda} \delta_{\Sigma', -\Sigma} \delta_{\Omega', -\Omega} \\ &\quad - \hbar^2 \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)} \sqrt{6 - \Lambda(\Lambda \pm 1)} \delta_{-\Lambda', \Lambda \pm 1} \delta_{\Sigma', -\Sigma} \delta_{-\Omega', \Omega \pm 1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi'_{e,f} | -2 \hat{J} \cdot \hat{L} | \Phi_{e,f} \rangle &= -\hbar^2 \left\{ 2\Omega \Lambda \delta_{\Lambda', \Lambda} \delta_{\Sigma', \Sigma} \delta_{\Omega', \Omega} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \mp 1)} \sqrt{6 - \Lambda(\Lambda \mp 1)} \delta_{\Lambda', \Lambda \mp 1} \delta_{\Sigma', \Sigma} \delta_{\Omega', \Omega \mp 1} \right\} \\ &\mp \hbar^2 \left\{ 2\Omega \Lambda \delta_{\Lambda', -\Lambda} \delta_{\Sigma', -\Sigma} \delta_{\Omega', -\Omega} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)} \sqrt{6 - \Lambda(\Lambda \pm 1)} \delta_{-\Lambda', \Lambda \pm 1} \delta_{\Sigma', -\Sigma} \delta_{-\Omega', \Omega \pm 1} \right\} \end{aligned}$$

Pour $\Delta\Sigma = \Delta\Lambda = \Delta\Omega = 0$

$$\boxed{\langle \Phi'_{e,f} | -2 \hat{J} \cdot \hat{L} | \Phi_{e,f} \rangle = -2\hbar^2 \Omega \Lambda}$$

Pour $\Delta\Omega = \Delta\Lambda = \pm 1$

$$\boxed{\langle \Phi'_{e,f} | -2 \hat{J} \cdot \hat{L} | \Phi_{e,f} \rangle = -\hbar^2 \sqrt{J(J+1) - \Omega\Omega'} \sqrt{6 - \Lambda\Lambda'}}$$

Pour $\Lambda = 0, \Lambda' = \pm 1$ et $\Sigma = -\Sigma' = \pm 1/2 \Rightarrow \Omega = \Omega' = \pm 1/2$, on a :

$$\boxed{\langle \Phi'_{e,f} | -2 \hat{J} \cdot \hat{L} | \Phi_{e,f} \rangle = \mp \hbar^2 \sqrt{6} \sqrt{J(J+1) + \frac{1}{4}}}$$

Comme nous l'avons dit précédemment, le calcul de ces éléments de matrice s'est fait dans le cas de l'approximation du rotateur rigide. Nous devons donc ajouter un terme de correction à la relation (I.28). Ce dernier correspond à la distorsion centrifuge. En effet, comme la molécule est en rotation, les atomes éprouvent une force centrifuge qui distord les positions internucléaires (cf. figure I.5).

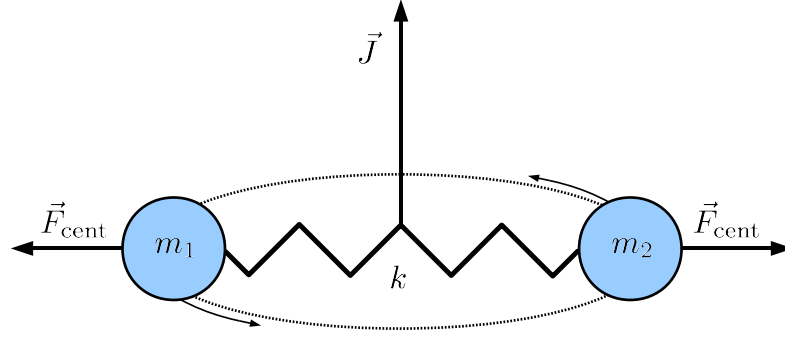


FIGURE I.5 – Représentation classique d'un rotateur non rigide diatomique. Cette figure est empruntée au livre de P. Bernath[26], page 174.

Nous avons $B(r) = \frac{1}{2\mu r^2}$ que nous pouvons exprimer par un développement limité au premier ordre :

$$B(r) \approx B(r)|_{r=\langle r \rangle_v} + \left. \frac{\partial B}{\partial r} \right|_{r=\langle r \rangle_v}$$

$$B(r) \approx B_v - \frac{1}{\mu \langle r \rangle_v^3} (r - \langle r \rangle_v) \quad (\text{I.32})$$

avec $\langle r \rangle_v = \langle v | r | v \rangle$, la valeur attendue de la distance internucléaire r , à un niveau vibrationnel donné.

Nous voulons évaluer $E_{v,J} = \langle \Phi_{e,f} | \hat{H}_{\text{rot}} | \Phi_{e,f} \rangle$ en utilisant la théorie des perturbations, avec $\hat{H}_{\text{rot}} = \hat{H}_{\text{rot}}^0 + \hat{H}_{\text{rot}}^p = \hat{B}(r) |\hat{R}|^2$.

$$\hat{H}_{\text{rot}}^{(0)} = B_{\langle r \rangle_v} |\hat{R}|^2 \quad (\text{I.33})$$

$$\hat{H}_{\text{rot}}^p = \hat{H}_{\text{rot}}^{(1)} + \hat{H}_{\text{rot}}^{(2)} \quad (\text{I.34})$$

$\hat{H}_{\text{rot}}^{(0)}$ a été décrit précédemment, et nous allons donc nous intéresser ici à \hat{H}_{rot}^p . La correction au premier ordre, $\hat{H}_{\text{rot}}^{(1)}$, est nulle à cause du terme $\langle v | r - \langle r \rangle_v | v \rangle$.

$$\langle v | r - \langle r \rangle_v | v \rangle = \langle v | r - |v\rangle - \langle v | \langle r \rangle_v | v \rangle$$

$$\langle v | r - \langle r \rangle_v | v \rangle = \langle r \rangle_v - \langle v | v \rangle \langle r \rangle_v$$

$$\langle v | r - \langle r \rangle_v | v \rangle = 0$$

Nous déterminons alors les perturbations au second ordre :

$$\hat{H}_{\text{rot}}^{(2)} = \left[-\frac{1}{\mu \langle r \rangle_v^3} (r - \langle r \rangle_v) \right] |\hat{R}|^2 \quad (\text{I.35})$$

$$\begin{aligned}
 E_{v,J}^{(2)} &= \langle \Phi_{e,f} | \hat{H}_{\text{rot}}^{(2)} | \Phi_{e,f} \rangle = \sum -\frac{1}{\mu \langle r \rangle_v^3} \frac{|\langle v' | r - \langle r \rangle_v | v \rangle|^2}{E^v - E^{v'}} \left| \langle \psi' | |\hat{R}|^2 | \psi \rangle \right|^2 \\
 E_{v,J}^{(2)} &= \langle \Phi_{e,f} | \hat{H}_{\text{rot}}^{(2)} | \Phi_{e,f} \rangle = -\frac{1}{\mu \langle r \rangle_v^3} \sum_{v'} \frac{|\langle v' | r - \langle r \rangle_v | v \rangle|^2}{E^v - E^{v'}} \sum_{\psi'} \langle \psi | |\hat{R}|^2 | \psi' \rangle \langle \psi' | |\hat{R}|^2 | \psi \rangle \\
 E_{v,J}^{(2)} &= \langle \Phi_{e,f} | \hat{H}_{\text{rot}}^{(2)} | \Phi_{e,f} \rangle = -\frac{1}{\mu \langle r \rangle_v^3} \sum_{v'} \frac{|\langle v' | r - \langle r \rangle_v | v \rangle|^2}{E^v - E^{v'}} \langle \psi | |\hat{R}|^4 | \psi \rangle
 \end{aligned} \tag{I.36}$$

On pose alors :

$$D_v = \frac{1}{\mu \langle r \rangle_v^3} \sum_{v'} \frac{|\langle v' | r - \langle r \rangle_v | v \rangle|^2}{E^v - E^{v'}} \tag{I.37}$$

Finalement, on écrit :

$$\hat{H}_{\text{rot}} \equiv B_v |\hat{R}|^2 - D_e |\hat{R}|^4 \tag{I.38}$$

La constante D_e est appelée constante de distorsion centrifuge. En réalité d'autres corrections d'ordres supérieurs viennent s'ajouter à l'équation (I.38), cependant, elles restent très faibles par rapport aux autres termes, nous les négligerons donc. Nous pouvons exprimer D_e grâce à la relation de Kratzer[26] :

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \tag{I.39}$$

où ω_e est la fréquence de vibration à l'équilibre. Cette relation est correctement définie dans un potentiel de Morse, à condition de bien connaître les paramètres à l'équilibre ω_e et B_e , ce qui implique une observation de la structure rotationnelle dans plus de deux niveaux vibrationnels.

2.3 Paramètres de recouvrement vibrationnel

La matrice s'exprime en fonction de plusieurs contributions vibrationnelles *diagonales*, comme les fréquences vibrationnelles harmoniques ω_e et anharmoniques $\omega_e x_e$. Cependant, on doit aussi considérer plusieurs autres paramètres vibrationnels *extradiagonaux* comme $\langle v'_{\Lambda'} | v_{\Lambda} \rangle$ et $\langle v'_{\Lambda'} | B(r) | v_{\Lambda} \rangle$. Les paramètres de recouvrement vibrationnel sont essentiels dans le modèle de supermultiplet. Par définition,

$$f_{\Lambda' \Lambda v' v} \equiv \langle v'_{\Lambda'} | v_{\Lambda} \rangle \tag{I.40}$$

Cette relation n'est pas simplement égale à $\delta_{v',v}$, mais elle y tendrait si l'électron non apparié sur Ni (d) ne participait pas du tout à la liaison moléculaire. En ce qui concerne

l'hamiltonien spin-orbite, si on reprend la relation I.24, on obtient :

$$\langle \Phi'_{e,f} | \hat{H}_{\text{so}} | \Phi_{e,f} \rangle = \xi_{3d} f_{\Lambda' \Lambda v' v} \langle \Phi'_{e,f} | \hat{L} \cdot \hat{S} | \Phi_{e,f} \rangle \quad (\text{I.41})$$

ce qui donne par exemple :

$$\langle \Delta_{3/2} v = 1 | \hat{H}_{\text{so}} | \Pi_{3/2} v = 0 \rangle = \xi_{3d} f_{\Pi \Delta 01} \frac{1}{2} \hbar^2 \sqrt{6 - \Lambda \Lambda'}$$

Contrairement aux éléments de matrice du hamiltonien de spin-orbite calculés précédemment, les intégrales $\langle \Lambda' v' | B(r) | \Lambda v \rangle$ ne sont pas approximées comme une constante multipliée par $\langle v'_{\Lambda'} | v_{\Lambda} \rangle$. Dans ce travail, les fonctions d'ondes vibrationnelles ne sont pas mutuellement orthogonales, on évalue numériquement les éléments de matrice de $B(r)$.

On notera :

$$B_{\Lambda' \Lambda v' v} \equiv \langle \Lambda' v' | B(r) | \Lambda v \rangle \quad (\text{I.42})$$

Ce qui donne par exemple :

$$\begin{aligned} \langle \Delta_{5/2} v = 1 | \hat{H}_{\text{rot}} | \Pi_{3/2} v = 0 \rangle &= -\hbar^2 B_{\Pi \Delta 01} \sqrt{J(J+1) - 15/4} \cdot \sqrt{6 - 2 \cdot 1} \\ \langle \Delta_{5/2} v = 1 | \hat{H}_{\text{rot}} | \Pi_{3/2} v = 0 \rangle &= -2\hbar^2 B_{\Pi \Delta 01} \sqrt{J(J+1) - 15/4} \end{aligned}$$

2.4 Interactions électroniques

Nous devons à présent ajouter un dernier élément au modèle pour tenir compte de l'interaction entre les différentes configurations électroniques participant aux états moléculaires considérés. Si le modèle supermultiplet offre une représentation très solide pour l'état fondamental de NiH ($^2\Delta$), il en est autrement pour l'état $^2\Sigma$ qui, d'après les calculs CASPT2 de Zou et Liu[16], aurait une fonction d'onde (sans rotation) avec une contribution $3d^{10}$ de l'ordre de 15%. Afin de tenir compte à posteriori de ce mélange de configuration dans une composante du supermultiplet, nous suivons l'approche de Gray en appliquant un coefficient correctif $c_{\Sigma\Pi}$ qui admet un effet spin-orbite légèrement modifié pour les interactions $^2\Pi \sim ^2\Sigma$ par rapport aux effets observés entre les états $^2\Pi$ et $^2\Delta$, et les interactions entre les états $^2\Sigma$ et $^2\Pi$ vont être pondérées par ce coefficient. Ce dernier va affecter les interactions rotationnelles et spin-orbite de la même façon. Nous aurons par exemple :

$$\begin{aligned} \langle ^2\Sigma^+ | \hat{H} | ^2\Pi_{1/2} \rangle &= \\ c_{\Sigma\Pi} \times \left(f_{\Sigma\Pi} \xi_{3d} \frac{1}{2} [6 - \Lambda \Lambda']^{1/2} + B_{\Sigma\Pi} \left\{ [6 - \Lambda \Lambda']^{1/2} (\mp) \sqrt{6} [J(J+1) + 1/4]^{1/2} \right\} \right) \end{aligned}$$

2.5 Forme générale

Nous avons maintenant tous les éléments pour pouvoir écrire le hamiltonien effectif.

La forme générale pour les éléments de matrice peut être écrite sous la forme :

$$\begin{aligned}
 \langle \Lambda\Omega vJ | \hat{H} | \Lambda'\Omega'v'J \rangle &= (T_\Lambda + T_{\text{vib}}) \delta_{\Lambda,\Lambda'} \delta_{\Omega,\Omega'} \delta_{v,v'} + f_{\Lambda\Lambda'vv'} \xi_{3d} \langle \Lambda\Omega | \hat{L} \cdot \hat{S} | \Lambda'\Omega \rangle \\
 &+ B_{\Lambda\Lambda'vv'} \langle J\Lambda\Omega | R^2 | J'\Lambda'\Omega' \rangle - D_\Lambda \langle J\Lambda\Omega | R^4 | J\Lambda\Omega' \rangle \delta_{v,v'} \delta_{\Lambda,\Lambda'}
 \end{aligned}
 \tag{I.43}$$

et est synthétisée dans le tableau I.2.

$ \Lambda, \Sigma, \Omega, \pm\rangle$	$ 0, +\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ ${}^2\Sigma^+$	$ 1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ ${}^2\Pi_{1/2}$	$ 1, +\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\rangle$ ${}^2\Pi_{3/2}$	$ 2, -\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\rangle$ ${}^2\Delta_{3/2}$	$ 2, +\frac{1}{2}, \frac{5}{2}\rangle$ ${}^2\Delta_{5/2}$
$\langle 0, +\frac{1}{2}, \frac{1}{2} $	$T_{e\Sigma} + T_{\text{vib}\Sigma} + \xi_{3d}\Lambda\Sigma$ $+ B_{e\Sigma} \{J(J+1) + 6.75$ $+ 2\Lambda\Sigma - 2\Omega\Sigma - 2\Omega\Lambda$ $(\mp) [J(J+1) + 1/4]^{1/2}\}$ $- D_{\Sigma} \{J(J+1) + 6.75$ $+ 2\Lambda\Sigma - 2\Omega\Sigma - 2\Omega\Lambda$ $(\mp) [J(J+1) + 1/4]^{1/2}\}^2$	$c_{\Sigma\Pi} \times (f_{\Sigma\Pi}\xi_{3d} \times$ $\frac{1}{2} [6 - \Lambda\Lambda]^{1/2}$ $+ B_{\Sigma\Pi} \{ [6 - \Lambda\Lambda]^{1/2}$ $(\mp)\sqrt{6} [J(J+1) + 1/4]^{1/2} \})$	$-B_{\Pi\Sigma} \times c_{\Pi\Sigma}$ $[J(J+1) - \Omega\Omega]^{1/2}$ $\times [6 - \Lambda\Lambda]^{1/2}$	0	0
$\langle 1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} $	sym.	$T_{e\Pi} + T_{\text{vib}\Pi} + \xi_{3d}\Lambda\Sigma$ $+ B_{e\Pi} \{J(J+1) + 6.75$ $+ 2\Lambda\Sigma - 2\Omega\Sigma - 2\Omega\Lambda\}$ $- D_{\Pi} \{J(J+1) + 6.75$ $+ 2\Lambda\Sigma - 2\Omega\Sigma - 2\Omega\Lambda\}^2$	$-B_{e\Pi} \times$ $[J(J+1) - \Omega\Omega]^{1/2}$ $- D_{\Pi} \{J(J+1) + 6.75$ $+ 2\Lambda\Sigma - 2\Omega\Sigma - 2\Omega\Lambda\}^2$	$-B_{\Pi\Delta} \times$ $\{ [J(J+1) - \Omega\Omega]^{1/2}$ $\times [6 - \Lambda\Lambda]^{1/2} \}$	0
$\langle 1, +\frac{1}{2}, \frac{3}{2} $	sym.	sym.	$T_{e\Pi} + T_{\text{vib}\Pi} + \xi_{3d}\Lambda\Sigma$ $+ B_{e\Pi} \{J(J+1) + 6.75$ $+ 2\Lambda\Sigma - 2\Omega\Sigma - 2\Omega\Lambda\}$ $- D_{\Pi} \{J(J+1) + 6.75$ $+ 2\Lambda\Sigma - 2\Omega\Sigma - 2\Omega\Lambda\}^2$	$f_{\pi\Delta}\xi_{3d} \times$ $\frac{1}{2} [6 - \Lambda\Lambda]^{1/2}$ $+ B_{\Pi\Delta} [6 - \Lambda\Lambda]^{1/2}$	$-B_{\Pi\Delta} \times$ $\{ [J(J+1) - \Omega\Omega]^{1/2}$ $\times [6 - \Lambda\Lambda]^{1/2} \}$
$\langle 2, -\frac{1}{2}, \frac{3}{2} $	sym.	sym.	sym.	$T_{e\Delta} + T_{\text{vib}\Delta} + \xi_{3d}\Lambda\Sigma$ $+ B_{e\Delta} \{J(J+1) + 6.75$ $+ 2\Lambda\Sigma - 2\Omega\Sigma - 2\Omega\Lambda\}$ $- D_{\Delta} \{J(J+1) + 6.75$ $+ 2\Lambda\Sigma - 2\Omega\Sigma - 2\Omega\Lambda\}^2$	$-B_{e\Delta} \times$ $[J(J+1) - \Omega\Omega]^{1/2}$ $- D_{\Delta} \{J(J+1) + 6.75$ $+ 2\Lambda\Sigma - 2\Omega\Sigma - 2\Omega\Lambda\}^2$
$\langle 2, +\frac{1}{2}, \frac{5}{2} $	sym.	sym.	sym.	sym.	$T_{e\Delta} + T_{\text{vib}\Delta} + \xi_{3d}\Lambda\Sigma$ $+ B_{e\Delta} \{J(J+1) + 6.75$ $+ 2\Lambda\Sigma - 2\Omega\Sigma - 2\Omega\Lambda\}$ $- D_{\Delta} \{J(J+1) + 6.75$ $+ 2\Lambda\Sigma - 2\Omega\Sigma - 2\Omega\Lambda\}^2$

TABLE I.2 – Matrice du hamiltonien effectif[21] pour un niveau vibrationnel donné avec $\xi_{3d} \approx 600 \text{ cm}^{-1} > B \approx 7 \text{ cm}^{-1}$.

3 Perturbation Zeeman

3.1 L'effet Zeeman

3.1.1 Historique

En 1896, le physicien néerlandais Pieter Zeeman (1865 – 1943) met en évidence l'élargissement des raies de sodium lorsque le gaz est soumis à un champ magnétique. Par la suite il observera la division des raies en un nombre pair ou impair de composantes, chaque raie spectrale se divisant en plusieurs composantes polarisées linéairement ou circulairement. L'effet est alors appelé effet Zeeman "normal", quand le nombre de composantes observée est impair, et "anormal" dans le cas contraire (figure I.6). Ce dernier cas est plus répandu car il correspond à $S \neq 0$, nous ne parlerons donc pas de l'effet Zeeman normal qui est la réponse du moment cinétique orbital d'un atome ou d'une molécule dans un état singulet, avec L ou $\Lambda = 0$.

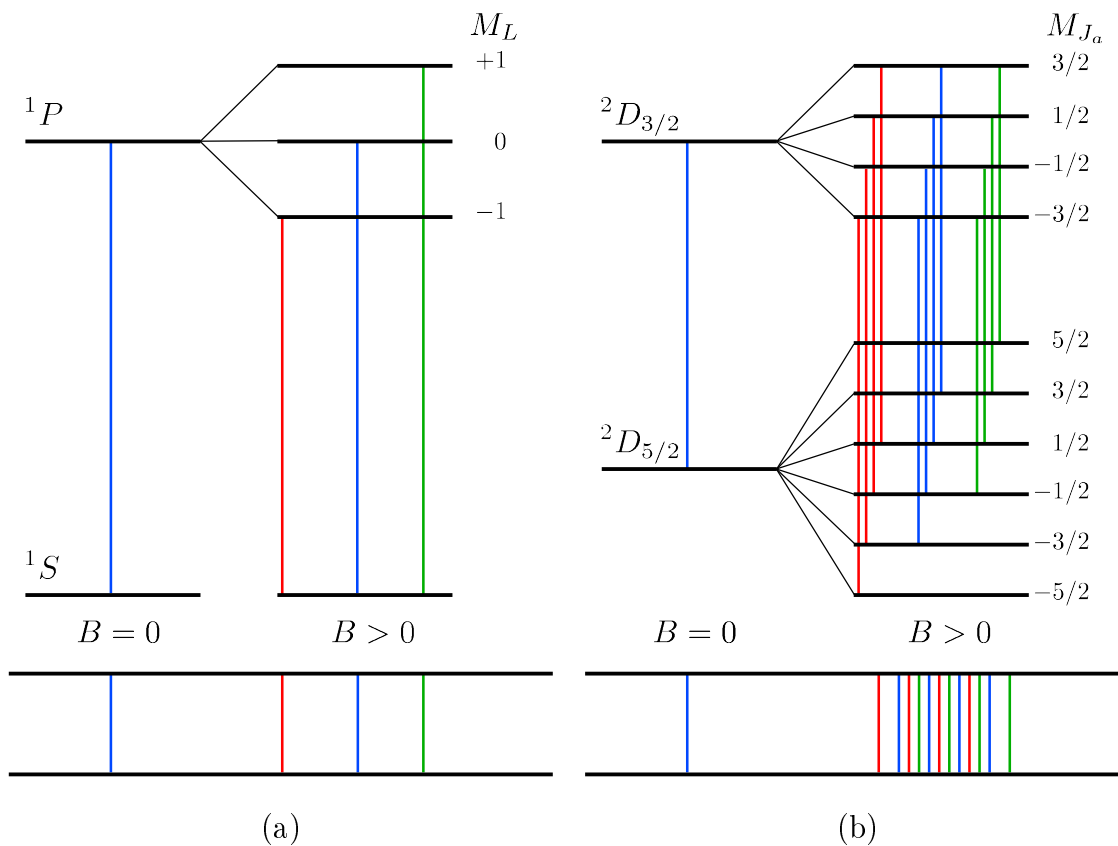


FIGURE I.6 – Levée de dégénérescence suite à l'application d'un champ magnétique extérieur. (a) : Effet Zeeman "normal", (b) : Effet Zeeman "anormal".

3.1.2 Facteurs de Landé atomiques

L'orbite d'un électron, considéré comme une particule chargée négativement, est équivalente à une petite boucle de courant qui crée un moment magnétique. La constante de proportionnalité entre le moment cinétique orbital \vec{L} et le moment magnétique ainsi créé s'exprime par

$$\vec{\mu}_L = \gamma \vec{L} \quad (\text{I.44})$$

où $\gamma = -\frac{e}{2m_e}$ est le rapport gyromagnétique de l'électron, et on définit $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = |\gamma|\hbar$ le magnéton de Bohr. De la même façon, on peut définir une relation de proportionnalité avec le moment cinétique de spin :

$$\vec{\mu}_S = g_s \gamma \vec{S} = g_s \left(\frac{-\mu_B}{\hbar} \right) \vec{S} \quad (\text{I.45})$$

avec $g_s = 2.0023$, le facteur de Landé de l'électron. Comme dit précédemment, nous étudions ici le cas où $S \neq 0$ avec $\vec{J}_a = \vec{L} + \vec{S}$. De la même façon que \vec{L} et \vec{S} sont couplés, $\vec{\mu}_L$ et $\vec{\mu}_S$ le sont et donnent $\vec{\mu}_{J_a}$. Par analogie avec les relations I.44 et I.45 on écrit :

$$\vec{\mu}_{J_a} = g_{J_a} \gamma \vec{J}_a = g_{J_a} \left(\frac{-\mu_B}{\hbar} \right) \vec{J}_a \quad (\text{I.46})$$

Lorsque l'on applique un champ magnétique \vec{B} le long de l'axe \vec{O}_z d'un atome, un hamiltonien perturbatif \hat{H}_{ZEE} intervient et l'on obtient un déplacement en énergie de :

$$E_{M_{J_a}} = \langle \hat{H}_{\text{ZEE}} \rangle = -\langle \hat{\mu}_{J_a} \cdot \hat{B} \rangle = g_{J_a} \frac{\mu_B B}{\hbar} \langle \hat{J}_{az} \hat{B}_z \rangle = g_{J_a} \mu_B M_{J_a} B \quad (\text{I.47})$$

M_{J_a} est la projection de \vec{J}_a le long du champ magnétique et représente le nombre quantique magnétique, de dégénérescence $2J_a + 1$. Le problème consiste à trouver une expression pour g_{J_a} . À partir des relations I.44, I.45 et I.46 on écrit la relation suivante :

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{J_a} &= \left[\vec{\mu}_S \cdot \frac{\vec{J}_a}{|\vec{J}_a|^2} + \vec{\mu}_L \cdot \frac{\vec{J}_a}{|\vec{J}_a|^2} \right] \vec{J}_a \\ \vec{\mu}_{J_a} &= \left[\gamma \left(g_s \vec{S} + \vec{L} \right) \cdot \frac{\vec{J}_a}{|\vec{J}_a|^2} \right] \vec{J}_a \end{aligned} \quad (\text{I.48})$$

De la relation I.48 on en tire l'expression de g_J :

$$g_{J_a} = \left(g_s \vec{S} + \vec{L} \right) \cdot \frac{\vec{J}_a}{|\vec{J}_a|^2} \quad (\text{I.49})$$

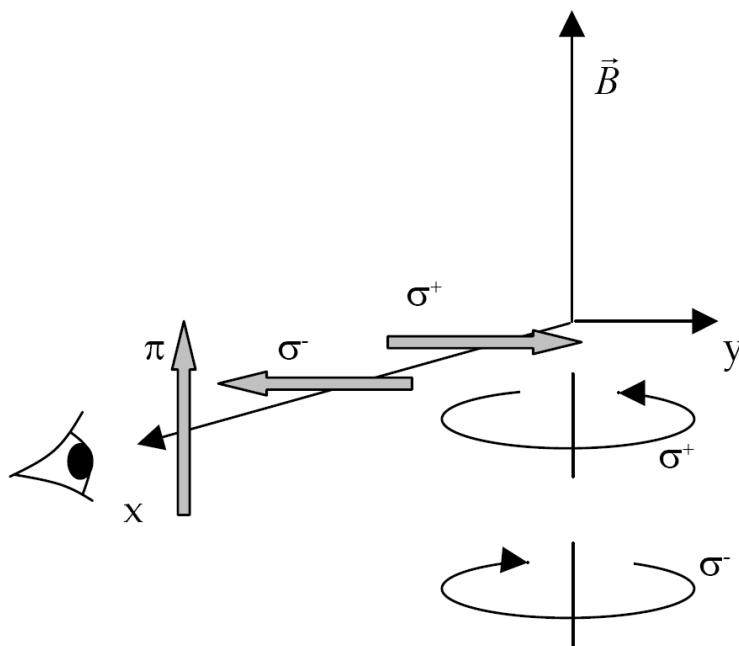


FIGURE I.7 – Schéma représentant les deux types de polarisations possibles : σ , le champ magnétique est perpendiculaire à la polarisation du laser et π , le champ magnétique est parallèle à la polarisation du laser.

Les transitions entre les sous-niveaux M_{J_a} respectent, elles aussi, des règles de selection. Le nombre quantique magnétique obéit à $\Delta M_{J_a} = 0, \pm 1$, et chaque valeur correspond à un type de polarisation linéaire : $\Delta M_{J_a} = 0$, pour les composantes Zeeman π lorsque la molécule est excitée par un faisceau polarisé parallèlement au champ magnétique, et $\Delta M_{J_a} = \pm 1$ pour les composantes σ^\pm quand la source excitatrice est polarisée perpendiculairement à \vec{B} .

Notons que dans cette approche, la réponse Zeeman sera une propriété intrinsèque à un état électronique, non affectée par la vibration moléculaire. Les difficultés résultent des mélanges de L implicites dans le modèle supermultiplet (Table I.2).

3.2 L'effet Zeeman avec NiH

3.2.1 Hamiltonien Zeeman

Pour établir les éléments de matrice de \hat{H}_{ZEE} dont nous avons besoin pour les calculs en champ magnétique, on utilise la base symétrisée définie dans la section précédente avec

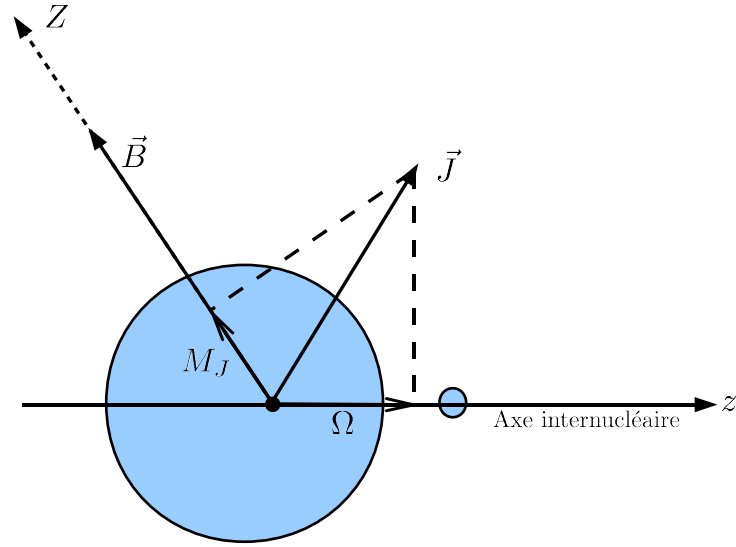


FIGURE I.8 – Schéma représentant la molécule NiH , soumise à un champ magnétique \vec{B} . Ω est la projection de \vec{J} sur l'axe internucléaire alors que M_J est la projection de \vec{J} sur l'axe de quantification du laboratoire.

la relation I.9 :

$$|\Phi_{e/f}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |v\rangle [|n, L, \Lambda, S, \Sigma; J, M_J, \Omega\rangle \pm |n, L, -\Lambda, S, -\Sigma; J, M_J, -\Omega\rangle]$$

où J est maintenant le nombre quantique de rotation (figure I.3) et M_J la projection équivalente sur l'axe de quantification du laboratoire.

Il convient donc maintenant d'établir la valeur de \hat{H}_{ZEE} , opérateur hamiltonien Zeeman. À partir de l'expression I.47, on écrit, dans le cas de la molécule :

$$\langle \hat{H}_{ZEE} \rangle = \langle -\hat{\mu}_J \cdot \hat{B} \rangle = \langle -g_J \gamma \hat{B} \cdot \hat{J} \rangle \quad (I.50)$$

avec :

$$\vec{B} \cdot \vec{J} = \frac{B |\vec{J}| \hbar M_J |\vec{J}|}{|\vec{J}|^2} = B \hbar M_J \quad (I.51)$$

en effectuant une projection sur l'axe du laboratoire \vec{O}_Z . On écrit alors :

$$\langle \hat{H}_{ZEE} \rangle = \langle -g_J \gamma B \hbar M_J \rangle \quad (I.52)$$

avec :

$$g_J = \left(g_s \vec{S} + \vec{L} \right) \cdot \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|^2} \quad (I.53)$$

d'après la relation I.49.

Nous obtenons finalement :

$$\begin{aligned}\langle \hat{H}_{\text{ZEE}} \rangle &= \left\langle - \left(g_s \hat{S} + \hat{L} \right) \cdot \frac{\hat{J} \gamma B \hbar M_J}{|\hat{J}|^2} \right\rangle \\ \langle \hat{H}_{\text{ZEE}} \rangle &= \left\langle \left(g_s \hat{J} \cdot \hat{S} + \hat{J} \cdot \hat{L} \right) \frac{\mu_B B M_J}{\hbar^2 J(J+1)} \right\rangle\end{aligned}\quad (\text{I.54})$$

On calcule alors les éléments diagonaux $\langle \Phi_{e/f} | \hat{H}_{\text{ZEE}} | \Phi_{e/f} \rangle$ en utilisant les résultats obtenus lors des calculs en champ nul pour $\hat{J} \cdot \hat{S}$ et $\hat{J} \cdot \hat{L}$. On note que, pour les éléments diagonaux, seuls $J_z S_z$ et $J_z L_z$ contribuent : on obtient alors pour $\Delta \Lambda = \Delta \Omega = \Delta \Sigma = 0$:

$$\begin{aligned}\langle \Phi_{e/f} | \hat{H}_{\text{ZEE}} | \Phi_{e/f} \rangle &= \frac{\mu_B B M_J}{\hbar^2 J(J+1)} (g_s \hbar^2 \Omega \Sigma + \hbar^2 \Omega \Lambda) \\ \langle \Phi_{e/f} | \hat{H}_{\text{ZEE}} | \Phi_{e/f} \rangle &= \frac{\mu_B B M_J \Omega}{J(J+1)} (g_s \Sigma + \Lambda)\end{aligned}\quad (\text{I.55})$$

On peut noter que le facteur de Landé $g_J = (g_s \Sigma + \Lambda) \Omega / J(J+1)$ peut être séparé en deux parties. Une partie purement électronique, $g_s \Sigma + \Lambda$ qui est constante pour tous les niveaux rotationnels d'un état, et une partie rotationnelle, $\Omega / J(J+1)$. Dans notre cas, Ω est parfaitement connu. En effet, nous avons vu en section 2 que $J \geq \Omega$. L'observation du premier niveau rotationnel d'un état (où $J = \Omega$) permet de déterminer Ω que l'on admet pour toutes les valeurs de J , même si, à cause des multiples interactions mutuelles des états du supermultiplet, Λ et Σ deviennent mal définis (ils ne sont pas de bons nombres quantiques dans la base choisie). Ceci est d'autant plus vérifié lorsque J augmente car, avec une molécule hydruure, μ est faible et la rotation est très rapide : ceci conduit à des effets importants de “ L -uncoupling” et “interaction spin-rotation” quand les moments \vec{L} et \vec{S} commencent à précesser autour de \vec{J} . On n'est alors plus dans les conditions du cas (a) de Hund. La partie électronique du facteur de Landé, $\Lambda + g_s \Sigma$, est alors remplacée par un facteur de Landé effectif, que nous appellerons $g_{\text{eff}}(J)$. La relation I.55 devient :

$$\langle \Phi_{e/f} | \hat{H}_{\text{ZEE}} | \Phi_{e/f} \rangle = \frac{\mu_B B M_J \Omega}{J(J+1)} g_{\text{eff}}(J) \quad (\text{I.56})$$

Comme nous allons le voir par la suite à l'aide des mesures de $g_{\text{eff}}(J)$, ce dernier varie avec J , ce qui n'était pas prévu en cas pur (a) de Hund. Pour estimer les ordres de grandeur mis en jeu, on peut calculer la différence en énergie d'un état du supermultiplet entre deux niveaux rotationnels et la comparer à celle de deux composantes Zeeman successives.

En utilisant les valeurs des énergies mesurées lors de nos expérimentations et dont nous donnerons la table et les explications sur la méthode d'extraction de ces données dans la partie expérimentale (chapitre II), on obtient pour l'état fondamental $X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$ une différence d'énergie entre les deux premiers niveaux rotationnels $J = 2^{1/2}$ et $J = 3^{1/2}$ d'environ 54 cm^{-1} . En utilisant la relation I.56 avec un champ $B = 1 \text{ T}$, on obtient un écart en énergie d'environ 0.036 cm^{-1} entre les sous-niveaux M_J d'une raie rotationnelle $P(3^{1/2})$ de la transition électronique $B \leftarrow X_1 \ (^2\Delta_{5/2}) \ (1 - 0)$. (Les valeurs des facteurs de Landé utilisées ici sont extraites de l'article de McCarthy *et al.*[20] et sont reproduites dans la table I.6). On en conclut que l'on peut négliger les interactions entre les composantes Zeeman pour $\Delta J \neq 0$.

On cherche maintenant à construire la matrice du hamiltonien Zeeman. Pour cela, il faut résoudre l'équation I.54. Les termes non nuls sont alors :

► $\vec{J} \cdot \vec{S}$

$$^2\Delta_{5/2} \sim ^2\Delta_{3/2} :$$

$$\langle ^2\Delta_{5/2} | \hat{H}_{ZEE} | ^2\Delta_{3/2} \rangle = \frac{\mu_B B M_J g_s}{J(J+1)} \frac{g_s}{2} \sqrt{J(J+1) - \Omega\Omega'}$$

$$^2\Pi_{3/2} \sim ^2\Pi_{1/2} :$$

$$\langle ^2\Pi_{3/2} | \hat{H}_{ZEE} | ^2\Pi_{1/2} \rangle = \frac{\mu_B B M_J g_s}{J(J+1)} \frac{g_s}{2} \sqrt{J(J+1) - \Omega\Omega'}$$

► $\vec{J} \cdot \vec{L}$

$$^2\Pi_{3/2} \sim ^2\Delta_{5/2} :$$

$$\langle ^2\Pi_{3/2} | \hat{H}_{ZEE} | ^2\Delta_{5/2} \rangle = \frac{\mu_B B M_J}{J(J+1)} f_{\Pi\Delta} \sqrt{J(J+1) - \Omega\Omega'}$$

$$^2\Pi_{3/2} \sim ^2\Sigma^+ :$$

$$\langle ^2\Pi_{3/2} | \hat{H}_{ZEE} | ^2\Sigma^+ \rangle = \frac{\mu_B B M_J}{J(J+1)} f_{\Sigma\Pi} \sqrt{J(J+1) - \Omega\Omega'} \frac{\sqrt{6}}{2}$$

${}^2\Delta_{3/2} \sim {}^2\Pi_{1/2}$:

$$\langle {}^2\Delta_{3/2} | \hat{H}_{\text{ZEE}} | {}^2\Pi_{1/2} \rangle = \frac{\mu_B B M_J}{J(J+1)} f_{\Pi\Delta} \sqrt{J(J+1) - \Omega\Omega'}$$

Tout les éléments de matrices sont ensuite nuls pour les interactions ${}^2\Delta_{3/2} \sim {}^2\Sigma^+$, ${}^2\Delta_{5/2} \sim {}^2\Pi_{1/2}$, ${}^2\Delta_{3/2} \sim {}^2\Pi_{3/2}$ et ${}^2\Pi_{1/2} \sim {}^2\Sigma^+$.

À partir de ces résultats, on peut écrire la matrice du hamiltonien Zeeman pour un niveau vibrationnel donné, comme cela a été fait dans la table I.3.

Après toutes ces considérations, on peut écrire les vecteurs propres du hamiltonien Zeeman comme la combinaison linéaire des états de base dans le cas (a) de Hund.

$$|\Psi\rangle = c_1 |{}^2\Sigma^+\rangle + c_2 |{}^2\Pi_{1/2}\rangle + c_3 |{}^2\Pi_{3/2}\rangle + c_4 |{}^2\Delta_{3/2}\rangle + c_5 |{}^2\Delta_{5/2}\rangle \quad (\text{I.57})$$

On calcule alors $\langle \Psi' | \hat{H}_{\text{ZEE}} | \Psi \rangle$ en adoptant les notations suivantes : $\frac{\mu_B B M_J}{J(J+1)} c_1^2 \Omega_1 H_{11} = \langle {}^2\Sigma^+ | \hat{H}_{\text{ZEE}} | {}^2\Sigma^+ \rangle$ pour les éléments diagonaux et $\frac{\mu_B B M_J}{J(J+1)} c_1 c_2 H_{12} = \langle {}^2\Sigma^+ | \hat{H}_{\text{ZEE}} | {}^2\Pi_{1/2} \rangle$ pour les éléments extradiagonaux et ainsi de suite.

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \hat{H}_{\text{ZEE}} | \Psi \rangle &= \frac{\mu_B B M_J}{J(J+1)} \{ c_1^2 \Omega_1 g H_{11} + c_2^2 \Omega_2 g H_{22} + c_3^2 \Omega_3 g H_{33} + c_4^2 \Omega_4 g H_{44} + c_5^2 \Omega_5 g H_{55} \\ &+ 2c_1 c_2 H_{12} + 2c_1 c_3 H_{13} + 2c_1 c_4 H_{14} + 2c_1 c_5 H_{15} + 2c_2 c_3 H_{23} \\ &+ 2c_2 c_4 H_{24} + 2c_2 c_5 H_{25} + 2c_3 c_4 H_{34} + 2c_3 c_5 H_{35} + 2c_4 c_5 H_{45} \} \\ &= \frac{\mu_B B M_J}{J(J+1)} g_{\text{eff}}(J) \end{aligned}$$

Cette expression se simplifie lorsque que l'on ne considère que les termes non nuls. On utilise également les valeurs des éléments de matrice du hamiltonien Zeeman, calculées précédemment.

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \hat{H}_{\text{ZEE}} | \Psi \rangle &= \frac{\mu_B B M_J}{J(J+1)} \left\{ c_1^2 \frac{1}{2} \frac{g_s}{2} + c_2^2 \frac{1}{2} \left(1 - \frac{g_s}{2} \right) + c_3^2 \frac{3}{2} \left(1 + \frac{g_s}{2} \right) + c_4^2 \frac{3}{2} \left(2 - \frac{g_s}{2} \right) \right. \\ &+ c_5^2 \frac{5}{2} \left(2 + \frac{g_s}{2} \right) + 2c_1 c_3 f_{\Sigma\Pi} \sqrt{J(J+1) - \frac{3}{4} \frac{\sqrt{6}}{2}} + 2c_2 c_3 \frac{g_s}{2} \sqrt{J(J+1) - \frac{3}{4}} \\ &+ 2c_2 c_4 f_{\Pi\Delta} \sqrt{J(J+1) - \frac{15}{4}} + 2c_3 c_5 f_{\Pi\Delta} \sqrt{J(J+1) - \frac{15}{4}} \\ &\left. + 2c_4 c_5 \frac{g_s}{2} \sqrt{J(J+1) - \frac{15}{4}} \right\} \quad (\text{I.58}) \end{aligned}$$

De cette façon, on calcule des facteurs de Landé effectifs $g_{\text{eff}}(J)$, de la forme $\langle g\Omega \rangle$, à partir des coefficients c_i qui sont obtenus lors d'un ajustement non-linéaire. Cet ajustement, qui

sera traité en annexe, calcule analytiquement les énergies des états du supermultiplet à l'aide du hamiltonien en champ nul (table I.2) et liste les vecteurs propres associés. On fait donc le choix de traiter la partie en champ nul dans un premier temps, puis on applique la formule I.58 sur les résultats obtenus.

$ \Lambda, \Sigma, \Omega\rangle$	$ 0, +\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ ${}^2\Sigma^+$	$ 1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ ${}^2\Pi_{1/2}$	$ 1, +\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\rangle$ ${}^2\Pi_{3/2}$	$ 2, -\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\rangle$ ${}^2\Delta_{3/2}$	$ 2, +\frac{1}{2}, \frac{5}{2}\rangle$ ${}^2\Delta_{5/2}$
$\langle 0, +\frac{1}{2}, \frac{1}{2} $	$\Omega(\Lambda + g_s\Sigma)$	0	$f_{\Sigma\Pi}\sqrt{J(J+1) - \Omega\Omega'}/\sqrt{6}/2$	0	0
$\langle 1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} $	sym.	$\Omega(\Lambda + g_s\Sigma)$	$\frac{g_s}{2}\sqrt{J(J+1) - \Omega\Omega'}$	$f_{\Pi\Delta}\sqrt{J(J+1) - \Omega\Omega'}$	0
$\langle 1, +\frac{1}{2}, \frac{3}{2} $	sym.	sym.	$\Omega(\Lambda + g_s\Sigma)$	0	$f_{\Pi\Delta}\sqrt{J(J+1) - \Omega\Omega'}$
$\langle 2, -\frac{1}{2}, \frac{3}{2} $	sym.	sym.	sym.	$\Omega(\Lambda + g_s\Sigma)$	$\frac{g_s}{2}\sqrt{J(J+1) - \Omega\Omega'}$
$\langle 2, +\frac{1}{2}, \frac{5}{2} $	sym.	sym.	sym.	sym.	$\Omega(\Lambda + g_s\Sigma)$

TABLE I.3 – Matrice du hamiltonien Zeeman. Le terme $\mu_B B M_J / J(J+1)$ a été mis en facteur et n'apparaît pas dans le tableau.

3.2.2 Relation entre ΔJ , $\Delta\Omega$ et Δg .

Les réponses magnétiques varient d'une raie spectrale à l'autre. Au sein d'une même transition on remarque des différences selon la branche rotationnelle observée. En vue des applications potentielles en spectropolarimétrie stellaire, où la fenêtre spectrale est souvent restreinte, un choix judicieux de raie à étudier est important. Nous allons étudier dans cette section les influences de ΔJ et Δg sur le "splitting" Zeeman.

Posons

$$\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2 \quad (\text{I.59})$$

comme étant l'écart en nombre d'onde entre deux composantes Zeeman successives notées (1) et (2). On calcule σ , le nombre d'onde d'une de ces composantes qui peut être de polarisation π ($\Delta M_J = 0$) ou σ ($\Delta M_J = \pm 1$) avec :

$$\sigma = \sigma_0 + E'_{\text{ZEE}} - E''_{\text{ZEE}} \quad (\text{I.60})$$

où σ_0 est la valeur du nombre d'onde de la raie en champ nul et E'_{ZEE} et E''_{ZEE} , respectivement les énergies des états supérieurs et inférieurs de la transition données par la relation I.55. On obtient l'expression suivante, où g est maintenant le facteur de Landé effectif¹ :

$$\begin{aligned} \Delta\sigma &= \mu_B B \left(\frac{\Omega' g' M'_J}{J'(J'+1)} - \frac{\Omega'' g'' M''_J}{J''(J''+1)} \right) - \mu_B B \left(\frac{\Omega' g' (M'_J \pm 1)}{J'(J'+1)} - \frac{\Omega'' g'' (M''_J \pm 1)}{J''(J''+1)} \right) \\ \Delta\sigma &= (\mp) \mu_B B \left\{ \frac{\Omega' g'}{J'(J'+1)} - \frac{\Omega'' g''}{J''(J''+1)} \right\} \end{aligned} \quad (\text{I.61})$$

Cas d'une raie Q, $\Delta J = 0$:

$$\Delta\sigma = (\mp) \frac{\mu_B B}{J'(J'+1)} (\Omega' g' - \Omega'' g'') \quad (\text{I.62})$$

Les termes importants qui ressortent de cette dernière relation sont les termes Ωg desquels dépend la réponse Zeeman. Si l'on prend le cas des transitions $\Delta\Omega = 0$ alors il est nécessaire d'avoir $\Delta g \neq 0$ pour que les composantes Zeeman puissent être résolues. Nous verrons par la suite que nous ne pouvons résoudre le spectre Zeeman de la raie Q($2^{1/2}$) de la transition $B \leftarrow X_1$ (${}^2\Delta_{5/2}$) ($1 - 0$) du fait que $g' = 3.05$ et $g'' = 3.04$ [20]. La

1. B est maintenant le modulo du vecteur champ magnétique externe et non plus une constante de rotation.

valeur du splitting Zeeman décroît ensuite en J^{-2} . Ceci dit, les composantes résolues avec $\Delta M_J = +1$ et $\Delta M_J = -1$ donnent des transitions intenses ; ce cas très particulier où $\Omega g' = \Omega g''$ est aussi intéressant en vertu de leurs réponses particulièrement nettes au champ statique d'où l'on peut extraire des informations sur le champ magnétique, si les facteurs de Landé sont connus par ailleurs.

Cas d'une raie R, $\Delta J = +1$:

$$\Delta\sigma = (\mp) \frac{\mu_B B}{J'(J'+1)(J'-1)} \{J'(\Omega'g' - \Omega''g'') - (\Omega'g' + \Omega''g'')\} \quad (\text{I.63})$$

Cas d'une raie P, $\Delta J = -1$:

$$\Delta\sigma = (\mp) \frac{\mu_B B}{J'(J'+1)(J'+2)} \{J'(\Omega'g' - \Omega''g'') + 2\Omega'g'\} \quad (\text{I.64})$$

Pour les raies où $\Delta J = \pm 1$, la valeur du splitting décroît également proportionnellement à J^{-2} avec en plus un terme en J^{-3} qui s'ajoute à la relation. En raison des termes supplémentaires : $(\Omega'g' + \Omega''g'')/J^3$ ou $2\Omega'g'/J^3$, la valeur de Δg n'est plus critique comme elle l'était pour les branches rotationnelles Q même si $\Delta\Omega = 0$. De fait, on privilégiera l'étude des raies P ou R lorsque l'écart de valeur entre les facteurs de Landé de l'état supérieur et de l'état inférieur est proche de zéro pour déterminer des $g_{\text{eff}}(J)$.

3.2.3 Problème des états excités, $E < 15000 \text{ cm}^{-1}$

Un modèle de type supermultiplet pourrait être utilisé pour décrire l'ensemble des états excités, mais au lieu d'avoir un bloc de matrice 5×5 par niveau ro-vibrationnel, comme c'est le cas pour les états de basse énergie, il faudrait prendre en compte un bloc 7×7 pour définir tous les états $S = \frac{1}{2}$ dérivant de 2F (${}^2\Phi$, ${}^2\Delta$, ${}^2\Pi$ et ${}^2\Sigma$) et comme on peut le voir sur la figure I.1, les états doublets excités sont aussi mélangés à des états quartets ($S = \frac{3}{2}$) provenant de l'état 4F de Ni^+ (${}^4\Phi$, ${}^4\Delta$, ${}^4\Pi$ et ${}^4\Sigma$). La taille du hamiltonien augmente donc en conséquence avec 14 états quartets (14×14). Sans modèle fiable, il n'est pas facile d'identifier les états excités, car Λ et Σ ne sont pas déterminés au premier abord : seul Ω est identifié avec certitude en admettant $J_{\text{min}} = \Omega$. Les analyses en champ magnétique permettent cependant d'avoir une valeur du facteur de Landé effectif $g_{\text{eff}}(J)$

Ni ⁺	NiH
² F	² Σ ⁻ , ² Π _{1/2} , ² Π _{3/2} , ² Δ _{3/2} , ² Δ _{5/2} , ² Φ _{5/2} , ² Φ _{7/2}
⁴ F	⁴ Σ _{1/2} ⁻ , ⁴ Σ _{3/2} ⁻ , ⁴ Π _{-1/2} , ⁴ Π _{1/2} , ⁴ Π _{3/2} , ⁴ Π _{5/2} ⁴ Δ _{1/2} , ⁴ Δ _{3/2} , ⁴ Δ _{5/2} , ⁴ Δ _{7/2} , ⁴ Φ _{3/2} , ⁴ Φ _{5/2} , ⁴ Φ _{7/2} , ⁴ Φ _{9/2}

TABLE I.4 – Table listant la totalité des états excités provenant des états doublet et quartet de l'ion Ni⁺.

des états excités. En prenant la valeur g_{eff} du premier niveau rotationnel J observé d'un état, on peut remonter à la valeur de Λ , si celui-ci à un sens (cas (a) de Hund) :

$$\begin{cases} \Omega = \Lambda + \Sigma \\ g_{\text{eff}} = \Lambda + g_s \Sigma \end{cases}$$

$$\Lambda_{\text{eff}} = \frac{g_{\text{eff}} - g_s \Omega}{1 - g_s}$$

$$\Lambda_{\text{eff}} \approx g_s \Omega - g_{\text{eff}} \quad (\text{I.65})$$

On attend Λ entier et lorsque c'est (presque) le cas, on en déduit le caractère Σ , Π , Δ , Φ dominant, comme on le verra dans le chapitre sur le traitement des résultats (chapitre III). On pourra cependant avoir des difficultés à faire la différence entre un état doublet et un état quartet dans certains cas. Prenons l'exemple où $\Omega = 3/2$, cela correspond à 6 états possibles : ⁴Σ_{3/2}, ⁴Π_{3/2}, ²Π_{3/2}, ⁴Δ_{3/2}, ²Δ_{3/2} et ⁴Φ_{3/2}. Certains d'entre eux, (⁴Π_{3/2}, ²Π_{3/2}) et (⁴Δ_{3/2}, ²Δ_{3/2}) ont les mêmes valeurs Λ et Σ et seule la valeur de S les différencie. Nous ne pouvons pas, dans ce cas, les identifier et il faut alors avoir recours aux calculs en champ de ligand tel que l'ont fait Spain et Morse[27] pour peut-être lever l'incertitude. Nous aborderons ces questions plus en détail dans la partie de traitement des résultats (chapitre III).

3.2.4 Intensités des transitions des sous-niveaux Zeeman

Nous avons, jusqu'à présent, étudié les variations en énergie lorsque la molécule est soumise à un champ magnétique. Un niveau se sépare en $2J+1$ sous-niveaux M_J non dégénérés, mais on obtient $\sim 6J$ composantes dont l'intensité de chacune va dépendre de

$S_{M'_J M''_J}$		
ΔJ	$\Delta M_J = 0$	$\Delta M_J = \pm 1$
+1	$\frac{(J+1)^2 - M_J^2}{(J+1)(2J+1)(2J+3)}$	$\frac{(J+1 \pm M_J)(J+2 \pm M_J)}{2(J+1)(2J+1)(2J+3)}$
0	$\frac{M_J^2}{J(J+1)(2J+1)}$	$\frac{(J \mp M_J)(J+1 \pm M_J)}{2J(J+1)(2J+1)}$
-1	$\frac{J^2 - M_J^2}{J(2J-1)(2J+1)}$	$\frac{(J \mp M_J)(J-1 \mp M_J)}{2J(2J-1)(2J+1)}$

TABLE I.5 – Expression de l'intensité des composantes Zeeman. Dans les formules, $J = J'$, $M_J = M'_J$ pour des spectres enregistrés en émission et $J = J''$, $M_J = M''_J$ pour l'absorption.

J et M_J . L'intensité d'une transition entre les sous-niveaux Zeeman est proportionnelle au carré des éléments de matrice de l'opérateur dipôle électrique[28] :

$$S^a = q(\Omega', J', M', \Omega'', J'', M'')^2 \quad (\text{I.66})$$

que l'on peut diviser en 2 parties :

$$S^a = S_{J' J''} S_{M'_J M''_J} \quad (\text{I.67})$$

La partie dépendant de M_J nous intéresse dans cette section car nous ne nous intéressons ici aux composantes Zeeman que pour une raie isolée à la fois, sans simuler tout le spectre simultanément. Pour simplifier, on prend $S_{J' J''} = 1$, ce qui signifie que l'on normalise l'intensité des raies en champ nul à 1. Les travaux de Berdyugina *et al.*[4] nous donnent les formules permettant de prédire les intensités des transitions entre les sous-niveaux Zeeman à partir des facteurs de Hönl-London qui sont reproduites dans la table I.5.

3.3 Modélisation de transitions connues

Parce que notre but dans ce travail est de comprendre la réponse magnétique de NiH en intensité et en fréquence, nous avons écrit un programme de modélisation de profil Zeeman dans lequel nous avons incorporé les différentes formules relatives à l'effet Zeeman en utilisant un logiciel graphique commercial Igor Pro 6.1². Dans un premier temps nous ne tenons pas compte des différents isotopologues. Pour tester ce programme, nous avons

2. <http://www.wavemetrics.com>

considéré la transition $B \leftarrow X_1 (^2\Delta_{5/2}) (1 - 0)$ qui a fait l'objet d'études antérieures[20] et pour lesquelles les $g_{\text{eff}}(J)$ sont tabulées (table I.6).

Description du programme :

Le programme, réalisé sous Igor Pro 6.1 dans un langage propre au logiciel, s'exécute en deux temps. Tout d'abord, il modélise le spectre à partir de la relation I.56 sans considération des largeurs de raie. Ce spectre est représenté en spectre bâton sur chaque simulation. Il est utile de le garder visible afin de reconnaître plus facilement les composantes des sous-niveaux Zeeman malgré les éventuels recouvrements : soit entre les composantes ΔM_J , ou (comme nous le verrons plus bas) entre les transitions de raies accidentellement superposées (souvent la même transition rotationnelle pour différents isotopologues). Les raies sont élargies par effet Doppler proportionnellement à \sqrt{T} , leur donnant un profil gaussien issu de la loi de distribution des vitesses de Maxwell. Nos spectres d'excitation sont enregistrés à la résolution Doppler à température connue avec une distribution d'énergie rotationnelle mesurée en champ nul[29] donnant une largeur à mi-hauteur $\Delta\sigma_{\text{Doppler}}$:

$$\Delta\sigma_{\text{Doppler}} = 7.162 \times 10^{-7} \times \sigma_0 \times \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{I.68})$$

$\Delta\sigma$ et σ_0 sont exprimés en nombre d'onde (cm^{-1}), M est la masse moléculaire en g.mol^{-1} et T la température du système en K. Pour ^{58}NiH , $M = 58.9631 \text{ g.mol}^{-1}$. Afin de simuler le spectre expérimental, on calcule le produit de convolution de toutes les composantes

J	Parité	g		
		$\Delta_{5/2}, v = 0$	$B(\Omega = 5/2), v = 1$	$A(\Omega = 5/2), v = 1$
2.5	e/f	3.04	3.05	2.23
3.5	e/f	3.14	3.40	2.24
4.5	e/f	3.28	3.84	2.24
5.5	e/f	3.46	4.34	2.24

TABLE I.6 – Valeurs des facteurs de Landé mesurées par McCarthy et al. avec des incertitudes estimées à $\pm 3\%$.

Zeeman par une fonction gaussienne (fournie par Igor Pro) :

$$G(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{I.69})$$

dans laquelle la largeur à mi-hauteur s'écrit :

$$\text{fwhm} = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma = \Delta\sigma_{\text{Doppler}} \quad (\text{I.70})$$

Les paramètres du programme définis par l'utilisateur sont : la largeur à mi-hauteur, le champ magnétique, le choix de ΔM_J ($= 0, \pm 1$), les facteurs de Landé des états supérieurs et inférieurs puis, pour chaque isotope, la valeur de la fréquence de la raie considérée en champ nul ainsi que le coefficient de facteur d'échelle associé pour tenir compte de l'abondance relative de chacun d'eux (on utilise dans notre montage expérimental, un échantillon de nickel avec abondances naturelles).

La simulation représentée figure I.10 correspond au schéma exposé en figure I.9 avec un champ magnétique $B = 0.48$ T. Il s'agit de la raie rotationnelle $P(3^{1/2})$ appartenant à la transition électronique $B \leftarrow X_1$ (${}^2\Delta_{5/2}$) ($1 - 0$), la plus forte du spectre visible et dont la réponse magnétique est connue. Les 2 polarisations σ^+ et σ^- ($\Delta M_J = \pm 1$) ont été modélisées ensemble (figure I.10 a) pour correspondre aux spectres que nous avons enregistrés en spectroscopie laser d'excitation (cf. chapitre II). Le tracé supérieur montre que les trois pics les plus intenses sont dus aux superpositions. Par contre, les 6 transitions avec $\Delta M_J = 0$, c'est-à-dire le spectre modélisé en polarisation π (figure I.10 b), sont toutes isolées.

Nous n'avons, jusqu'à présent, considéré que les contributions de l'isotopologue principal : (${}^{58}\text{NiH}$) or, le nickel est présent dans la nature sous plusieurs isotopes stables dont les abondances naturelles de ces derniers sont données dans la table I.7. À partir de ces

Isotope	${}^{58}\text{Ni}$	${}^{60}\text{Ni}$	${}^{61}\text{Ni}$	${}^{62}\text{Ni}$	${}^{64}\text{Ni}$
Abondance naturelle	68.27%	26.10%	1.13%	3.59%	0.91%

TABLE I.7 – Abondance naturelle des isotopes du nickel, d'après J. Emsley[30].

données et des valeurs du nombre d'onde en champ nul de la raie rotationnelle de chaque isotope, on peut modéliser les spectres obtenus lorsque l'enregistrement n'est pas sélectif en masse. La molécule minoritaire ${}^{61}\text{NiH}$ va être volontairement omise des simulations,

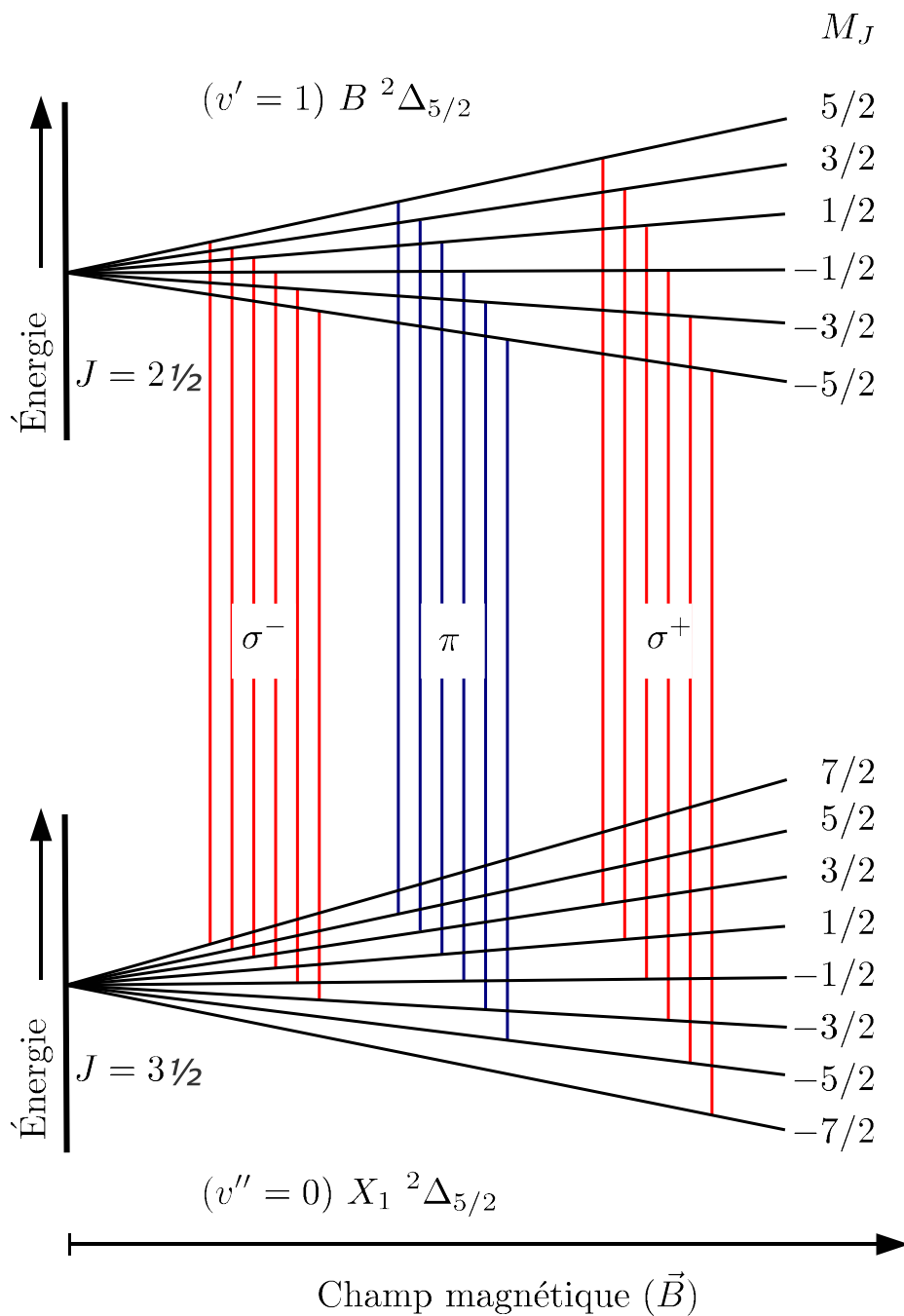


FIGURE I.9 – Schéma Zeeman de la raie $P(3^{1/2})$ de la transition $B \leftarrow X_1 (^2\Delta_{5/2}) (1-0)$. Le splitting des $2J' + 1$ composantes Zeeman augmente avec le champ magnétique. Les transitions notées π et σ correspondent respectivement à $\Delta M_J = 0$ et $\Delta M_J = \pm 1$, lorsque la molécule est excitée par un faisceau polarisé parallèlement (π) ou perpendiculairement (σ) au champ magnétique.

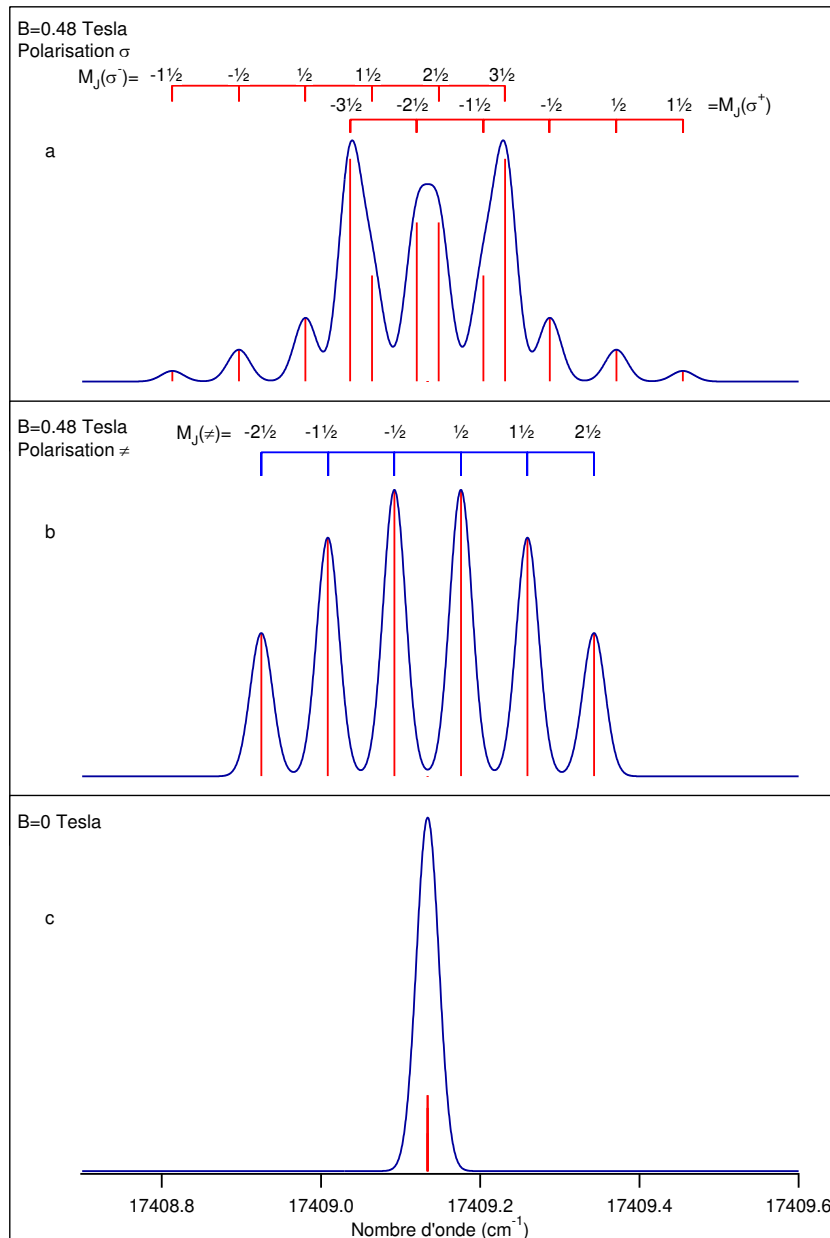


FIGURE I.10 – Modélisation de la raie $P(3^{1/2})$ de la transition $B \leftarrow X_1 ({}^2\Delta_{5/2}) (1 - 0)$. Le contour est obtenu à partir des transitions du spectre bâton (rouge) convolués avec un profil gaussien. La largeur à mi-hauteur (*fwhm*) choisie ici est de 0.033 cm^{-1} .

d'abord en raison de sa contribution à la limite du seuil de détection, même en champ nul, mais aussi parce que ${}^{61}\text{Ni}$ possède un spin nucléaire ($I = \frac{3}{2}^-$), et donc une structure hyperfine, qui élargira davantage les raies, donnant un profil plus complexe que celui de notre modèle. De plus, et dans un souci de simplification, on néglige également l'isotope ${}^{64}\text{NiH}$ si sa contribution est isolée en nombre d'onde des autres. Il est parfois indispensable de tenir compte des effets de cet isotope lorsque l'on étudie une raie rotationnelle d'une transition

électronique faible au voisinage immédiat d'une autre raie d'une transition beaucoup plus forte.

La simulation représentée sur la figure I.11 rend bien compte de la difficulté d'identifier toutes les composantes Zeeman quand plusieurs isotopes de Ni sont inclus dans le calcul. Si les 3 composantes de droite le sont facilement ($M_J(\sigma^+) = 1^{1/2}, 1/2, -1/2$), il n'en va pas de même pour les éléments de gauche où il y a recouvrement isotopique. Les profils observés sont au premier abord loin des motifs attendus. Dans ce cas là, faire varier le champ magnétique peut aider à identifier correctement les différentes composantes tel que l'on peut le voir sur les figures I.12 et I.13.

La figure I.14 illustre une simulation de la raie $Q(2^{1/2})$ de la transition $B \leftarrow X_1 (^2\Delta_{5/2})$ ($1 - 0$), pour laquelle $\Delta g = 0.01 \approx 0$. La séparation entre les composantes M_J pour ΔM_J donné est quasiment nulle, et bien que cette raie soit la plus forte du spectre (dans nos expériences), la trop faible résolution des sous-niveaux Zeeman ne nous donne pas les valeurs des facteurs de Landé des états inférieurs et supérieurs avec une grande précision. Il est cependant possible de les obtenir tant que l'écart entre les composantes des sous-niveaux Zeeman les plus extrêmes du spectre est inférieur à la résolution de nos mesures. La valeur du champ magnétique est elle aussi accessible en mesurant l'écart entre les deux pics σ^+ et σ^- :

$$\Delta\sigma = \sigma_{\sigma^+} - \sigma_{\sigma^-} \quad (\text{I.71})$$

On calcule B en utilisant la relation I.59 et on obtient :

$$B = \frac{\Delta\sigma J(J+1)}{2\mu_B \Omega g''} \approx 1.233\Delta\sigma \quad (\text{I.72})$$

La raie $P(3^{1/2})$ peut aussi être une bonne candidate avec ses composantes bien séparées et sera utilisée par la suite pour l'étalonnage du champ magnétique. Pour illustrer les différences de réponses magnétiques que l'on peut avoir, la transition $A(\Omega = 5/2) \leftarrow X_1 (^2\Delta_{5/2})$ ($1 - 0$) est également modélisée (figure I.15 et figure I.16). Elle nous sert elle aussi de référence, et son étude, combinée à celle la transition $B \leftarrow X_1$, apporte de plus amples informations sur l'état fondamental. De plus, l'état excité A , tout comme l'état B , a un nombre quantique Ω égal à $5/2$. Cependant, la valeur du facteur de Landé g' pour $J = 2^{1/2}$ est très différente : McCarthy *et al.* mesure $g_A(2^{1/2}) = 2.23$ (table I.6). La réponse Zeeman est donc différente et invite à une étude complémentaire sur les états, à

champ équivalent. De la même façon, nous aurions pu choisir la transition $F(\Omega = 7/2) \leftarrow X_1 (^2\Delta_{5/2}) (0 - 0)$.

Ces 3 transitions électroniques possèdent des moments de transition dipolaire forts, de sorte qu'elles ont été largement étudiées dans des travaux antérieurs[20]. Ces études nous ont alors grandement facilité l'analyse de certains systèmes car les spectres pouvaient être modélisés. On comprend alors l'intérêt de ces transitions pour l'étalonnage du champ magnétique.

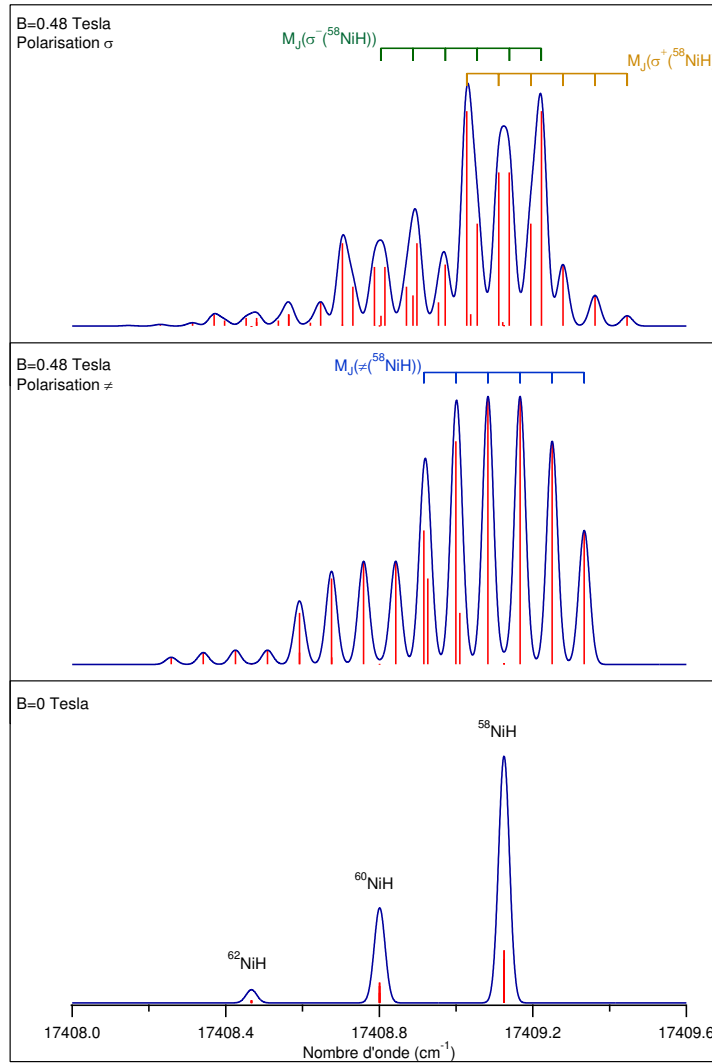


FIGURE I.11 – Modélisation de la raie $P(3^{1/2})$ de la transition $B \leftarrow X_1 (^2\Delta_{5/2}) (1-0)$ en champ nul et soumise à un champ de 0.48 T. La modélisation présentée ici tient compte des 3 isotopologues les plus abondants avec $\sigma_0(^{58}\text{NiH})=17409.125 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_0(^{60}\text{NiH})=17408.801 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma_0(^{62}\text{NiH})=17408.467 \text{ cm}^{-1}$. Les fréquences σ_0 sont obtenues par nos travaux en champ nul.

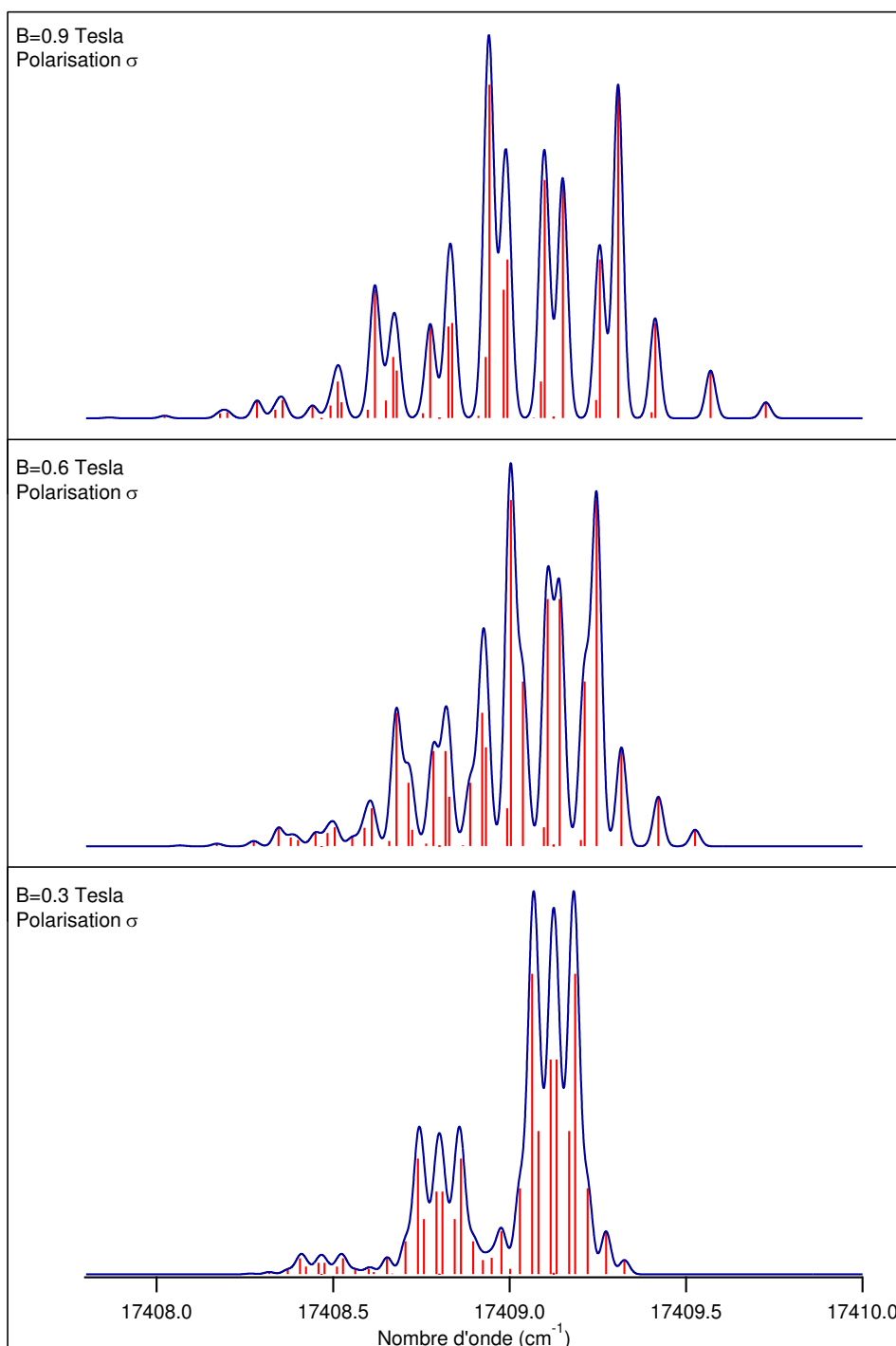


FIGURE I.12 – La raie $P(3^{1/2})$ de la transition $B \leftarrow X_1(^2\Delta_{5/2})(1-0)$ est présentée ici en polarisation σ et sous 3 champs magnétiques différents. L'augmentation de la valeur du champ permet une meilleure séparation des composantes Zeeman, et de fait, un étiquetage simplifié de ces dernières, mais les contributions des isotopologues minoritaires deviennent plus difficiles à déceler.

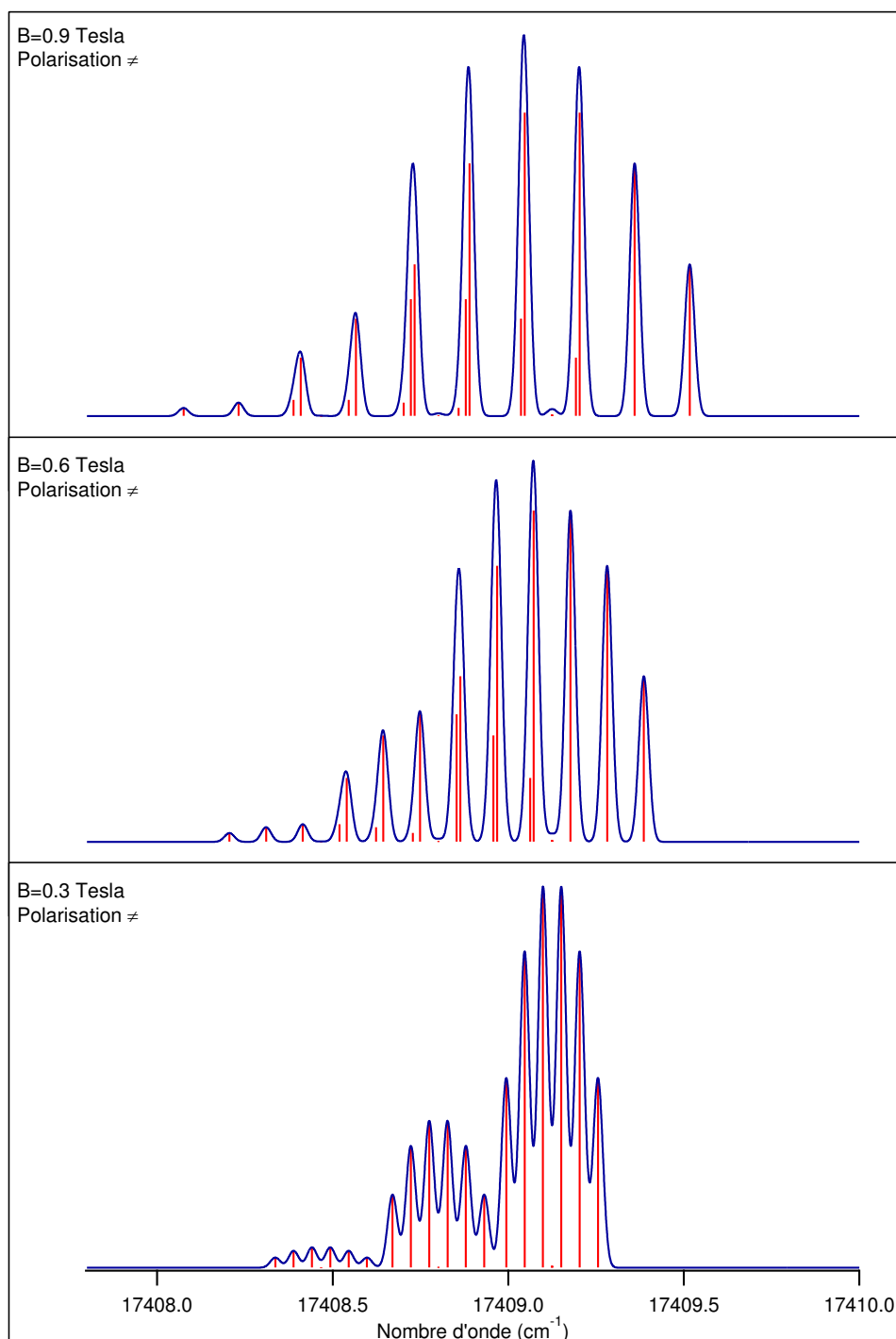


FIGURE I.13 – La raie $P(3^{1/2})$ de la transition $B \leftarrow X_1(2\Delta_{5/2})(1-0)$ est présentée ici en polarisation π et sous 3 champs magnétiques différents. En polarisation π , les composantes sont bien séparées du fait qu'il n'y a que $2J' + 1$ composantes. Le recouvrement isotopique intervenant à plus grand champ n'est, dans ce cas là, pas dommageable pour mesurer les valeurs des nombres d'onde de chaque composante.

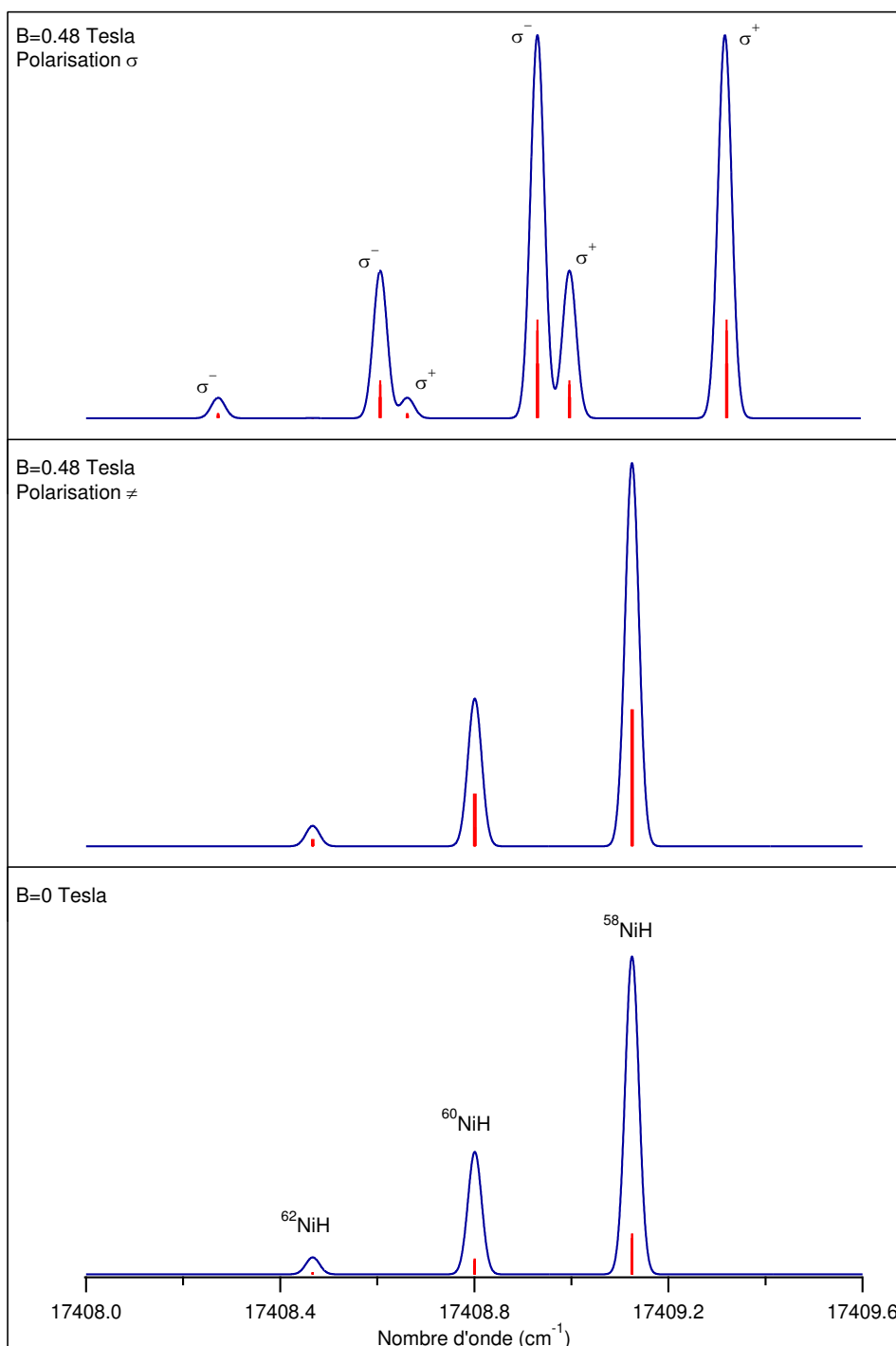


FIGURE I.14 – Modélisation de la raie $Q(2^{1/2})$ de la transition $B \leftarrow X_1(2^2_{5/2})(1-0)$ en champ nul et soumise à un champ magnétique de 0.48 T. La séparation des composantes n'est pas observable, cependant celle-ci reste inférieure à la résolution de nos mesures. On peut donc faire l'approximation que toutes les composantes des sous-niveaux Zeeman ont la même fréquence afin de déterminer les valeurs des facteurs de Landé.

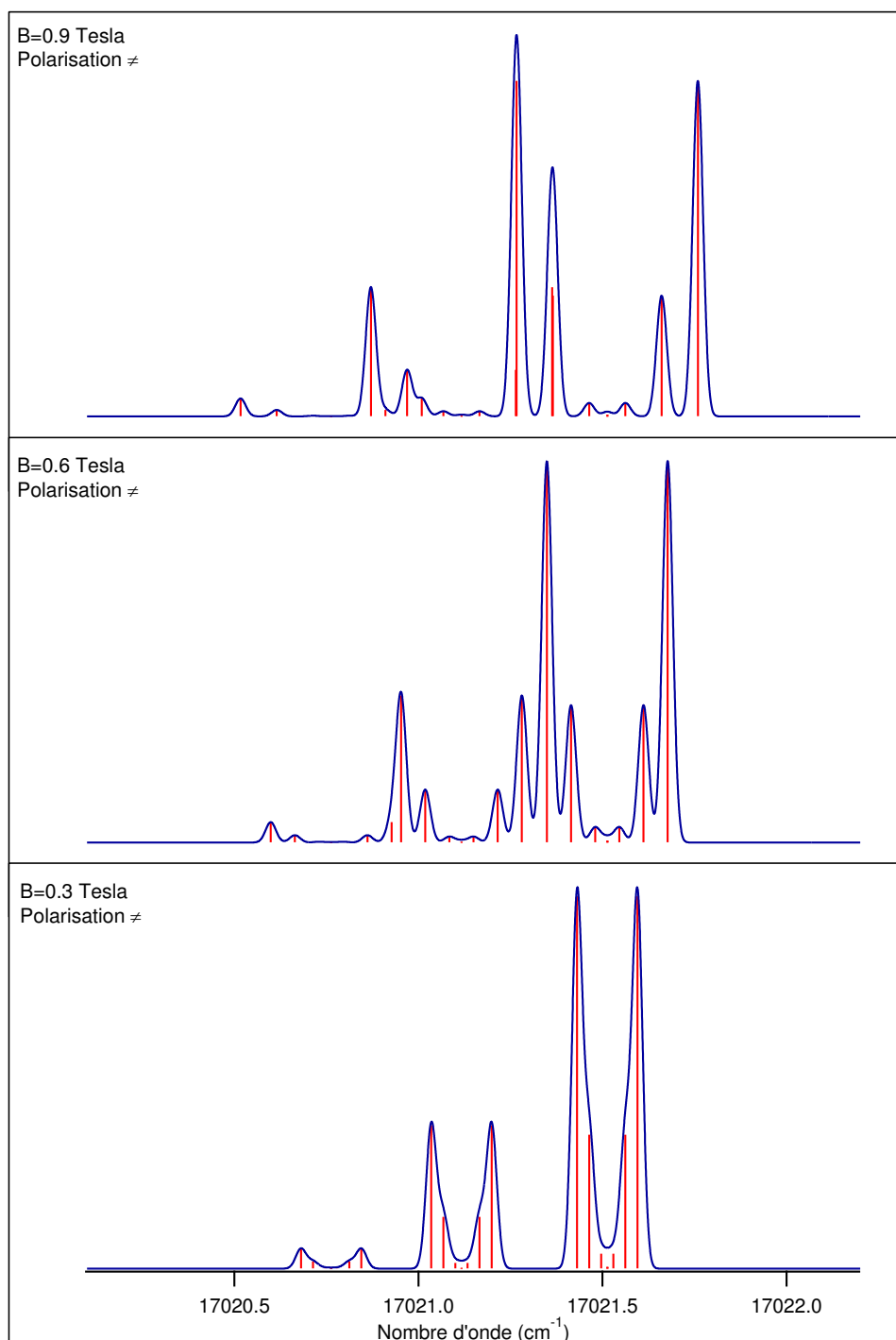


FIGURE I.15 – Modélisation de la raie $Q(2^{1/2})$ de la transition $A \leftarrow X_1 (^2\Delta_{5/2}) (1-0)$ excitée par un laser polarisé π dans des champs de 0.3, 0.6 et 0.9 T. On note que l'on a un profil de raie, et donc une réponse magnétique, très différent de la transition $B \leftarrow X_1 (^2\Delta_{5/2}) (1-0)$ à cause des facteurs de Landé de l'état excité $A (\Omega = 5/2)$ qui ne sont pas les mêmes.

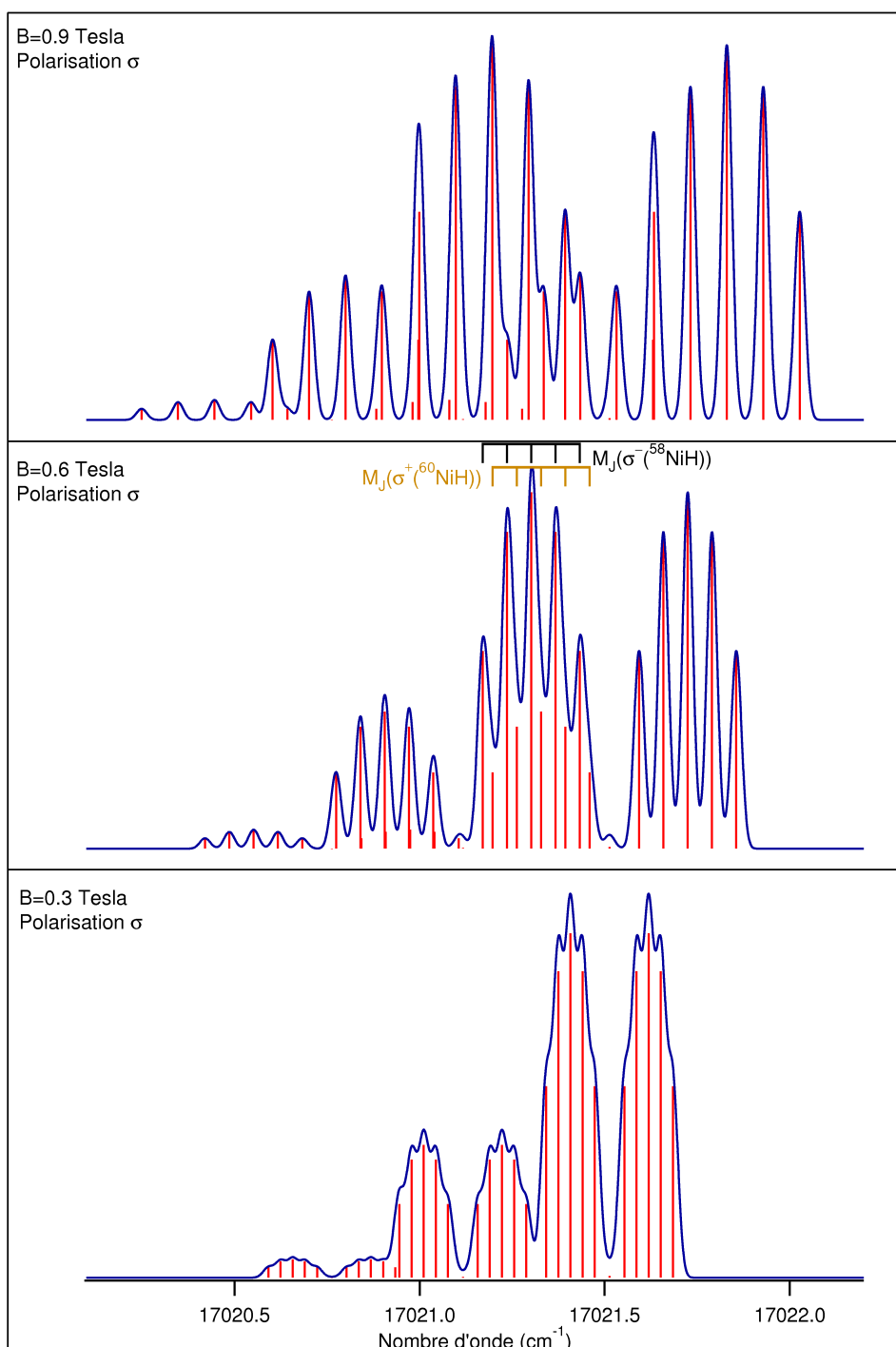


FIGURE I.16 – La simulation présentée ici est identique à la précédente mais en polarisation σ . À 0.6 T, on remarque que les composantes σ^- et σ^+ , respectivement des isotopologues ^{58}NiH et ^{60}NiH , se recouvrent. Cependant, la différence d'abondance naturelle est telle que les fréquences relevées sont comparables à celle de l'isotopologue ^{58}NiH isolé.

Chapitre II

Partie expérimentale

1 Introduction

L'étude que nous présentons dans ce mémoire s'inscrit dans le prolongement des travaux de thèse réalisés par Raphaël Vallon sur l'étude de NiH en champ nul et la réalisation et le montage d'une source à pulvérisation cathodique. Cette étude prend également la suite d'expériences réalisées à Stockholm[31] et au MIT[22][21] pendant lesquelles les états du supermultiplet et les états excités $\Omega' = 5/2$ avaient été observés en champ magnétique nul puis non nul. Contrairement à l'expérience du MIT, dirigée par R. W. Field, qui utilisait deux lasers continus : un laser *dump* qui balaye les états excités et un laser *pump* qui sonde les états de basse énergie (et donc pas seulement l'état fondamental) en enregistrant une dépopulation des états, nous n'avons utilisé qu'un seul laser continu. Dans notre cas, deux méthodes spectroscopiques différentes, mais complémentaires ont été employées : la spectroscopie de fluorescence induite par laser en excitation puis analysée par transformée de Fourier en raie fixe. Alors que les expérimentations du MIT ne permettaient pas d'explorer de nombreux niveaux vibrationnels ($v = 0$ et $v = 1$), nos expériences de spectroscopie haute résolution par transformée de Fourier[32] nous ont permis d'étendre les observations des états électroniques de basse énergie jusqu'à des niveaux vibrationnels $v = 4$ pour l'état fondamental $X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$ et $v = 2$ pour les états $X_2 \ ^2\Delta_{3/2}$, $W_1 \ ^2\Pi_{3/2}$ et $V \ ^2\Sigma^+$. La spectroscopie d'excitation, qui consiste à détecter la fluorescence induite globale en faisant balayer le laser sur une région de 1 cm^{-1} (contrainte imposée par le laser utilisé), permet de sonder les états excités, sachant que seul l'état fondamental est

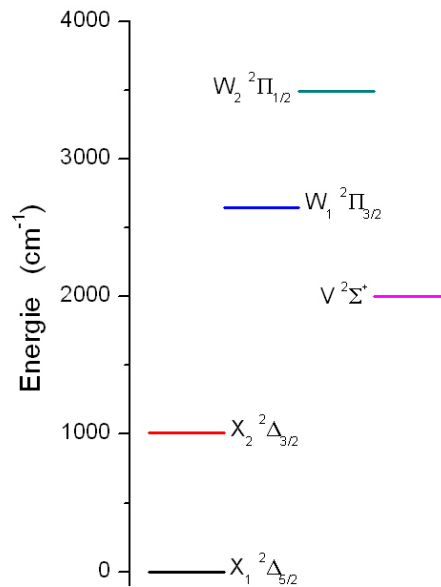


FIGURE II.1 – Niveaux d'énergie des états du supermultiplet pour $v = 0$ et $J = 2^{1/2}$.

peuplé significativement dans notre expérience. Cette méthode, particulièrement utilisée dans mes travaux de thèse, sera abordée en détail dans ce chapitre.

La principale difficulté de cette étude est de pouvoir produire, de façon efficace et sur un temps suffisamment long, le radical NiH dans des conditions permettant de résoudre des composantes Zeeman de nombreux niveaux ro-vibrationnels. De plus, la température des étoiles froides (qui sont une des motivations de cette étude) est de l'ordre de 3000 K. Cette température, bien supérieure à celle régnant dans notre source moléculaire, augmente la largeur des raies observées : un rapport d'ordre 3 est alors mesuré entre les largeurs de raies obtenues par nos expériences en laboratoire et les observations effectuées sur des spectres stellaires, rendant ainsi la résolution des composantes Zeeman beaucoup plus aisée à température ambiante. NiH est une espèce instable à température ambiante que l'on doit produire en continu afin de permettre une étude correcte. Dans ce travail la production du radical NiH est assurée par une source compacte à cathode creuse dans laquelle on établit une décharge continue. Cette source a été réalisée au LASIM durant les travaux de thèse de R. Vallon[33][34] et est inspirée de celle initialement développée au M.I.T. par E.J. Friedman-Hill[35]. Cette source a été modifiée (2009) pour accommoder un circuit magnétique, fournissant un champ magnétique de 0–1 T dans la chambre d'interaction. Deux solutions ont été testées pour induire un champ magnétique dans le

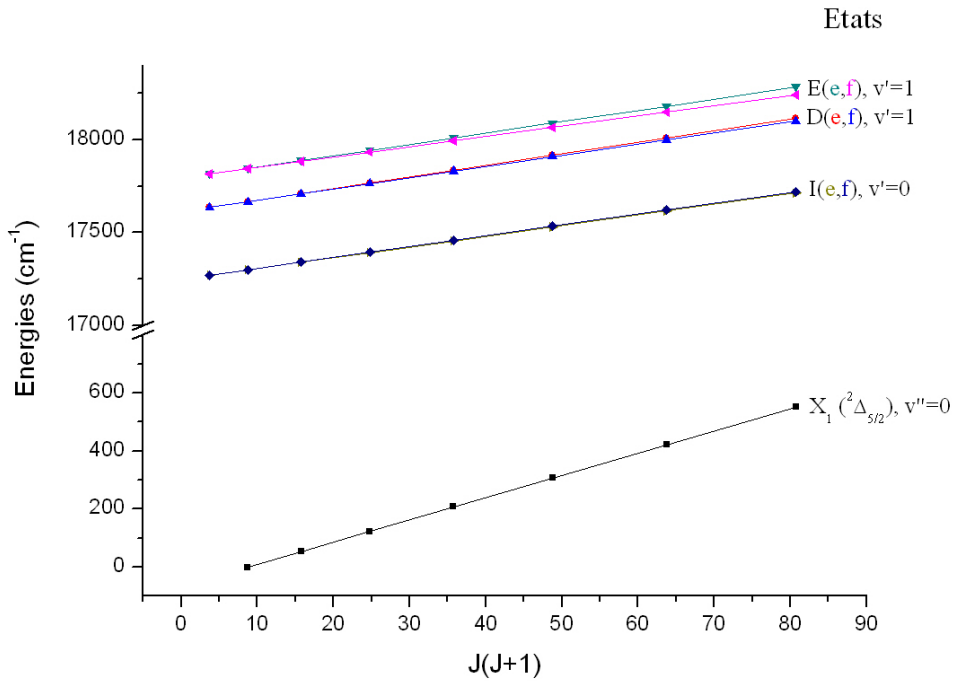


FIGURE II.2 – Énergie $T_{v,J}(e/f)$ des états excités $\Omega' = 3/2$ illustrés en fonction de l'état fondamental $X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$.

circuit : l'adjonction de deux pastilles de NdFeB aux extrémités, ou l'excitation par une bobine magnétique. Bien que la deuxième solution permette de faire varier le champ à l'intérieur du montage par un simple ajustement de l'intensité du courant que l'on fait passer dans la bobine, la première solution a été préférée pour sa capacité à atteindre des champs plus élevés. Ces études en champ magnétique représentent un volet important de mes activités de recherche et nous allons donc plus longuement détailler les résultats ainsi obtenus (chapitre III). L'utilisation d'une source à pulvérisation cathodique, à température ambiante, permet également d'atteindre des niveaux rotationnels inaccessibles avec une source à jet moléculaire bien que cette dernière technique offrirait une meilleure résolution en raison de sa faible température qui diminue la largeur Doppler des raies.

Le laser utilisé est un laser continu à colorant pompé optiquement par un laser YVO₄. Au début du projet, notre équipe disposait d'un laser à argon ionisé. Tombé en panne en 2007, au début de mes travaux de thèse, il fut remplacé par un système à l'état solide. Avec une seule raie de pompe à 532 nm les choix de colorant, fournissant la longueur d'onde accordable, étaient restreints à $\lambda > 550$ nm, ce qui a empêché les explorations possibles

du spectre NiH qui s'étend dans le bleu et l'étude en champ magnétique de tous les états excités observés préalablement par l'équipe de R. W. Field. Cependant nous avons trouvé une stabilité de pompage et un rendement accru dans le rouge.

Dans les paragraphes suivants nous allons décrire en détail chaque élément qui compose l'expérience. Nous aborderons également les différentes méthodes utilisées pour enregistrer des spectres de fluorescence de NiH ainsi que les moyens utilisés pour optimiser le signal.

2 Montage expérimental

2.1 La source

Tout au long de mes travaux de thèse, j'ai utilisé une source à pulvérisation cathodique dans laquelle on établit une décharge continue. Ce dispositif est constitué d'une cathode cylindrique en nickel de 10 mm de longueur percée en son centre par un trou de 1.3 mm de diamètre. C'est à travers ce trou que le mélange gazeux (Ar/H₂) est injecté pour produire la décharge. La proportion de ce mélange, fourni directement par Air Liquide, est de 10% de H₂ dans l'argon. Le débit du mélange gazeux est réglé par un débitmètre massique avec une pression en amont de 1 à 1.5 bar pour maintenir un débit constant au niveau des électrodes d'environ 65 SCCM (Standard Cubic Centimeters per Minute). La source est pompée par une pompe primaire sèche et la pression de travail, mesurée en sortie de cellule, est d'environ 1.20 Torr. Une anode annulaire, composée d'une tige de cuivre de 2 mm de diamètre, recourbée pour former un anneau de 9 mm de diamètre, est placée juste en dessous de la cathode (cf. figure II.4). La distance entre les deux électrodes est de l'ordre de 5 mm. De cette façon, une décharge peut avoir lieu entre les deux électrodes dans le milieu gazeux. Un revêtement en téflon est également appliqué tout autour de la cathode, embobiné autour du système de refroidissement en cuivre dans lequel elle est insérée, dans le but d'éviter des décharges incontrôlées et perturbatrices. Le tout est également recouvert par un cache en PVC pour la même raison. La source est constamment refroidie par une circulation d'eau. La température de la décharge, mesurée à l'aide d'un thermocouple placé dans la chambre d'interaction, est typiquement de 310 K. Une tension continue provenant d'une alimentation électrique commerciale haute tension (MCN 700-1250) est appliquée à travers une résistance de ballast de 2.5 k Ω . Pour l'obtention de la molécule

NiH, cette tension est typiquement comprise entre 400 et 700 V. En sortie, on obtient un courant continu $I_{DC} = 100 - 180$ mA selon la tension appliquée. Au delà de cette valeur, la cathode creuse se pulvérise rapidement et seules quelques heures d'expérimentation sont alors possibles avant que la décharge ne devienne instable. On peut remplacer une cathode complètement, mais les expériences ont montré que l'on obtient un signal équivalent à celui obtenu avec une cathode neuve en insérant dans le trou élargi une fine feuille de nickel. On recouvre une mèche de perceuse de petit diamètre (suffisamment petite pour être insérée dans le trou de la cathode) avec la feuille de nickel, laquelle va être tressée fermement autour. On insère ensuite la mèche dans le trou de la cathode afin d'y bloquer le nickel à l'intérieur en s'assurant qu'il est solidement attaché pour ne pas tomber lors de l'expérimentation. La chambre d'interaction est située 19 mm en dessous de la décharge. La pression à l'intérieur de cette chambre est maintenue entre 1 – 1.5 Torr. La chambre d'interaction est composée d'un tube en acier inoxydable (diamètre intérieur : 40 mm) terminé par 2 fenêtres réglées à l'angle de Brewster avec une sortie pour l'évacuation placée près de l'une des fenêtres.

À mon arrivée dans l'équipe, la source, déjà fabriquée[33], n'était pas conçue pour recevoir un circuit magnétique. En effet, transversalement à la direction du faisceau laser, se trouvaient des fenêtres d'observation de la chambre d'interaction. Nous avons dû apporter des modifications importantes à la source originale dont la forme a restreint nos choix de changement. Les fenêtres d'observations ont été remplacées par un circuit magnétique, réalisé avec :

- soit un électroaimant[36].
- soit des aimants permanents sur un cœur de ferrite.

La première option a été la première utilisée. Le circuit magnétique comprend une bobine, qui fournit le champ d'excitation, et des barreaux ferromagnétiques (FeSi) qui jouent le rôle de noyau magnétique. D'une valeur ohmique 5.8Ω , pour une longueur de 210 mm et un diamètre de 60 mm, la bobine comporte 1996 spires de fil de cuivre. Ce montage possède l'avantage de proposer la possibilité de faire varier le champ magnétique de 0 à 0.14 T en ajustant la valeur du courant parcourant la bobine. Bien que très souple, cette méthode ne permet cependant pas d'atteindre des champs magnétiques supérieurs à 0.14 T. Nous avons donc décidé d'insérer deux aimants permanents au néodyme (Nd-

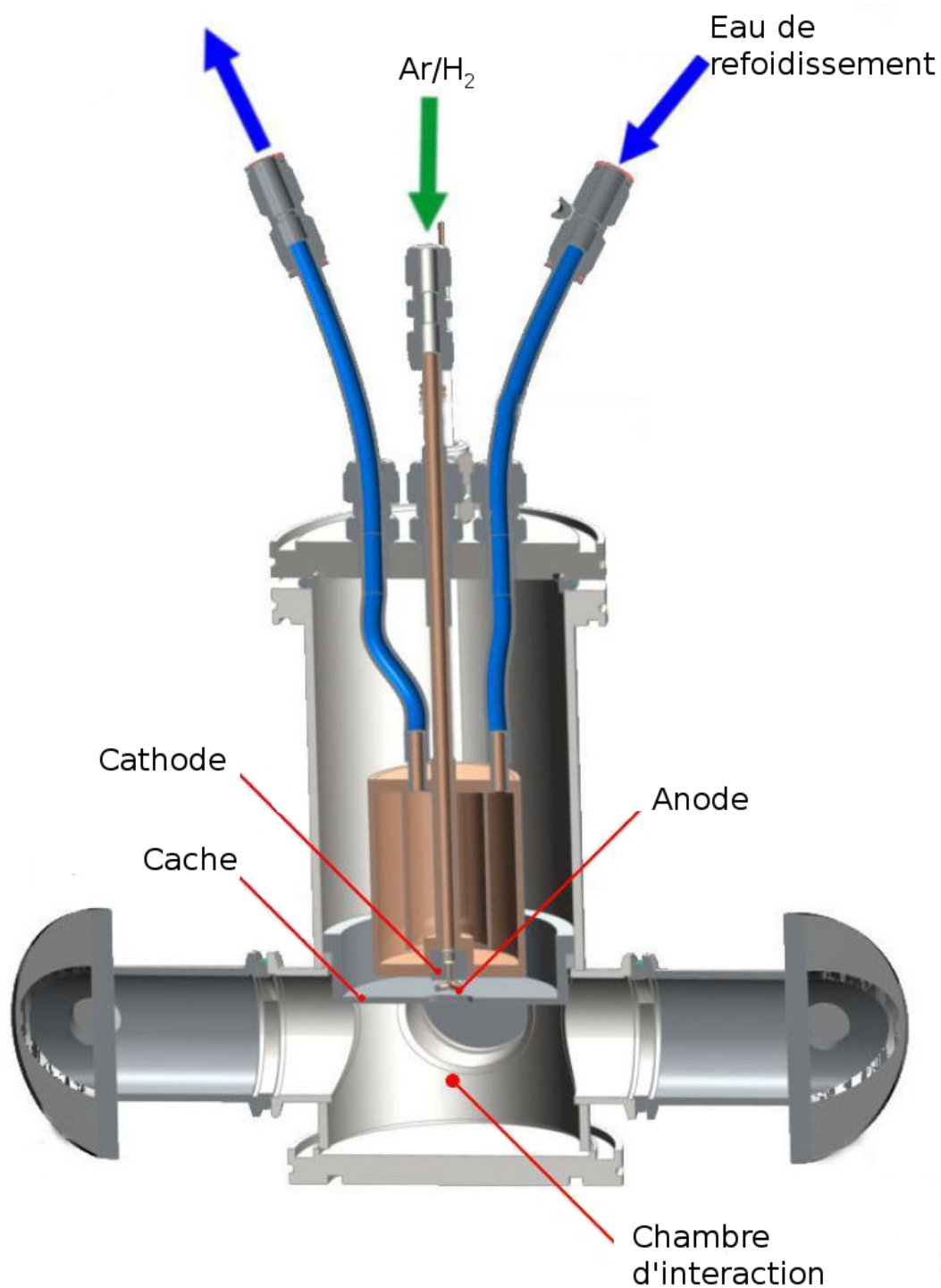


FIGURE II.3 – Schéma représentant la source à pulvérisation cathodique avec refroidissement par eau. Cette source a été développée au LASIM lors des travaux de thèse de Raphaël Vallon. La chambre d'interaction est l'espace post-décharge ainsi que le lieu de l'incidence avec le faisceau laser. Elle est surplombée d'un cache dans lequel a été percé un trou qui laisse passer les radicaux NiH produits.

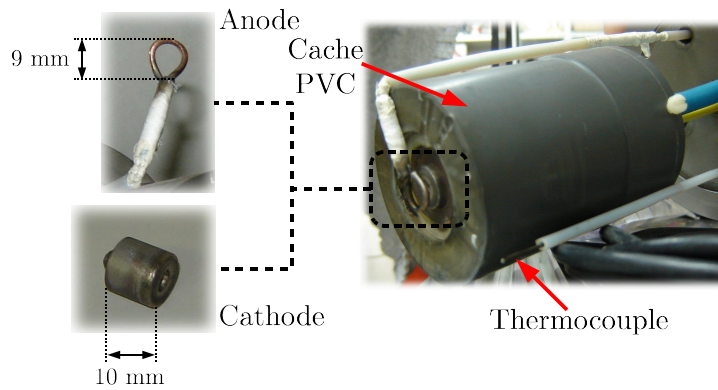


FIGURE II.4 – Gros plan de la source au niveau de la cathode et de l’anode. Un cache en PVC recouvre le système de refroidissement en cuivre pour isoler et éviter que la décharge ne s’établisse ailleurs que sur la cathode en nickel.

B_r (T)	H_c (kA/m)	T ° de Curie (° C)
1.32 - 1.37	1500	310

TABLE II.1 – Données constructeurs des aimants au néodyme les plus utilisés lors des expériences (Modèle N45 : 30×10 mm). B_r est le champ rémanent et H_c l’excitation coercitive de démagnétisation.

FeB) disponibles commercialement dans la chambre d’interaction. Le circuit magnétique à aimants permanents (figure II.5), qui est un assemblage de 4 éléments en fer et d’une tige filetée, traverse la source transversalement à la direction du faisceau laser. Un des barreaux est coupé en deux morceaux réduits pour recevoir les aimants. La distance entre ces deux aimants est ajustable via la tige filetée et on peut ainsi faire varier le champ magnétique à l’intérieur de la source. La méthode pour modifier la valeur du champ nécessite cependant une ouverture et donc une re-évacuation de tout l’ensemble, contrairement au circuit comportant l’électroaimant. Les aimants permanents en terres rares, notamment ceux en Néodyme ($Nd_2Fe_{14}B$), sont des aimants puissants et peu onéreux¹. Ces aimants agglomérés sont fabriqués par compression, puis frittage de poudres métallurgiques. Ils développent une puissance énergétique jusqu’à 10 fois supérieure aux matériaux magnétiques traditionnels et sont conseillés pour des applications aux températures de fonctionnement entre 80 et 220 ° C selon le modèle choisi. Les aimants installés dans la source ne

1. <http://www.supermagnete.de/fre/>

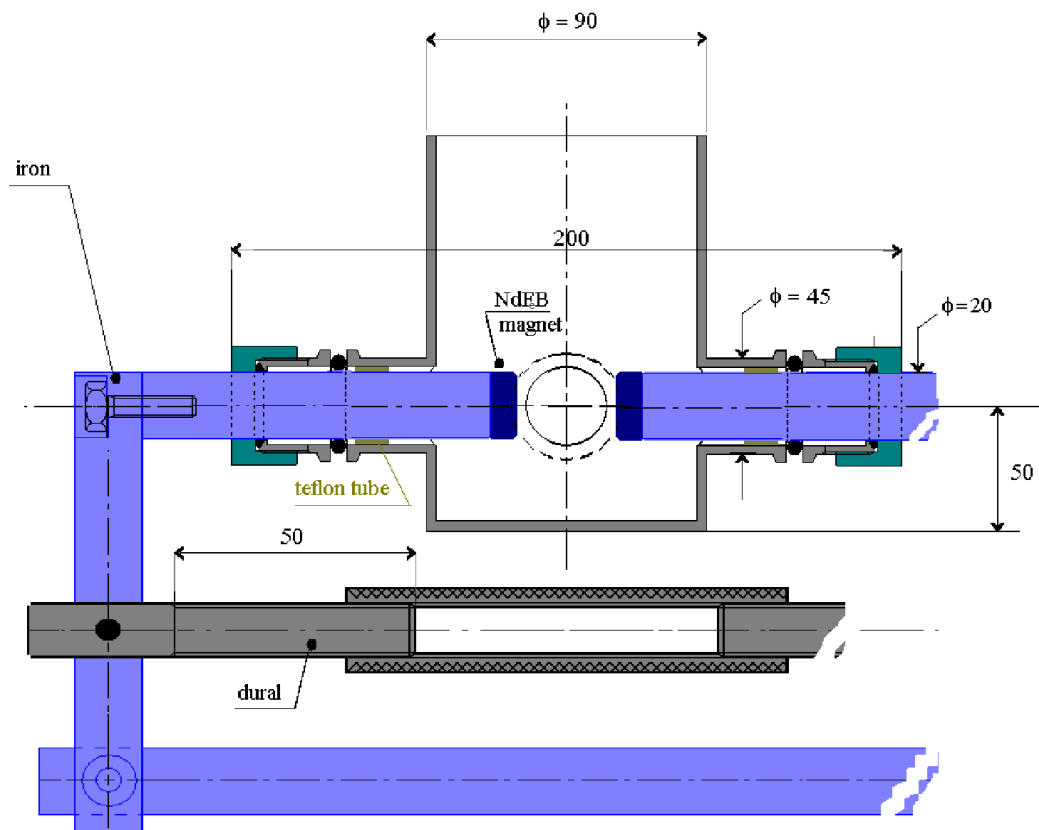


FIGURE II.5 – Schéma de la source avec les aimants en neodyme. Ceux-ci sont posés aux extrémités de tiges en fer afin d'assurer une bonne conduction magnétique.

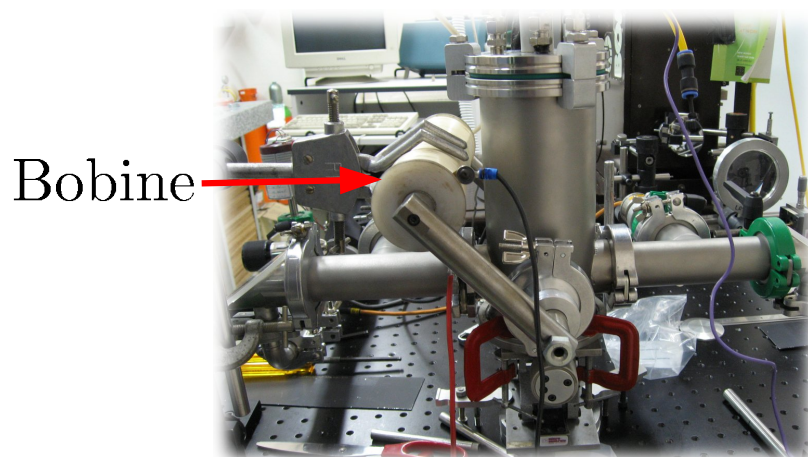


FIGURE II.6 – Photo du circuit électromagnétique avec la bobine montée sur la source à gauche de la photo. La bobine est reliée à une alimentation. Pour un courant de 1 A on obtient un champ magnétique de 0.14 T.

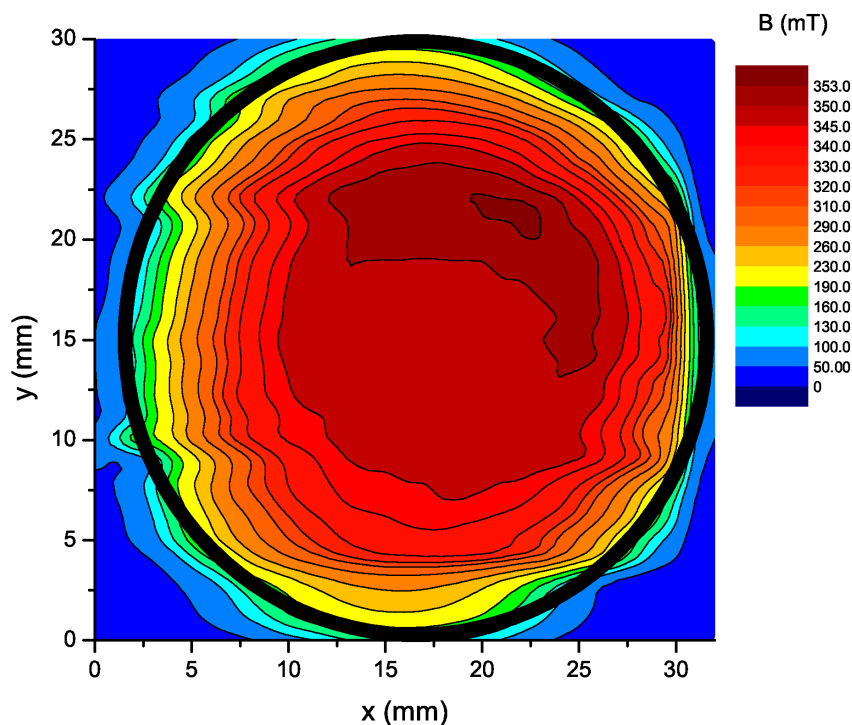


FIGURE II.7 – Cartographie magnétique d'un aimant de 30 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur à 3 mm de la surface.

s'utilisent pas au-delà de 80 ° C. La cartographie d'un aimant (figure II.7) nous apprend comment est réparti le champ à la surface de celui-ci. On peut noter qu'il est relativement homogène mais qu'il existe de faibles inhomogénéités. Le circuit magnétique contribue à homogénéifier le champ magnétique dans l'entrefer de la région sondée par le laser. Signalons également que les aimants utilisés sont friables et ne résistent pas aux chocs. La distance minimale requise entre les deux pôles est donc de 5 mm, sans quoi les risques de collision deviennent importants.

À l'aide des aimants au néodyme, j'ai pu mesurer des champs de l'ordre du Tesla (ie. 10 000 Gauss) comme on peut le voir sur la courbe noire de la figure II.8. Les aimants, appliqués seuls, fournissent un champ magnétique de forte valeur mais relativement peu homogène : sur une distance de 9 mm, la valeur varie de 10%. Cette variation provoque des effets indésirables (élargissement des raies) lors de l'enregistrement des spectres sachant que la taille du flux moléculaire est estimée à 13 mm. Afin d'homogénéiser le champ,

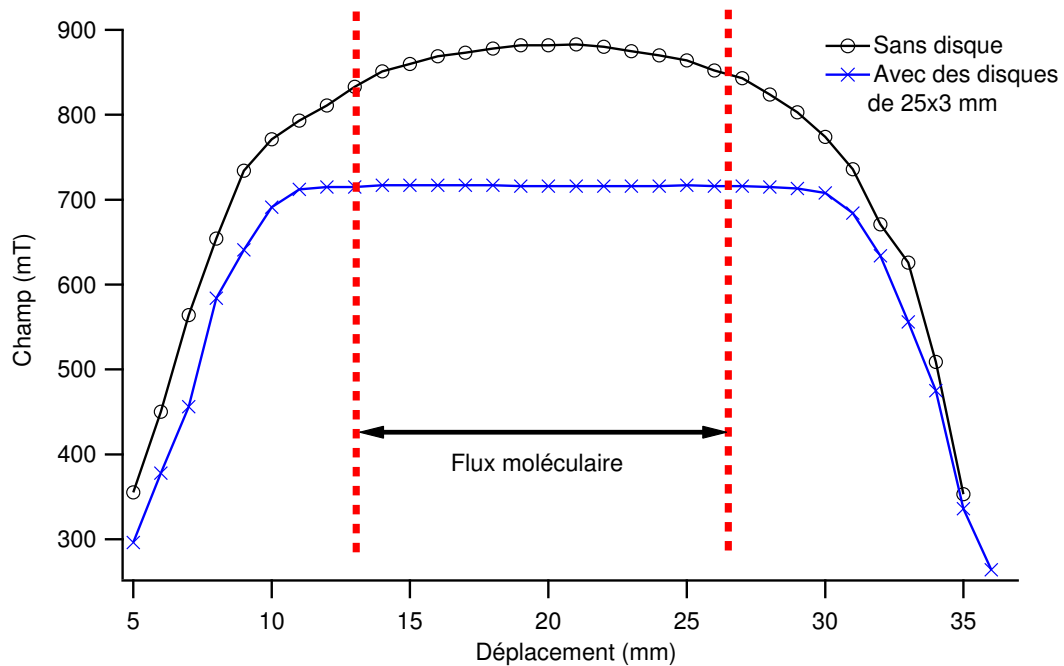


FIGURE II.8 – Profil du champ magnétique à l'intérieur de l'entrefer avec et sans disque de ferrite.

La taille de l'entrefer est de 6 mm pour le profil sans disque contre 5 mm pour le profil avec les disques de ferrite. Les dimensions des aimants sont de 30 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur.

on a recouvert les aimants permanents par des disques de ferrite de diamètre légèrement inférieur. On recouvre par exemple des aimants de 30 mm de diamètre par des disques de 25 mm. L'effet obtenu est une baisse de la valeur du champ magnétique, sachant que la densité des lignes de champ a diminué, ainsi qu'un aplatissement du profil dans la zone de l'entrefer tel que l'on peut l'observer sur la figure II.8. On considère donc à présent que tout le flux moléculaire se trouve dans une partie homogène du champ magnétique et que les spectres enregistrés le sont à champ constant.

La mesure du champ s'effectue à l'aide d'un Gaussmètre (GM07 - HIRST MAGNETIC INSTRUMENTS). L'appareil, à sonde de Hall, mesure la densité du flux magnétique (résolution 1 mT). L'élément de Hall doit être placé perpendiculairement aux lignes du flux magnétique (donc parallèle à la surface des aimants) pour permettre une lecture correcte des données. L'ensemble "source + aimants" doit être correctement aligné avec le laser afin que la zone d'interaction soit centrée dans l'entrefer. Une fois le circuit magnétique mis en place sur la source, on obtient un champ magnétique dont la composante \vec{B} est

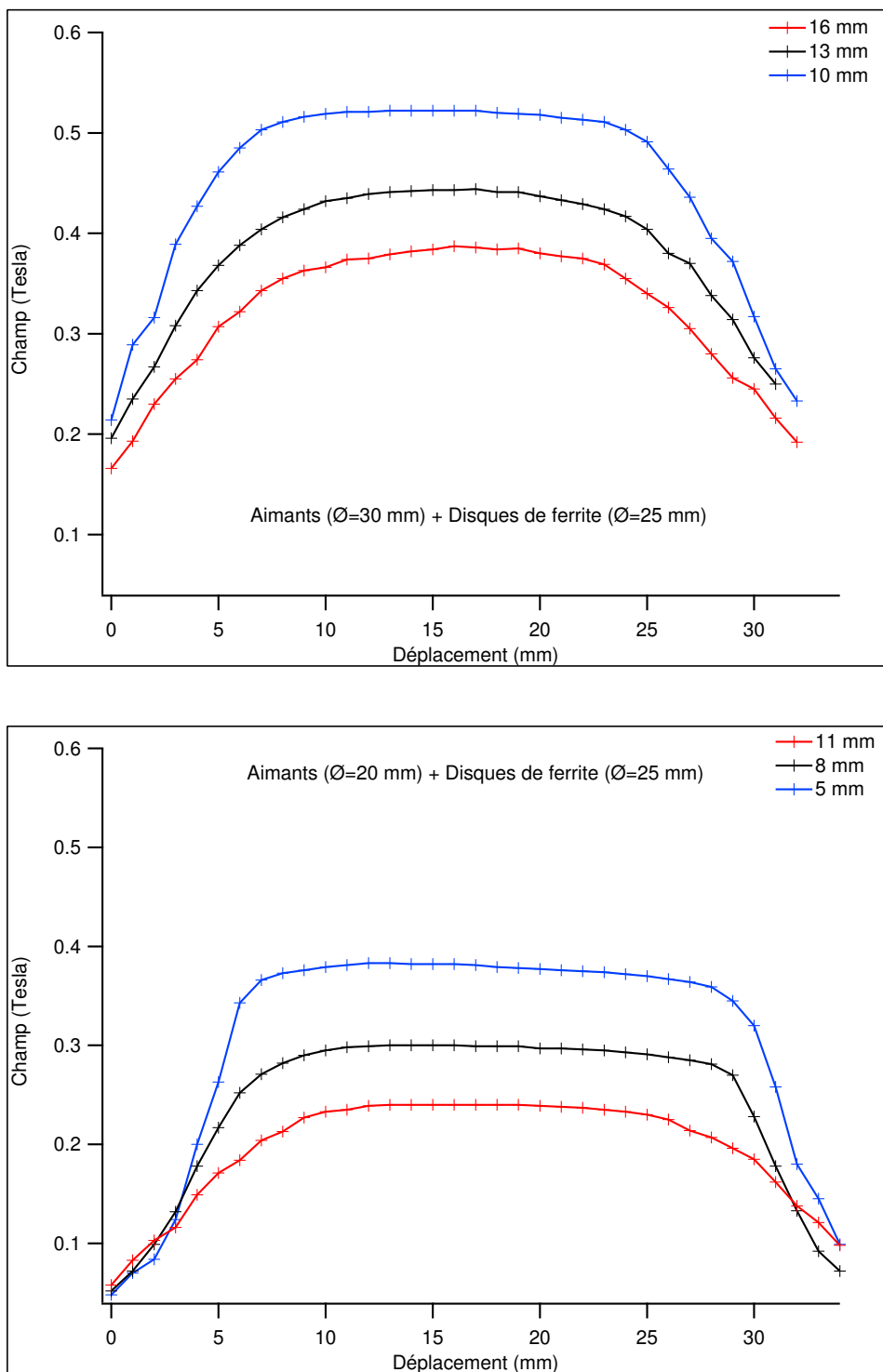


FIGURE II.9 – Champ magnétique exprimé en fonction du déplacement transverse de la sonde de Hall. Le centre des courbes correspond au centre de l'entrefer. Les 2 jeux de courbes ont été réalisés avec les aimants recouverts du disque de ferrite. Le relevé de champ du haut a été fait avec les aimants de 30 mm de diamètre alors que celui du bas avec des aimants de diamètre de 2 cm.

normale au faisceau laser incident.

Les courbes représentées en figure II.9 montrent plusieurs tests pratiqués avec 2 jeux d'aimants de différents diamètres, couplés à des disques de ferrites. Il en ressort que les aimants de diamètre $D = 30$ mm, même quand ils sont assemblés avec les disques, fournissent un champ magnétique suffisant pour nos observations. Rappelons en effet que nous essayons d'obtenir des champs magnétiques de l'ordre de 400–500 mT (4000–5000 Gauss), ce qui est l'ordre de grandeur du champ magnétique au sein des taches solaires. Des valeurs plus élevées peuvent aussi être recherchées afin de résoudre certaines composantes du spectre qui ne le sont pas à faible champ ou pour confirmer que le régime de Paschen-Back (champs forts) n'est pas atteint. Avec une taille d'entrefer de 10 mm, on mesure un champ d'environ 520 mT contre 240 mT pour un écart entre aimants, de diamètre $D = 20$ mm, quasiment identique (11 mm). De plus, on peut noter qu'une faible taille d'entrefer contribue à homogénéiser le champ magnétique à l'intérieur de la chambre d'interaction. Cela s'explique facilement par le fait que plus l'entrefer est de petite dimension, plus les lignes de champs sont resserrées. De fait, les fuites sont moindres et la valeur du champ magnétique est beaucoup plus constante. Par contre, plus l'entrefer est réduit, plus on est gêné par la diffusion de la raie laser ; il faut donc trouver un bon compromis.

2.2 Le laser à colorant

Le laser à colorant SP380, représenté sur la figure II.10, est un laser monomode longitudinal balayable en fréquence. La cavité comporte 4 miroirs (M_1 , M_2 , M_3 et M_4). Les 3 premiers miroirs sont sphériques concaves et réfléchissent 100% du faisceau, alors que le 4ème, placé en sortie du laser, est plan et transmet de 1 à 10% de la puissance intracavité selon le colorant utilisé. Le milieu amplificateur est composé d'un colorant organique dissout dans un solvant liquide. Ce dernier se présente sous la forme d'un jet laminaire de 0.2 mm d'épaisseur et de 5 mm de large. Pour les besoins de nos expériences, nous avons utilisé 2 types de colorants, la rhodamine 6G et la pyrromethene 567. Le jet est disposé à angle de Brewster pour éviter les pertes lumineuses dues aux réflexions. Le colorant circule à une vitesse proche de 20 m.s^{-1} afin de limiter le "quenching" dû aux états triplets. Le laser de pompe, un laser YVO₄ à 532 nm (Millennia Pro 15 W), pompe optiquement

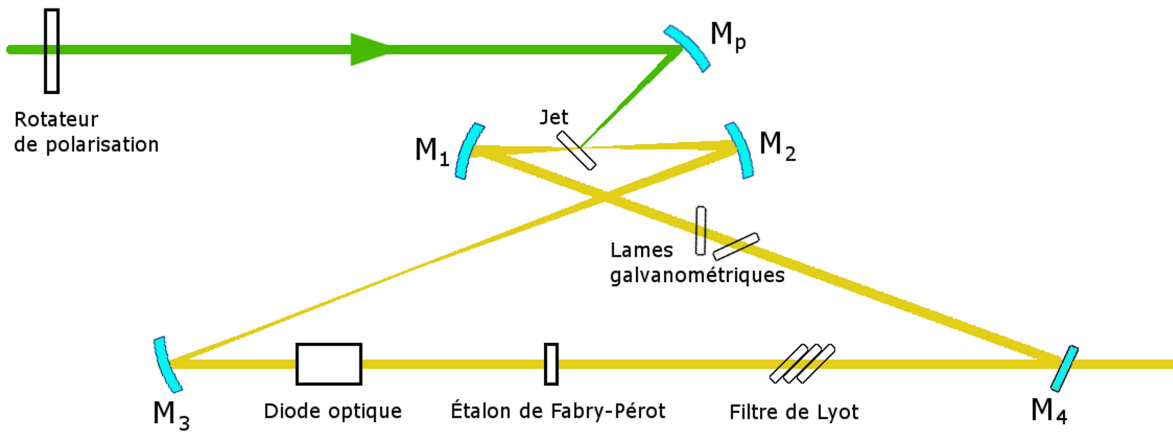


FIGURE II.10 – Schéma des éléments optiques constituant le laser à colorant utilisé.

le colorant. De nombreux composants viennent également s'insérer dans la cavité. Deux de ces éléments permettent d'ajuster la longueur d'onde. Le premier, le filtre de Lyot, est composé d'un empilement de trois lames biréfringentes en quartz insérées dans la cavité à angle de Brewster. Celles-ci permettent de sélectionner une bande passante de 25 GHz. En tournant une vis micrométrique, on provoque la rotation des 3 lames dans leur plan, qui contient l'axe optique. Ceci donne un réglage grossier de la longueur d'onde.

De nombreux autres composants viennent également s'adjoindre à ces éléments :

- Un rotateur de polarisation, placé à l'entrée du laser, permet une rotation à 90° de la polarisation du faisceau incident afin d'attaquer le jet avec une polarisation horizontale (puisque la cavité du SP380 est horizontale) et à angle de Brewster.
- Une diode optique, placée en amont du filtre de Lyot, permet de sélectionner un seul sens de propagation en supprimant l'effet laser dans le sens $M_1 \rightarrow M_4$.
- Un étalon de Fabry-Pérot, d'intervalle spectral libre 75 GHz, sélectionne le mode de résonance de la cavité optique.
- Une électronique d'asservissement permet de verrouiller le mode du Fabry-Pérot associé sur celui de la cavité.

Le balayage en fréquence du mode sélectionné se fait en ajustant l'orientation de 2 lames galvanométriques, qui pivotent ensemble selon un axe vertical afin de faire varier de manière continue le trajet optique de la cavité. Le balayage continu du système est réalisé grâce à une électronique qui entraîne la rotation des lames galvanométriques selon une loi en dent de scie. Le balayage est limité à 30 GHz, soit 1 cm^{-1} . Une fois arrivé à la fin,

les lames galvanométriques se remettent (plus rapidement) à leur position initiale et le balayage recommence à l'endroit où le laser a été réglé.

2.3 Système d'acquisition de données

La spectroscopie de fluorescence induite par laser (LIF) est une méthode sensible utilisée pour sonder la matière. Mes travaux de thèse combinent deux méthodes complémentaires pour enregistrer un spectre de LIF :

- La spectroscopie par fluorescence dispersée (DFS) avec un spectromètre haute résolution à transformée de Fourier de type Bomem : on analyse la fluorescence émise avec une longueur d'onde du laser λ_{laser} fixe. En principe, l'émission se fait à partir d'un seul niveau quantique peuplé par le laser. Pour l'étude des états de basse énergie, j'ai exploité des données issues de ce type d'expérience, mais ma contribution personnelle expérimentale s'est essentiellement portée vers la spectroscopie d'excitation. La limite en résolution instrumentale est alors imposée par la résolvançe de l'instrument (10^6), soit très légèrement inférieure à $\Delta\nu_{\text{Dopp}}$ pour NiH à 15000 cm^{-1} .
- La spectroscopie d'excitation (LES). La fluorescence globale de la molécule est dans ce cas recueillie par un tube photomultiplicateur (PMT) raccordé à une détection synchrone : on enregistre un signal de fluorescence en fonction de λ_{laser} . Cette méthode est normalement utilisée pour l'étude des états électroniquement excités. La largeur de raie laser est de 20 MHz (car le laser n'est pas asservi dans nos expériences) alors que la largeur Doppler est de 700 MHz.

La deuxième méthode a été la plus largement utilisée pour l'étude de l'effet Zeeman.

2.3.1 Spectroscopie par fluorescence dispersée

En excitant les électrons du niveau fondamental d'une molécule avec une énergie résonnante, on peuple les niveaux supérieurs. En se désexcitant, la molécule va réémettre une partie de cette énergie sous forme de lumière.

En première approximation (comme représentée sur la figure II.11), on se place dans un cas où les molécules de NiH sont isolées. En réalité, celles-ci collisionnent avec les atomes d'argon (et autres espèces, comme les molécules de dihydrogène). Ces collisions conduisent à des transferts d'énergies électroniques, vibrationnelles et rotationnelles dans la molécule

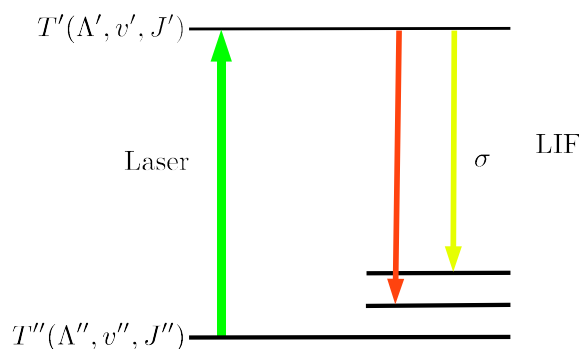


FIGURE II.11 – Principe de la spectroscopie LIF dispersée.

et induisent de la fluorescence non sélective en nombre quantique de rotation, de vibration et électronique (cf. figure II.12). Ce phénomène explique la présence de nombreux systèmes de raies sur les spectres obtenus tel que l'on peut le voir sur la figure II.13.

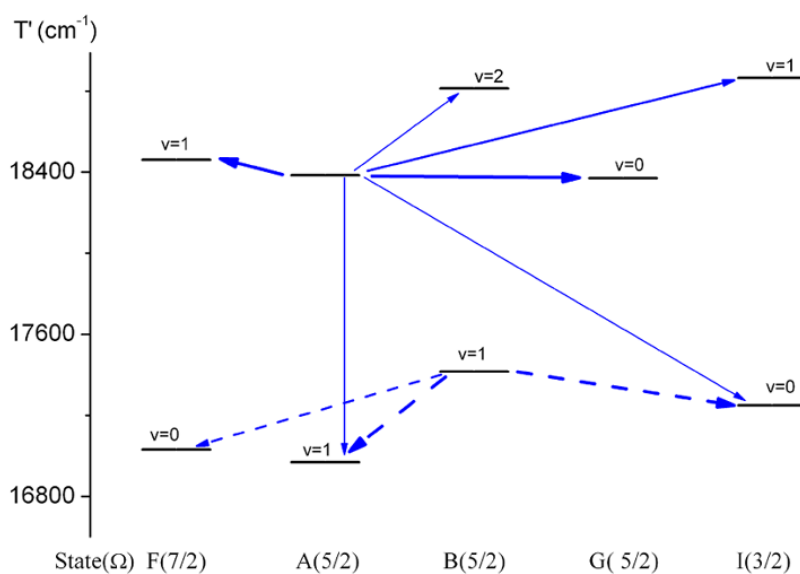


FIGURE II.12 – Peuplement des états vibroniques de NiH par collision constaté dans nos expériences, à partir des niveaux $v' = 2$ $A(\Omega' = 5/2)$ et $v' = 1$ $B(\Omega' = 5/2)$ peuplés par excitation laser.

Soit T' et T'' les énergies de deux états quantiques de la molécule. Si on excite la molécule avec un laser accordé sur une transition ro-vibronique donnée $(\Lambda', v', J') \leftarrow (\Lambda'', v'', J'')$, et en prenant $T' > T''$, on peut obtenir le nombre d'onde d'une transition de

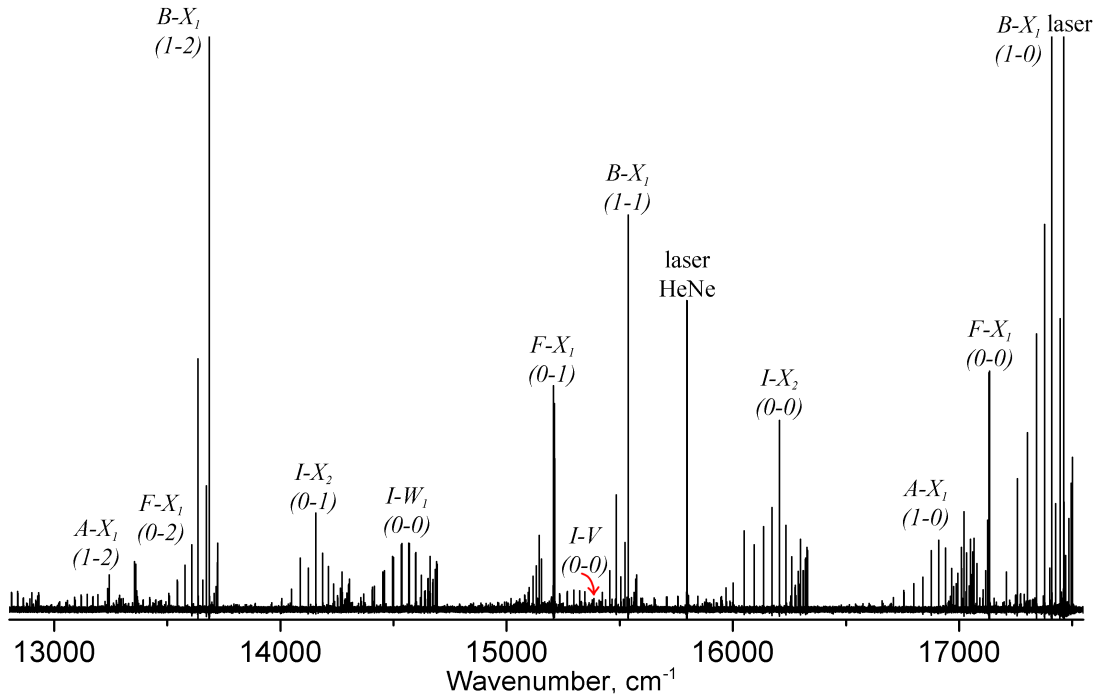


FIGURE II.13 – Spectre de fluorescence de la molécule ^{58}NiH , (raie $Q(2^{1/2})$ de la transition $B \leftarrow X_1$ ($^2\Delta_{5/2}$) ($1-0$)) avec identification de bandes ($v' - v''$) de divers systèmes électroniques observées par transfert d'énergie collisionnel.

fluorescence σ , exprimé en cm^{-1} , grâce à la relation suivante :

$$\sigma = T'(\Lambda', v', J') - T''(\Lambda'', v'', J'') \quad (\text{II.1})$$

Cette fluorescence est ensuite analysée au travers d'un spectromètre à transformée de Fourier de type Bomem.

La spectrométrie haute résolution par transformation de Fourier présente de nombreux avantages, parmi lesquels sa calibration interne réalisée grâce à une longueur d'onde étalon, qui est, ici, un laser Helium-Néon à 632.8 nm stabilisé en température. Nos enregistrements, d'une durée d'une heure environ, aboutissent à une précision relative de la mesure des raies de l'ordre de 0.005 cm^{-1} alors que la résolution instrumentale est d'environ 0.03 cm^{-1} . Il faut cependant surveiller le laser à colorant durant toute cette période afin d'éviter que celui-ci ne dérive. On peut, en cas de besoin, additionner plusieurs spectres enregistrés sur un temps plus court pour obtenir le même résultat. On peut aussi noter que l'enregistrement d'un spectre de fluorescence dispersée, dans laquelle le laser ne balaye pas, est sélectif isotopiquement. Nous avons alors enregistré par TF des spectres de fluorescence induite par laser de ^{58}NiH , de ^{60}NiH et de ^{62}NiH . Lors de nos campagnes

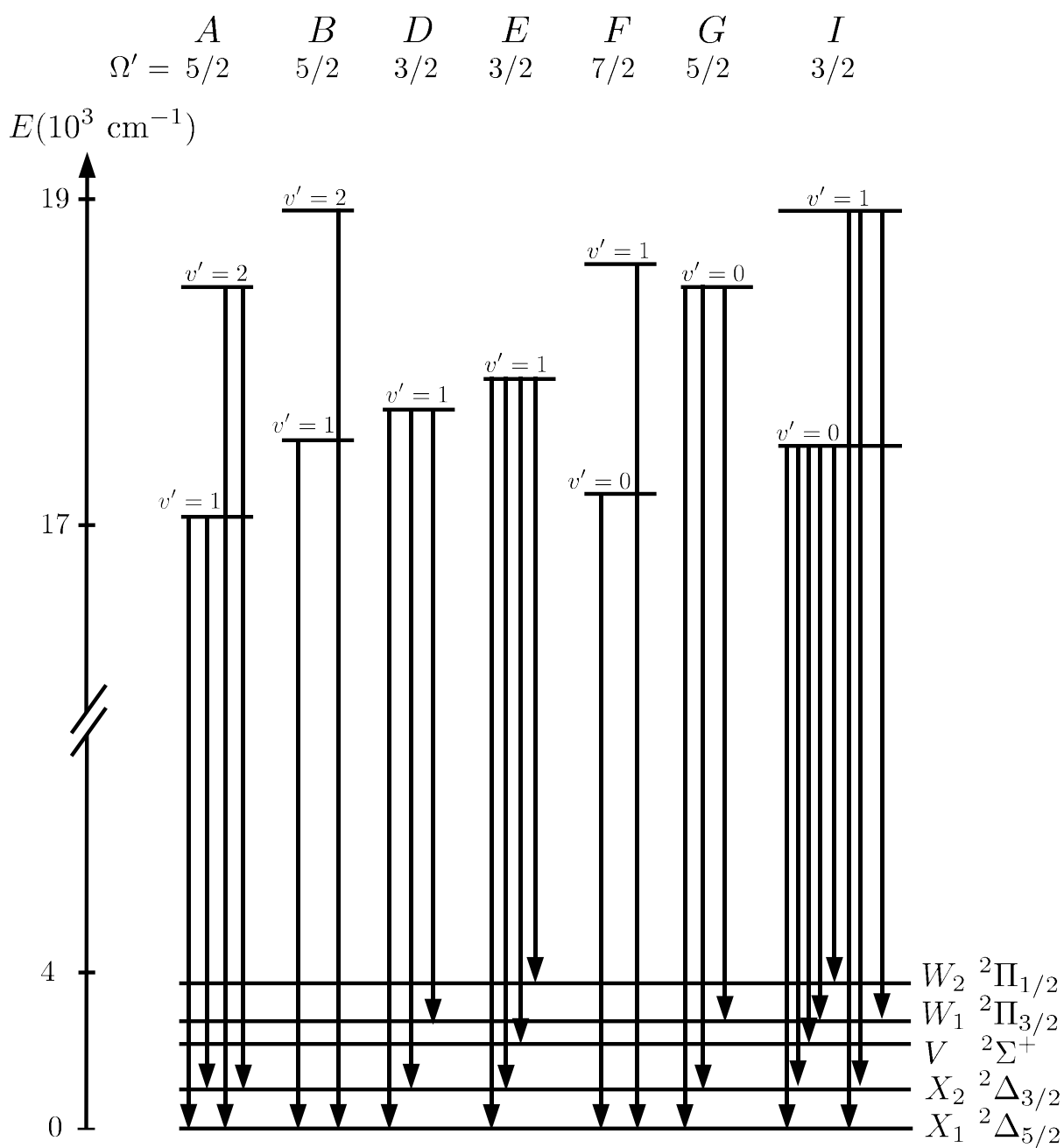


FIGURE II.14 – Transitions observées en fluorescence.

d'expérimentations, deux spectres ont été enregistrés en champ magnétique sur ^{58}NiH ($B = 0.725$ T et $B = 0.970$ T) : l'intensité de chaque raie étant moindre par rapport en champ nul ($\approx 6J$ composantes Zeeman par raie), ces spectres ont été obtenus sur 12h environ en accumulant des enregistrements successifs.

2.3.2 Spectroscopie d'excitation

Cette technique d'enregistrement consiste à exciter la molécule en balayant la fréquence λ_{laser} du laser (figure II.15), en enregistrant soit la totalité de la lumière émise, soit une partie sélectionnée par des filtres optiques (pour éviter les diffusions par exemple).

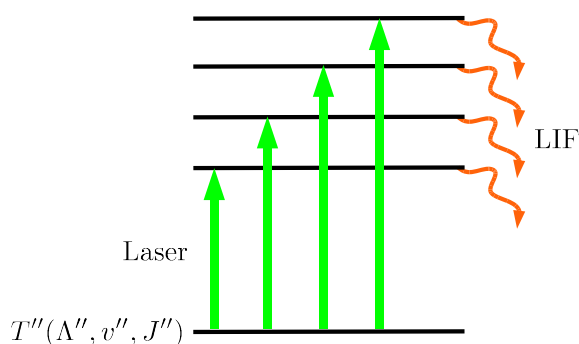


FIGURE II.15 – Principe de la spectroscopie LIF en excitation.

Enregistrer un spectre en excitation nécessite un contrôle permanent du balayage du laser. Le laser SP380 balaye 1 cm^{-1} à la fois alors que les raies rotationnelles de NiH sont espacées typiquement de plusieurs dizaines de cm^{-1} (la constante de rotation pour l'état fondamental $^2\Delta_{5/2}$ est d'environ 8 cm^{-1} , celle des états supérieurs $\approx 6.5\text{ cm}^{-1}$). Pour contrôler le comportement du laser pendant le balayage, on enregistre à partir du même faisceau, le signal d'un étalon de Fabry-Pérot d'intervalle spectrale libre 1.5 GHz , soit 0.05 cm^{-1} . Des irrégularités dans le "signal en peigne" du Fabry-Pérot révèlent des sauts de mode du laser à colorant. On mesure la valeur de la longueur d'onde du laser en début de balayage sur un lambdamètre de type Michelson. Pour ce faire, on injecte une partie du faisceau dans une fibre optique reliée à un lambdamètre Burleigh WA-1500 dont la précision de mesure, dépendant de la longueur d'onde, est détaillée en annexe A. Afin de calibrer le spectre avec une précision meilleure que 0.005 cm^{-1} , on enregistre systématiquement le spectre d'excitation d'une molécule de référence (I_2) en même temps

que le spectre de NiH, prélevant une partie du faisceau issu du laser à colorant avec une lame séparatrice ($x; y$). Après avoir, dans un premier temps, utilisé une photodiode à silicium pour collecter le signal de I₂, nous l'avons, par la suite, remplacée par un tube photomultiplicateur (PMT) afin d'obtenir un meilleur signal. Ce signal peut être ensuite comparé par interface graphique avec un atlas de référence. L'atlas de référence de l'iode requis a été enregistré en absorption par notre équipe dans une région de 14250 à 20100 cm⁻¹[37]. La qualité du signal de référence est déterminante pour la qualité de la calibration.

Le principe LiF en excitation laser consiste à se placer juste avant une résonance de la molécule connue grâce aux spectres semblables à celui montré en figure II.13 et à faire balayer le laser à travers le profil de raie. Comme nous l'avons dit, avec le laser SP380, on ne peut balayer que 1 cm⁻¹ à la fois; il faut alors rajouter plusieurs morceaux consécutifs en prenant soin d'avoir une zone de recouvrement non seulement pour la raie de NiH, mais aussi pour le spectre de l'iode. Les isotopes du nickel étant présents en abondance naturelle, on va enregistrer des spectres avec des contributions de 3 isotopologues (⁵⁸NiH, ⁶⁰NiH, ⁶²NiH). La fluorescence de NiH est transférée à un photomultiplicateur (EMI 9558QB, trialcalin), soit par fibre optique, soit par miroirs et lentilles. La diffusion laser est éliminée par des filtres optiques passe-haut placés devant le PMT. On peut améliorer le rapport signal/bruit en modulant le faisceau laser à l'aide d'un "chopper" mécanique, et en réalisant une détection synchrone de la fluorescence, avec un temps d'intégration plus ou moins important pour éliminer les sources de bruit non corrélées avec le laser. Ensuite, on place un "télescope" composé de deux lentilles convergentes afin de régler sur la focalisation du laser dans la chambre d'interaction. Dans le cadre de nos études en champ magnétique, on place une lame demi-onde en amont de la source. Elle permet la sélection de la polarisation du faisceau lumineux. En faisant tourner la lame selon un axe parallèle au faisceau laser, on choisit l'orientation pour obtenir une polarisation parallèle (π) ou perpendiculaire (σ) au champ magnétique (il convient d'orienter les fenêtres Brewster en conséquence). En amont du chopper mécanique, le faisceau laser est récupéré par une photo-diode reliée à un mesureur de puissance dans le but de normaliser les spectres de l'iode et de NiH lors de l'étape de traitement des données. Cette étape est très importante pour la concaténation des enregistrements. Un oscilloscope numérique

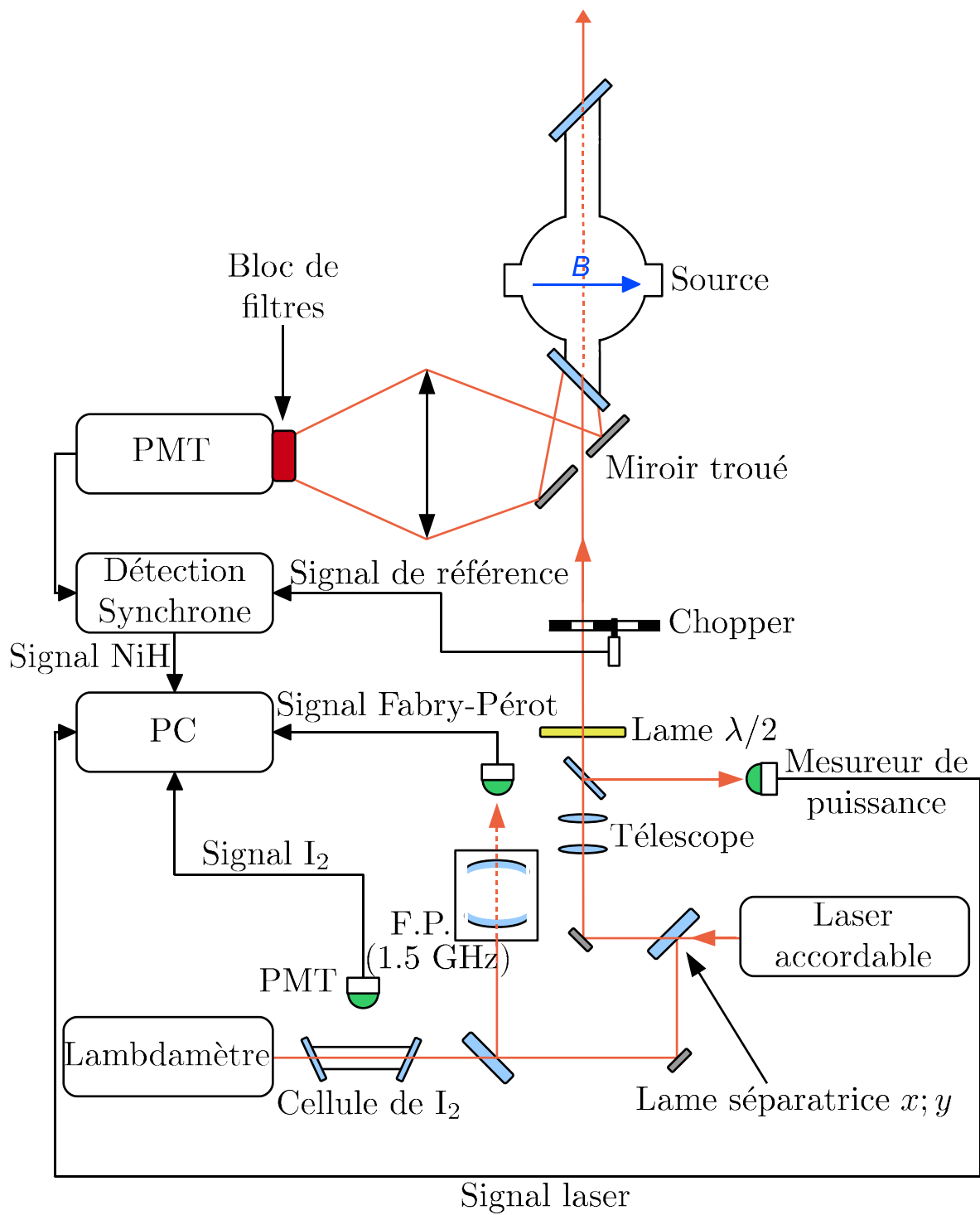


FIGURE II.16 – Schéma de principe de l'expérience de spectroscopie de fluorescence induite par laser en excitation.

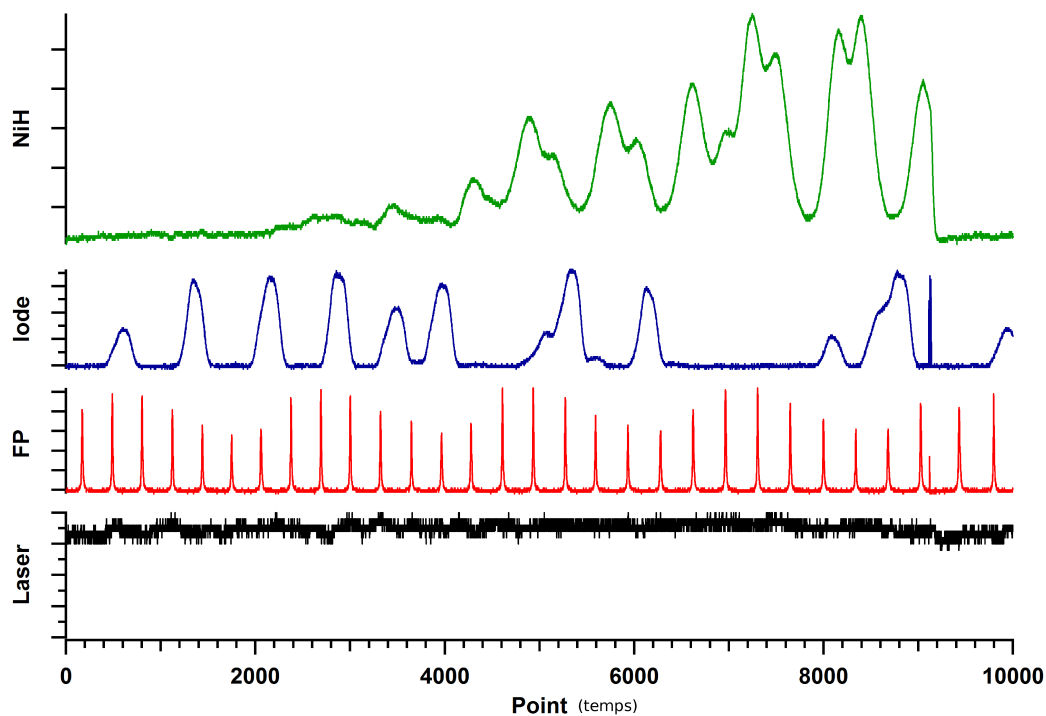


FIGURE II.17 – Spectre d'excitation de NiH soumis à un champ magnétique ($\approx 17408\text{--}17409\text{ cm}^{-1}$). Le spectre de l'iode, les pics de l'étalon Fabry-Pérot sont enregistrés pour la calibration. La puissance laser est enregistrée pour corriger des fluctuations en intensité qui affectent la ligne de base du spectre. La puissance du laser varie typiquement de 5% sur 1 cm^{-1} de balayage.

(TEKTRONIX TDS 3034B) est utilisé comme convertisseur analogique/numérique pour les 4 signaux nécessaires pour l'exploitation des spectres, à savoir :

- Fluorescence de NiH (t) [NiH figure II.17]
- Fluorescence de I_2 (t) [Iode]
- Intensité laser (t) [Laser]
- Moniteur Fabry-Pérot (t) [FP]

Chaque acquisition comporte 10 000 points équidistants en temps. Le balayage du laser n'étant pas linéaire en temps, ces signaux doivent être calibrés avant de pouvoir exploiter les données spectrales.

Durant l'été 2010, l'oscilloscope numérique a été remplacé par un convertisseur analogique/numérique 16 bits avec une interface GPIB (labview²) et une nouvelle détection

2. <http://www.ni.com/labview/f>

synchrone a permis une amélioration du rapport signal/bruit. Des enregistrements de la transition électronique $D \leftarrow X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$ ont alors été refaits.

3 Programme de calibration

Nous utilisons une chaîne de programmes développés dans un environnement graphique fourni par le logiciel commercial Igor Pro 6.1 dont nous avons parlé dans le premier chapitre. Notre chaîne consiste en 4 procédures. Elle :

1. ouvre et normalise par la puissance laser les fichiers issus de l'oscilloscope numérique (excepté le FP) ;
2. calibre de façon approximative pour reconnaître la zone spectrale dans l'atlas de référence ;
3. trouve des pics dans les tracés du Fabry-Perot et de l'atlas de l'iode (spectre de référence) ;
4. calibre de façon absolue et crée un fichier texte avec les données calibrées ;

Toutes ces procédures ont été développées de façon indépendante et réunies en un seul programme cohérent. Une fois calibrés, les morceaux de 1 cm^{-1} peuvent être assemblés à l'aide d'un sous-programme que j'ai développé afin de reconstituer le spectre entier. Nous allons étudier le fonctionnement du programme de calibration dans les paragraphes suivants.

3.1 Chargement et normalisation

Dans cette partie, une procédure charge les fichiers dans le but de les analyser. J'ai développé cette procédure à partir d'un code existant, et dans le but de rendre le programme facilement utilisable par tout le monde. Pour ce faire, une partie de mon travail sur ce programme a été l'implémentation de plusieurs procédures dans une interface simple d'utilisation résumée par un panneau de contrôle tel qu'il est illustré en figure II.18.

Les fichiers d'aquisition obtenus à l'aide de l'oscilloscope numérique par la méthode décrite en section 2.3.2, sont des fichiers de données au format CSV ("Comma-Separated

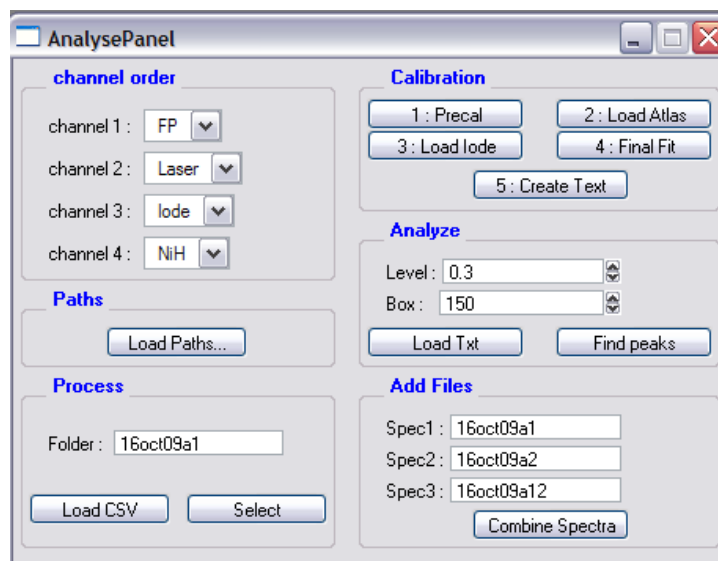


FIGURE II.18 – Panneau de contrôle du programme de calibration.

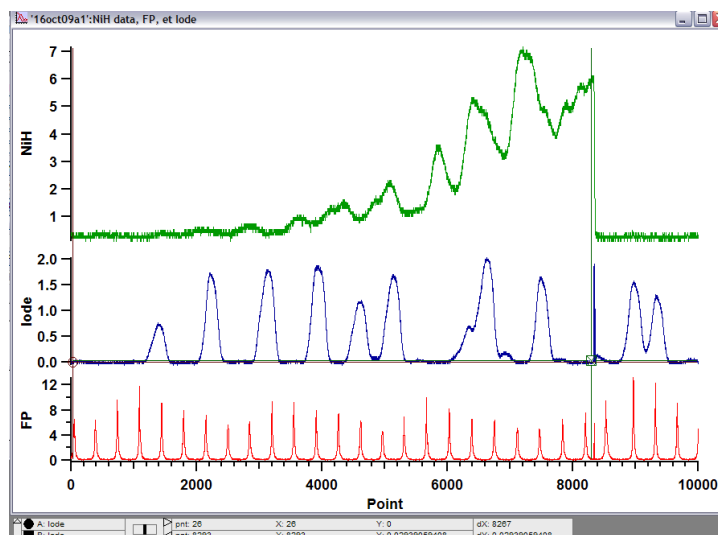


FIGURE II.19 – Importation du fichier brut CSV. Les voies du spectre de référence I_2 et de NiH ont été normalisées par la puissance laser. La sélection de la zone à calibrer ne doit pas contenir de saut de mode. On remarque que, pour le cas présenté ici, cette sélection s'étend à peu près de 0 à 8200 points.

Values”). Après lecture, les voies du spectre de référence de I_2 et de NiH sont normalisées à partir du canal correspondant à la puissance laser (après lissage), afin de garder une ligne de base la plus constante possible en intensité. Le résultat est alors affiché. Il convient ensuite de sélectionner une zone de spectre, la plus grande possible, ne présentant aucun saut de mode et contenant le plus de pics d' I_2 sans que ceux-ci ne soient interrompus par

des sauts de mode du laser à colorant. Ces sauts sont identifiables par des interruptions brutales dans la régularité du signal sur l'enregistrement des pics de Fabry-Perot alors que les variations lentes traduisent un balayage non linéaire mais à priori correct et exploitable. Un exemple de fonctionnement du programme est donné en illustration sur la figure II.19. Il s'agit d'un enregistrement en excitation pour lequel on remarque très nettement la fin d'un cycle de balayage aux alentours du point 8200. La fenêtre de sélection ne devra donc pas dépasser cette limite.

3.2 Précalibration

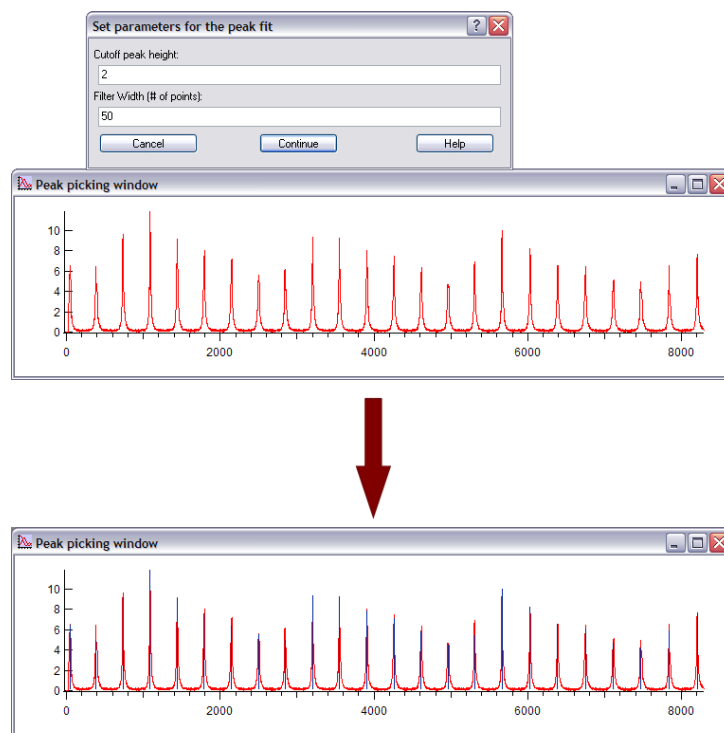


FIGURE II.20 – Etape de précalibration.

Cette procédure a été écrite³ dans le but de calibrer approximativement afin de situer la zone spectrale dans l'atlas de l'iode. Cette calibration approximative se fait à partir de l'enregistrement de l'étalon de Fabry-Perot dont l'espacement de chaque pic est connu et est de 0.05 cm^{-1} . En connaissant la fréquence de départ du balayage (lue sur le lambdamètre) et en effectuant un pointé de chaque pic du Fabry-Perot, on obtient

3. Programme développé par Patrick Crozet, LASIM-UCBL

une calibration approximative (précision $\approx 0.025 \text{ cm}^{-1}$). Cette étape est représentée en figure II.20.

3.3 Trouver des pics dans les spectres

La routine intitulée *General Peaks.ipf*⁴ est appelée à presque chaque étape du procédé de calibration dans le but de trouver et de marquer le centre des raies : que ce soient des raies de l'étalon Fabry-Perot ou d'autres de la molécule de référence I_2 . Pour ce faire, 2 paramètres doivent être définis par l'utilisateur, à chaque appel de la procédure. Le premier, "Cutoff peak height", indique le seuil en intensité à partir duquel on définit un pic. Il dépend donc grandement du rapport signal/bruit ainsi que de l'échelle utilisée en intensité. Le deuxième, nommé "Filter Width", dépend du nombre moyen de points qui définissent un profil de raie. L'utilisateur fournit un nombre de points ω . La fonction de filtre $f(x)$, représentée sur la figure II.21, effectue un balayage local du profil de l'enregistrement dans une fenêtre de largeur ω .

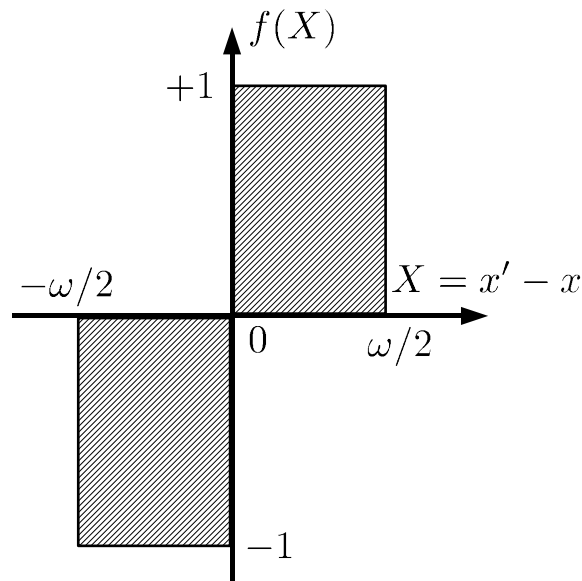


FIGURE II.21 – Fonction de filtre utilisée pour chercher les pics.

$$y(x) \otimes f(x) = \int_{x' - \frac{\omega}{2}}^{x' + \frac{\omega}{2}} y(x) f(x' - x) dx = \text{conv}(y, f)(x') \quad (\text{II.2})$$

4. Programme développé par Dennis Tokaryk, Department of Physics and Center for Laser, Atomic, Molecular Sciences, de l'Université de New Brunswick, Fredericton, Canada.

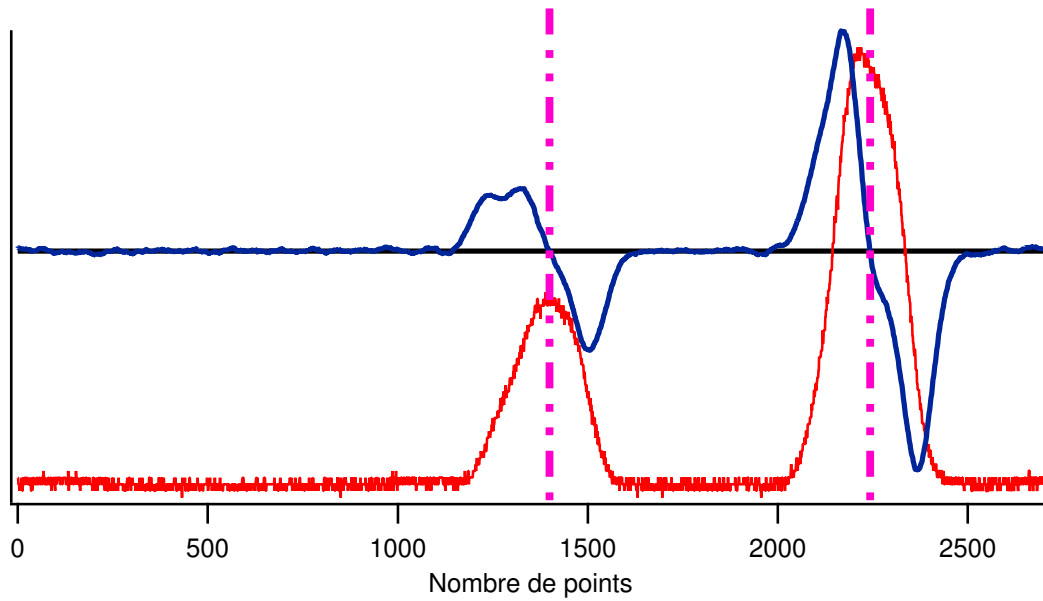


FIGURE II.22 – La courbe en rouge est une partie d'un spectre de I_2 . En bleu, le résultat obtenu après convolution avec la fonction de filtre. Celle-ci contient en réalité un nombre de point plus important : nombre de point de la courbe originale + $\omega - 1$ (pas visible sur cette figure). Les passages par zéro sont interpolés à partir de la convolution pour affiner le pointé des pics.

Si la fonction de filtre est appliquée à une région où il n'y a aucun pic, on a $\text{conv}(x') = 0$. Si le centre du filtre est situé à gauche du centre d'un pic, la fonction $\text{conv}(x')$ est supérieure à 0. Elle est à nouveau nulle lorsque le centre du filtre est sur un pic et inférieure à 0 lorsqu'il est sur le côté droit. Par exemple, si x_p est l'abscisse d'un pic, on a pour $x' = x_p$:

$$\text{conv}(x' = x_p) = - \int_{x_p - \frac{\omega}{2}}^{x_p} y(x) dx + \int_{x_p}^{x_p + \frac{\omega}{2}} y(x) dx = 0 \quad (\text{II.3})$$

Un exemple de pointage de 2 raies d'un spectre de I_2 (courbe de couleur rouge), à l'aide de cette méthode, est donné en figure II.22. Les traits discontinus de couleur rose indiquent le résultat obtenu pour le pointage des raies. On notera que le paramètre ω est à choisir avec le plus grand soin pour que ce dernier englobe le pic entièrement mais pas au-delà, sans quoi les résultats de la convolution peuvent être faussés.

3.4 Calibration absolue

Cette procédure est la dernière de la chaîne de routine calibrant les spectres de NiH⁵. Elle permet, à partir de l'atlas électronique de l'iode, de calibrer de façon absolue nos spectres expérimentaux. Dans un souci de rapidité de chargement, l'atlas de l'iode a été découpé en 5 parties. La partie dont nous avons besoin est sélectionnée en fonction du précalibrage effectué précédemment. On exécute la procédure en trois temps :

- ▶ On pointe les pics de l'iode de l'atlas électronique en prenant soin de ne sélectionner que ceux qui ont été enregistrés dans le spectre de référence.
- ▶ On pointe les pics de l'iode enregistrés dans le spectre de référence.
- ▶ Le programme ajuste la position des pics relevés à partir d'une fonction polynomiale (dont l'ordre peut être changé) afin d'obtenir les ordonnées calibrées.

Une fois ces étapes réalisées, la calibration est terminée. On obtient un écran de sortie avec les déviations standards des raies pointées tel que nous l'avons illustré en figure II.23. Il ne reste alors plus qu'à enregistrer le spectre calibré sous forme de fichier texte.

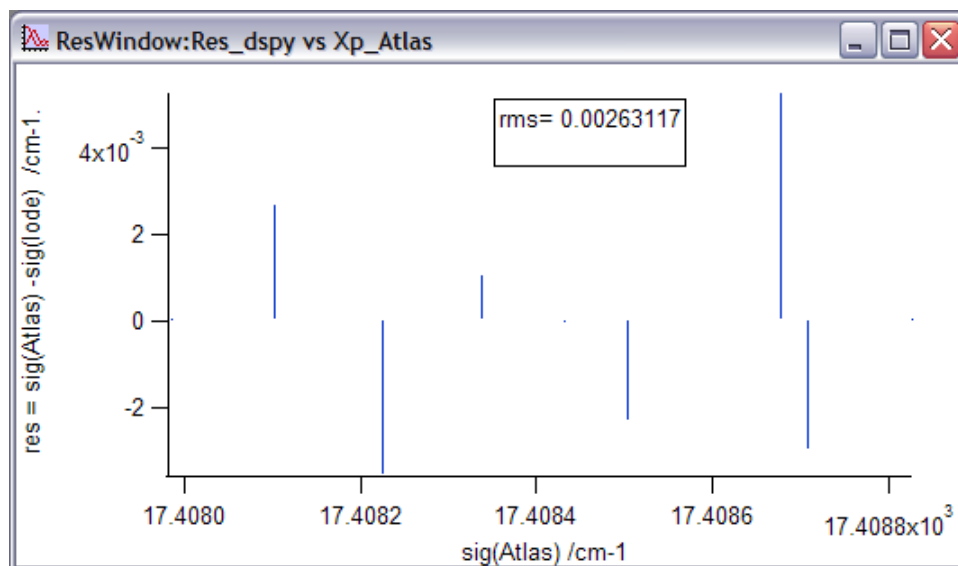


FIGURE II.23 – Résultat de la calibration. La déviation standard de chaque raie du spectre de référence de I₂ enregistré en même temps est représentée graphiquement en cm⁻¹.

5. Programme développé par Patrick Crozet, LASIM-UCBL

3.5 Recombinaison de spectres

L'étape finale de recombinaison s'est avérée indispensable lorsque nous avons enregistré des spectres en champ magnétique. En effet, ceux-ci sont plus étalés du fait de la séparation des niveaux d'énergie, et comme nous l'avons vu, le laser à colorant SP380 n'enregistre que des morceaux de 1 cm^{-1} . Concaténer les fichiers à la main peut s'avérer fastidieux et c'est dans ce but que j'ai développé une procédure qui automatise l'assemblage. Afin d'optimiser la concaténation, il faut respecter quelques règles simples lors de l'enregistrement des fichiers. En effet, les deux enregistrements doivent être pris dans les

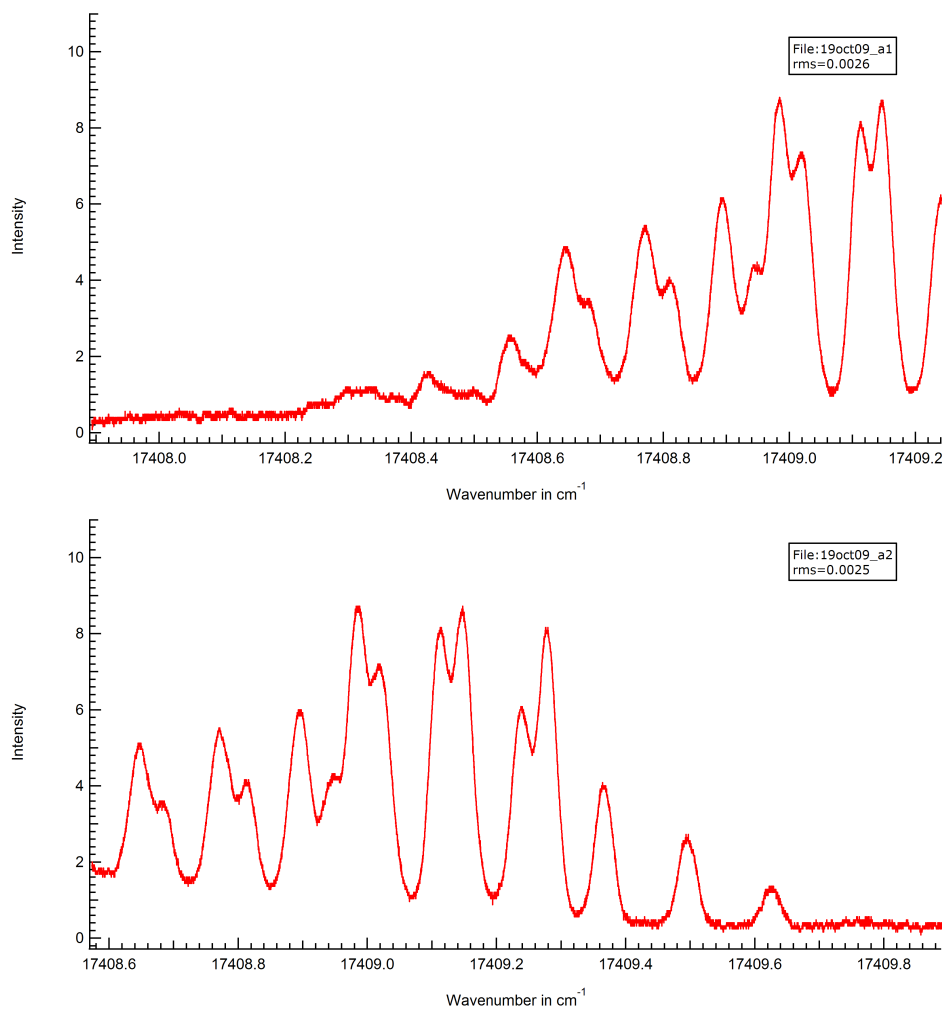


FIGURE II.24 – 2 enregistrements de la raie $P(3^{1/2})$ de la transition $B \leftarrow X_1(1-0)$. Ici le recouvrement est de 0.5 cm^{-1} .

même conditions expérimentales et se recouvrir sur au moins $0.1-0.2 \text{ cm}^{-1}$. Ce dernier point permet une concaténation plus facile et une vérification supplémentaire de la qualité

de la calibration. La zone commune est traitée par un algorithme que j'ai développé et qui moyenne l'intensité de chaque point en augmentant par conséquent le ratio signal/bruit. Cet algorithme fonctionne également dans le cas où le nombre de points de la zone commune n'est pas le même pour les deux enregistrements (vitesse de balayage différente) en extrapolant les points manquants. Une fois le spectre final obtenu, il est possible de pointer les raies qui nous intéressent pour l'analyse et de les afficher. Le spectre est ensuite enregistré sous forme de fichier texte.

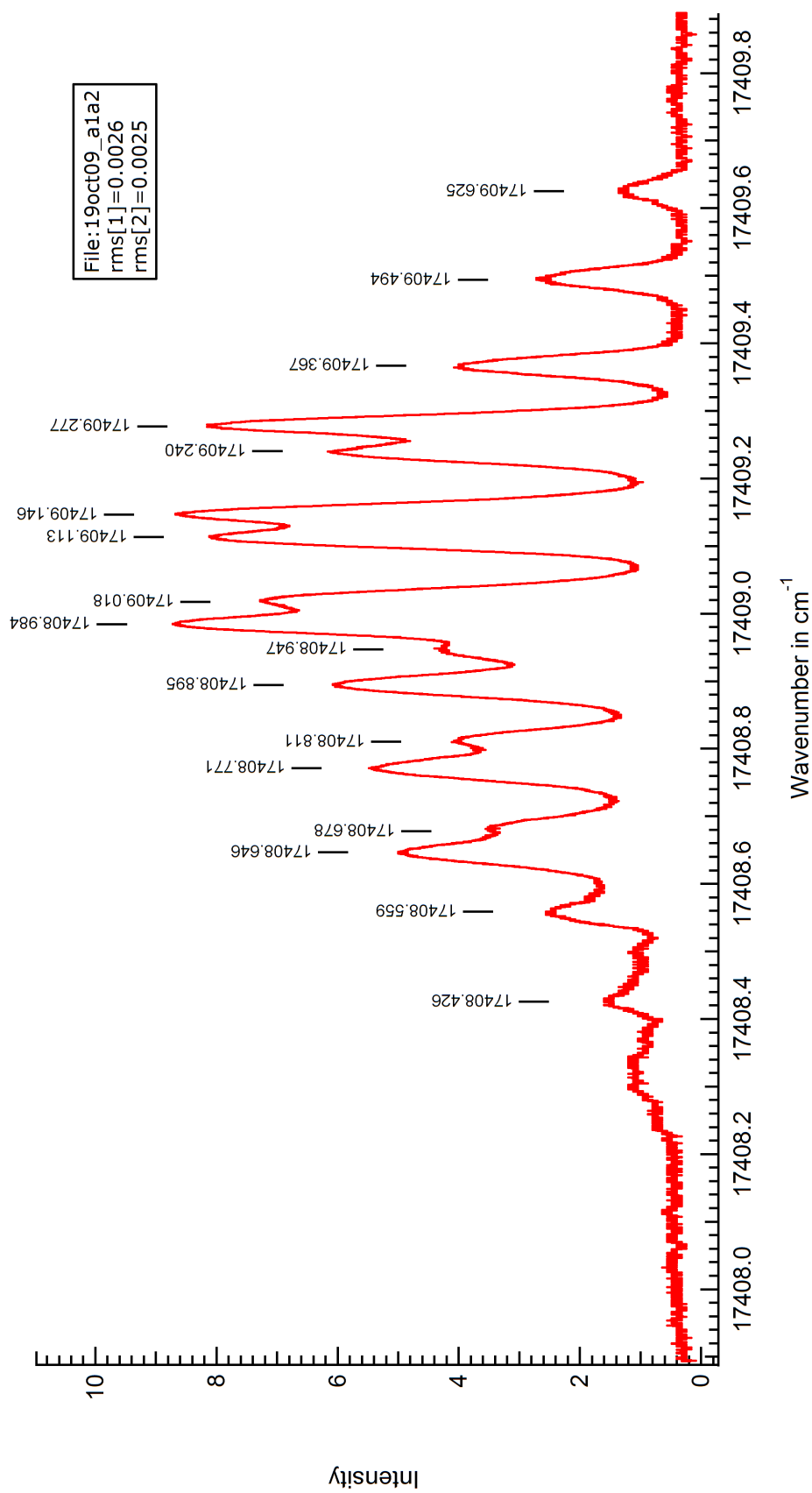


FIGURE II.25 – Les 2 enregistrements illustrés en figure II.24 ont été concaténés et les raies ont été pointées. La raie $P(3^{1/2})$ est donc visible entièrement sur un seul fichier.

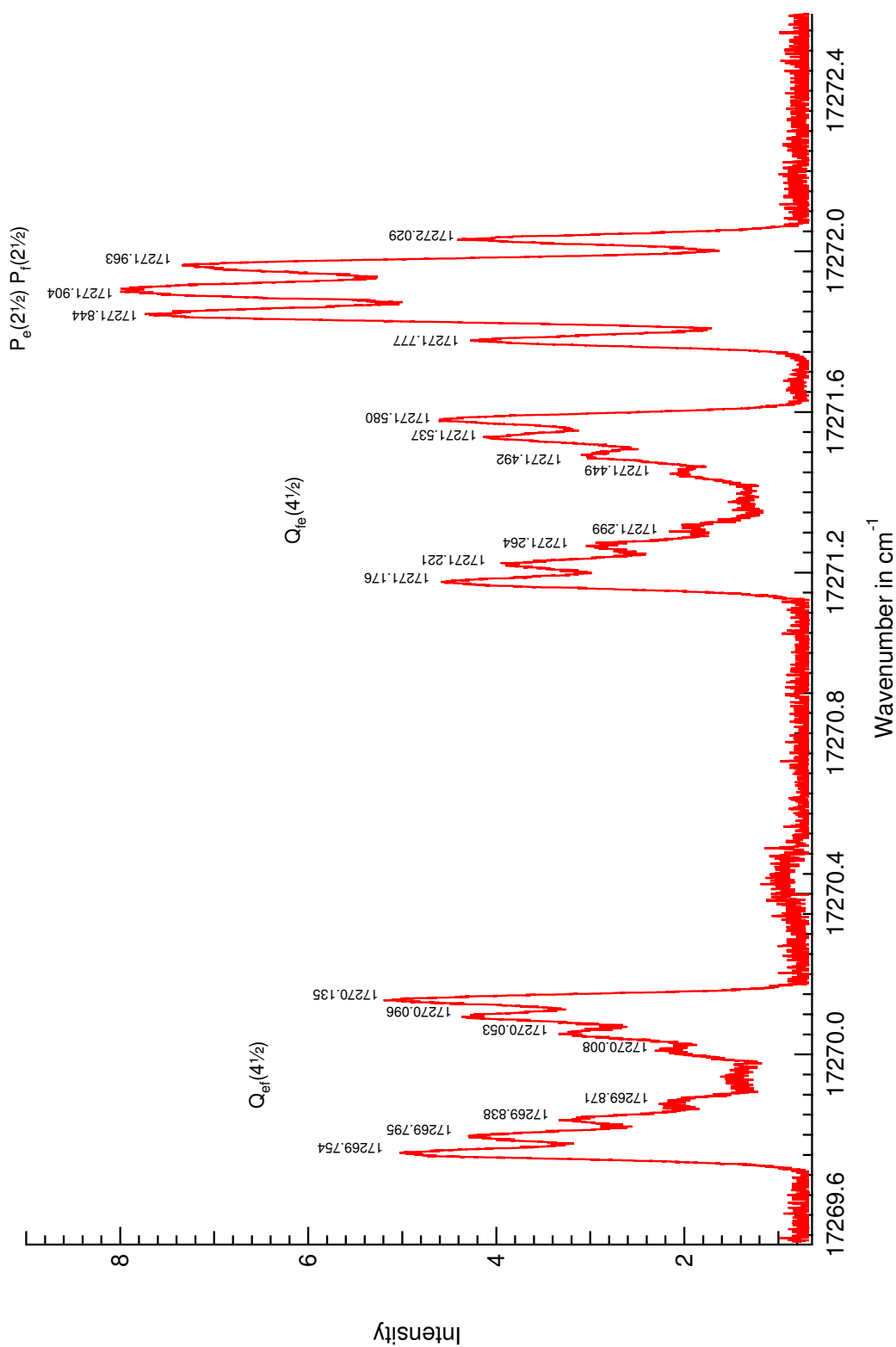


FIGURE II.26 – Raies $Q_{e,f}(4^{1/2})$, $Q_{f,e}(4^{1/2})$, $P_e(2^{1/2})$ et $Q_f(2^{1/2})$ de la transition électronique $I(\Omega' = 3/2) \leftarrow X_1^2\Delta_{5/2}$ enregistrées en polarisation

π . 3 fichiers ont été concaténés pour obtenir un tel spectre. L'incertitude du pointage est d'environ 0.002 cm^{-1} .

Chapitre III

Traitement des données et résultats

1 Présentation

Les résultats obtenus durant mes travaux de thèse peuvent se diviser en deux parties distinctes. D'une part, nous avons étudié la molécule NiH en champ nul, puis, nous avons entrepris des études Zeeman. De plus, nos études spectroscopiques ont été menées de deux manières différentes comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent : la spectroscopie d'excitation permet de sonder les états excités de la molécule alors que la spectroscopie par fluorescence dispersée étudie les états de basse énergie.

Nous allons aborder dans ce chapitre l'analyse complète effectuée sur les spectres obtenus en champ nul. Celle-ci a permis de déterminer les valeurs des énergies ($T_{v,J}(e, f)$) des niveaux ro-vibrationnels de plusieurs états électroniques. Cette analyse a été effectuée pour différents isotopologues de la molécule NiH : ^{58}NiH , ^{60}NiH et ^{62}NiH . Les bases de données ainsi constituées servent alors de point de départ à un ajustement non-linéaire en énergie basé sur le modèle dit du supermultiplet, étudié précédemment (chapitre I). Nous discuterons alors des résultats obtenus.

En ce qui concerne l'étude en champ magnétique, je me suis intéressé uniquement à l'isotopologue principal. Des études Zeeman antérieures ont déjà donné de nombreux résultats concernant les états électroniques $\Omega' = 5/2$ [20]. Mon travail de thèse, quant à lui, se concentre principalement sur trois états électroniques excités $\Omega' = 3/2$ (I , E et D). Les transitions $\Omega' = 3/2 - X_1$ ont des moments de transition dipolaire qui sont nettement plus faibles que les transitions $B \leftarrow X_1$ principalement illustrées précédemment. Nous

essayerons, à partir des formules Hönl-London reprises dans les travaux de Berdyugina *et al.*[4], de construire un modèle qui reproduit les observations à la fois en fréquence et en intensité. Nous discuterons des résultats obtenus et aborderons le cas particulier de l'état $D(\Omega' = 3/2)$. Enfin, nous nous servirons des résultats obtenus avec le modèle du supermultiplet afin de prédire par le calcul les facteurs de Landé effectifs des états de basse énergie et de comparer leurs valeurs avec celles obtenues en analysant les spectres.

2 Exploitation des spectres en champ nul

2.1 Ajustement linéaire par moindres carrés des fréquences des raies

Comme nous l'avons déjà abordé plusieurs fois dans ce mémoire, nous avons construit nos bases de données en énergies à partir de 2 méthodes spectroscopiques différentes mais complémentaires, et ce, pour les 3 isotopologues principaux (^{58}NiH , ^{60}NiH et ^{62}NiH). Les résultats obtenus sont tabulés pour chaque isotope en prenant soin de séparer les états excités des états de basse énergie. L'ensemble des $T_{v,J}(e/f)$ vient d'un ajustement global par moindres carrés (pondérés en fonction de chaque incertitude de mesure attribuée à chaque raie) de toutes les transitions mesurées, où les paramètres sont l'ensemble des $T_{v,J}(e/f)$. Les énergies $T_{v,J}$ sont référencées au niveau quantique le plus bas de NiH : $J = 2^{1/2}$, $^2\Delta_{5/2}$, $v'' = 0$ (e, f) = 0.0 cm^{-1} . Les bases de données ont été établies à partir d'un ajustement linéaire de quelques centaines de raies provenant de différentes transitions électroniques ($v \leq 4$, $J \leq 12^{1/2}$).

$$\sigma_0 = T'_{v,J} - T''_{v,J} \quad (\text{III.1})$$

Un tel modèle est possible parce que tous les niveaux quantiques traités sont atteints via au moins deux transitions indépendantes. Cet ajustement procède à une différence d'énergie entre l'état excité et l'état de basse énergie. Par exemple, la raie $Q(2^{1/2})$ de la transition électronique $B - X_1$ ($1 - 0$) est mesurée à 17462.965 cm^{-1} pour l'isotopologue ^{58}NiH . L'état fondamental, X_1 $^2\Delta_{5/2}$, est défini comme ayant une énergie de 0 cm^{-1} dans son premier niveau rotationnel. On en déduit donc que l'énergie du premier niveau rotationnel de l'état excité $B(v' = 1)$ est de 17462.965 cm^{-1} . Ensuite, on prend par exemple la raie

$P(3^1/2)$, de la même transition électronique, à $17409.134 \text{ cm}^{-1}$. On obtient donc l'énergie du second niveau rotationnel pour l'état fondamental ($J = 3^1/2$) :

$$17462.965 - 17409.134 = 53.831 \text{ cm}^{-1}$$

et ainsi de suite...

Ce type d'ajustement sera le seul utilisé pour les états excités car ceux-ci ne sont décrits par aucun modèle, comme nous l'avons vu dans le chapitre I. Une liste exhaustive des raies en format ASCII sera fournie en annexe de ce manuscrit sous forme de CD-ROM.

Observations	^{58}NiH	^{60}NiH	^{62}NiH
Nbr. de raies	1680	1076	442
États supérieurs peuplés soit par laser, soit par transfert d'énergie collisionnelle	$A : \Omega = 5/2 (v = 1 - 2)$ $B : \Omega = 5/2 (v = 0 - 2)$ $D : \Omega = 3/2 (v = 1)$ $E : \Omega = 3/2 (v = 0 - 1)$ $F : \Omega = 7/2 (v = 0 - 1)$ $G : \Omega = 5/2 (v = 0)$ $I : \Omega = 3/2 (v = 0 - 1)$	$A : \Omega = 5/2 (v = 1 - 2)$ $B : \Omega = 5/2 (v = 0 - 2)$ $F : \Omega = 7/2 (v = 0 - 1)$ $G : \Omega = 5/2 (v = 0)$ $I : \Omega = 3/2 (v = 0 - 1)$	$A : \Omega = 5/2 (v = 1 - 2)$ $B : \Omega = 5/2 (v = 1)$ $F : \Omega = 7/2 (v = 0)$ $G : \Omega = 5/2 (v = 0)$ $I : \Omega = 3/2 (v = 0)$
États du supermultiplet	$^2\Delta_{5/2} (v = 0 - 4)$ $^2\Delta_{3/2} (v = 0 - 2)$ $^2\Pi_{3/2} (v = 0 - 2)$ $^2\Pi_{1/2} (v = 0)$ $^2\Sigma^+ (v = 0 - 1)$	$^2\Delta_{5/2} (v = 0 - 4)$ $^2\Delta_{3/2} (v = 0 - 2)$ $^2\Pi_{3/2} (v = 0 - 1)$ $^2\Pi_{1/2} (v = 0)$ $^2\Sigma^+ (v = 0 - 1)$	$^2\Delta_{5/2} (v = 0 - 2)$ $^2\Delta_{3/2} (v = 0 - 2)$ $^2\Pi_{3/2} (v = 0 - 1)$
Nbr. total $T_{v,J}(e/f)$	450	307	153
Écart-type non pondéré (cm^{-1})	0.0059	0.0066	0.0076

TABLE III.1 – *Tableau résumant les données utilisées lors des ajustements linéaires des différents isotopologues de NiH.*

2.1.1 États excités

Nous allons présenter les résultats obtenus pour les états excités en deux parties. Tout d'abord les trois états excités $\Omega' = 3/2$ depuis lesquels nous avons pu enregistrer les transitions électroniques. En effet ces transitions électroniques sont plus faibles en mesures d'excitation que celles concernant les états $\Omega' = 5/2$. Nous supposons que les transitions ont alors $\Delta\Lambda \neq \Delta\Omega$, dans le cas où nous nous considérons toujours en cas (a) de Hund. Les états $\Omega' = 3/2$ sont nommés : E , I et D [31]. De plus, les énergies de l'état I ont été

mesurées pour les trois principaux isotopologues. Les états $\Omega' = 5/2$, présentés ci-dessous, sont les états A , B , et G dont les énergies ont aussi été mesurées pour les trois principaux isotopologues. Enfin la dernière mesure pour les états excités concerne l'état $F(\Omega' = 7/2)$. Ces résultats, donnés en cm^{-1} , sont tous obtenus en LIF, en combinant les techniques d'enregistrement en excitation et en fluorescence dispersée. Les incertitudes (1σ) ne sont pas constantes pour chaque $T_{v,J}(e/f)$ mais varient entre 2×10^{-3} et $15 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. La grande majorité des transitions utilisées dans la base de données provient des mesures faites en spectroscopie par transformée de Fourier. Une liste exhaustive des ajustements des données pour les 3 principaux isotopologues en format ASCII sera également fournie en annexe, sous forme de CD-ROM.

$v' = 0$			$v' = 1$		
J	e	f	J	e	f
1.5	17271.871	17271.954	1.5	18705.459	18705.499
2.5	17300.801	17301.108	2.5	18732.115	18732.241
3.5	17341.173	17341.925	3.5	18769.341	18769.622
4.5	17392.921	17394.354	4.5	18817.095	18817.533
5.5	17455.960	17458.319	5.5	18875.298	18875.812
6.5	17530.205	17533.698	6.5	18943.830	18944.338
7.5	17615.588	17620.308	7.5	19022.290	19016.657
8.5	17712.042	17717.946	8.5		
9.5	17819.529	17826.293	9.5		
10.5	17938.011	17945.072	10.5		
11.5	18065.079		11.5		

TABLE III.2 – Énergies $T_{v,J}(e/f)$ pour l'état $I(\Omega' = 3/2)$ de l'isotopologue ^{58}NiH .

$v' = 0$			$v' = 1$		
J	e	f	J	e	f
1.5	17271.866	17271.951	1.5	18705.029	18705.068
2.5	17300.777	17301.083	2.5	18731.666	18731.787
3.5	17341.126	17341.875	3.5	18768.864	18769.141
4.5	17392.845	17394.270	4.5	18816.586	18817.013
5.5	17455.838	17458.196	5.5	18874.736	18875.241
6.5	17530.042	17533.519	6.5	18943.208	18943.621
7.5	17615.373	17620.076	7.5	19021.559	19019.773
8.5	17712.754	17717.615	8.5		
9.5	17819.189	17825.921	9.5		

TABLE III.3 – Énergies $T_{v,J}(e/f)$ pour l'état $I(\Omega' = 3/2)$ de l'isotopologue ^{60}NiH .

$v' = 0$		
J	e	f
1.5	17271.848	17271.949
2.5	17300.759	17301.058
3.5	17341.076	17341.828
4.5	17392.772	17394.192
5.5	17455.735	17458.071
6.5	17529.886	17533.361
7.5	17615.176	17619.855
8.5	17711.502	17717.560

TABLE III.4 – Énergies $T_{v,J}(e/f)$ pour l'état $I(\Omega' = 3/2)$ de l'isotopologue ^{62}NiH .

$v' = 0$			$v' = 1$		
J	e	f	J	e	f
1.5	16302.279	16301.885	1.5	17815.514	17815.000
2.5	16334.184	16332.591	2.5	17845.541	17843.485
3.5	16378.987	16375.096	3.5	17887.792	17882.783
4.5	16436.794	16429.121	4.5	17942.299	17932.632
5.5	16507.388	16494.494	5.5	18009.033	17992.934
6.5	16590.814	16571.157	6.5	18087.886	18063.807
7.5	16686.963	16659.204	7.5	18178.573	18145.546
8.5	16795.697	16758.876	8.5	18284.514	18238.564
9.5	16916.894	16870.484	9.5	18397.957	18343.297
10.5			10.5	18524.289	

TABLE III.5 – Énergies $T_{v,J}(e/f)$ pour l'état $E(\Omega' = 3/2)$ de l'isotopologue ^{58}NiH .

$v' = 1$		
J	e	f
1.5	17637.016	17635.927
2.5	17667.921	17665.569
3.5	17711.288	17708.507
4.5	17767.078	17763.941
5.5	17835.221	17830.786
6.5	17915.557	17908.778
7.5	18007.910	17997.761
8.5	18112.134	18097.584
9.5	18228.097	18208.029
10.5	18355.619	18329.108
11.5	18494.258	18461.057

TABLE III.6 – Énergies $T_{v,J}(e/f)$ pour l'état $D(\Omega' = 3/2)$ de l'isotopologue ^{58}NiH .

$v' = 1$			$v' = 2$		
J	e	f	J	e	f
2.5	17021.513	17021.513	2.5	18433.668	18433.668
3.5	17063.583	17063.583	3.5	18474.017	18474.017
4.5	17117.604	17117.604	4.5	18523.114	18587.099
5.5	17183.529	17183.522	5.5	18587.099	18587.099
6.5	17261.307	17261.259	6.5	18661.440	18661.383
7.5	17350.855	17350.752	7.5	18746.820	18746.683
8.5	17452.110	17451.901	8.5	18843.852	18842.997
9.5	17565.103	17564.588	9.5	18950.416	18950.219
10.5	17688.764	17688.690	10.5	19068.684	19068.233
11.5	17824.588	17824.028	11.5	19197.664	19196.844

TABLE III.7 – Énergies $T_{v,J}(e/f)$ pour l'état $A(\Omega' = 5/2)$ de l'isotopologue ^{58}NiH .

$v' = 1$			$v' = 2$		
J	e	f	J	e	f
2.5	17021.117	17021.117	2.5	18432.985	18432.985
3.5	17063.163	17063.163	3.5	18473.381	18473.381
4.5	17117.155	17117.155	4.5	18522.621	18522.621
5.5	17183.047	17183.040	5.5	18586.323	18586.323
6.5	17260.768	17260.755	6.5	18660.599	18660.537
7.5	17350.285	17350.181	7.5	18745.932	18745.787
8.5	17451.487	17451.278	8.5	18842.940	18842.055
9.5	17564.431	17563.890	9.5	18949.421	18949.224
10.5	17688.005	17687.918	10.5	19067.628	19067.176

TABLE III.8 – Énergies $T_{v,J}(e/f)$ pour l'état $A(\Omega' = 5/2)$ de l'isotopologue ^{60}NiH .

$v' = 1$			$v' = 2$		
J	e	f	J	e	f
2.5	17020.763	17020.763	2.5	18432.350	18432.350
3.5	17062.772	17062.772	3.5	18472.818	18472.818
4.5	17116.729	17116.729	4.5	18522.102	18522.102
5.5	17182.585	17182.585	5.5	18585.590	18585.590
6.5	17260.254	17260.254	6.5	18659.818	18659.745
7.5	17349.740	17349.610	7.5	18745.145	18744.977
8.5	16755.644	16755.406	8.5		

TABLE III.9 – Énergies $T_{v,J}(e/f)$ pour l'état $A(\Omega' = 5/2)$ de l'isotopologue ^{62}NiH .

$v' = 0$			$v' = 1$			$v' = 2$		
J	e	f	J	e	f	J	e	f
2.5	15969.723	15969.723	2.5	17462.965	17462.965	2.5	18860.841	18861.468
3.5	16005.962	16005.851	3.5	17500.520	17500.520	3.5	18897.910	18898.233
4.5	16052.958	16052.616	4.5	17548.950	17548.950	4.5	18947.337	18947.432
5.5	16110.948	16110.128	5.5	17608.338	17608.338	5.5	19007.850	19008.206
6.5	16180.124	16178.484	6.5	17678.724	17678.724	6.5	19078.391	19080.424
7.5	16260.643	16257.766	7.5	17759.913	17760.008	7.5		
8.5	16352.641	16348.047	8.5	17850.329	17850.304	8.5		
9.5	16456.202	16449.069	9.5			9.5		
10.5	16571.400	16561.326	10.5			10.5		
11.5	16698.274	16684.541	11.5			11.5		

TABLE III.10 – Énergies $T_{v,J}(e/f)$ pour l'état $B(\Omega' = 5/2)$ de l'isotopologue ^{58}NiH .

$v' = 0$			$v' = 1$			$v' = 2$		
J	e	f	J	e	f	J	e	f
2.5	15969.742	15969.742	2.5	17462.592	17462.592	2.5	18859.968	18860.590
3.5	16005.957	16005.858	3.5	17500.134	17500.134	3.5	18897.153	18897.472
4.5	16052.942	16052.599	4.5	17548.548	17548.548	4.5	18946.588	18946.692
5.5	16110.901	16110.083	5.5	17607.915	17607.906	5.5	19007.103	19007.445
6.5	16180.045	16178.416	6.5	17678.262	17678.268	6.5		19079.658
7.5	16260.531	16257.648	7.5	17759.401	17759.484	7.5		
8.5	16352.477	16347.878	8.5	17849.420		8.5		
9.5	16456.002	16448.848	9.5	17961.264	17959.515	9.5		

TABLE III.11 – Énergies $T_{v,J}(e/f)$ pour l'état $B(\Omega' = 5/2)$ de l'isotopologue ^{60}NiH .

$v' = 1$		
J	e	f
2.5	17462.241	17462.241
3.5	17499.773	17499.773
4.5	17548.175	17548.175
5.5	17607.510	17607.510
6.5	17677.825	17677.822

TABLE III.12 – Énergies $T_{v,J}(e/f)$ pour l'état $B(\Omega' = 5/2)$ de l'isotopologue ^{62}NiH .

$v' = 0$		
J	e	f
2.5	18424.879	18424.879
3.5	18468.302	18468.302
4.5	18526.782	18526.782
5.5	18594.084	18594.084
6.5	18674.655	18674.655
7.5	18767.681	18767.681
8.5	18873.092	18872.999
9.5	18991.701	18990.472

TABLE III.13 – Énergies $T_{v,J}(e/f)$ pour l'état $G(\Omega' = 5/2)$ de l'isotopologue ^{58}NiH .

$v' = 0$		
J	e	f
2.5	18424.865	18424.865
3.5	18468.194	18468.194
4.5	18526.470	18526.470
5.5	18593.985	18593.985
6.5	18674.544	18674.544
7.5	18767.520	18767.520
8.5	18872.853	18872.779
9.5	18991.281	18990.176

TABLE III.14 – Énergies $T_{v,J}(e/f)$ pour l'état $G(\Omega' = 5/2)$ de l'isotopologue ^{60}NiH .

$v' = 0$		
J	e	f
2.5	18424.841	18424.841
3.5	18468.057	18468.057
4.5	18526.239	18526.239
5.5	18593.902	18593.902
6.5	18674.434	18674.434
7.5	18767.365	18767.365
8.5	18872.633	18872.573

TABLE III.15 – Énergies $T_{v,J}(e/f)$ pour l'état $G(\Omega' = 5/2)$ de l'isotopologue ^{62}NiH .

$v' = 0$			$v' = 1$		
J	e	f	J	e	f
3.5	17132.440	17132.440	3.5	18557.834	18557.834
4.5	17188.986	17188.986	4.5	18611.820	18611.820
5.5	17257.995	17257.995	5.5	18677.706	18677.706
6.5	17339.409	17339.409	6.5	18755.433	18755.433
7.5	17433.154	17433.154	7.5	18844.936	18844.936
8.5	17539.153	17539.153	8.5	18946.157	18946.131
9.5	17657.362	17657.278	9.5	19059.047	19058.918
10.5	17787.671	17787.481	10.5		
11.5	17930.116	17929.596	11.5		

TABLE III.16 – Énergies $T_{v,J}(e/f)$ pour l'état $F(\Omega' = 7/2)$ de l'isotopologue ^{58}NiH .

$v' = 0$			$v' = 1$		
J	e	f	J	e	f
3.5	17132.469	17132.469	3.5	18557.494	18557.494
4.5	17188.982	17188.982	4.5	18611.447	18611.447
5.5	17257.940	17257.940	5.5	18677.297	18677.297
6.5	17339.313	17339.313	6.5	18754.983	18754.983
7.5	17433.005	17433.005	7.5	18844.431	18844.431
8.5	17538.941	17538.941	8.5	18945.592	18945.565
9.5	17657.085	17657.005	9.5		

TABLE III.17 – Énergies $T_{v,J}(e/f)$ pour l'état $F(\Omega' = 7/2)$ de l'isotopologue ^{60}NiH .

$v' = 0$		
J	e	f
3.5	17132.499	17132.499
4.5	17188.973	17188.973
5.5	17257.912	17257.912
6.5	17339.231	17339.231
7.5	17432.877	17432.877
8.5	17538.780	17538.780

TABLE III.18 – Énergies $T_{v,J}(e/f)$ pour l'état $F(\Omega' = 7/2)$ de l'isotopologue ^{62}NiH .

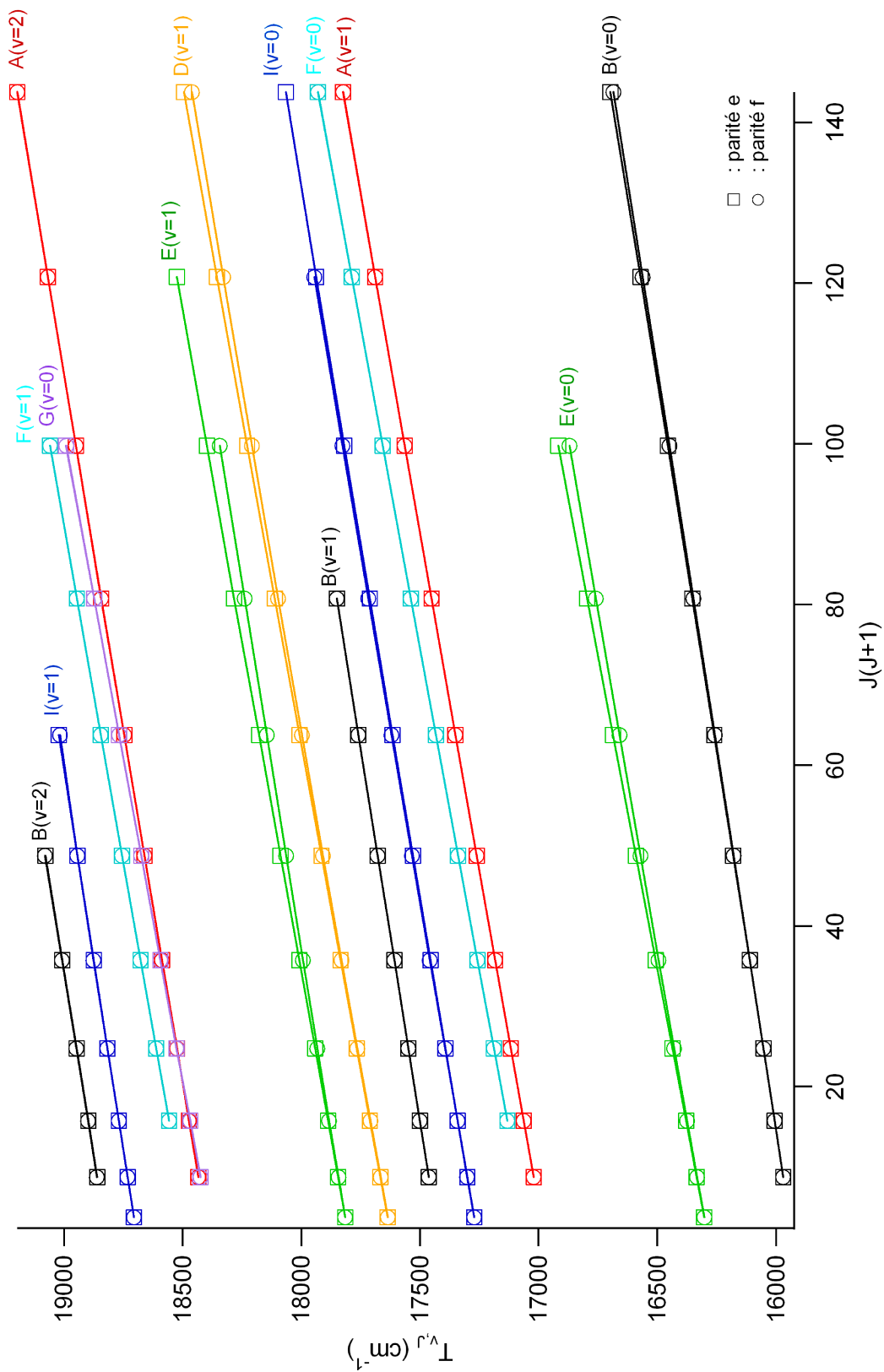


FIGURE III.1 – Diagramme en énergie des états électroniques excités. Étant donnée la taille de l'échelle utilisée (les incertitudes ne sont pas indiquées à cette échelle d'énergie).

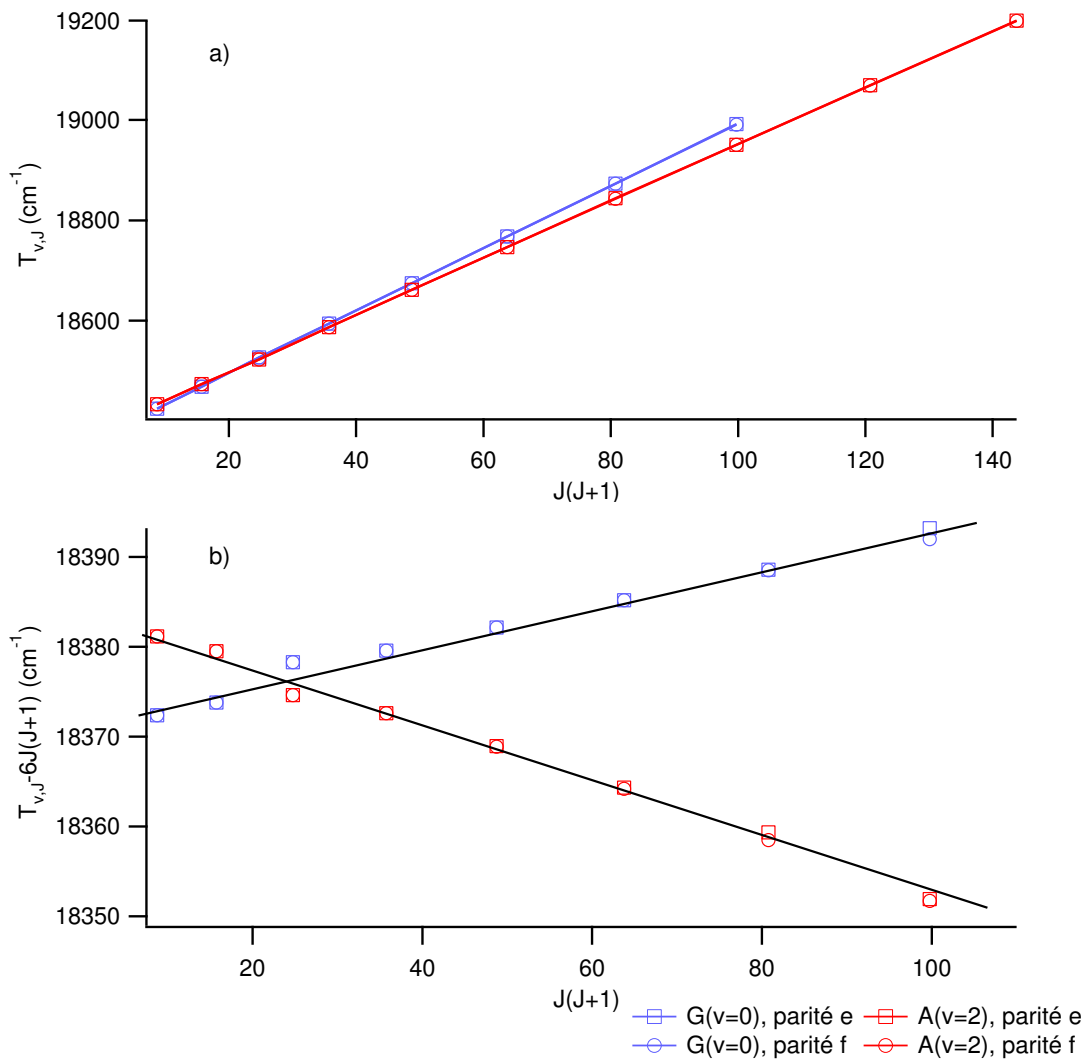


FIGURE III.2 – Un agrandissement de la zone $18400\text{-}19200\text{ cm}^{-1}$ illustrant une perturbation rotationnelle localisée à $J = 4\frac{1}{2}$ entre 2 états électroniques $\Omega' = 5/2$ très proches en énergie : l'état $G(v' = 0)$ et l'état $A(v' = 2)$. Le graphique b représente des termes d'énergie réduite en prenant $B_{\text{eff}} = 6\text{ cm}^{-1}$.

Le diagramme en énergie (figure III.1) couvrant une zone de 16000 à 19000 cm^{-1} et résumant toutes les tables développées précédemment pour l'isotopologue ^{58}NiH , confirme ce que nous avons dit dans le chapitre I, à savoir que les états électroniques des niveaux d'énergie excités sont en forte interaction entre eux. De plus, la densité des états électroniques excités est plus importante que celle des états de basse énergie comme nous allons le voir un peu plus loin dans la figure III.6. On peut aussi noter que l'on est loin d'avoir observé les 21 états excités prévus (14 issus des états quartets 4F et 7 des états doublets 2F). Ceci peut s'expliquer en partie par le fait que certains de ces états se trouvent à des

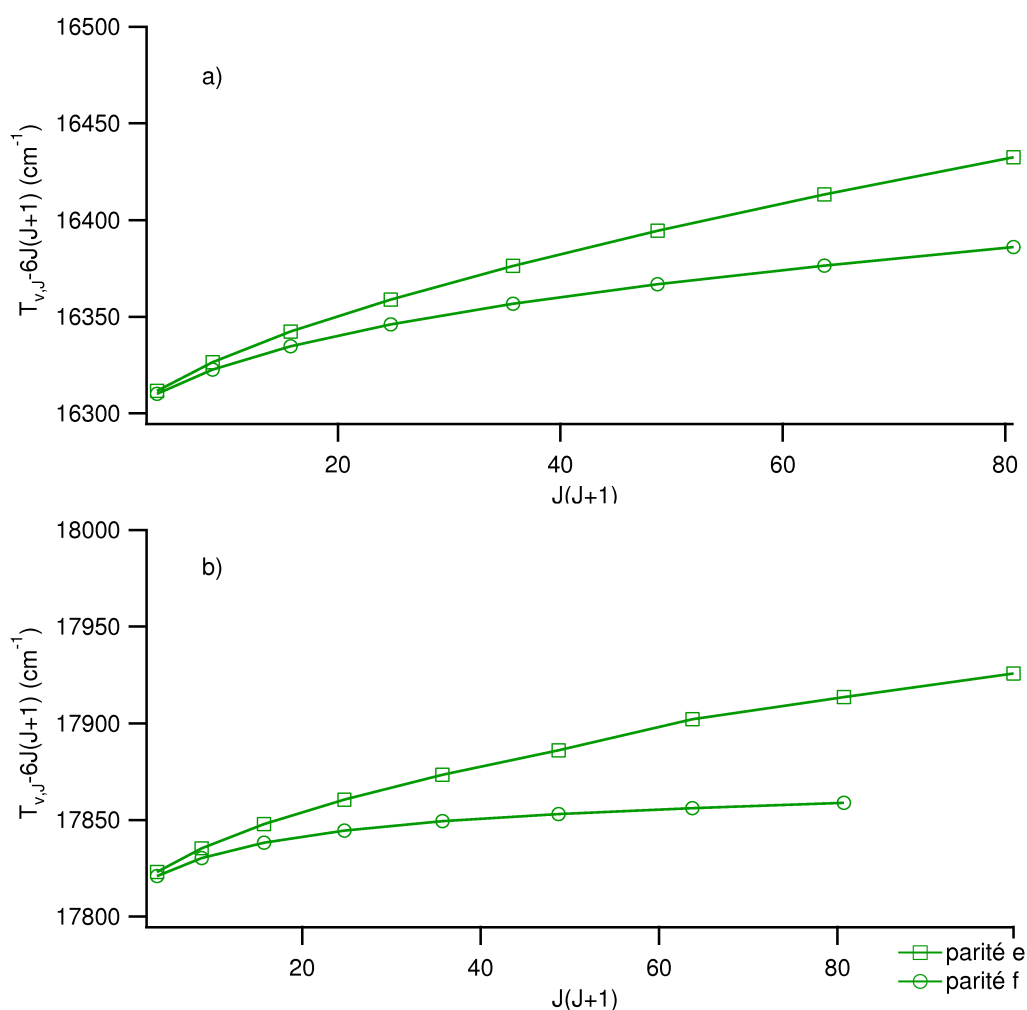


FIGURE III.3 – Comportement divergent des parités e et f pour l'état $\Omega' = 3/2$ $E(v' = 0)$ (a) et $E(v' = 1)$ (b).

énergies inférieures à celles que l'on a atteint lors de nos expérimentations. La figure III.2 illustre un croisement évité entre deux états $\Omega' = 5/2$: $A(v' = 2)$ et $G(v' = 0)$. L'effet est plus visible sur un tracé d'énergie réduite $T_{v,J} - 6J(J+1)$, en fonction de $J(J+1)$ dans le graphique III.2.b. La perturbation locale est plutôt faible car seulement observée dans une région très limitée aux alentours de $J = 4^{1/2}$ mais il est difficile de savoir à quel état correspond l'énergie. Une approche différente pourrait donner une attribution inverse des états électroniques pour les niveaux rotationnels $J = 2^{1/2}$ et $J = 3^{1/2}$. On voit bien ici la difficulté d'étiqueter correctement les états.

Le dédoublement Ω est la séparation en énergie entre les niveaux de différentes parités (nous parlerons de dédoublement Λ lorsque, comme pour les états de basse énergie, Λ

est un bon nombre quantique). Nous observons que l'état E a un dédoublement Ω plus important que les états D et I , il est également plus grand pour $E(v' = 1)$ (45.950 cm^{-1}) que pour $E(v' = 0)$ (36.821 cm^{-1}) comme on peut le remarquer sur la figure III.3.

J	$E_J(e) - E_J(f)$			
	$E(v' = 0)$	$E(v' = 1)$	I	D
1.5	0.394	0.514	-0.083	1.089
2.5	1.593	2.056	-0.307	2.352
3.5	3.891	5.009	-0.752	2.781
4.5	7.673	9.667	-1.433	3.137
5.5	12.895	16.098	-2.359	4.435
6.5	19.657	24.079	-3.493	6.779
7.5	27.759	33.027	-4.719	10.149
8.5	36.821	45.950	-5.904	14.550

TABLE III.19 – Dédoublement Ω ($E_J(e) - E_J(f)$) des états électroniques excités $\Omega' = 3/2$: $E(v' = 0, 1)$, $I(v' = 0)$ et $D(v' = 1)$, données en cm^{-1} .

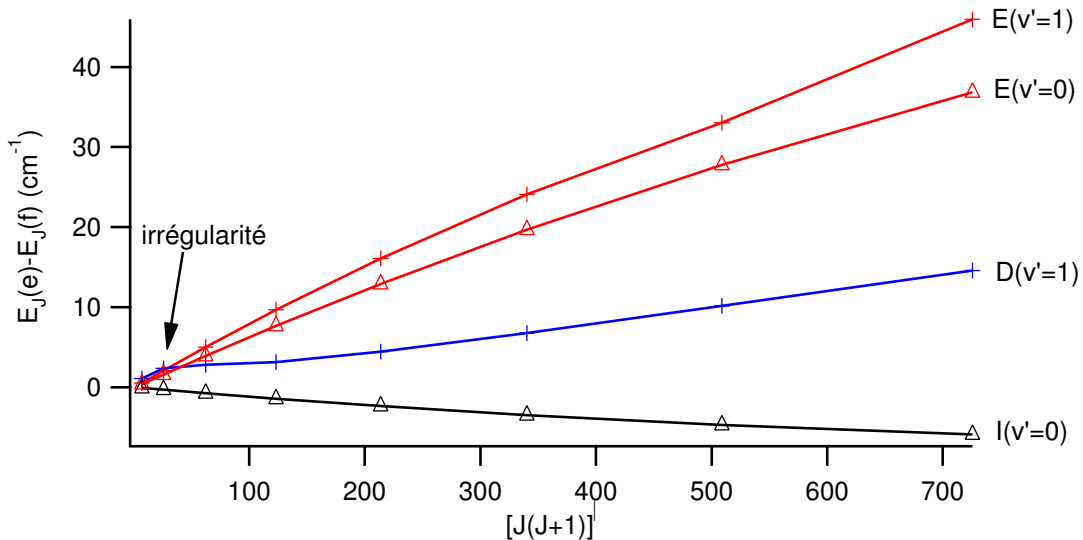


FIGURE III.4 – Dédoublement Ω des 3 états électroniques excités $\Omega' = 3/2$ en fonction de $[J(J+1)]^{3/2}$. On remarque une perturbation aux alentours des premiers niveaux rotationnels pour l'état $D(v' = 1)$.

En figure III.4, nous avons représenté le dédoublement Ω en fonction de $[J(J+1)]^\Omega$, où $\Omega = 3/2$ dans ce cas[38]. Le comportement de l'état I n'est pas linéaire en fonction de $[J(J+1)]^\Omega$ comme on pourrait s'y attendre, mais varie plutôt en fonction de $J(J+1)$. L'état E n'est, quant à lui, pas linéaire en fonction de ces modèles simples et seul l'état D

semble être linéaire en fonction de $[J(J + 1)]^\Omega$. Cependant cette linéarité n'est pas vraie à bas J où l'on remarque une irrégularité très forte (notée par la flèche). Ce comportement atypique laisse entrevoir une perturbation locale dans les premiers niveaux rotationnels et l'étude Zeeman que nous allons développer plus loin dans ce chapitre (section 3) devrait permettre de confirmer cette hypothèse.

2.1.2 États de basse énergie, $X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$, $X_2 \ ^2\Delta_{3/2}$, $W_1 \ ^2\Pi_{3/2}$, $W_2 \ ^2\Pi_{1/2}$ et $V \ ^2\Sigma^+$

TABLE III.20 – *Relevé des énergies des 3 principaux isotopologues et écarts isotopiques obtenus par ajustement linéaire pour les états du supermultiplet. Les écarts expriment la différence isotopique en énergie à partir de l'isotopologue principal, soit $E(^{58}\text{NiH}) - E(^{60}\text{NiH})$ et $E(^{58}\text{NiH}) - E(^{62}\text{NiH})$. Les énergies sont données en cm^{-1} . L'écart type des ajustements est de 0.006 cm^{-1} pour ^{58}NiH , 0.007 cm^{-1} pour ^{60}NiH et 0.008 cm^{-1} pour ^{62}NiH . Les incertitudes statistiques sur ces énergies, qui sont les paramètres de l'ajustement linéaire, sont données en annexe sur le CD-ROM.*

J	État	v	parité e				parité f							
			^{58}NiH	^{60}NiH	^{62}NiH	Écart	État	v	^{58}NiH	^{60}NiH	^{62}NiH	Écart	Écart	
0.5	$\Sigma_{1/2}$	1	3851.601	$\Sigma_{1/2}$	1	3888.029	
0.5	$\Sigma_{1/2}$	0	2052.528	$\Sigma_{1/2}$	0	2091.158	
1.5	$\Pi_{3/2}$	2	6077.539	$\Pi_{3/2}$	2	6071.673	
1.5	$\Delta_{3/2}$	2	4898.295	4897.486	4896.709	0.809	1.586	$\Delta_{3/2}$	2	4898.328	4897.486	4896.709	0.842	1.619
1.5	$\Pi_{3/2}$	1	4371.235	4370.597	4369.993	0.638	1.242	$\Pi_{3/2}$	1	4371.366	4370.727	4370.109	0.639	1.257
1.5	$\Sigma_{1/2}$	1	3854.865	$\Sigma_{1/2}$	1	3927.478	
1.5	$\Pi_{1/2}$	0	$\Pi_{1/2}$	0	3465.409	
1.5	$\Delta_{3/2}$	1	2998.965	2998.598	2998.252	0.367	0.713	$\Delta_{3/2}$	1	2998.994	2998.618	2998.268	0.376	0.726
1.5	$\Pi_{3/2}$	0	2609.698	2609.567	2609.442	0.131	0.256	$\Pi_{3/2}$	0	2609.821	2609.689	2609.557	0.132	0.264
1.5	$\Sigma_{1/2}$	0	2055.233	$\Sigma_{1/2}$	0	2132.279	
1.5	$\Delta_{3/2}$	0	972.856	972.856	972.852	0.000	0.004	$\Delta_{3/2}$	0	972.883	972.885	972.868	0.002	0.015
2.5	$\Delta_{5/2}$	4	7260.958	7259.101	...	1.857	...	$\Delta_{5/2}$	4	7260.958	7259.101	...	1.857	...
2.5	$\Pi_{3/2}$	2	6114.215	$\Pi_{3/2}$	2	6114.750	
2.5	$\Delta_{5/2}$	3	5555.920	5554.468	...	1.452	...	$\Delta_{5/2}$	3	5555.920	5554.468	...	1.452	...
2.5	$\Delta_{3/2}$	2	4933.916	4933.061	4932.250	0.855	1.666	$\Delta_{3/2}$	2	4934.088	4933.234	4932.427	0.854	1.661
2.5	$\Pi_{3/2}$	1	4408.960	4408.293	4407.688	0.667	1.272	$\Pi_{3/2}$	1	4409.497	4408.835	4408.210	0.662	1.287
2.5	$\Sigma_{1/2}$	1	3872.593	$\Sigma_{1/2}$	1	3980.931	
2.5	$\Delta_{5/2}$	2	3777.704	3776.697	3775.742	1.007	1.963	$\Delta_{5/2}$	2	3777.704	3776.697	3775.742	1.007	1.963
2.5	$\Pi_{1/2}$	0	$\Pi_{1/2}$	0	3491.701	
2.5	$\Delta_{3/2}$	1	3036.159	3035.770	3035.401	0.389	0.758	$\Delta_{3/2}$	1	3036.321	3035.934	3035.564	0.387	0.757
2.5	$\Pi_{3/2}$	0	2648.427	2648.272	2648.118	0.155	0.309	$\Pi_{3/2}$	0	2648.941	2648.786	2648.640	0.155	0.301
2.5	$\Sigma_{1/2}$	0	2072.710	2072.670	...	0.040	...	$\Sigma_{1/2}$	0	2187.801

(suite)

TABLE III.20 – (suite)

J	parité e						parité f							
	État	v	^{58}NiH	^{60}NiH	^{62}NiH	Écart	État	v	^{58}NiH	^{60}NiH	^{62}NiH	Écart	Écart	
2.5	$\Delta_{5/2}$	1	1925.923	1925.396	1924.897	0.527	1.026	$\Delta_{5/2}$	1	1925.923	1925.396	1924.897	0.527	1.026
2.5	$\Delta_{3/2}$	0	1011.677	1011.655	1011.625	0.022	0.052	$\Delta_{3/2}$	0	1011.832	1011.810	1011.780	0.022	0.052
2.5	$\Delta_{5/2}$	0	0.000	0.000	0.000			$\Delta_{5/2}$	0	0.000	0.000	0.000		
3.5	$\Delta_{5/2}$	4	7307.716	7305.839	...	1.877	...	$\Delta_{5/2}$	4	7307.387	7305.523	...	1.864	...
3.5	$\Pi_{3/2}$	2	6165.416	$\Pi_{3/2}$	2	6166.737
3.5	$\Delta_{5/2}$	3	5604.441	5602.966	...	1.475	...	$\Delta_{5/2}$	3	5604.382	5602.903	...	1.479	...
3.5	$\Delta_{3/2}$	2	4983.699	4982.820	4981.993	0.879	1.706	$\Delta_{3/2}$	2	4984.127	4983.248	4982.416	0.879	1.711
3.5	$\Pi_{3/2}$	1	4461.636	4460.943	4460.294	0.693	1.342	$\Pi_{3/2}$	1	4462.959	4462.271	4461.613	0.688	1.346
3.5	$\Sigma_{1/2}$	1	3904.903	$\Sigma_{1/2}$	1	4048.237
3.5	$\Delta_{5/2}$	2	3827.983	3826.950	3825.968	1.033	1.925	$\Delta_{5/2}$	2	3827.983	3826.950	3825.968	1.033	1.925
3.5	$\Pi_{1/2}$	0	$\Pi_{1/2}$	0	3533.080
3.5	$\Delta_{3/2}$	1	3088.154	3087.736	3087.348	0.418	0.806	$\Delta_{3/2}$	1	3088.555	3088.140	3087.743	0.415	0.812
3.5	$\Pi_{3/2}$	0	2702.512	2702.331	2702.160	0.181	0.352	$\Pi_{3/2}$	0	2703.787	2703.598	2703.419	0.189	0.368
3.5	$\Sigma_{1/2}$	0	2105.049	$\Sigma_{1/2}$	0	2257.573
3.5	$\Delta_{5/2}$	1	1977.975	1977.422	1976.896	0.553	1.079	$\Delta_{5/2}$	1	1977.975	1977.422	1976.896	0.553	1.079
3.5	$\Delta_{3/2}$	0	1065.950	1065.898	1065.841	0.052	0.109	$\Delta_{3/2}$	0	1066.330	1066.279	1066.217	0.051	0.113
3.5	$\Delta_{5/2}$	0	53.829	53.796	53.766	0.033	0.063	$\Delta_{5/2}$	0	53.829	53.796	53.766	0.033	0.063
4.5	$\Delta_{5/2}$	4	7367.741	7365.841	...	1.900	...	$\Delta_{5/2}$	4	7364.350	7362.782	...	1.568	...
4.5	$\Pi_{3/2}$	2	6231.041	$\Pi_{3/2}$	2	6233.661
4.5	$\Delta_{5/2}$	3	5666.753	5665.245	...	1.508	...	$\Delta_{5/2}$	3	5666.438	5664.941	...	1.497	...
4.5	$\Delta_{3/2}$	2	5047.559	5046.646	5045.788	0.913	1.771	$\Delta_{3/2}$	2	5048.425	5047.511	5046.653	0.914	1.772
4.5	$\Pi_{3/2}$	1	4529.154	4528.423	4527.734	0.731	1.420	$\Pi_{3/2}$	1	4531.788	4531.054	4530.356	0.734	1.432
4.5	$\Sigma_{1/2}$	1	3951.916	3951.422	...	0.494	...	$\Sigma_{1/2}$	1	4129.270	4128.664	...	0.606	...
4.5	$\Delta_{5/2}$	2	3892.504	3891.441	3890.433	1.063	2.071	$\Delta_{5/2}$	2	3892.576	3891.504	3890.484	1.072	2.092
4.5	$\Pi_{1/2}$	0	$\Pi_{1/2}$	0	3589.508	3589.465	...	0.043	...
4.5	$\Delta_{3/2}$	1	3154.870	3154.418	3153.998	0.452	1.872	$\Delta_{3/2}$	1	3155.673	3155.222	3154.781	0.451	0.892
4.5	$\Pi_{3/2}$	0	2771.853	2771.628	2771.415	0.225	0.438	$\Pi_{3/2}$	0	2774.388	2774.160	2773.939	0.228	0.449
4.5	$\Sigma_{1/2}$	0	2152.304	2152.286	...	0.018	...	$\Sigma_{1/2}$	0	2341.465	2341.352	...	0.113	...
4.5	$\Delta_{5/2}$	1	2044.825	2044.236	2043.674	0.589	1.151	$\Delta_{5/2}$	1	2044.829	2044.236	2043.674	0.589	1.155
4.5	$\Delta_{3/2}$	0	1135.596	1135.505	1135.419	0.091	0.177	$\Delta_{3/2}$	0	1136.359	1136.264	1136.173	0.095	0.186
4.5	$\Delta_{5/2}$	0	122.966	122.895	122.828	0.071	0.138	$\Delta_{5/2}$	0	122.966	122.895	122.828	0.071	0.138
5.5	$\Delta_{5/2}$	4	7442.962	7441.104	...	1.858	...	$\Delta_{5/2}$	4	7440.991	7439.046	...	1.945	...
5.5	$\Pi_{3/2}$	2	6310.978	$\Pi_{3/2}$	2	6315.509
5.5	$\Delta_{5/2}$	3	5742.788	5741.250	...	1.538	...	$\Delta_{5/2}$	3	5741.229	5739.767	...	1.462	...
5.5	$\Delta_{3/2}$	2	5125.396	5124.449	5123.548	0.947	1.848	$\Delta_{3/2}$	2	5126.927	5125.971	5125.080	0.956	1.847
5.5	$\Pi_{3/2}$	1	4611.419	4610.643	4609.906	0.776	1.513	$\Pi_{3/2}$	1	4615.979	4615.192	4614.452	0.787	1.527
5.5	$\Sigma_{1/2}$	1	4013.836	4013.300	...	0.536	...	$\Sigma_{1/2}$	1	4223.878	4223.215	...	0.663	...
5.5	$\Delta_{5/2}$	2	3971.161	3970.054	3969.011	1.107	2.150	$\Delta_{5/2}$	2	3971.397	3970.290	3969.250	1.107	2.147
5.5	$\Pi_{1/2}$	0	$\Pi_{1/2}$	0	3660.966	3660.885	...	0.081	...
5.5	$\Delta_{3/2}$	1	3236.214	3235.716	3235.256	0.498	0.958	$\Delta_{3/2}$	1	3237.635	3237.135	3236.668	0.500	0.967
5.5	$\Pi_{3/2}$	0	2856.349	2856.078	2855.817	0.271	0.532	$\Pi_{3/2}$	0	2860.750	2860.470	2860.206	0.280	0.544

(suite)

TABLE III.20 – (suite)

J	État	v	parité e					parité f						
			^{58}NiH	^{60}NiH	^{62}NiH	Écart	Écart	État	v	^{58}NiH	^{60}NiH	^{62}NiH	Écart	Écart
5.5	$\Sigma_{1/2}$	0	2214.522	2214.470	...	0.052	...	$\Sigma_{1/2}$	0	2439.324	2439.148	...	0.176	...
5.5	$\Delta_{5/2}$	1	2126.397	2125.767	2125.179	0.630	1.218	$\Delta_{5/2}$	1	2126.440	2125.794	2125.189	0.641	1.251
5.5	$\Delta_{3/2}$	0	1220.522	1220.389	1220.250	0.133	0.272	$\Delta_{3/2}$	0	1221.867	1221.727	1221.591	0.140	0.276
5.5	$\Delta_{5/2}$	0	207.355	207.243	207.128	0.112	0.227	$\Delta_{5/2}$	0	207.355	207.243	207.128	0.112	0.227
6.5	$\Delta_{5/2}$	4	7529.731	7527.818	...	1.913	...	$\Delta_{5/2}$	4	7527.388	7525.433	...	1.955	...
6.5	$\Pi_{3/2}$	2	6405.125	$\Pi_{3/2}$	2	6412.268
6.5	$\Delta_{5/2}$	3	5836.761	5835.386	...	1.375	...	$\Delta_{5/2}$	3	5832.505	5830.913	...	1.592	...
6.5	$\Delta_{3/2}$	2	5217.101	5216.102	5215.191	0.999	1.910	$\Delta_{3/2}$	2	5219.576	5218.579	...	0.997	...
6.5	$\Pi_{3/2}$	1	4708.313	4707.478	4706.702	0.835	1.611	$\Pi_{3/2}$	1	4715.518	4714.684	4713.873	0.834	1.645
6.5	$\Sigma_{1/2}$	1	4091.044	4090.456	...	0.588	...	$\Sigma_{1/2}$	1	4331.913	4331.197	...	0.716	...
6.5	$\Delta_{5/2}$	2	4063.622	4062.490	4061.411	1.132	2.211	$\Delta_{5/2}$	2	4064.403	4063.246	4062.154	1.157	2.249
6.5	$\Pi_{1/2}$	0	$\Pi_{1/2}$	0	3747.400	3747.265	...	0.135	...
6.5	$\Delta_{3/2}$	1	3332.087	3331.543	3331.019	0.544	0.676	$\Delta_{3/2}$	1	3334.376	3333.828	3333.317	0.548	1.059
6.5	$\Pi_{3/2}$	0	2955.896	2955.568	2955.264	0.328	0.568	$\Pi_{3/2}$	0	2962.867	2962.531	2962.203	0.336	0.664
6.5	$\Sigma_{1/2}$	0	2291.769	$\Sigma_{1/2}$	0	2550.992	2550.770	...	0.222	...
6.5	$\Delta_{5/2}$	1	2222.583	2221.906	2221.256	0.677	1.327	$\Delta_{5/2}$	1	2222.734	2222.048	2221.398	0.686	1.336
6.5	$\Delta_{3/2}$	0	1320.633	1320.446	1320.260	0.187	0.373	$\Delta_{3/2}$	0	1322.797	1322.605	1322.417	0.192	0.380
6.5	$\Delta_{5/2}$	0	306.937	306.771	306.610	0.166	0.327	$\Delta_{5/2}$	0	306.937	306.771	306.610	0.166	0.327
7.5	$\Delta_{5/2}$	4	7630.045	7628.096	...	1.949	...	$\Delta_{5/2}$	4	7626.890	7624.863	...	2.027	...
7.5	$\Pi_{3/2}$	2	6513.341	$\Pi_{3/2}$	2	6523.885
7.5	$\Delta_{5/2}$	3	5939.147	5937.595	...	1.552	...	$\Delta_{5/2}$	3	5935.799	5934.154	...	1.645	...
7.5	$\Delta_{3/2}$	2	5322.530	5321.454	...	1.076	...	$\Delta_{3/2}$	2	5326.306	5325.288	...	1.018	...
7.5	$\Pi_{3/2}$	1	4819.720	4818.827	...	0.893	...	$\Pi_{3/2}$	1	4830.376	4829.460	...	0.916	...
7.5	$\Sigma_{1/2}$	1	4184.865	4184.143	...	0.722	...	$\Sigma_{1/2}$	1	4453.252	4452.482	...	0.770	...
7.5	$\Delta_{5/2}$	2	4168.754	4167.654	4166.612	1.100	2.142	$\Delta_{5/2}$	2	4171.498	4170.295	4169.109	1.203	2.389
7.5	$\Pi_{1/2}$	0	$\Pi_{1/2}$	0	3848.758	3848.584	...	0.174	...
7.5	$\Delta_{3/2}$	1	3442.361	3441.759	3441.184	0.602	1.177	$\Delta_{3/2}$	1	3445.839	3445.231	3444.669	0.608	1.170
7.5	$\Pi_{3/2}$	0	3070.371	3069.980	3069.609	0.391	0.762	$\Pi_{3/2}$	0	3080.703	3080.278	3079.899	0.425	0.804
7.5	$\Sigma_{1/2}$	0	2384.114	$\Sigma_{1/2}$	0	2676.375	2676.087	...	0.288	...
7.5	$\Delta_{5/2}$	1	2333.262	2332.531	2332.158	0.734	1.104	$\Delta_{5/2}$	1	2333.628	2332.886	2332.194	0.742	1.434
7.5	$\Delta_{3/2}$	0	1435.805	1435.553	1435.292	0.252	0.513	$\Delta_{3/2}$	0	1439.080	1438.818	1438.581	0.262	0.499
7.5	$\Delta_{5/2}$	0	421.632	421.407	421.169	0.225	0.463	$\Delta_{5/2}$	0	421.632	421.407	421.169	0.225	0.463
8.5	$\Delta_{5/2}$	4	7743.919	7741.962	...	1.957	...	$\Delta_{5/2}$	4	7739.389	7737.299	...	2.090	...
8.5	$\Delta_{5/2}$	3	6056.178	6054.555	...	1.623	...	$\Delta_{5/2}$	3	6052.614	6050.913	...	1.701	...
8.5	$\Delta_{3/2}$	2	5441.552	$\Delta_{3/2}$	2	5447.014
8.5	$\Pi_{3/2}$	1	4945.515	4944.552	...	0.963	...	$\Pi_{3/2}$	1	4960.457	4959.476	...	0.981	...
8.5	$\Sigma_{1/2}$	1	4283.228	$\Sigma_{1/2}$	1	4587.754
8.5	$\Delta_{5/2}$	2	4298.930	4297.890	...	1.040	...	$\Delta_{5/2}$	2	4292.619	4291.343	...	1.276	...
8.5	$\Pi_{1/2}$	0	$\Pi_{1/2}$	0	3964.965	3964.708	...	0.257	...
8.5	$\Delta_{3/2}$	1	3566.923	3566.259	3565.628	0.664	1.295	$\Delta_{3/2}$	1	3571.916	3571.237	3570.594	0.679	1.322
8.5	$\Pi_{3/2}$	0	3199.661	3199.200	3198.758	0.461	0.903	$\Pi_{3/2}$	0	3214.181	3213.696	3213.228	0.485	0.953

(suite)

TABLE III.20 – (suite)

J	État	v	parité e					parité f						
			^{58}NiH	^{60}NiH	^{62}NiH	Écart	Écart	État	v	^{58}NiH	^{60}NiH	^{62}NiH	Écart	Écart
8.5	$\Sigma_{1/2}$	0	2491.834	$\Sigma_{1/2}$	0	2815.275	2814.904	...	0.371	...
8.5	$\Delta_{5/2}$	1	2458.116	2457.331	2456.641	0.785	1.475	$\Delta_{5/2}$	1	2459.044	2458.240	2457.499	0.804	1.545
8.5	$\Delta_{3/2}$	0	1565.912	1565.604	1565.288	0.308	0.624	$\Delta_{3/2}$	0	1570.615	1670.278	...	0.337	...
8.5	$\Delta_{5/2}$	0	551.357	551.059	550.760	0.298	0.597	$\Delta_{5/2}$	0	551.357	551.059	550.760	0.298	0.597
9.5	$\Delta_{5/2}$	3	6187.102	6185.415	...	1.687	...	$\Delta_{5/2}$	3	6182.844	6181.097	...	1.747	...
9.5	$\Delta_{3/2}$	2	5573.977	$\Delta_{3/2}$	2
9.5	$\Pi_{3/2}$	1	5085.554	$\Pi_{3/2}$	1	5105.684
9.5	$\Sigma_{1/2}$	1	4408.684	$\Sigma_{1/2}$	1	4735.331
9.5	$\Delta_{5/2}$	2	4432.251	4431.010	...	1.151	...	$\Delta_{5/2}$	2	4427.666	4426.327	...	1.339	...
9.5	$\Pi_{1/2}$	0	$\Pi_{1/2}$	0	4095.961	4095.636	...	0.325	...
9.5	$\Delta_{3/2}$	1	3705.587	3704.832	...	0.755	...	$\Delta_{3/2}$	1	3712.549	3711.756	...	0.793	...
9.5	$\Pi_{3/2}$	0	3343.615	3343.058	3342.501	0.557	1.114	$\Pi_{3/2}$	0	3363.235	3362.630	...	0.605	...
9.5	$\Sigma_{1/2}$	0	$\Sigma_{1/2}$	0	2967.596	2967.151	...	0.445	...
9.5	$\Delta_{5/2}$	1	2596.049	2595.268	...	0.781	...	$\Delta_{5/2}$	1	2598.901	2598.027	...	0.874	...
9.5	$\Delta_{3/2}$	0	1710.786	1710.377	...	0.409	...	$\Delta_{3/2}$	0	1717.330	1716.875	...	0.455	...
9.5	$\Delta_{5/2}$	0	695.991	695.639	...	0.352	...	$\Delta_{5/2}$	0	696.035	695.673	...	0.362	...
10.5	$\Delta_{5/2}$	3	6331.832	6330.100	...	1.732	...	$\Delta_{5/2}$	3	6326.396	6324.570	...	1.826	...
10.5	$\Delta_{3/2}$	2	5719.667	$\Delta_{3/2}$	2
10.5	$\Pi_{3/2}$	1	5239.701	$\Pi_{3/2}$	1	5265.897
10.5	$\Sigma_{1/2}$	1	$\Sigma_{1/2}$	1	4895.834
10.5	$\Delta_{5/2}$	2	4581.031	4579.569	...	1.462	...	$\Delta_{5/2}$	2	4576.519	4575.098	...	1.421	...
10.5	$\Pi_{1/2}$	0	$\Pi_{1/2}$	0	4241.637
10.5	$\Delta_{3/2}$	1	3858.226	3857.407	...	0.819	...	$\Delta_{3/2}$	1	3867.581
10.5	$\Pi_{3/2}$	0	3502.102	$\Pi_{3/2}$	0	3527.706
10.5	$\Sigma_{1/2}$	0	$\Sigma_{1/2}$	0	3133.189
10.5	$\Delta_{5/2}$	1	2760.164	2759.440	...	0.724	...	$\Delta_{5/2}$	1	2753.059	2752.101	...	0.958	...
10.5	$\Delta_{3/2}$	0	1870.282	1869.806	...	0.476	...	$\Delta_{3/2}$	0	1879.072	1878.575	...	0.497	...
10.5	$\Delta_{5/2}$	0	855.447	854.999	...	0.448	...	$\Delta_{5/2}$	0	855.509	855.047	...	0.462	...
11.5	$\Delta_{5/2}$	0	1029.587	1029.034	...	0.553	...	$\Delta_{5/2}$	0	1029.705	1029.136	...	0.569	...

(fn)

Les résultats obtenus s'étendent de $J = 1/2$ à $J = 11^{1/2}$, bien qu'à ce dernier niveau rotationnel peu d'états électroniques aient été observés (table III.26). De même, les énergies de l'état fondamental ont été enregistrées sur 5 niveaux vibrationnels ($v'' = 0, \dots, 4$) alors que seuls 3 niveaux vibrationnels ($v'' = 0, \dots, 2$) ont été enregistrés pour les états $\Omega'' = 3/2$, ${}^2\Delta_{3/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$. En ce qui concerne les états $\Omega'' = 1/2$, les énergies de l'état ${}^2\Sigma^+$ ont été mesurées sur 2 niveaux vibrationnels, ce qui n'a pas été possible pour l'état ${}^2\Pi_{1/2}$.

En effet pour cet état, seules les transitions impliquant la parité f ont pu être observées et ceci uniquement à $v'' = 0$ et, à l'heure actuelle, nous n'expliquons pas pourquoi nous n'avons jamais pu observer ${}^2\Pi_{1/2}(e)$. Il est donc plus difficile de définir avec précision des termes comme ω_e , $\omega_e x_e$ et α_e pour l'état Π , même si les données sont plus complètes pour ${}^2\Pi_{3/2}$. Avoir une seule parité pour cet état est aussi un problème pour stabiliser l'ajustement sur un modèle avec des paramètres ayant un sens physique (nous expliquons pourquoi dans la partie discussion). Nous ajoutons alors à notre base de données les énergies mesurées à basse résolution par l'équipe de R. W. Field[21] et reproduites dans la table III.21. Cet état a pu être observé à l'aide des deux lasers pump et dump utilisés

J	Énergie (en cm^{-1})
2.5	3560.3
3.5	3623.7
4.5	3701.8
5.5	3794.5

TABLE III.21 – Énergies du premier niveau vibrationnel de l'état $W_2 {}^2\Pi_{1/2}$ pour la parité e mesurée par Gray et al.[21]. Les incertitudes sont données à $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$.

par l'équipe du professeur Field : le premier atteint un état $\Omega' = 3/2$ à partir de l'état fondamental $\Omega'' = 5/2$ (transition faible) alors que le second laser atteint l'état ${}^2\Pi_{1/2}$ à partir de l'état $\Omega' = 3/2$ avec pompage par émission stimulée (SEP : stimulated emission pumping). Cette technique est illustrée sur la figure III.5.

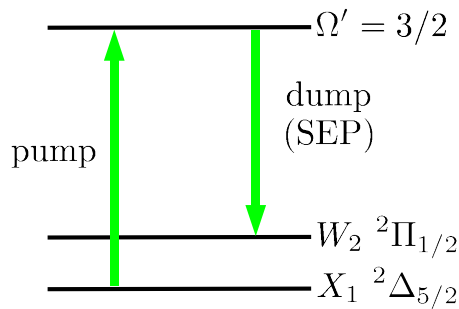


FIGURE III.5 – Schéma représentant la façon dont l'état ${}^2\Pi_{1/2}$ a été atteint avec deux lasers par l'équipe de R. W. Field.

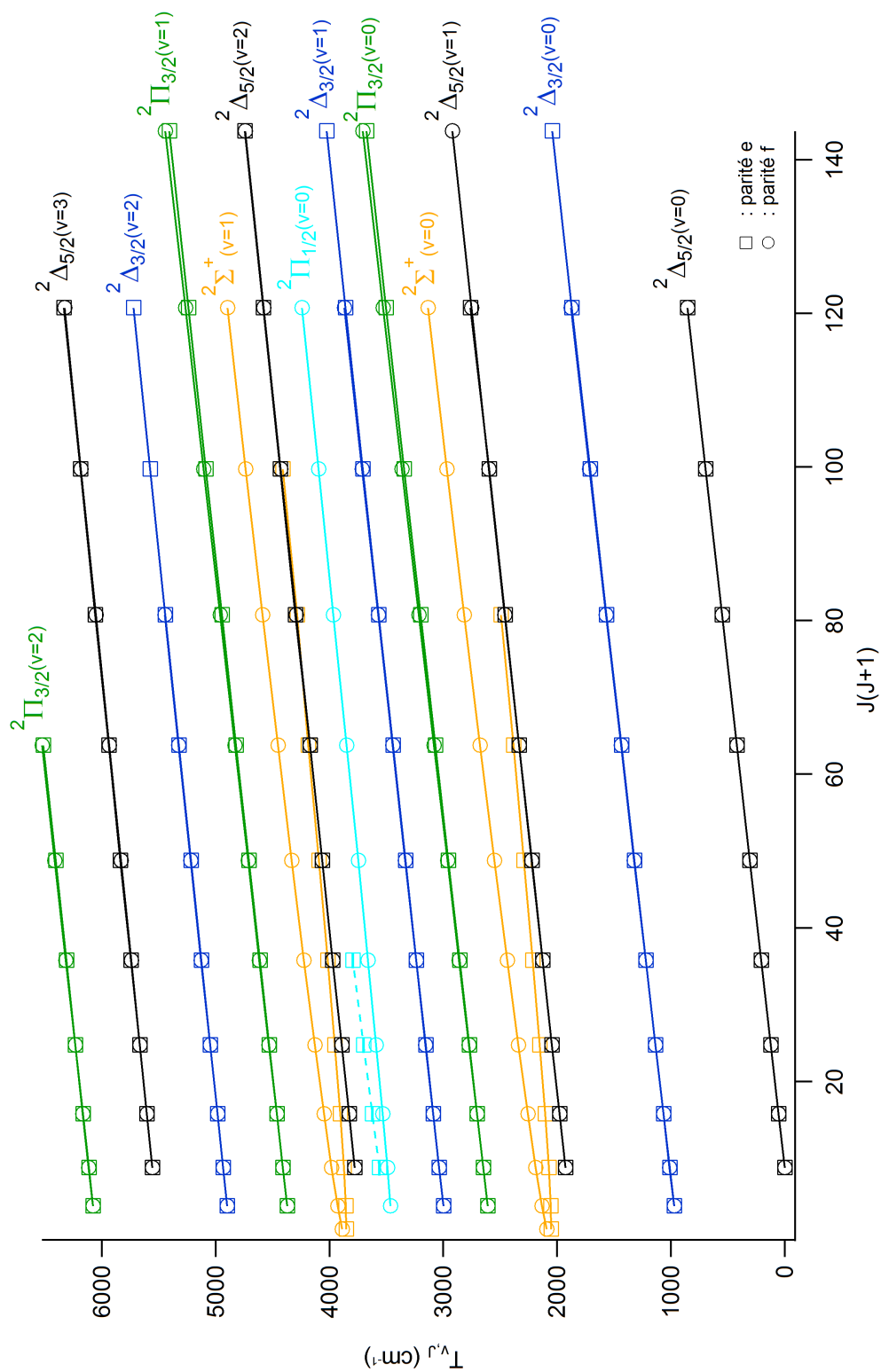


FIGURE III.6 – Diagramme en énergie des états électroniques de basse énergie, $v \leq 3$. En pointillé, sont représentées les données de l'équipe de R. W. Field[21] que nous avons incorporées dans notre traitement numérique dans l'ajustement.

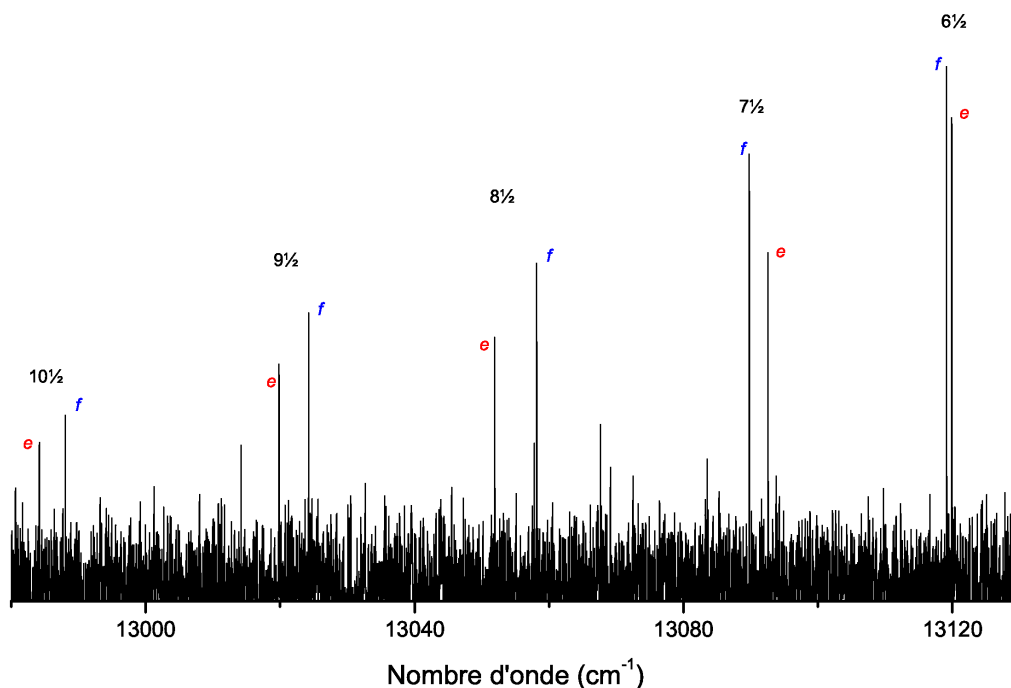


FIGURE III.7 – Branche rotationnelle P de la transition électronique $A(\Omega' = 5/2) \rightarrow X_1 \ ^2\Delta_{5/2} (1-2)$. On note une perturbation à partir de $P(8^{1/2})$ quand les parités e et f s'inversent. De plus, le dédoublement est plus important à $P(8^{1/2})$ qu'à $P(9^{1/2})$: on suppose alors que l'état $X_1 \ ^2\Delta_{5/2}(v'' = 2)$ est perturbé à $J = 8^{1/2}$.

Nous avons représenté dans le diagramme en énergie, illustré en figure III.6, tous les états du supermultiplet dont nous avons mesuré les niveaux d'énergies, excepté l'état $\ ^2\Delta_{5/2}$ dans son niveau vibrationnel $v'' = 4$ qui est le seul niveau observé avec $E > 6000 \text{ cm}^{-1}$. Les niveaux d'énergie des états sont reliés par des traits continus dans un souci de plus grande lisibilité.

Je vais maintenant présenter quelques illustrations de perturbations locales qui contribuent à des irrégularités flagrantes dans les spectres (un exemple d'irrégularité dans le spectre est donné en figure III.7). Bien entendu, ces effets sont pris en compte par le modèle supermultiplet.

On peut noter que l'état $\ ^2\Delta_{5/2}(v'' = 0)$ est isolé, ainsi que l'état $\ ^2\Delta_{3/2}(v'' = 0)$. De fait, ces 2 états électroniques ne sont soumis qu'à peu de mélanges et nous devrions pouvoir le confirmer avec le fichier des vecteurs propres en retrouvant le caractère pur de ces derniers. À partir du 2ème niveau vibrationnel ($v'' = 1$), $\ ^2\Delta_{5/2}$ est perturbé localement par l'état

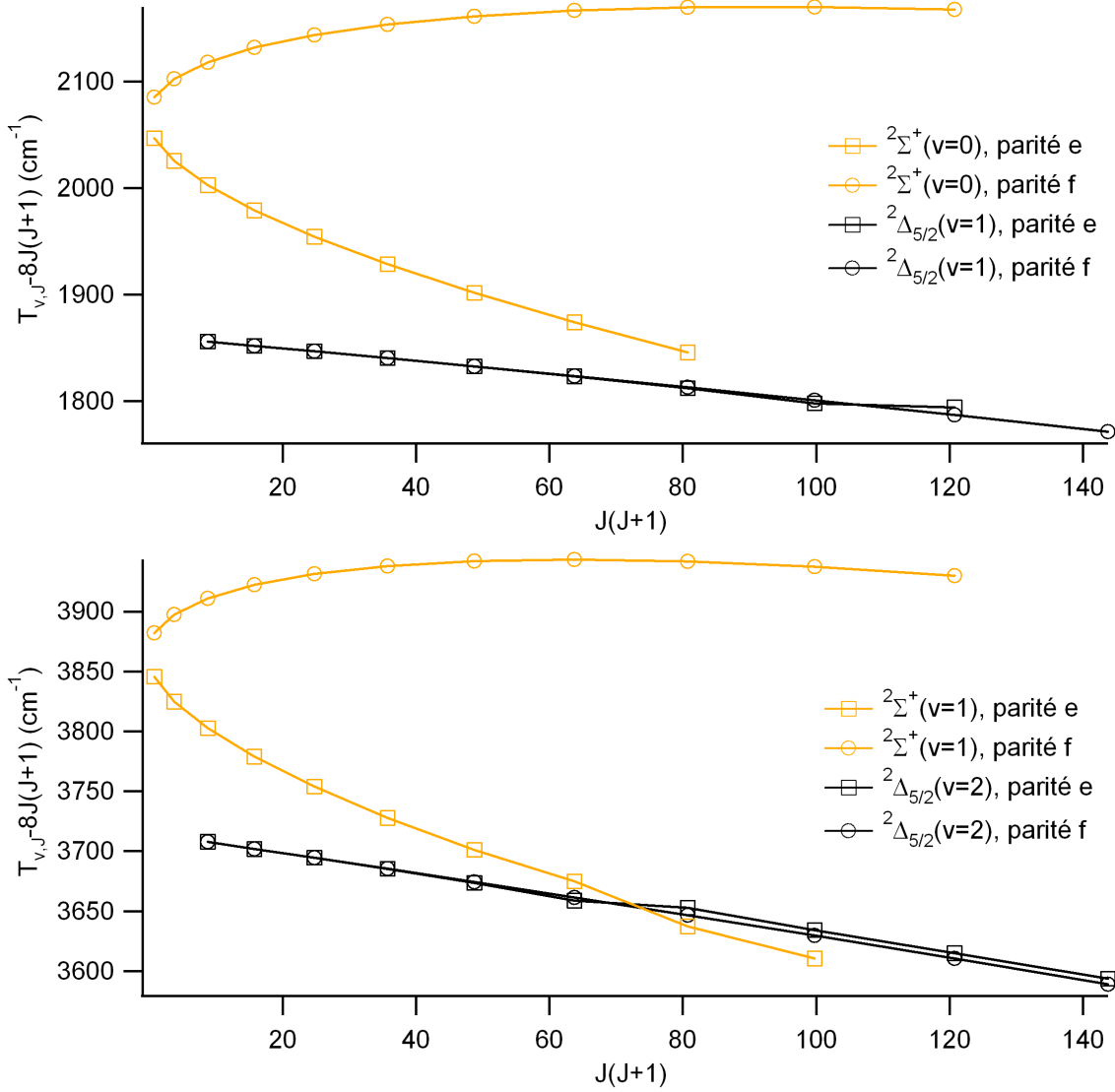


FIGURE III.8 – Tracés d'énergie réduite dans la région de croisement entre les états $2\Sigma^+$ et $2\Delta_{5/2}$.

On remarque très nettement que le niveau $v'' = 2$, $J = 8^{1/2}$, parité e de l'état $\Delta_{5/2}$, est perturbé localement par l'état $2\Sigma^+$ de parité e. Ces interactions $\Delta\Lambda = 2$ sont normalement interdites, mais trahissent des interactions spin-orbite successives $\Delta\Lambda = 1$ ($\Sigma \sim \Pi$ puis $\Pi \sim \Delta$). L'état $\Pi_{1/2}(v'' = 0)$ (composante e) est très proche en énergie de cette région et participe donc activement à ces perturbations locales. Il n'est cependant pas représenté sur le graphique car il n'a pas été observé lors de notre étude.

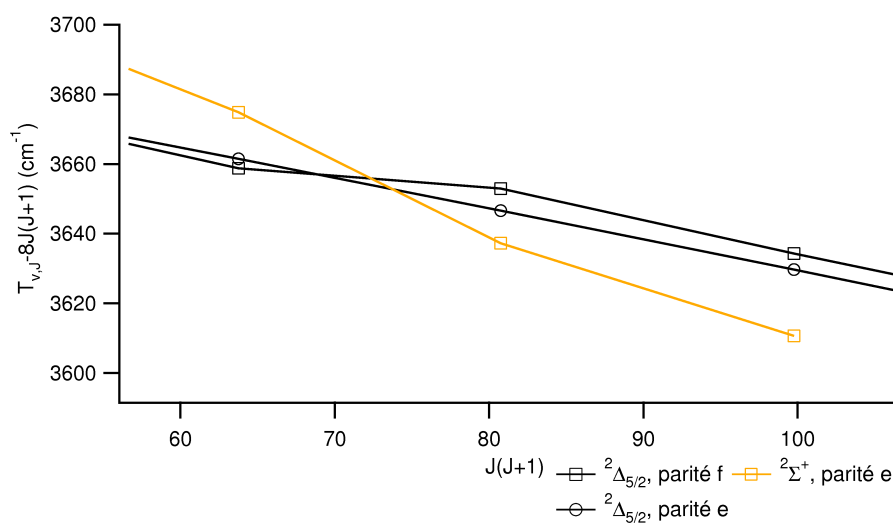


FIGURE III.9 – Agrandissement de la zone de croisement des états ${}^2\Sigma^+$ ($v'' = 0$) et ${}^2\Delta_{5/2}$ ($v'' = 1$).

${}^2\Sigma^+$ de parité e . Les niveaux ${}^2\Delta_{5/2}$ de parité f semblent réguliers. Un agrandissement de cette zone sur plusieurs niveaux vibrationnels est produit sur la figure III.8. De la même façon que précédemment, on enlève une contribution rotationnelle ($\sim 8J(J+1)$ cm^{-1}). Avec cette échelle, on observe un croisement entre les états ${}^2\Sigma^+$ et ${}^2\Delta_{5/2}$ après $J = 7\frac{1}{2}$ pour ${}^2\Delta_{5/2}$ ($v'' = 2$) et par extrapolation, probablement après $J = 9\frac{1}{2}$ pour ${}^2\Delta_{5/2}$ ($v'' = 1$). Ce croisement a lieu entre l'état ${}^2\Sigma^+$ de parité e et l'état ${}^2\Delta_{5/2}$ de même parité. On remarque que cette interaction entraîne une déviation très nette de la composante e de l'état fondamental augmentant par conséquent l'écart $T_{v,J}(e) - T_{v,J}(f)$ de l'état ${}^2\Delta_{5/2}$ ($v'' = 2$) à $J = 8\frac{1}{2}$. On retrouve bien la perturbation dans le spectre étudié précédemment et illustrée en figure III.7.

Ces croisements locaux entre ${}^2\Sigma^+(e)$ et ${}^2\Delta_{5/2}$ sont récurrents et se produisent à chaque niveau vibrationnel. Les termes spin-orbite $\Delta\Lambda = 1$ créent de façons successives ($\Sigma \sim \Pi$ puis $\Pi \sim \Delta$) des mélanges a priori inattendus entre deux états $\Omega'' = 1/2$ et $\Omega'' = 5/2$.

2.2 Modèle du Supermultiplet

2.2.1 Programme informatique

En extension du modèle décrit chapitre I, nous allons prendre une représentation matricielle 15×15 (table III.22) comme hamiltonien effectif pour l'ensemble des niveaux

ro-vibrationnels $v \leq 2$ des trois états de basse énergie de NiH observés, ce qui est la limite de mon travail d'analyse numérique.

v	0	1	2
0	5×5	$0 \leftrightarrow 1$	$0 \leftrightarrow 2$
1	$0 \leftrightarrow 1$	5×5	$1 \leftrightarrow 2$
2	$0 \leftrightarrow 2$	$1 \leftrightarrow 2$	5×5

TABLE III.22 – Représentation de la matrice exprimant le hamiltonien moléculaire utilisé. $0 \leftrightarrow 1$, $1 \leftrightarrow 2$ et $0 \leftrightarrow 2$ représentent respectivement les interactions entre les états $v'' = 0 \leftrightarrow v'' = 1$, $v'' = 1 \leftrightarrow v'' = 2$ et $v'' = 0 \leftrightarrow v'' = 2$.

Dans un premier temps, on remplit les blocs 5×5 diagonaux de cette matrice en se servant des paramètres diagonaux définis dans le chapitre I et en utilisant en plus les relations suivantes[26] :

$$T_{\text{vib}} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (\text{III.2})$$

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{III.3})$$

On inclut dans cette partie les éléments extradiagonaux correspondant aux interactions $\Delta\Lambda = 0$ tels que :

$$H_{23} = \langle 1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \hat{H} | 1, +\frac{1}{2}, \frac{3}{2} \rangle \quad \text{et} \quad H_{45} = \langle 2, -\frac{1}{2}, \frac{3}{2} | \hat{H} | 2, +\frac{1}{2}, \frac{5}{2} \rangle,$$

ainsi que H_{32} et H_{54} respectivement les éléments symétriques.

Pour construire la partie extradiagonale, on va utiliser les paramètres décrits dans le chapitre I et rappelés dans la table III.23. Les éléments de matrice ainsi définis décrivent les interactions spin-orbite et rotationnelles $\Delta\Lambda = 1$, mais avec $\Delta v \neq 0$. On complète la matrice par des blocs vibrationnels successifs avec tout d'abord $\Delta v = 0$ ($0 \leftrightarrow 0$, $1 \leftrightarrow 1$, $2 \leftrightarrow 2$) puis $\Delta v = 1$ ($0 \leftrightarrow 1$, $1 \leftrightarrow 2$) et enfin $\Delta v = 2$ ($0 \leftrightarrow 2$), en calculant numériquement les éléments de matrice ($f_{\Lambda\Lambda'vv'}$ et $B_{\Lambda\Lambda'vv'}$) correspondants.

La matrice d'énergie est appelée par un programme d'ajustement non-linéaire codé en Fortran, dont la minimisation du χ^2 est effectuée par un algorithme de Levenberg-Marquardt[39] décrit en annexe B.

	paramètres
diagonal	$T_e, \omega_e, \omega_e x_e, B_e, \alpha_e, D_e, \xi_{3d}$
extradiagonal	$f_{\Lambda\Lambda'vv'}, B_{\Lambda\Lambda'vv'}$

TABLE III.23 – Liste des différents paramètres utilisés dans le programme. Les éléments diagonaux sont décrits par 7 paramètres : T_e , l'énergie électronique d'un état, ω_e et $\omega_e x_e$, respectivement les fréquences harmoniques et anharmoniques, B_e , la constante rotationnelle, α_e , contribution anharmonique rotationnelle, D_e , le paramètre de distorsion centrifuge et ξ_{3d} la constante spin-orbite. Les éléments extradiagonaux sont décrits par les intégrales de recouvrement vibrationnel $f_{\Lambda\Lambda'vv'}$ et par $B_{\Lambda\Lambda'vv'}$ les éléments de matrice rotationnels. Tous ces paramètres, à l'exception de $f_{\Lambda\Lambda'vv'}$ qui est sans unité, s'expriment en cm^{-1} .

2.2.2 Résultats de l'ajustement non-linéaire

Cet ajustement s'est avéré très délicat, et sa convergence est difficile à atteindre : il a fallu réaliser des choix judicieux de paramètres fixes et libres. Les résultats de l'ajustement pour l'isotopologue ^{58}NiH sont résumés dans la table III.25. La qualité finale de l'ajustement est de 0.0905 cm^{-1} alors que la précision de nos mesures est donnée à 0.006 cm^{-1} , soit 15 fois meilleure. Les écarts-types de chaque niveau d'énergie en fonction de J sont représentés en figure III.10. On remarque que trois niveaux d'énergie (à $J = 2^{1/2}$, $J = 4^{1/2}$ et $J = 5^{1/2}$) ont des écarts-types plus importants que la moyenne. En enlevant ces trois points, on obtient un écart-type moyen de 0.0479 cm^{-1} . Cette valeur est 10 fois supérieure à l'incertitude de nos mesures et correspond à la valeur obtenue par Gray *et al.*. Notons également que nous n'utilisons pas la totalité des énergies que nous possédons en omettant les données $v'' = 3$ et $v'' = 4$ de l'état électronique $^2\Delta_{5/2}$.

Néanmoins, nous pouvons à présent, à partir de nos paramètres, calculer des niveaux maintenant observés pour lesquels le modèle de Gray ne marchait pas. Il s'agit notamment de l'état $^2\Sigma^+$ où à $J = 3^{1/2}$, le niveau d'énergie de $^2\Sigma^+(f)$ était calculé à 4046.0 cm^{-1} alors que nous l'avons observé à 4048.237 cm^{-1} et calculé à 4048.199 cm^{-1} . Nous avons encore l'exemple de l'état $^2\Sigma^+(f)$ à $J = 4^{1/2}$, où Gray donne une valeur de 4126.4 cm^{-1} alors que nos observations et calculs donnent respectivement : 4129.269 cm^{-1} et 4129.255 cm^{-1} .

Pour les paramètres diagonaux, au nombre de 20, nous avons utilisé les valeurs relevées dans l'article de Gray *et al.*[21] traitant du modèle du supermultiplet pour servir de point

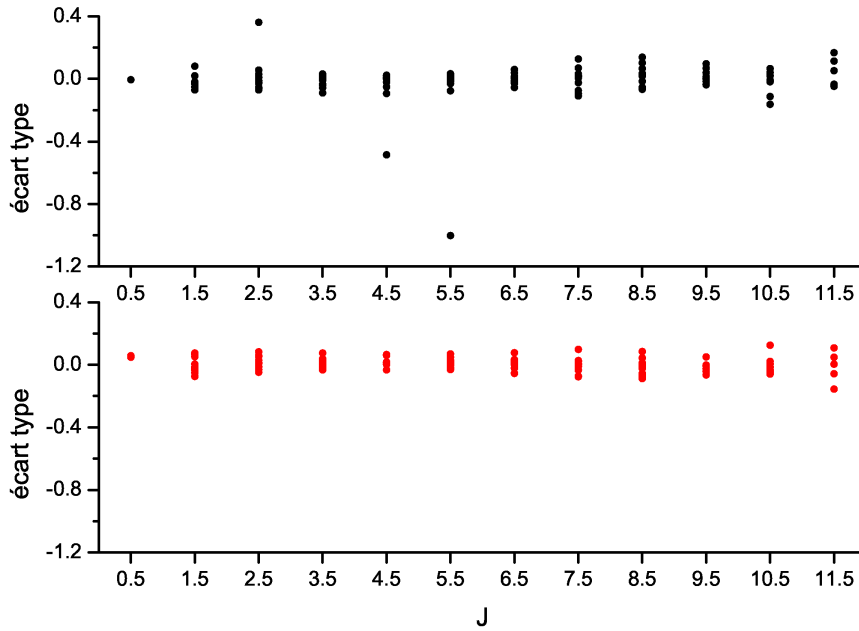


FIGURE III.10 – Représentation des écarts-types de chaque niveau d'énergie en fonction de J . Les écarts-types des composantes de parité e sont illustrés par la courbe noire tandis que la courbe rouge représente les écarts-types des composantes f . On remarque une déviation plus importante pour les niveaux d'énergie de la composante e .

de départ à l'ajustement. Le paramètre T_e sera laissé libre pour chaque état. Correspondant à l'énergie électronique d'un état soumis à aucune interaction, nous avons assez de données pour ajuster ce paramètre. Il en est de même pour ω_e qui dépend de v . Cependant, le nombre de niveaux vibrationnels observés pour l'état ${}^2\Sigma^+$ est faible ($v'' = 0$ et $v'' = 1$), et il l'est encore plus pour l'état ${}^2\Pi_{1/2}$ où seuls les niveaux de parité f à $v'' = 0$ sur une plage de $J = 1^{1/2}, \dots, 10^{1/2}$ ont été observés. Pour palier à ce manque de données, nous avons ajouté dans le fichier d'entrée de l'ajustement les valeurs en énergie observées par Field et tabulées en table III.21 dans la section 2.1.2. Cependant le nombre de niveaux vibrationnels observés étant trop peu important, nous avons laissé invariant le paramètre d'anharmonicité $\omega_e x_e$ (relation III.2), pour ${}^2\Sigma$ et ${}^2\Pi$. Nous fixerons également pour l'état ${}^2\Sigma^+$ le paramètre α_e , qui dépend aussi de v (relation III.3) et le paramètre de distorsion centrifuge dont nous prendrons la valeur donnée par la formule de Kratzer (relation I.39) décrite dans le chapitre I. Enfin nous prendrons comme valeur de départ pour ξ_{3d} , la valeur calculée pour l'atome (relation I.26) et nous laisserons fixe ce paramètre.

En ce qui concerne les paramètres extradiagonaux, les paramètres de recouvrement vibrationnel et les constantes rotationnelles, nous pouvons utiliser comme point de départ les valeurs dérivées des potentiels RKR. Nous laisserons libres tous ces paramètres à l'exception des paramètres $\Delta v = 2$.

	${}^2\Sigma^+$	${}^2\Sigma^+ \sim {}^2\Pi$	${}^2\Pi$	${}^2\Pi \sim {}^2\Delta$	${}^2\Delta$
T_e	1896.8 (2.3)		2312.5 (1.3)		0
ω_e	1854.8 (0.2)		1805.0 (0.9)		2001.20 (0.07)
$\omega_e x_e$	38.0		38.0		37.03 (0.02)
B_e	7.696 (0.002)		7.566 (0.004)		8.020 (0.002)
α_e	0.254		0.244 (0.003)		0.233 (0.002)
$10^3 D_e$	0.501		0.518 (0.006)		0.471 (0.004)
ξ_{3d}	/		-594.2		-594.2
$c_{\Lambda\Lambda'}$		0.855		1.000	
$f_{\Lambda\Lambda'00}$		1.002 (0.001)		0.897 (0.005)	
$f_{\Lambda\Lambda'01}$		-0.170 (0.024)		0.256 (0.007)	
$f_{\Lambda\Lambda'10}$		-0.011 (0.009)		-0.307 (0.030)	
$f_{\Lambda\Lambda'11}$		0.935 (0.001)		0.807 (0.011)	
$f_{\Lambda\Lambda'12}$		-0.115 (0.002)		0.228 (0.012)	
$f_{\Lambda\Lambda'21}$		0.400 (0.034)		-0.541 (0.025)	
$f_{\Lambda\Lambda'22}$		0.577 (0.044)		0.623 (0.010)	
$f_{\Lambda\Lambda'02}$		0.046		-0.089	
$f_{\Lambda\Lambda'20}$		0.026		0.595	
$B_{\Lambda\Lambda'00}$		7.415 (0.007)		7.423 (0.042)	
$B_{\Lambda\Lambda'01}$		-0.759 (0.108)		1.488 (0.049)	
$B_{\Lambda\Lambda'10}$		1.280 (0.084)		-2.641 (0.251)	
$B_{\Lambda\Lambda'11}$		6.641 (0.059)		-7.534 (0.081)	
$B_{\Lambda\Lambda'12}$		-3.070 (0.209)		-1.634 (0.042)	
$B_{\Lambda\Lambda'21}$		6.449 (0.073)		-2.812 (0.393)	
$B_{\Lambda\Lambda'22}$		4.163 (0.228)		-8.396 (0.129)	
$B_{\Lambda\Lambda'02}$		5.552		2.422	
$B_{\Lambda\Lambda'20}$		-3.459		0.009	

TABLE III.24 – Valeurs finales des différents paramètres. Toutes les valeurs, exceptées les intégrales de recouvrement vibrationnel $f_{\Lambda\Lambda'vv'}$ et $c_{\Sigma\Pi}$, sont données en cm^{-1} . Les incertitudes sur les paramètres libres sont données entre parenthèses.

Malgré des valeurs de départ, l'ajustement non-linéaire n'est pas satisfaisant. Très vite, on se rend compte que la minimisation de χ^2 est très difficile à réaliser, voir impossible. Pour arriver à un résultat, nous avons travaillé par itérations successives en changeant à tour de rôle le degré de liberté des paramètres. Pour ce faire nous avons commencé par ne libérer que les paramètres diagonaux afin de commencer l'ajustement. Puis, nous avons

libéré seulement les paramètres extradiagonaux, et ainsi de suite en ne gardant les valeurs des paramètres que si celles-ci sont définies avec une incertitude raisonnable. Nous avons également commencé par ajuster les données de bas niveaux rotationnels, celles qui sont peu sujettes aux mélanges, puis en augmentant petit à petit le niveau rotationnel au fur et à mesure que χ^2 diminue.

Utiliser un niveau vibrationnel supplémentaire ($v'' = 3$) impose d'utiliser une matrice 20×20 dans laquelle on rajoute des paramètres $f_{\Lambda\Lambda'vv'}$ et $B_{\Lambda\Lambda'vv'}$. Cette matrice permet, en englobant la matrice 15×15 , de corriger les "effets de bord" de cette dernière. De cette façon, les paramètres de recouvrement vibrationnel et les constantes rotationnelles extradiagonales des trois premiers niveaux vibrationnels ont des valeurs plus proches de la réalité. Le programme utilisé fournit, comme fichiers de sortie, un ajustement non-linéaire

Nombre de paramètres	58
Nombre de paramètres libres	42
Nombre de données	231
Écart-type (cm^{-1})	0.0905

TABLE III.25 – *Tableau résumant les données utilisées lors des ajustements linéaires des différents isotopologues de NiH.*

des paramètres du modèle du supermultiplet ainsi qu'une liste des vecteurs propres de chaque état électronique. Selon le choix de paramètres initiaux, on trouve plusieurs solutions de qualité comparable. Nous présentons ici les résultats qui nous semblent être les meilleurs. Nous rappelons aussi que cet ajustement n'a été pratiqué que pour l'isotopologue principal, en effet, bien que le principe reste le même, le manque de données des isotopologues secondaires est encore plus problématique que dans le cas du ^{58}NiH .

Nous allons décrire en détail la façon dont nous avons procédé pour obtenir les valeurs tabulées dans la table III.24. En effet, il y a beaucoup de paramètres (58), certains seront laissés libres et d'autres non.

Une fois l'ajustement non-linéaire effectué, après un nombre très important d'exécutions avec des conditions initiales différentes, il est apparu que nos valeurs, $T_{2\Sigma^+} = 1896.8 \pm 2.3 \text{ cm}^{-1}$ et $T_{2\Pi} = 2312.5 \pm 1.3 \text{ cm}^{-1}$ diffèrent fortement des valeurs données dans l'article de Gray *et al.*, $T_{2\Sigma^+} = 1826.6 \pm 1.1 \text{ cm}^{-1}$ et $T_{2\Pi} = 2212.2 \pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$. Aucun résultat satisfaisant n'a été obtenu en forçant l'ajustement à prendre les valeurs obtenues

par l'équipe sus-citée. J'en déduis qu'avec notre base de données beaucoup plus importante, nous obtenons une meilleure définition de la valeur des paramètres. En revanche, les autres valeurs des paramètres diagonaux sont conformes à ce que l'on trouve dans la littérature scientifique, en particulier l'état ${}^2\Delta$ qui est parfaitement bien défini pour $\Omega'' = 3/2$ et $\Omega'' = 5/2$.

En ce qui concerne les paramètres extradiagonaux qui décrivent les interactions $\Delta\Lambda = \pm 1$, nous avons pris soin de rejeter les étapes intermédiaires des ajustements lorsque les valeurs retournées n'avaient pas de sens physique tout en admettant une certaine tolérance. Par définition, les valeurs des paramètres de recouvrement vibrationnel sont comprises entre 0 et 1, or, nous donnons par exemple $f_{\Sigma\Pi 00} = 1.002 \pm 0.001$ (en forçant la valeur de $f_{\Sigma\Pi 00}$ à 1, on obtient une variation de 11% sur la valeur de l'écart-type). Le résultat de l'ajustement non-linéaire en énergie est donné dans la table III.26.

Les contributions de chaque état de base $|\Lambda, \Sigma, \Omega\rangle$ aux énergies moléculaires sont aussi obtenues à partir de ce modèle sous forme de vecteurs propres. Ceci nous permet de chiffrer les mélanges comme par exemple ${}^2\Sigma^+(e) \sim {}^2\Delta_{5/2}$ cités auparavant.

TABLE III.26 – Calcul des énergies des états du supermultiplet de l'isotopologue ${}^{58}\text{NiH}$. Les données expérimentales sont données avec une précision de 0.005 cm^{-1} .

J	État	v	parité e			parité f				
			obs	calc	obs-calc	État	v	obs	calc	obs-calc
0.5	$\Sigma_{1/2}$	1	3851.601	3851.607	-0.006	$\Sigma_{1/2}$	1	3888.032	3887.983	0.049
0.5	$\Sigma_{1/2}$	0	2052.529	2052.534	-0.005	$\Sigma_{1/2}$	0	2091.161	2091.103	0.058
1.5	$\Pi_{3/2}$	2	6077.541	6077.592	-0.051	$\Pi_{3/2}$	2	6077.672	6077.722	-0.050
1.5	$\Delta_{3/2}$	2	4898.299	4898.317	-0.018	$\Delta_{3/2}$	2	4898.328	4898.362	-0.034
1.5	$\Pi_{3/2}$	1	4371.236	4371.307	-0.071	$\Pi_{3/2}$	1	4371.365	4371.439	-0.074
1.5	$\Sigma_{1/2}$	1	3854.867	3854.897	-0.030	$\Sigma_{1/2}$	1	3927.479	3927.426	0.053
1.5						$\Pi_{1/2}$	0	3465.409	3465.422	-0.013
1.5	$\Delta_{3/2}$	1	2998.968	2998.949	0.019	$\Delta_{3/2}$	1	2998.992	2998.988	0.004
1.5	$\Pi_{3/2}$	0	2609.699	2609.618	0.081	$\Pi_{3/2}$	0	2609.822	2609.746	0.076
1.5	$\Sigma_{1/2}$	0	2055.234	2055.266	-0.032	$\Sigma_{1/2}$	0	2132.279	2132.212	0.067
1.5	$\Delta_{3/2}$	0	972.857	972.876	0.019	$\Delta_{3/2}$	0	972.887	972.914	-0.027
2.5	$\Pi_{3/2}$	2	6114.216	6114.242	-0.026	$\Pi_{3/2}$	2	6114.752	6114.763	-0.011
2.5	$\Delta_{3/2}$	2	4933.917	4933.938	-0.021	$\Delta_{3/2}$	2	4934.089	4934.119	-0.034
2.5	$\Pi_{3/2}$	1	4408.960	4409.021	-0.061	$\Pi_{3/2}$	1	4409.498	4409.546	-0.048
2.5	$\Sigma_{1/2}$	1	3872.593	3872.646	-0.053	$\Sigma_{1/2}$	1	3980.931	3980.876	0.055
2.5						$\Pi_{1/2}$	0	3491.696	3491.708	-0.012

(suite)

TABLE III.26 – (suite)

J	parité e					parité f				
	État	v	obs	calc	obs-calc	État	v	obs	calc	obs-calc
2.5	$\Delta_{5/2}$	2	3777.703	3777.693	0.010	$\Delta_{5/2}$	2	3777.703	3777.695	0.008
2.5	$\Delta_{3/2}$	1	3036.160	3036.152	0.008	$\Delta_{3/2}$	1	3036.322	3036.307	0.015
2.5	$\Pi_{3/2}$	0	2648.428	2648.372	0.056	$\Pi_{3/2}$	0	2648.942	2648.883	0.059
2.5	$\Sigma_{1/2}$	0	2072.710	2072.780	-0.070	$\Sigma_{1/2}$	0	2187.802	2187.719	0.083
2.5	$\Delta_{5/2}$	1	1925.921	1925.891	0.030	$\Delta_{5/2}$	1	1925.921	1925.892	0.029
2.5	$\Delta_{3/2}$	0	1011.677	1011.697	-0.020	$\Delta_{3/2}$	0	1011.832	1011.847	-0.015
2.5	$\Delta_{5/2}$	0	0.000	0.000	0.000	$\Delta_{5/2}$	0	0.000	0.000	0.000
3.5	$\Pi_{3/2}$	2	6165.417	6165.414	0.003	$\Pi_{3/2}$	2	6166.737	6166.709	0.028
3.5	$\Delta_{3/2}$	2	4983.699	4983.708	-0.009	$\Delta_{3/2}$	2	4984.128	4984.161	-0.033
3.5	$\Pi_{3/2}$	1	4461.636	4461.674	-0.038	$\Pi_{3/2}$	1	4462.959	4462.982	-0.023
3.5	$\Sigma_{1/2}$	1	3904.903	3904.960	-0.057	$\Sigma_{1/2}$	1	4048.237	4048.199	0.038
3.5						$\Pi_{1/2}$	0	3533.073	3533.070	0.003
3.5	$\Delta_{5/2}$	2	3827.982	3827.969	0.013	$\Delta_{5/2}$	2	3827.982	3827.985	-0.003
3.5	$\Delta_{3/2}$	1	3088.154	3088.149	0.005	$\Delta_{3/2}$	1	3088.555	3088.540	0.015
3.5	$\Pi_{3/2}$	0	2702.513	2702.481	0.032	$\Pi_{3/2}$	0	2703.786	2703.754	0.032
3.5	$\Sigma_{1/2}$	0	2105.050	2105.139	-0.089	$\Sigma_{1/2}$	0	2257.573	2257.497	0.076
3.5	$\Delta_{5/2}$	1	1977.974	1977.948	0.026	$\Delta_{5/2}$	1	1977.974	1977.953	0.021
3.5	$\Delta_{3/2}$	0	1065.951	1065.960	-0.009	$\Delta_{3/2}$	0	1066.330	1066.337	-0.007
3.5	$\Delta_{5/2}$	0	53.827	53.831	-0.004	$\Delta_{5/2}$	0	53.827	53.832	-0.005
4.5	$\Pi_{3/2}$	2	6231.039	6231.018	0.021	$\Pi_{3/2}$	2	6233.660	6233.595	0.065
4.5	$\Delta_{3/2}$	2	5047.558	5047.548	0.010	$\Delta_{3/2}$	2	5048.424	5048.457	-0.033
4.5	$\Pi_{3/2}$	1	4529.153	4529.174	-0.021	$\Pi_{3/2}$	1	4531.786	4531.772	0.014
4.5	$\Sigma_{1/2}$	1	3951.915	3951.966	-0.051	$\Sigma_{1/2}$	1	4129.269	4129.255	0.014
4.5	$\Delta_{5/2}$	2	3892.502	3892.504	-0.002	$\Delta_{5/2}$	2	3892.574	3892.569	0.005
4.5						$\Pi_{1/2}$	0	3589.507	3589.490	0.017
4.5	$\Delta_{3/2}$	1	3154.868	3154.868	0.000	$\Delta_{3/2}$	1	3155.672	3155.656	0.016
4.5	$\Pi_{3/2}$	0	2771.851	2771.851	0.000	$\Pi_{3/2}$	0	2774.386	2774.383	0.003
4.5	$\Sigma_{1/2}$	0	2152.303	2152.396	-0.093	$\Sigma_{1/2}$	0	2341.464	2341.404	0.060
4.5	$\Delta_{5/2}$	1	2044.823	2044.799	0.024	$\Delta_{5/2}$	1	2044.823	2044.818	0.005
4.5	$\Delta_{3/2}$	0	1135.595	1135.596	-0.001	$\Delta_{3/2}$	0	1136.358	1136.354	0.004
4.5	$\Delta_{5/2}$	0	122.965	122.960	0.005	$\Delta_{5/2}$	0	122.965	122.961	0.004
5.5	$\Pi_{3/2}$	2	6310.977	6310.960	0.017	$\Pi_{3/2}$	2	6315.507	6315.437	0.070
5.5	$\Delta_{3/2}$	2	5125.395	5125.362	0.033	$\Delta_{3/2}$	2	5126.926	5126.956	-0.030
5.5	$\Pi_{3/2}$	1	4611.419	4611.418	0.001	$\Pi_{3/2}$	1	4615.977	4615.928	0.049
5.5	$\Sigma_{1/2}$	1	4013.836	4013.849	-0.013	$\Sigma_{1/2}$	1	4223.877	4223.894	-0.017
5.5	$\Delta_{5/2}$	2	3971.159	3971.175	-0.016	$\Delta_{5/2}$	2	3971.395	3971.396	-0.001
5.5						$\Pi_{1/2}$	0	3660.964	3660.936	0.028
5.5	$\Delta_{3/2}$	1	3236.213	3236.220	-0.007	$\Delta_{3/2}$	1	3237.633	3237.613	0.020
5.5	$\Pi_{3/2}$	0	2856.349	2856.379	-0.030	$\Pi_{3/2}$	0	2860.748	2860.776	-0.028
5.5	$\Sigma_{1/2}$	0	2214.521	2214.598	-0.077	$\Sigma_{1/2}$	0	2439.323	2439.293	0.030
5.5	$\Delta_{5/2}$	1	2126.395	2126.375	0.020	$\Delta_{5/2}$	1	2126.438	2126.432	0.006

(suite)

TABLE III.26 – (suite)

J	parité e					parité f				
	État	v	obs	calc	obs-calc	État	v	obs	calc	obs-calc
5.5	$\Delta_{3/2}$	0	1220.521	1220.517	0.004	$\Delta_{3/2}$	0	1221.866	1221.854	0.012
5.5	$\Delta_{5/2}$	0	207.354	207.344	0.010	$\Delta_{5/2}$	0	207.354	207.348	0.006
6.5	$\Pi_{3/2}$	2	6405.123	6405.137	-0.014	$\Pi_{3/2}$	2	6412.267	6412.234	0.033
6.5	$\Delta_{3/2}$	2	5217.100	5217.040	0.060	$\Delta_{3/2}$	2	5219.575	5219.595	-0.020
6.5	$\Pi_{3/2}$	1	4708.311	4708.299	0.012	$\Pi_{3/2}$	1	4715.518	4715.441	0.077
6.5	$\Sigma_{1/2}$	1	4091.042	4091.004	0.038	$\Sigma_{1/2}$	1	4331.913	4331.968	-0.055
6.5	$\Delta_{5/2}$	2	4063.621	4063.677	-0.056	$\Delta_{5/2}$	2	4064.401	4064.399	0.002
6.5						$\Pi_{1/2}$	0	3747.400	3747.366	0.034
6.5	$\Delta_{3/2}$	1	3332.086	3332.099	-0.013	$\Delta_{3/2}$	1	3334.375	3334.354	0.021
6.5	$\Pi_{3/2}$	0	2955.895	2955.951	-0.056	$\Pi_{3/2}$	0	2962.866	2962.920	-0.054
6.5	$\Sigma_{1/2}$	0	2291.768	2291.797	-0.029	$\Sigma_{1/2}$	0	2550.991	2551.012	-0.021
6.5	$\Delta_{5/2}$	1	2222.582	2222.580	0.002	$\Delta_{5/2}$	1	2222.732	2222.731	0.001
6.5	$\Delta_{3/2}$	0	1320.632	1320.621	0.011	$\Delta_{3/2}$	0	1322.796	1322.779	0.017
6.5	$\Delta_{5/2}$	0	306.937	306.921	0.016	$\Delta_{5/2}$	0	306.937	306.929	0.008
7.5	$\Pi_{3/2}$	2	6513.341	6513.437	-0.096	$\Pi_{3/2}$	2	6523.884	6523.960	-0.076
7.5	$\Delta_{3/2}$	2	5322.529	5322.459	0.070	$\Delta_{3/2}$	2	5326.305	5326.297	0.008
7.5	$\Pi_{3/2}$	1	4819.720	4819.698	0.022	$\Pi_{3/2}$	1	4830.374	4830.276	0.098
7.5	$\Sigma_{1/2}$	1	4184.865	4184.738	0.127	$\Sigma_{1/2}$	1	4453.250	4453.327	-0.077
7.5	$\Delta_{5/2}$	2	4168.753	4168.862	-0.109	$\Delta_{5/2}$	2	4171.495	4171.504	-0.009
7.5						$\Pi_{1/2}$	0	3848.755	3848.727	0.028
7.5	$\Delta_{3/2}$	1	3442.360	3442.385	-0.025	$\Delta_{3/2}$	1	3445.837	3445.813	0.024
7.5	$\Pi_{3/2}$	0	3070.371	3070.445	-0.074	$\Pi_{3/2}$	0	3080.701	3080.774	-0.073
7.5	$\Sigma_{1/2}$	0	2384.114	2384.082	0.032	$\Sigma_{1/2}$	0	2676.373	2676.408	-0.035
7.5	$\Delta_{5/2}$	1	2333.265	2333.259	0.006	$\Delta_{5/2}$	1	2333.626	2333.638	-0.012
7.5	$\Delta_{3/2}$	0	1435.804	1435.788	0.016	$\Delta_{3/2}$	0	1439.078	1439.058	0.020
7.5	$\Delta_{5/2}$	0	421.631	421.615	0.016	$\Delta_{5/2}$	0	421.631	421.630	0.001
8.5	$\Delta_{3/2}$	2	5441.550	5441.484	0.066	$\Delta_{3/2}$	2	5447.013	5446.969	0.044
8.5	$\Pi_{3/2}$	1	4945.513	4945.490	0.023	$\Pi_{3/2}$	1	4960.456	4960.371	0.085
8.5	$\Delta_{5/2}$	2	4298.929	4298.826	0.103	$\Sigma_{1/2}$	1	4587.755	4587.827	-0.072
8.5	$\Sigma_{1/2}$	1	4283.226	4283.279	-0.053	$\Delta_{5/2}$	2	4292.618	4292.622	-0.004
8.5						$\Pi_{1/2}$	0	3964.965	3964.953	0.012
8.5	$\Delta_{3/2}$	1	3566.922	3566.937	-0.015	$\Delta_{3/2}$	1	3571.915	3571.909	0.006
8.5	$\Pi_{3/2}$	0	3199.660	3199.726	-0.066	$\Pi_{3/2}$	0	3214.181	3214.268	-0.087
8.5	$\Sigma_{1/2}$	0	2491.832	2491.694	0.138	$\Sigma_{1/2}$	0	2815.274	2815.330	-0.056
8.5	$\Delta_{5/2}$	1	2458.114	2458.078	0.036	$\Delta_{5/2}$	1	2459.043	2459.066	-0.023
8.5	$\Delta_{3/2}$	0	1565.910	1565.882	0.028	$\Delta_{3/2}$	0	1570.614	1570.607	0.007
8.5	$\Delta_{5/2}$	0	551.356	551.338	0.018	$\Delta_{5/2}$	0	551.356	551.366	-0.010
9.5	$\Delta_{3/2}$	2	5573.977	5573.973	0.004					
9.5	$\Pi_{3/2}$	1	5085.555	5085.541	0.014	$\Pi_{3/2}$	1	5105.681	5105.631	0.050
9.5	$\Delta_{5/2}$	2	4432.260	4432.297	-0.037	$\Sigma_{1/2}$	1	4735.329	4735.330	-0.001
9.5	$\Sigma_{1/2}$	1	4408.685	4408.588	0.097	$\Delta_{5/2}$	2	4427.656	4427.657	-0.001

(suite)

TABLE III.26 – (suite)

J	parité e					parité f				
	État	v	obs	calc	obs-calc	État	v	obs	calc	obs-calc
6.5						$\Pi_{1/2}$	0	4095.959	4095.969	-0.010
9.5	$\Delta_{3/2}$	1	3705.587	3705.601	-0.014	$\Delta_{3/2}$	1	3712.546	3712.552	-0.006
9.5	$\Pi_{3/2}$	0	3343.615	3343.651	-0.036	$\Pi_{3/2}$	0	3363.232	3363.297	-0.065
9.5						$\Sigma_{1/2}$	0	2967.593	2967.634	-0.041
9.5	$\Delta_{5/2}$	1	2595.960	2595.892	0.068	$\Delta_{5/2}$	1	2598.891	2598.915	-0.024
9.5	$\Delta_{3/2}$	0	1710.786	1710.748	0.038	$\Delta_{3/2}$	0	1717.328	1717.329	-0.001
9.5	$\Delta_{5/2}$	0	695.991	695.992	-0.001	$\Delta_{5/2}$	0	696.033	696.040	-0.007
10.5	$\Delta_{3/2}$	2	5719.665	5719.778	-0.113	$\Delta_{3/2}$	2			
10.5	$\Pi_{3/2}$	1	5239.699	5239.706	-0.007	$\Pi_{3/2}$	1	5265.896	5265.928	-0.032
10.5	$\Delta_{5/2}$	2	4581.030	4581.192	-0.165	$\Sigma_{1/2}$	1	4895.835	4895.710	0.125
10.5						$\Delta_{5/2}$	2	4576.518	4576.496	0.022
10.5						$\Pi_{1/2}$	0	4241.637	4241.690	-0.053
10.5	$\Delta_{3/2}$	1	3858.224	3858.202	0.022	$\Delta_{3/2}$	1	3867.580	3867.640	-0.060
10.5	$\Pi_{3/2}$	0	3502.101	3502.061	0.040	$\Pi_{3/2}$	0	3527.705	3527.722	-0.017
10.5						$\Sigma_{1/2}$	0	3133.190	3133.186	0.004
10.5	$\Delta_{5/2}$	1	2760.165	2760.145	0.020	$\Delta_{5/2}$	1	2753.058	2753.073	-0.015
10.5	$\Delta_{3/2}$	0	1870.280	1870.214	0.066	$\Delta_{3/2}$	0	1879.071	1879.113	-0.042
10.5	$\Delta_{5/2}$	0	855.446	855.464	-0.018	$\Delta_{5/2}$	0	855.508	855.543	-0.035
11.5	$\Pi_{3/2}$	1	5407.788	5407.835	-0.047	$\Pi_{3/2}$	1	5440.945	5441.101	-0.156
11.5						$\Delta_{5/2}$	2	4739.069	4739.021	0.048
11.5	$\Delta_{3/2}$	1	4024.604	4024.551	0.053					
11.5	$\Pi_{3/2}$	0	3674.956	3674.788	0.168	$\Pi_{3/2}$	0	3707.470	3707.361	0.109
11.5						$\Delta_{5/2}$	1	2921.423	2921.418	0.005
11.5	$\Delta_{3/2}$	0	2044.202	2044.088	0.114					
11.5	$\Delta_{5/2}$	0	1029.596	1029.631	-0.035	$\Delta_{5/2}$	0	1029.696	1029.754	-0.058

(fin)

2.3 Discussion sur la validité du modèle et des résultats

Le résultat de l'ajustement non-linéaire était décevant, étant donné qu'avec une amélioration de la précision de mesure d'un facteur dix sur la précision des mesures de raie, on reproduit les énergies moléculaires avec la même précision qu'auparavant. Notre modèle triple, en revanche, les domaines énergétiques sur lesquels on peut prétendre prédire des $T_{v,J}(e/f)$. De plus, certaines données ont dû être enlevées de la base de données pour que l'ajustement converge. C'est notamment le cas de l'état ${}^2\Delta_{5/2}$ ($v'' = 2$) (parité e) du niveau rotationnel $J = 11^{1/2}$.

E	État	$v''=0$					$v''=1$					$v''=2$				
		${}^2\Sigma^+$	${}^2\Pi_{1/2}$	${}^2\Pi_{3/2}$	${}^2\Delta_{3/2}$	${}^2\Delta_{5/2}$	${}^2\Sigma^+$	${}^2\Pi_{1/2}$	${}^2\Pi_{3/2}$	${}^2\Delta_{3/2}$	${}^2\Delta_{5/2}$	${}^2\Sigma^+$	${}^2\Pi_{1/2}$	${}^2\Pi_{3/2}$	${}^2\Delta_{3/2}$	${}^2\Delta_{5/2}$
7755.57	${}^2\Pi_{1/2}$	0.029	0.000	0.010	-0.002	-0.001	-0.020	-0.093	-0.036	0.024	0.001	0.473	-0.868	-0.015	0.107	-0.002
7085.36	${}^2\Pi_{3/2}$	-0.031	0.013	-0.001	-0.068	0.001	0.013	0.033	0.001	0.105	-0.017	-0.169	-0.143	0.925	-0.269	-0.069
6834.95	${}^2\Sigma^+$	0.051	-0.033	-0.017	0.025	0.001	-0.260	0.483	0.081	-0.054	0.000	-0.692	-0.408	-0.156	0.127	0.009
6141.05	${}^2\Pi_{1/2}$	-0.012	-0.027	-0.013	-0.010	0.000	0.456	-0.628	-0.040	0.075	0.000	-0.465	-0.146	0.010	0.389	-0.024
5878.75	${}^2\Delta_{3/2}$	0.014	0.012	-0.036	0.041	0.004	0.142	-0.267	0.291	-0.092	-0.008	-0.177	-0.182	-0.269	-0.815	0.104
5407.83	${}^2\Pi_{3/2}$	-0.019	0.009	0.036	0.026	0.011	-0.167	-0.119	0.872	-0.280	-0.057	0.089	0.051	0.128	0.263	-0.132
4744.54	${}^2\Delta_{5/2}$	-0.128	0.180	-0.025	-0.021	0.002	-0.261	-0.149	0.042	0.060	-0.010	-0.022	0.014	0.090	0.100	0.914
4710.96	${}^2\Sigma^+$	-0.369	0.555	0.050	-0.058	-0.003	-0.523	-0.317	-0.135	0.124	0.009	-0.095	-0.013	-0.079	-0.048	-0.353
4635.82	${}^2\Pi_{1/2}$	0.355	-0.599	-0.054	0.043	0.001	-0.557	-0.354	-0.057	0.252	-0.006	-0.040	0.045	0.000	-0.036	-0.062
4024.55	${}^2\Delta_{3/2}$	0.001	0.145	-0.456	0.168	0.028	0.131	0.147	0.290	0.775	-0.093	0.048	0.016	-0.071	0.028	-0.035
3674.79	${}^2\Pi_{3/2}$	0.127	0.115	-0.809	0.238	0.042	-0.079	-0.082	-0.157	-0.443	0.126	0.005	0.004	0.083	0.025	-0.031
2925.77	${}^2\Delta_{5/2}$	0.316	0.190	-0.011	-0.069	0.001	-0.014	-0.025	-0.090	-0.097	-0.917	-0.008	0.009	-0.002	0.000	-0.002
2896.89	${}^2\Sigma^+$	-0.762	-0.457	-0.129	0.231	-0.001	-0.001	0.022	-0.052	-0.068	-0.362	0.007	-0.027	-0.008	-0.011	-0.006
2044.09	${}^2\Delta_{3/2}$	-0.135	-0.141	-0.321	-0.911	0.145	0.006	0.022	0.049	-0.002	-0.008	0.009	-0.004	-0.071	-0.002	-0.011
1029.63	${}^2\Delta_{5/2}$	-0.012	-0.013	-0.095	-0.119	-0.988	0.001	0.002	0.020	-0.001	0.000	0.002	0.000	-0.007	0.001	-0.002

TABLE III.27 – Liste des vecteurs propres dans la base symétrisée du niveau rotationnel $J = 11^{1/2}$ de la parité e . Les termes dominants correspondant au caractère majoritaire de l'état électronique sont surlignés en jaune.

Si l'on suit le schéma décrit en section 2.1.2 et illustré en figure III.8, on en déduit que l'état ${}^2\Delta_{5/2}$ ($v'' = 2$) est perturbé par l'état ${}^2\Sigma^+$ ($v'' = 1$), perturbations créées par les termes spin-orbite $\Delta\Lambda = 1$, agissant de façons successives. Nous ne connaissons ni les valeurs en énergie des niveaux rotationnels $J = 10^{1/2}, 11^{1/2}$ de l'état ${}^2\Sigma^+$ ($v'' = 1$), ni les valeurs de l'état ${}^2\Pi_{1/2}$ (parité e). Les interactions spin-orbite $\Delta\Lambda = 1$ sont alors, en l'état actuel de l'ajustement, mal prises en compte, même si le modèle est censé le faire. On comprend alors la difficulté d'intégrer les deux niveaux rotationnels ($J = 10^{1/2}, 11^{1/2}$) de l'état ${}^2\Delta_{5/2}$ ($v'' = 2$), et bien qu'ils le soient pour $J = 10^{1/2}$, on note une différence entre la mesure et le calcul de -0.162 cm^{-1} . On a donc besoin des données de l'état ${}^2\Sigma^+$ ($v'' = 1$) et ${}^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$) (composante e) pour tenir compte des interactions très fortes entre ces

deux états. Ces interactions sont d'ailleurs représentées par les vecteurs propres issus de l'ajustement non-linéaire et détaillés en annexe C. Cependant, pour comprendre, nous avons représenté dans la table III.27, une partie des vecteurs propres pour le niveau rotationnel $J = 11^{1/2}$ de parité e . Dans cette table, on voit que l'ajustement a pris en compte les interactions $\Delta\Lambda = 2$ entre ${}^2\Sigma^+$ ($v'' = 1$) et ${}^2\Delta_{5/2}$ ($v'' = 2$) car les vecteurs propres montrent un caractère quasiment pur de l'état ${}^2\Delta_{5/2}$ à $v'' = 0$ (97.6%) mais des caractères mélangés pour $v'' = 1$ (84%) et $v'' = 2$ (83.5%). De plus, on peut noter le fort mélange entre les états ${}^2\Sigma^+$ ($v'' = 1$) et ${}^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$). Le niveau d'énergie situé à 4635.82 cm^{-1} , est composé à 36% de ${}^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$) et 31% de ${}^2\Sigma^+$ ($v'' = 1$) alors qu'un mélange de 27% de ${}^2\Sigma^+$ ($v'' = 1$) et de 31% de ${}^2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$) est observé pour le niveau d'énergie situé à 4710.96 cm^{-1} . Ces interactions $\Delta\Lambda = 1$, expliquant les interactions $\Delta\Lambda = 2$ entre ${}^2\Sigma^+$ ($v'' = 1$) et ${}^2\Delta_{5/2}$ ($v'' = 2$).

Au niveau rotationnel inférieur, $J = 10^{1/2}$, on note très clairement un début de déviation de -0.162 cm^{-1} entre l'expérience et le modèle pour l'état ${}^2\Delta_{5/2}$ ($v'' = 2$). En relevant les valeurs notées en annexe C pour $J = 10^{1/2}$, on obtient de la même façon que précédemment un niveau d'énergie qui est un mélange de 61% de ${}^2\Delta_{5/2}$ ($v'' = 1$), de 27% de ${}^2\Sigma^+$ ($v'' = 0$) et de 10% $\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$) et un second niveau très proche en énergie qui est un mélange de 37% de ${}^2\Delta_{5/2}$ ($v'' = 1$) de 42% de ${}^2\Sigma^+$ ($v'' = 0$) et de 15% de $\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$). On comprend alors que, dans ces conditions, on est très loin du cas (a) de Hund décrit dans le chapitre I et qu'il est difficile de réellement faire la différence entre ces 2 états. A contrario, l'analyse des vecteurs propres de la composante f nous donne un état à 2753 cm^{-1} avec 97% de ${}^2\Delta_{5/2}$ ($v'' = 1$) et l'état à 3133 cm^{-1} avec 70% de ${}^2\Sigma^+$ ($v'' = 0$).

Il est évident que la meilleure façon d'augmenter la qualité de l'ajustement est d'accroître le volume de la base de données. Il faut donc observer l'état $\Pi_{1/2}$ (composantes e et f) sur plusieurs niveaux vibrationnels. Pour ce faire, une expérience à deux lasers, telle que l'ont pratiquée l'équipe de R. W. Field, peut être une solution afin d'atteindre l'état désiré à partir d'un pompage par émission stimulée (cf. figure III.5). L'observation de l'état ${}^2\Sigma^+$ a, elle aussi, besoin d'être étendue afin que l'ajustement puisse tenir compte des importantes interactions.

3 Exploitation des spectres en champ magnétique

3.1 Ajustement linéaire des composantes Zeeman

Dans ce deuxième volet de mes travaux de thèse, nous ne ferons référence qu'à l'isotopologue ^{58}NiH , car bien qu'ayant enregistré plusieurs spectres contenant au moins ^{60}NiH , seules des analyses sur l'isotopologue principal ont été menées. L'essentiel de mon travail s'est concentré sur l'analyse des spectres enregistrés en excitation, ensuite ces données ont été mises en commun avec des informations extraites des deux spectres Zeeman enregistrés en fluorescence dispersée (analyse A. Ross). Les deux analyses ont été regroupées dans un seul et même ajustement linéaire très semblable à celui utilisé en champ nul mais permettant le calcul des facteurs de Landé en intégrant les composantes Zeeman M_J des raies enregistrées ainsi que le champ magnétique. Le traitement de données utilise la relation Zeeman I.56 étudiée en chapitre I afin de déterminer les facteurs de Landé effectifs $g_{\text{eff}}(J)$.

$$\Delta E = T'_{vJ} - T''_{vJ} + E'_{\text{Zee}} - E''_{\text{Zee}} \quad (\text{III.4})$$

avec $E_{\text{Zee}} = \frac{\mu_B B M_J \Omega}{J(J+1)} g_{\text{eff}}(J)$.

Nous avons particulièrement fait attention, lors de la combinaison des deux jeux de données, au calibrage des champs magnétiques. Pour ce faire, on considère deux spectres de la même raie enregistrés pour deux intensités différentes de champ magnétique, on fait le rapport des écarts entre des composantes (choisies bien résolues et les plus éloignées possible : par exemple entre $\sigma^+(-3^{1/2})$ et $\sigma^+(1^{1/2})$ sur la figure III.11) et on le compare au rapport des champs magnétiques qui doit être le même. Nous avons pris comme référence la raie $P(3^{1/2})$ de la transition électronique $B \leftarrow X_1$ ($17408-17410 \text{ cm}^{-1}$) qui a été enregistrée en polarisation σ avant chaque séance d'expérimentation. La différence avec le champ magnétique lu sur la sonde de Hall est rarement plus de 3%.

Nous avons enregistré plusieurs raies des différentes transitions électroniques (cf. figure III.28) déjà étudiées en champ nul à une dizaine de champs magnétiques différents, l'intégralité de nos mesures est donnée en annexe sur CD-ROM. Nous nous sommes alors trouvés face à 3 cas possibles pour les composantes Zeeman :

1. Elles sont spectralement résolues

2. Elles sont partiellement résolues, et doivent être traitées par déconvolution.
3. Elles ne sont pas du tout résolues, mais la comparaison avec un spectre simulé permet d'estimer des facteurs de Landé si ceux-ci sont connus pour au moins un des états impliqués dans la transition.

Dans les deux premiers cas, nous avons ajusté les données en fréquence (cm^{-1}) sur la formule III.4 afin de déterminer les facteurs de Landé effectifs. Par la suite, nous considérerons les questions d'intensité de ces raies.

3.1.1 Cas des composantes résolues

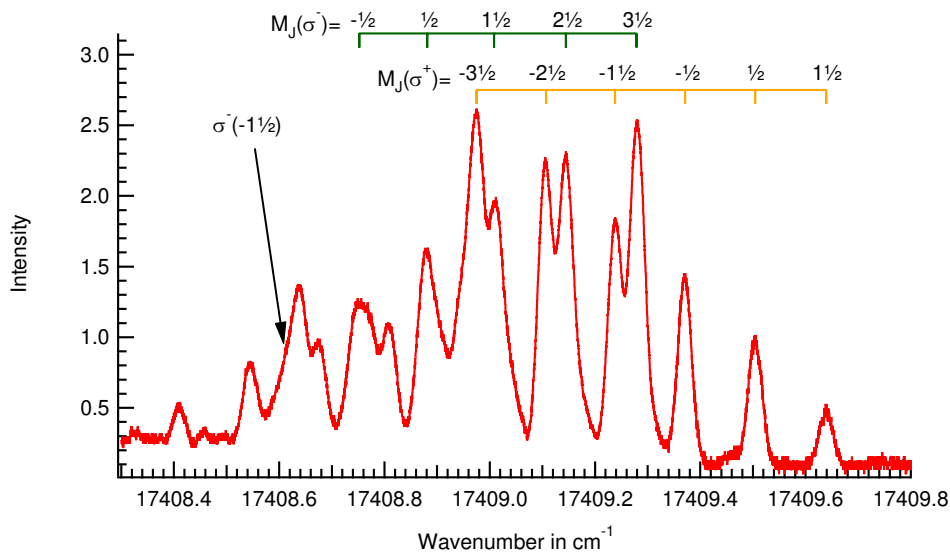


FIGURE III.11 – Illustration des composantes M_J'' de la raie $P(3^{1/2})$ de la transition électronique $B \leftarrow X_1(1-0)$ enregistrée en polarisation σ à un champ magnétique de 0.77 T. On observe un recouvrement isotopique à la gauche du spectre entre les isotopologues ^{58}NiH et ^{60}NiH . La composante $\sigma^-(-1^{1/2})$ pour ^{58}NiH n'est pas relevée et est approximativement pointée par la flèche.

Il s'agit du cas le plus simple de l'analyse, rencontré généralement à bas J lorsque le nombre de composantes des sous-niveaux Zeeman est peu élevé et lorsque le champ magnétique est suffisant pour les séparer. On peut cependant avoir le cas d'une raie où toutes les composantes Zeeman sont bien séparées mais où les contributions de plusieurs isotopologues se superposent. On rappelle en effet que lors de l'enregistrement des spectres en excitation nous ne sommes pas sélectifs isotopiquement. Les transitions ayant $\Delta v = 0$

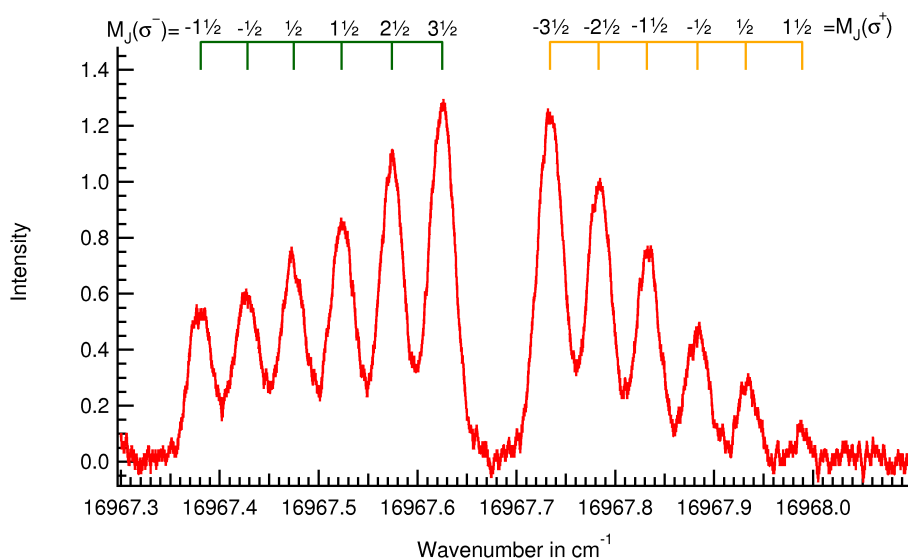


FIGURE III.12 – Raie $P(3^{1/2})$ de la transition électronique $A \leftarrow X_1 (1-0)$ enregistrée en polarisation σ à un champ magnétique de 0.77 T. Le recouvrement isotopique n'est ici quasiment pas visible bien que présent sur les composantes σ^- . On peut donc relever la fréquence de toutes les composantes pour les inscrire dans la base de données à ajuster.

et surtout avec $v = 0$, sont les plus affectées par la superposition isotopique car les niveaux vibrationnels sont proportionnels à $\sqrt{\frac{k}{m}}$.

Pour servir d'exemple, nous présentons dans la figure III.11, le cas de la raie $P(3^{1/2})$ de la transition électronique $B \leftarrow X_1 (\sigma_0 = 17408.5 \text{ cm}^{-1})$ enregistrée à un champ $B = 0.77 \text{ T}$, pour lequel presque toutes les composantes Zeeman sont résolues pour ^{58}NiH . Les composantes σ^+ , situées à droite du spectre, sont parfaitement identifiables, mais les composantes σ^- , sont en partie recouvertes par l'isotopologue ^{60}NiH ; il est plus difficile de pointer avec précision $\sigma^-(-1/2)$ et $\sigma^-(-1^{1/2})$.

La figure III.12 illustre une raie $P(3^{1/2})$ de la transition électronique $A \leftarrow X_1 (1-0)$ soumise au même champ magnétique : 0.77 T. Le recouvrement isotopique est toujours présent (en champ nul l'écart entre les 2 isotopologues principaux pour cette raie est de 0.367 cm^{-1}), mais apparaît plus difficilement au premier abord, en raison du recouvrement fortuit qui induit un élargissement apparent et une augmentation de l'intensité des composantes pour $\sigma < 16967.7 \text{ cm}^{-1}$.

3.1.2 Cas des composantes partiellement résolues

Il est très rare que toutes les composantes Zeeman soient parfaitement résolues par notre technique expérimentale limitée par des largeurs Doppler d'environ 0.02 cm^{-1} . Les composantes les plus extrêmes sont généralement isolées, mais les autres pics doivent être déterminés par déconvolution. Nous avons alors utilisé un algorithme de déconvolution, écrit dans une procédure du logiciel Igor Pro 6.1, afin d'obtenir une estimation des fréquences des pics que nous cherchons, en supposant une forme gaussienne des raies. La figure III.13 est un exemple du travail effectué. La définition préalable de la ligne de base est critique pour la déconvolution. Il est essentiel de couvrir la totalité de la raie afin de ne pas subir des distorsions sur les centres des pics. Cette ligne de base est représentée en vert sur la figure, alors que l'ajustement en intensité du profil de raie est en bleu et est superposé à notre spectre expérimental. Enfin, juste en dessous de la simulation, se

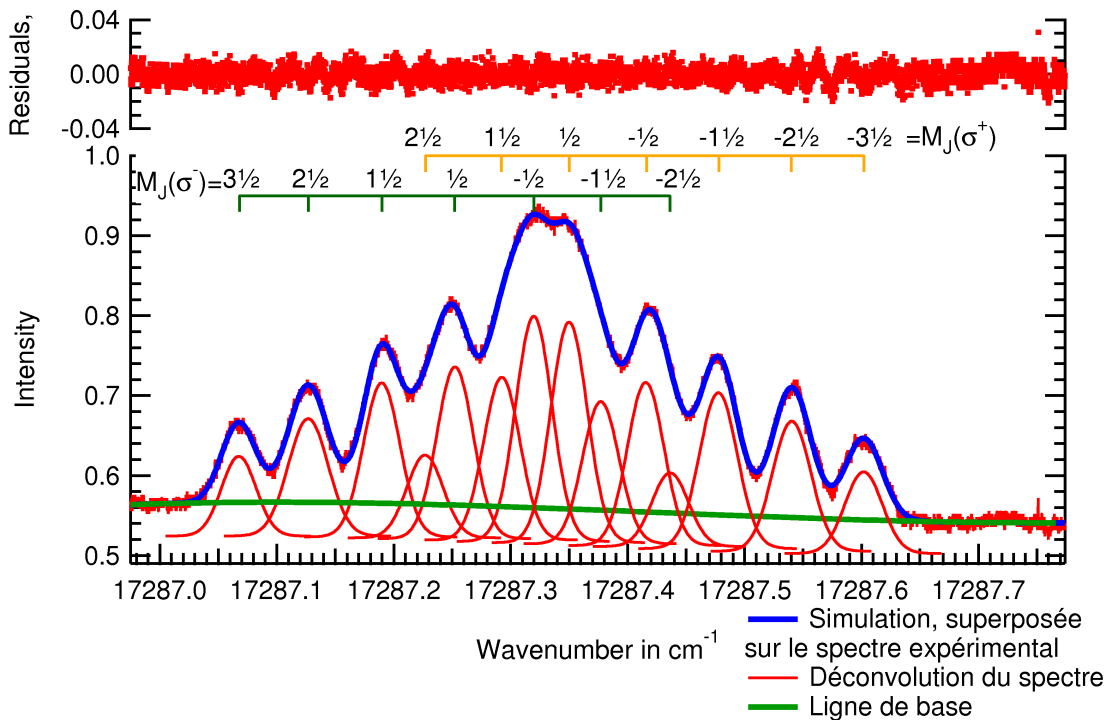


FIGURE III.13 – Raie $Q_{ef}(3^{1/2})$ de la transition électronique $I \leftarrow X_1(0-0)$ enregistrée en polarisation σ à un champ magnétique de 0.47 T. Les composantes des sous-niveaux Zeeman sont ici partiellement résolues et un algorithme de déconvolution est alors utilisé pour extrapoler les différentes composantes. Les résidus de l'ajustement en intensité sont également représentés sur le graphe et une incertitude d'environ 2% est relevée.

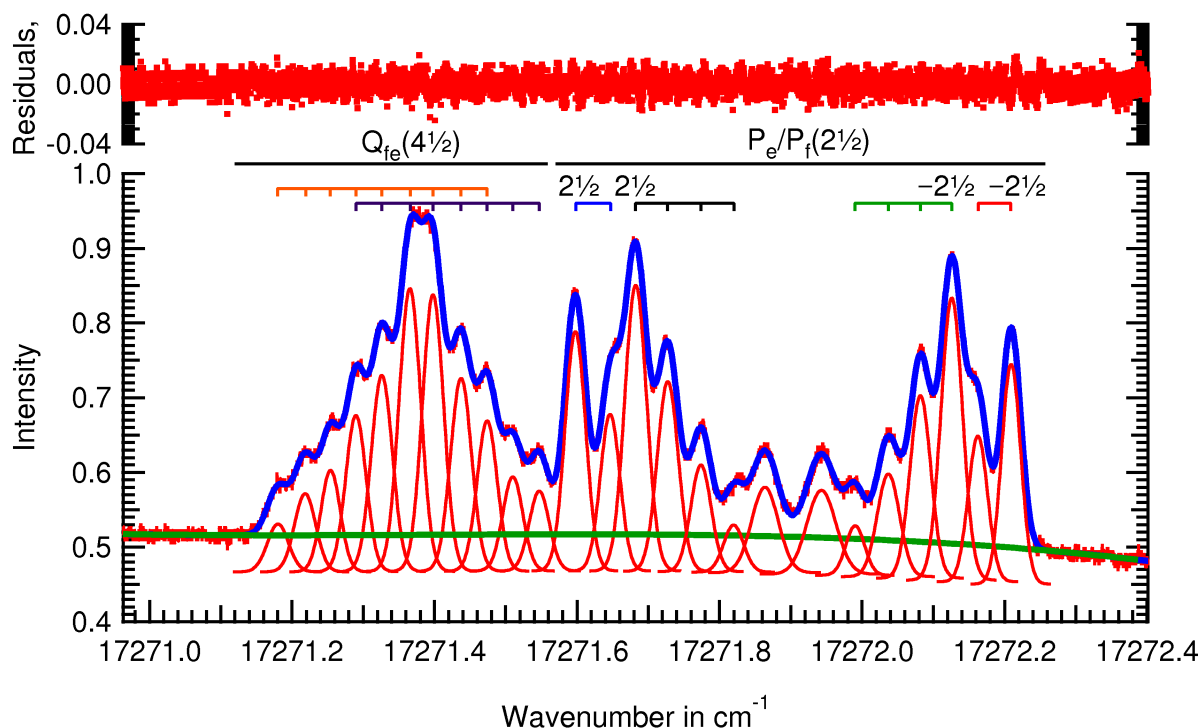


FIGURE III.14 – Raie $Q_{fe}(4^{1/2})$ recouverte par les raies $P_e(2^{1/2})$ et $P_f(2^{1/2})$ de la transition $I \leftarrow X_1 \ ^2\Delta_{5/2} (0 - 0)$. L’algorithme de déconvolution permet d’avoir une bonne estimation des composantes des sous-niveaux Zeeman des 3 raies mises en jeu.

trouve le spectre déconvolué qui conduit à des nombres d’ondes de transitions que l’on intègre à notre base de données spectrales. Pour optimiser l’ajustement en intensité, on relève la largeur à mi-hauteur d’une composante isolée, telle $\sigma^+(3^{1/2})$ dans notre exemple. Cette largeur à mi-hauteur sert alors de référence aux autres composantes. Il y a trois paramètres à ajuster par pic : l’amplitude, la position et la largeur. Ils sont ensuite ajustés à partir d’une fonction gaussienne définie par Igor Pro 6.1. La qualité de l’ajustement en intensité est exprimée à partir des résidus en haut de la figure III.13 et on notera que l’incertitude sur les intensités est d’environ 2%.

Nous avons traité de la sorte plusieurs spectres, souvent des enregistrements en polarisation σ du fait que les recouvrements entre composantes σ^+ et σ^- sont très fréquents (il y a plus de composantes en polarisation σ). Cet ajustement en intensité est utilisé pour relever des fréquences de composantes Zeeman dans des spectres partiellement résolus dans le but de les intégrer dans un ajustement global en fréquence.

3.1.3 Cas des composantes non résolues

Selon les raies et la transition électronique observées, les structures Zeeman vont devenir inobservables à partir d'un certain niveau rotationnel. Plus J augmente et plus le nombre de sous-niveaux augmente ($2J + 1$ composantes). Dans ce cas, et combiné avec la largeur Doppler qui limite notre résolution, le profil de raie apparaît très vite comme une seule structure dont il est impossible d'identifier les composantes Zeeman, et seul un élargissement important indique que l'on observe NiH en champ magnétique. Cependant, certaines raies au premier niveau rotationnel, comme $Q(2^{1/2})$ de la transition électronique $B \leftarrow X_1(1-0)$ par exemple, ont un profil de raie où les composantes Zeeman ne sont pas visibles. Nous avons, en effet, vu que pour ce cas, la séparation des niveaux d'énergie était trop faible pour que les structures des sous-niveaux Zeeman soient observables par notre technique expérimentale (en réalité, pour le niveau rotationnel $J = 2^{1/2}$ on considère que les 6 composantes sont toutes confondues et ont donc la même valeur en nombre d'onde, et cela devient de moins en moins vrai au fur et à mesure que le niveau rotationnel augmente, entraînant dans le même temps une augmentation de la largeur du profil de raie). Dans ces cas là, nous n'utilisons plus la méthode de déconvolution expliquée précédemment : nous avons besoin d'un modèle pour les intensités et prendrons alors les formules de Hönl-London tabulées en table I.1. On peut cependant noter que, dans l'état actuel du développement de notre modèle, cette méthode donne des résultats beaucoup moins précis que celles explicitées précédemment, d'où la nécessité d'obtenir des spectres dans lesquels la structure Zeeman est a priori résolue.

3.2 Détermination des facteurs de Landé

3.2.1 Modélisation simultanée des profils Zeeman en fréquence et en intensité avec les formules de Hönl-London

Dans ce paragraphe, nous allons aborder la façon dont nous avons utilisé les formules Hönl-London pour modéliser certaines raies du spectre enregistrées en excitation. Bien que, dans le paragraphe précédent, nous avons dit que cette méthode était adaptée dans les cas où les composantes Zeeman sont non résolues, celle-ci a été essayée avec plusieurs raies résolues dans le but de vérifier la justesse du modèle, en fréquence et en intensité. Le

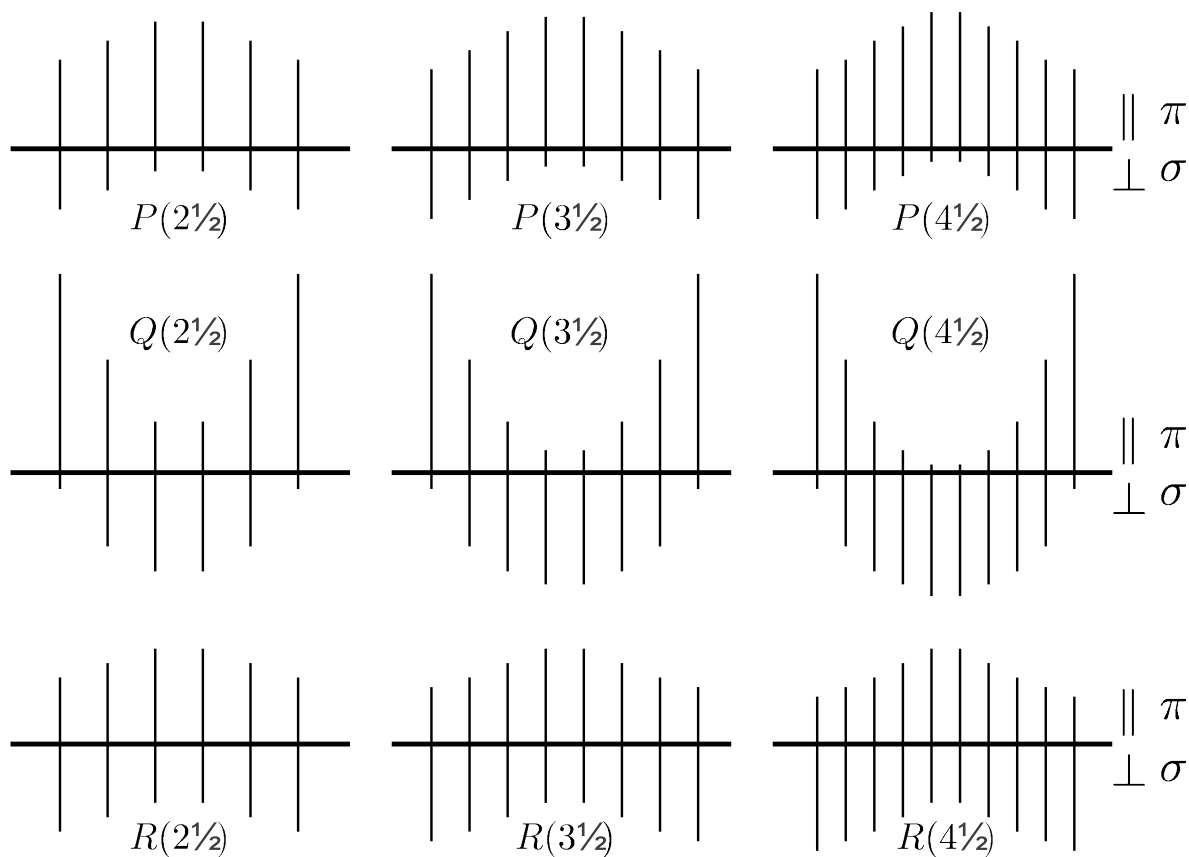


FIGURE III.15 – *Splitting Zeeman des premières raies de la transition électronique $I(\Omega' = 3/2) - X_1^2\Delta_{5/2}$. La longueur des raies donne l'intensité. La partie en dessous de la ligne horizontale est polarisée perpendiculairement alors que la partie au dessus est polarisée parallèlement à la direction du champ magnétique. Cette figure est une adaptation des schémas donnés dans le livre de G. Herzberg[38], page 302.*

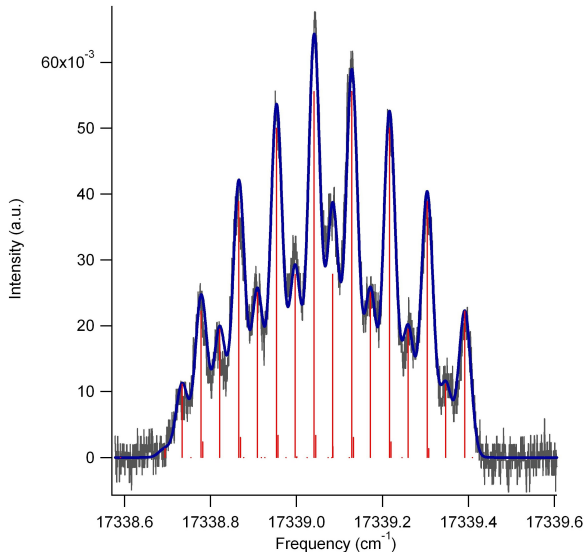


FIGURE III.16 – Ajustement manuel de la raie $R_e(3^{1/2})$ de la transition $I \leftarrow X_1(1-0)$ enregistrée en polarisation π .

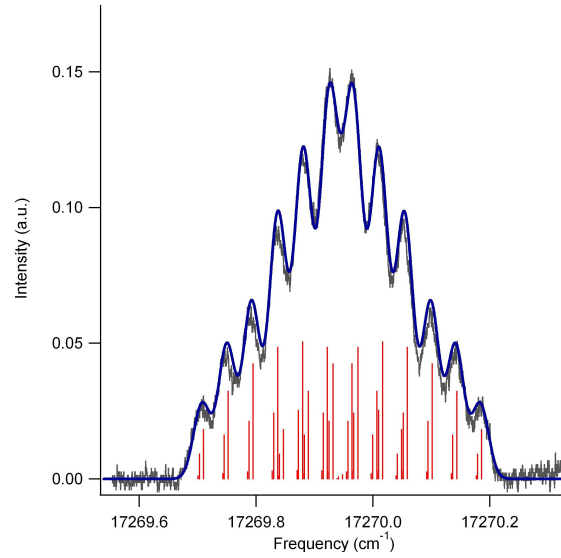


FIGURE III.17 – Ajustement manuel de la raie $Q_{ef}(4^{1/2})$ de la transition $I \leftarrow X_1(1-0)$ enregistrée en polarisation σ .

programme utilisé, développé par notre équipe, est évoqué dans le chapitre I, mais l'on va maintenant superposer un spectre enregistré en excitation avec la simulation obtenue par le programme afin de procéder à un ajustement manuel et itératif. Le modèle prend en compte les abondances naturelles des différents isotopologues fournies en table I.7 ainsi que la largeur à mi-hauteur d'une raie, le champ magnétique appliqué à la source, les valeurs de ΔM_J , J' , J'' , Ω' , Ω'' , g'_{eff} , g''_{eff} et les valeurs des fréquences de chaque isotopologue en champ nul. On peut également noter qu'une contribution résiduelle de la raie en champ nul doit être prise en compte, en moyenne de l'ordre de quelques pourcents. En effet, dans notre système de détection, selon l'axe du laser, nous récoltons un faible signal de fluorescence de molécules présentes en dehors de la région aimantée. Un effet similaire serait observé si le faisceau laser n'était, par exemple, pas parfaitement transverse au circuit magnétique. Enfin, comme dit précédemment, on va procéder par itérations successives afin d'ajuster les valeurs de g_{eff} , puis de B grâce à la combinaison de différents spectres.

Sur les diverses modélisations effectuées, nous avons observé un problème récurrent, et pour l'instant sans solution, dans notre modèle en intensité. Pour illustrer cette incompatibilité entre l'expérience et les simulations, nous allons étudier deux raies de la transition électronique $I \leftarrow X_1(0-0)$ en polarisation σ et π : $R(3^{1/2})$ et $Q(4^{1/2})$. Ces

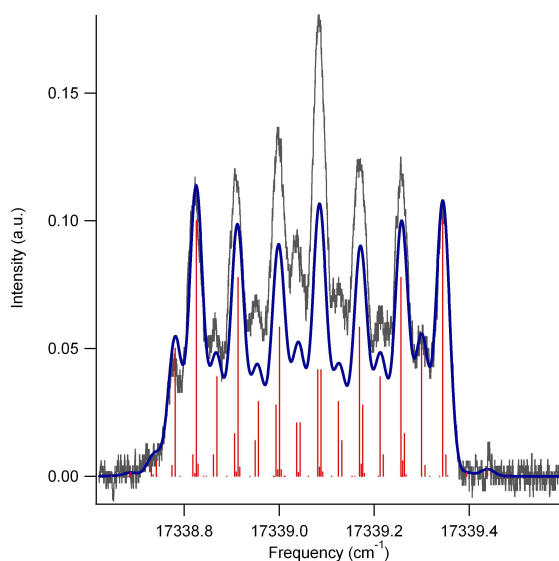


FIGURE III.18 – Ajustement manuel de la raie $R_e(3^{1/2})$ de la transition $I \leftarrow X_1(1-0)$ enregistrée en polarisation σ .

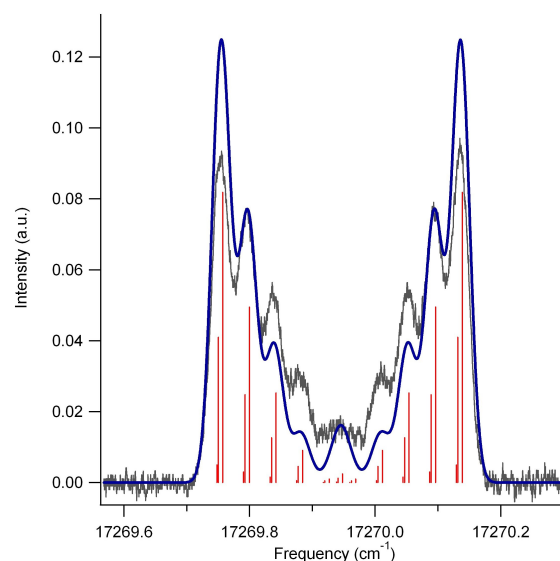


FIGURE III.19 – Ajustement manuel de la raie $Q_{ef}(4^{1/2})$ de la transition $I \leftarrow X_1(1-0)$ enregistrée en polarisation π .

deux transitions ont en commun l'état supérieur $I(J = 4^{1/2})$.

Dans les différentes illustrations proposées, sont représentés, en noir le spectre expérimentale, en bleu la simulation à partir des formules de Hönl-London et en rouge le spectre bâton.

Les figures III.16 et III.17, qui représentent respectivement la raie $R(3^{1/2})$ excitée en polarisation π et la raie $Q(4^{1/2})$ excitée en polarisation σ , illustrent le cas où la simulation et l'expérience s'ajustent parfaitement. En effet, nous observons que les spectres des raies P (non représentée dans l'exemple) et R , enregistrés en polarisation π , ou les spectres des raies Q , enregistrés en polarisation σ , sont parfaitement modélisés en intensité à partir des formules de Hönl-London.

La situation est différente lorsque l'on inverse la polarisation (on précise que l'on ne change aucun paramètre dans le programme de modélisation excepté ΔM_J). En effet, les figures III.18 et III.19 représentent les mêmes raies que précédemment et seule la polarisation de la source excitatrice a changé. Si pour les raies de la branche Q , l'allure du profil de raie est sensiblement identique à la simulation, bien que les intensités ne soient pas correctement ajustées, il n'en est pas de même pour la branche R tel que l'on peut le voir sur l'illustration III.18. Alors que l'intensité des composantes enregistrées

sur le spectre semble croître de l'extérieur (composante $\sigma^-(-3^{1/2})$ à droite et composante $\sigma^+(3^{1/2})$ à gauche) vers l'intérieur (somme des composantes $\sigma^-(-1/2)$ et $\sigma^+(1/2)$ au centre), la simulation propose l'inverse. Il apparaît évident qu'un phénomène dont nous ne tenons pas compte dans notre modèle nuit fortement à l'ajustement. L'hypothèse selon laquelle les spectres ont été enregistrés avec un signal saturé a été émise pour expliquer un tel écart entre l'expérience et la simulation, néanmoins les conditions expérimentales sont les mêmes entre les spectres illustrés en figure III.16 et III.17 et ceux représentés en III.18 et III.19. De plus, des enregistrements de plus faible intensité ont également été produits présentant le même problème.

Quoiqu'il en soit, alors que nous avons besoin d'un modèle capable d'ajuster les spectres d'excitation en intensité, nous ne pouvons actuellement nous satisfaire du modèle proposé pour une grande partie des enregistrements car nous avons également besoin de modéliser les spectres des raies R et P en polarisation π et les raies Q en polarisation σ .

3.2.2 Ajustement linéaire global en fréquence

Excitation	Branches	J'_{\max}
$A - X_1 (1 - 0)$	P, Q et R	$7^{1/2}$
$B - X_1 (1 - 0)$	P et Q	$5^{1/2}$
$I - X_1 (0 - 0)$	P, Q et R	$6^{1/2}$
$E - X_1 (1 - 0)$	P, Q et R	$7^{1/2}$
$D - X_1 (1 - 0)$	P, Q et R	$5^{1/2}$
Fluorescence résolue par TF	Branches	J''_{\max}
$A - X_1 (1 - 0)$	Q	$6^{1/2}$
$B - X_1 (1 - 0) (1 - 2)$	P, Q et R	$4^{1/2}$ et $5^{1/2}$
$F - X_1 (1 - 0) (1 - 1)$	Q et R	$5^{1/2}$ et $5^{1/2}$
$I - W_1 (0 - 0) (0 - 1)$	P, Q et R	$7^{1/2}$ et $6^{1/2}$
$I - X_2 (0 - 0) (0 - 1)$	P, Q et R	$4^{1/2}$ et $4^{1/2}$
Nbr. de raies	Nbr. de paramètres effectifs	Nbr. de champs magnétiques différents
3227	219	13
Écart-type non pondéré (cm^{-1})		
4.75×10^{-3}		

TABLE III.28 – Tableau résumant les données utilisées lors de l'ajustement linéaire pour l'isotopologue principal.

J	parité	g_{eff} de ce travail			g_{eff} McCarthy [20]
		$I(v' = 0)$	$E(v' = 0)$	$D(v' = 1)$	$D(v' = 1)$ McCarthy
1.5	e	1.636(3)	1.043(13)	0.830(8)	
1.5	f	1.629(3)	1.128(13)	0.412(10)	
2.5	e	1.932(5)	0.977(10)	0.733(7)	
2.5	f	1.894(5)	1.350(10)	-0.183(12)	
3.5	e	2.361(6)	0.833(11)	0.631(25)	2.37
3.5	f	2.281(6)	1.726(10)	-0.069(25)	2.28
4.5	e	2.846(8)	0.603(15)	0.430(29)	2.91
4.5	f	2.714(8)	2.254(17)	0.641(18)	2.77
5.5	e	3.547(13)	0.420(20)	0.149(35)	3.59
5.5	f	3.327(15)	2.929(25)	1.149(35)	3.39
6.5	e	4.308(20)	0.228(30)	0.014(97)	4.42
6.5	f	4.094(19)	3.667(34)		4.17

TABLE III.29 – Valeur des facteurs de Landé effectifs des états excités $\Omega' = 3/2$. Ces résultats sont tous obtenus en LIF, soit enregistrés en excitation et en fluorescence dispersée pour l'état I , et exclusivement en excitation pour les états E et D . Les valeurs entre parenthèses correspondent à la déviation standard 1σ en unité du dernier chiffre après la virgule. On constate que les facteurs de Landé cités pour un état $D(v' = 1)$ dans la littérature correspondent à l'état maintenant identifié comme $I(v' = 0)$.

Dans ce paragraphe, nous allons exposer les résultats de l'ajustement linéaire utilisés pour déterminer les valeurs des facteurs de Landé à partir des relevés en nombre d'onde des composantes obtenus par les méthodes précitées.

Ces résultats sont tabulés en table III.29 et III.31 pour les états excités et en table III.32 pour les états de basse énergie. Comme on peut le voir, les états de basse énergie et les états excités sont traités de la même manière dans cette analyse numérique. Cependant, les résultats concernant les 5 états du supermultiplet sont abordés avec plus de détails dans la section 3.3.

Les spectres de fluorescence dispersée obtenus par transformée de Fourier indiquaient que les états $\Omega'' = 3/2$ avaient une réponse magnétique assez différente des autres états (cf. figure III.20). Les raies étaient élargies à J élevé indiquant que ces transitions maintiennent une forte réponse magnétique à ces niveaux rotationnels : c'est typiquement la signature recherchée par les astrophysiciens. Nous avons donc cherché à étendre notre étude aux états $\Omega' = 3/2$. En spectroscopie d'excitation, les transitions électroniques $I, E, D(\Omega' =$

$3/2) \leftarrow X_1^2\Delta_{5/2}$ sont plutôt faibles et en supposant que le cas (a) de Hund soit toujours respecté, cela suggère que nous avons $\Delta\Omega \neq \Delta\Lambda$ et peut-être $\Delta\Sigma \neq 0$. Dans ce qui suit nous allons présenter les valeurs des facteurs de Landé obtenues suite à nos expériences en spectroscopie d'excitation avec champ magnétique.

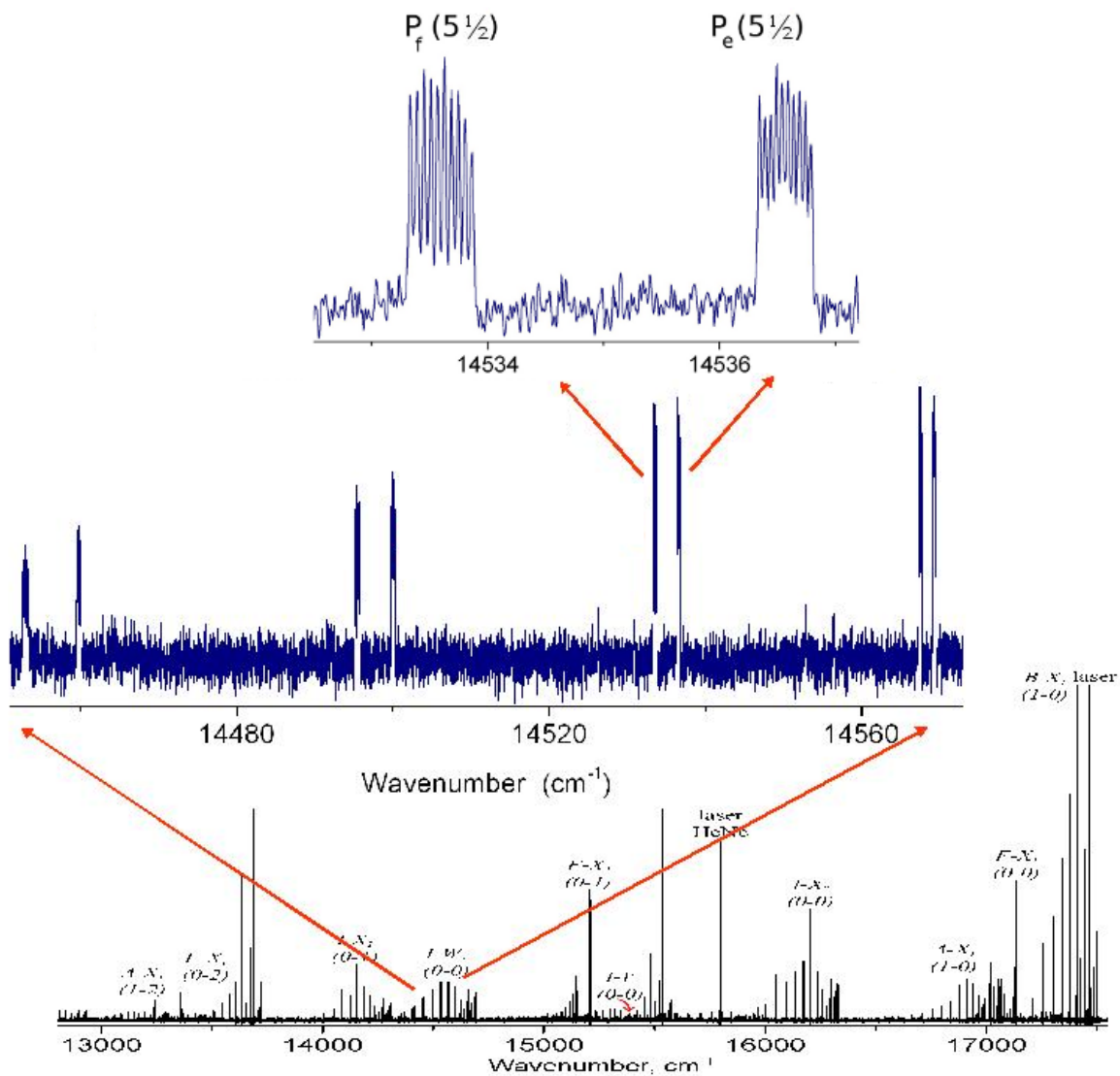


FIGURE III.20 – Structure Zeeman de raies, P_f et P_e à $J = 5\frac{1}{2}$ du système $I \rightarrow W_1$. Spectre enregistré par spectroscopie de Fourier à 0.72 T avec une résolution de 0.022 cm^{-1} .

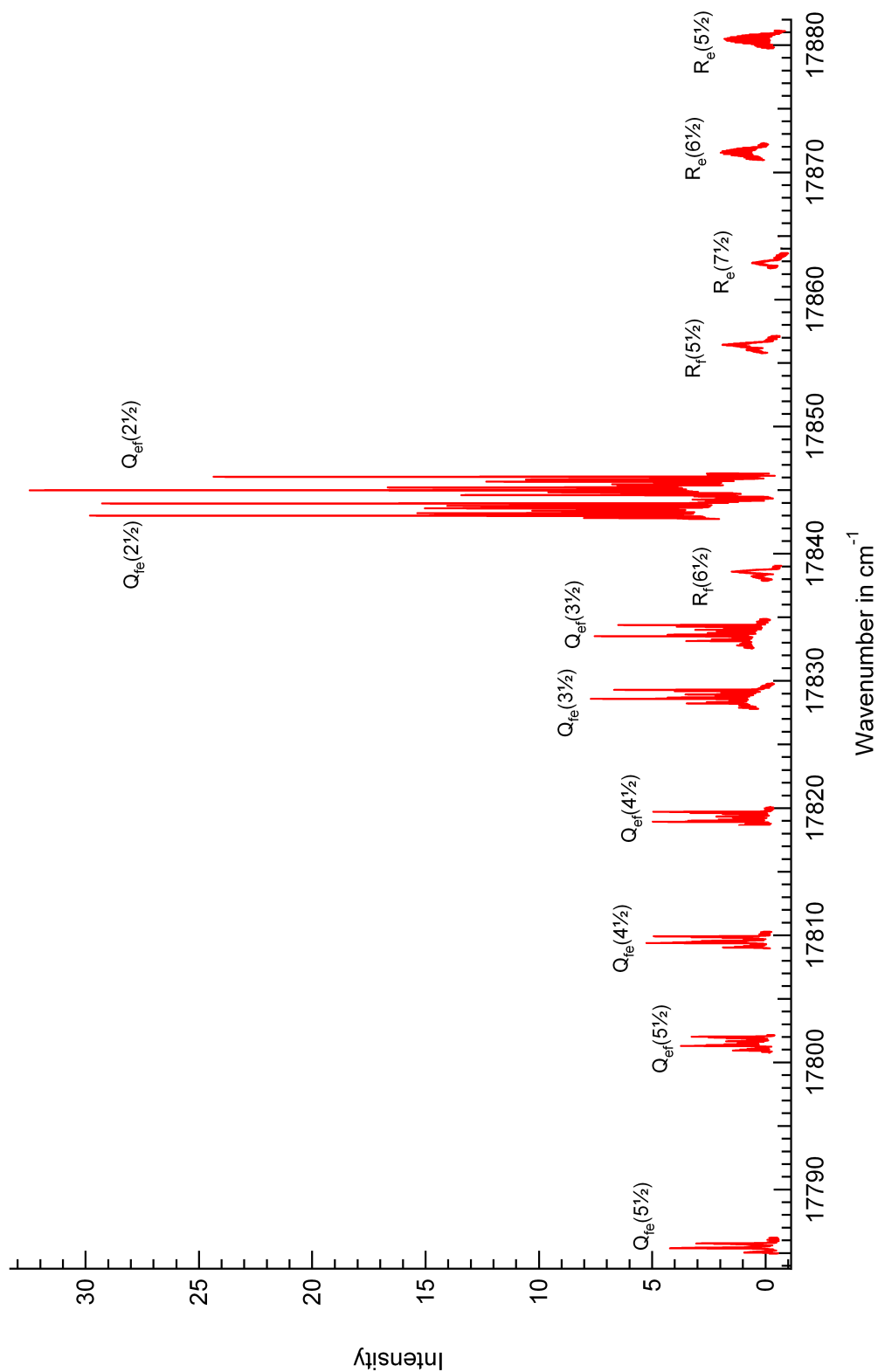


FIGURE III.21 – Raies Q et R de la transition électronique $E \leftarrow X_1^2\Delta_{5/2}$ enregistrées en spectroscopie d'excitation avec un champ magnétique de 0.64 T en polarisation π . Les raies $P(2\frac{1}{2})$ et $P(3\frac{1}{2})$ ne figurent pas sur ce spectre car elles n'ont pas été enregistrées à ce champ magnétique. Tous les spectres utilisés pour cette mosaïque sont disponibles en annexe sur le CD-ROM.

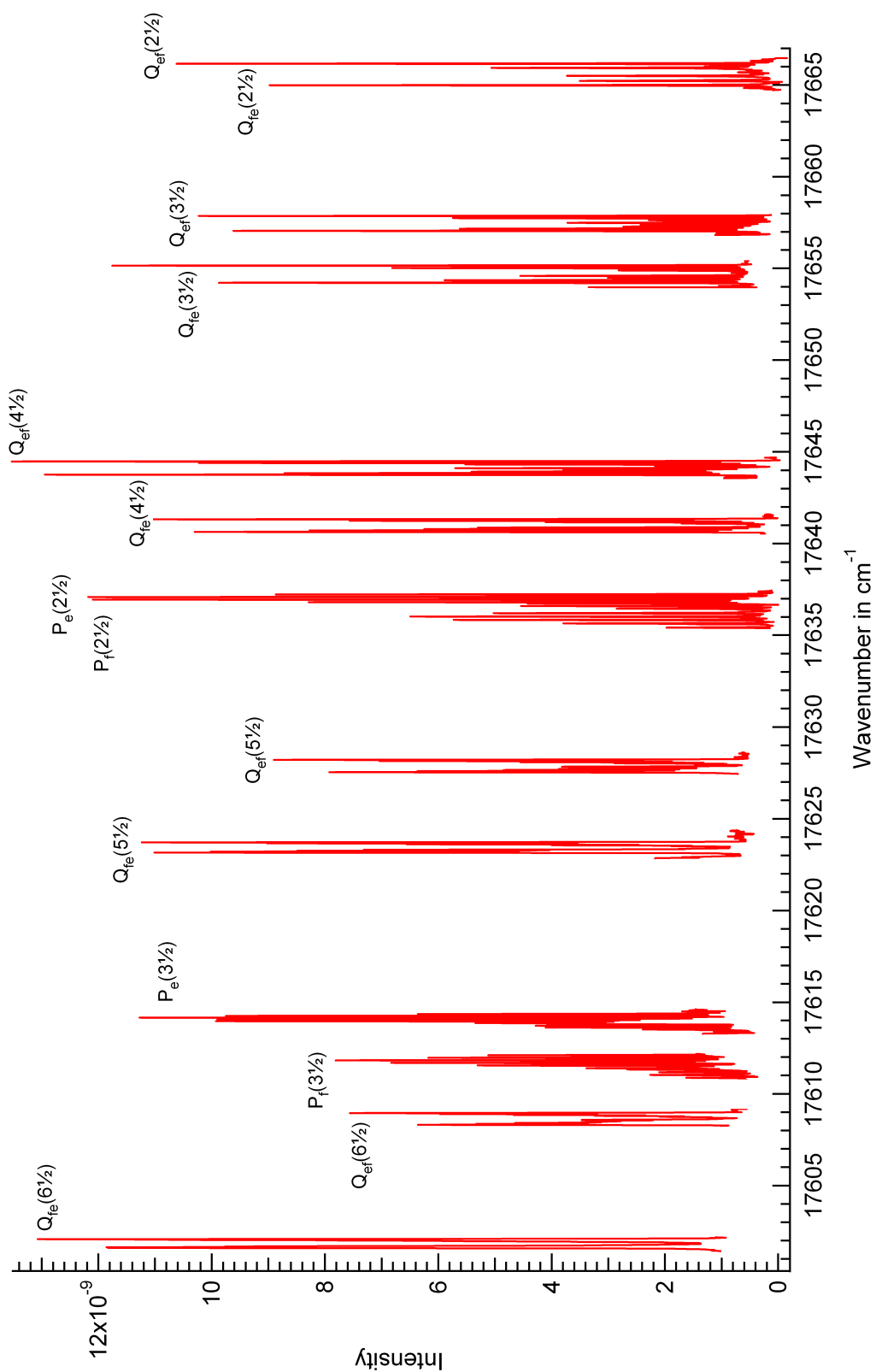


FIGURE III.22 – Raies P et Q de la transition électronique $D \leftarrow X_1^2 \Delta_{5/2}$ enregistrées en spectroscopie d'excitation avec un champ magnétique de 0.56 T en polarisation π . Tous les spectres utilisés pour cette mosaïque sont disponibles en annexe sur le CD-ROM.

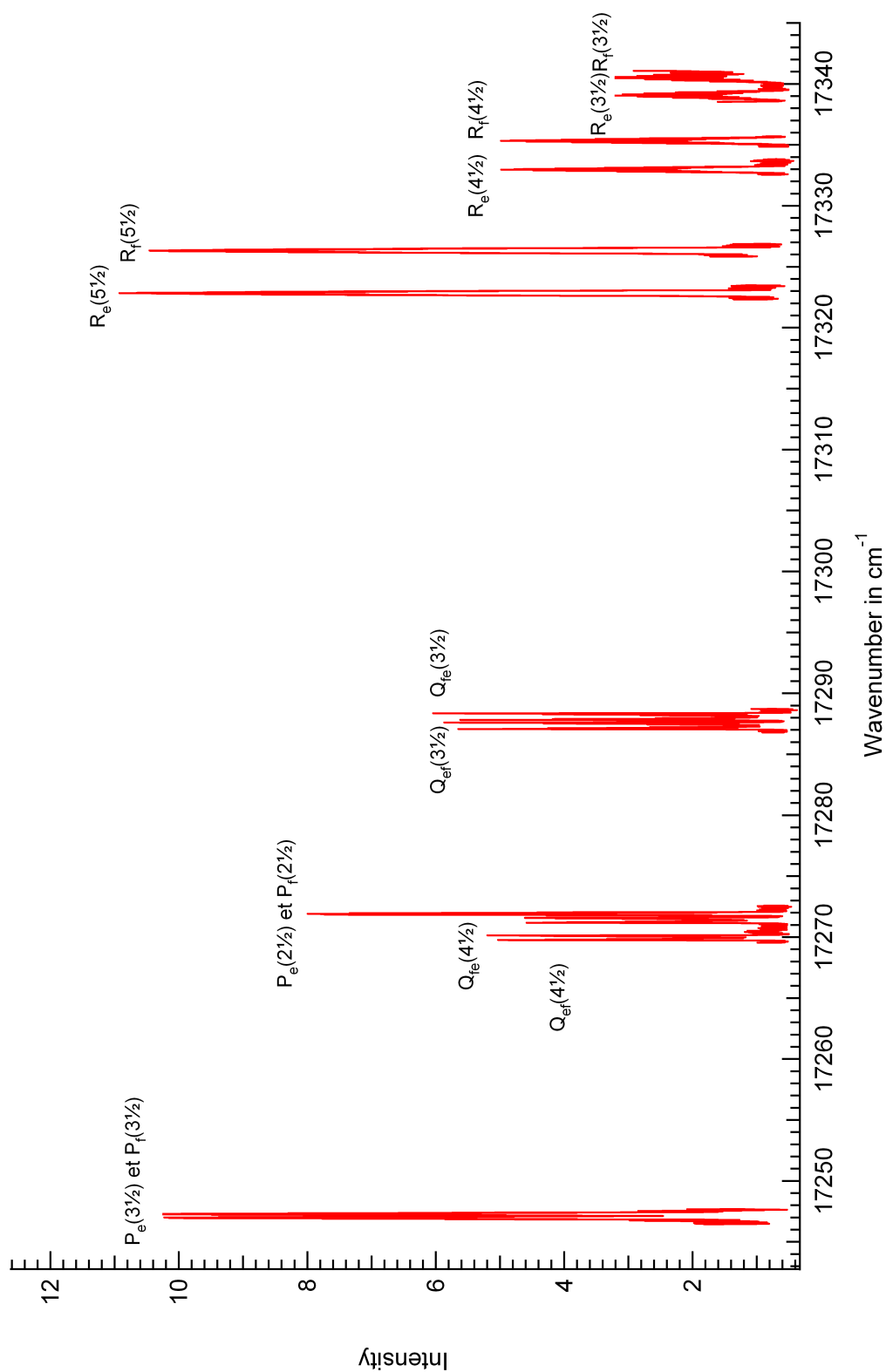


FIGURE III.23 – Raies P , Q et R de la transition électronique $I \leftarrow X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$ enregistrées en spectroscopie d'excitation avec un champ magnétique de 0.59 T en polarisation π , exceptées les raies $R(5^{1/2})$ enregistrées à $B = 0.73$ T. Tous les spectres utilisés pour cette mosaïque sont disponibles en annexe sur le CD-ROM.

La table III.29 liste les valeurs des facteurs de Landé effectifs, déterminées par l'ajustement linéaire, pour les états $\Omega' = 3/2$. McCarthy *et al.* fournissent des valeurs de facteurs de Landé, uniquement pour l'état $D(\Omega' = 3/2, v' = 1)$ à partir de $J = 3^{1/2}$. On remarque au premier abord que nos valeurs ne coïncident absolument pas avec celles publiées par McCarthy et que leur estimation $g'_{\text{eff}} = 1.84$ pour $J = 1^{1/2}$ (trouvée par extrapolation) est très supérieure à nos observations. En étudiant les valeurs de façon plus précise, on note que les g'_{eff} donnés pour l'état $D(\Omega' = 3/2, v' = 1)$ par McCarthy *et al.* correspondent en fait à nos valeurs de facteurs de Landé de l'état $I(\Omega' = 3/2, v' = 0)$. On peut donc en déduire qu'il y a une erreur dans leur attribution des états électroniques. Nous avons pris comme source de référence les fréquences de raies en champ nul données par Kadavathu *et al.*[31], pour l'état électronique $D(\Omega' = 3/2, v' = 1)$, afin d'effectuer nos propres observations. La table III.30 donne une comparaison entre les nombres d'onde $Q(J'')$ observés par nos expérimentations et ceux donnés dans la littérature. La correspondance ne fait aucun doute sur l'état que nous avons appelé $D(\Omega' = 3/2, v' = 1)$ dans notre étude Zeeman. Les $g_{\text{eff}}(J)$ donnés par McCarthy *et al.*[20] correspondent à des niveaux plus bas en énergie ($\sim 17300 \text{ cm}^{-1}$) de l'état $I(\Omega' = 3/2, v' = 0)$.

J	Kadavathu		obs.	
	Q_{fe}	Q_{ef}	Q_{fe}	Q_{ef}
2.5	17665.57	17667.92	17665.579	17667.919
3.5	17654.68	17657.46	17654.680	17657.461
4.5	17640.95	17644.11	17640.973	17644.114
5.5	17623.44	17627.88	17623.421	17627.862
6.5	17601.84	17608.63	17601.740	17608.621
7.5	17576.15	17586.28	17576.127	17586.278
8.5	17546.23	17560.76	17546.227	

TABLE III.30 – Comparaison des raies Q de la transition $D(\Omega' = 3/2) \leftarrow X_1$ observées par notre étude (incertitudes 0.005 cm^{-1}) avec celles observées par Kadavathu *et al.*[31] (incertitudes 0.02 cm^{-1}). Toutes ces raies ont été enregistrées en LIF.

Nous discuterons des implications de ces différences mesurées dans la section 3.4 de ce chapitre. Les valeurs g'_{eff} des états D et E sont nouvelles et n'ont pas fait l'objet d'études

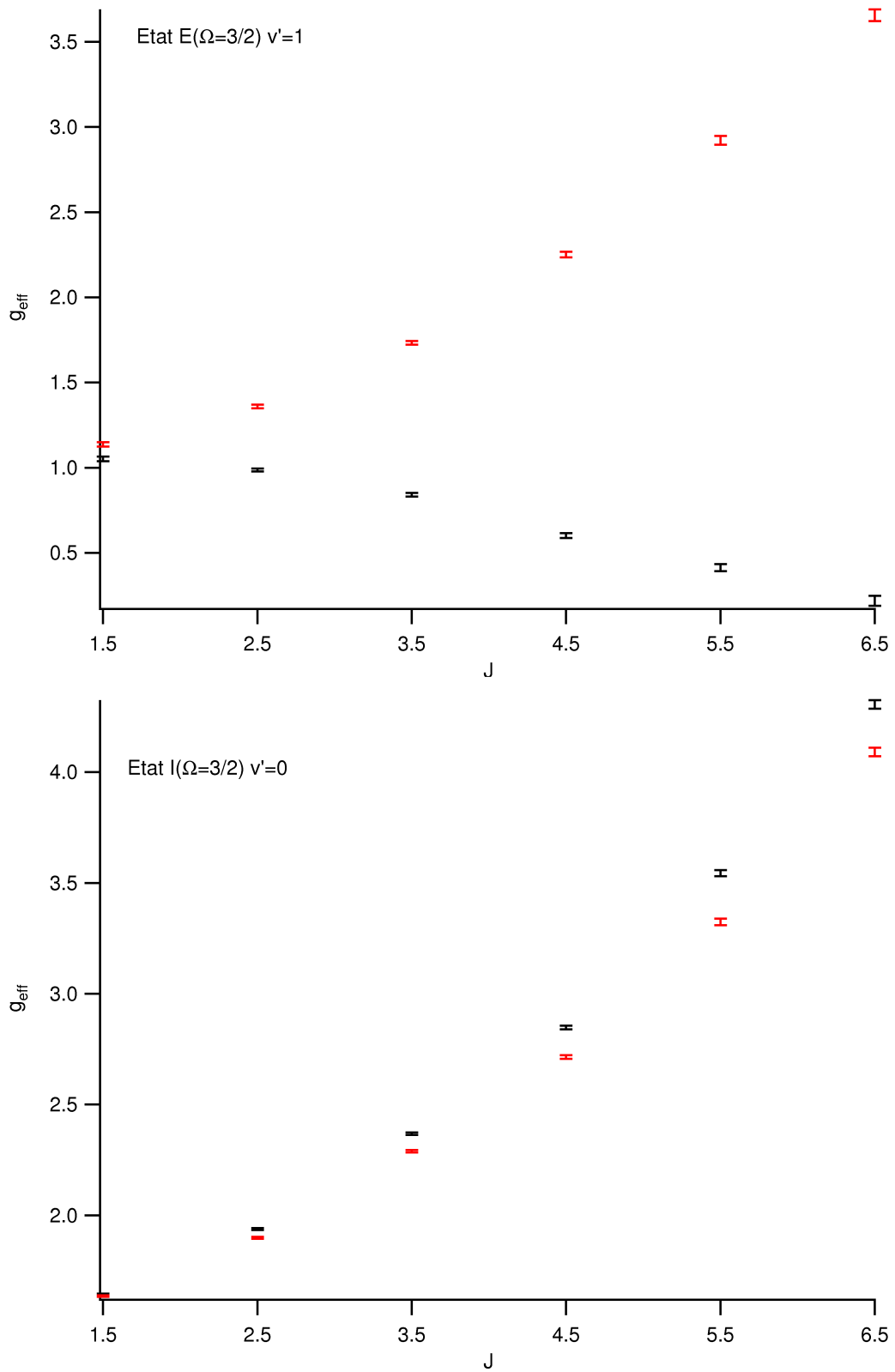


FIGURE III.24 – Facteurs de Landé des états excités $\Omega' = 3/2$, I et E. En noir, figurent les niveaux de parité e et en rouge, les niveaux de parité f.

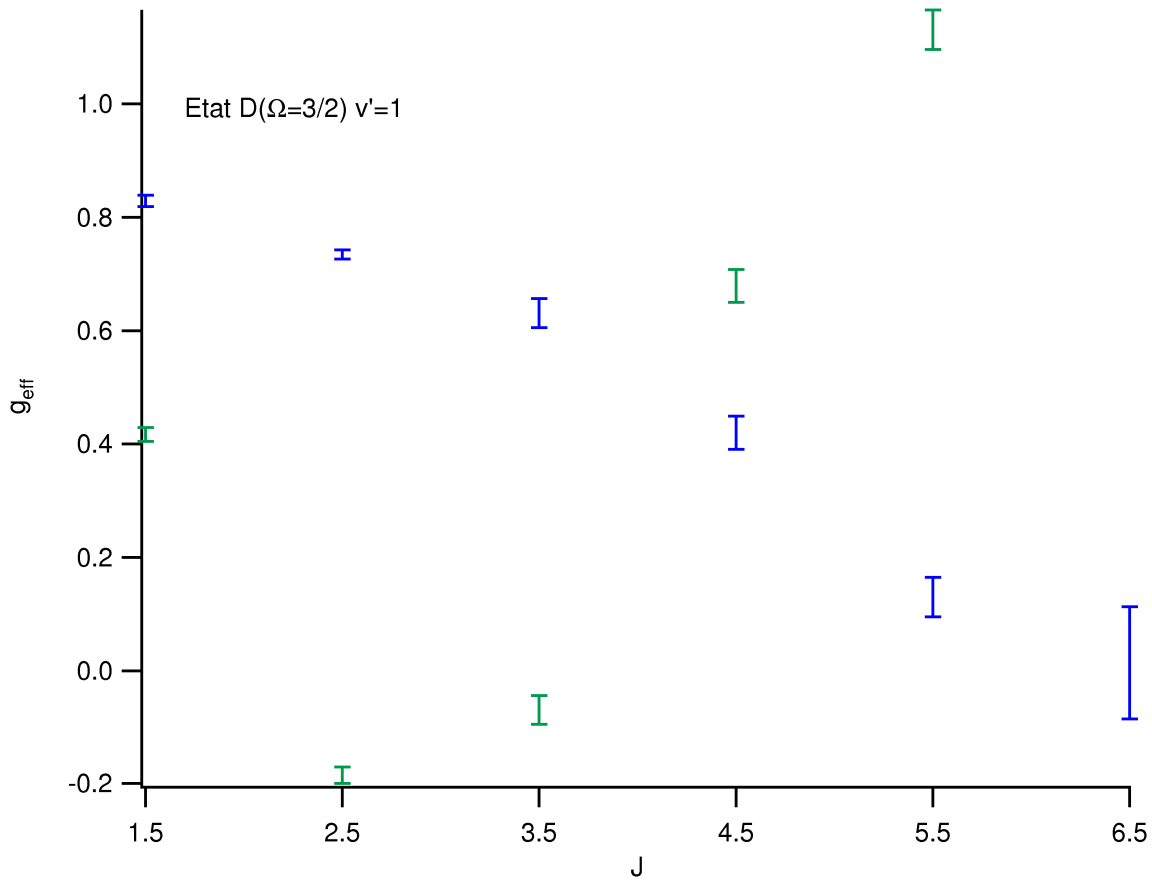


FIGURE III.25 – Facteurs de Landé de l'état excité $D(\Omega' = 3/2, v' = 1)$. En bleu, figurent les niveaux de parité e et en vert, les niveaux de parité f.

antérieures, elles seront également discutées un peu plus loin. Toutes ces valeurs sont illustrées dans la figure III.24.

La table III.31 liste les valeurs des facteurs de Landé effectifs des états $\Omega' = 5/2$. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de McCarthy *et al.* étant données leurs incertitudes de 3%. Cependant, nous avons mesuré des facteurs de Landé sur beaucoup moins de niveaux rotationnels, notamment pour l'état $B(\Omega' = 5/2)$. En effet, nous n'avons pas approfondi notre étude des états $\Omega' = 5/2$ et $\Omega' = 7/2$, car les transitions électroniques $B(\Omega' = 5/2) \leftarrow X_1$, $A(\Omega' = 5/2) \leftarrow X_1$ et $F(\Omega' = 7/2) \leftarrow X_1$ (qui possèdent des moments de transitions dipolaires forts) ont été étudiées antérieurement. Dans le cas (a) de Hund, $\Delta\Omega = \Delta\Lambda$ et $\Delta S = 0$ caractérisent une transition forte. On peut alors supposer avant toute étude approfondie que les états $A(\Omega' = 5/2)$ et $B(\Omega' = 5/2)$ sont des états ${}^2\Delta_{5/2}$ ($\Delta\Lambda = 0$) et que l'état ${}^2F(\Omega' = 7/2)$ est un état $\Phi_{7/2}$ ($\Delta\Lambda = 1$).

J	parité	g_{eff}							
		$X_1(v'' = 0)$		$A(v' = 1)$		$B(v' = 1)$		$F(v' = 0)$	
		obs.	McCarthy	obs.	McCarthy	obs.	McCarthy	obs.	McCarthy
2.5	e	3.053(2)	3.04	2.253(4)	2.23	3.056(3)	3.05		
2.5	f	3.053(2)	3.04	2.253(4)	2.23	3.056(3)	3.05		
3.5	e	3.160(3)	3.14	2.229(6)	2.24	3.415(4)	3.40	3.920(5)	3.89
3.5	f	3.160(3)	3.14	2.229(6)	2.24	3.415(4)	3.40	3.920(5)	3.89
4.5	e	3.283(4)	3.28	2.264(10)	2.24	3.970(9)	3.84	3.825(7)	3.85
4.5	f	3.283(4)	3.28	2.264(10)	2.24	3.970(9)	3.84	3.825(7)	3.85
5.5	e	3.444(9)	3.46	2.266(13)	2.24		4.34	3.771(10)	3.78
5.5	f	3.444(9)	3.46	2.266(13)	2.24		4.34	3.771(10)	3.78
6.5	e	3.663(55)	3.66	2.255(15)	2.32	4.982(19)	4.94	3.691(17)	3.68
6.5	f	3.663(55)	3.66	2.258(14)	2.32	4.982(19)	4.94	3.691(17)	3.68
7.5	e	3.891(33)	3.89	2.298(67)					
7.5	f	3.891(33)	3.89	2.299(65)					

TABLE III.31 – Valeur des facteurs de Landé effectifs des états excités $\Omega' = 5/2$ et $\Omega' = 7/2$ et de l'état fondamental $X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$. Nos résultats sont tous obtenus en LIF, en combinant les techniques d'enregistrement en excitation et en fluorescence dispersée. Les valeurs entre parenthèses correspondent à la déviation standard 1σ en unité du dernier chiffre après la virgule. Nos valeurs sont comparées aux valeurs expérimentales de McCarthy et al.[20], pour lesquelles les incertitudes sont estimées à 3%.

3.3 Calcul des facteurs de Landé pour les niveaux ro-vibroniques de basse énergie, à partir du modèle du supermultiplet

Dans le chapitre I, nous avons établi comment on peut calculer les facteurs de Landé effectifs pour un niveau choisi à partir des vecteurs propres déterminés par l'ajustement non-linéaire du modèle du supermultiplet en appliquant la relation I.58. La liste des vecteurs propres est reproduite en intégralité dans les annexes C. À partir de cela, nous pouvons comparer le calcul avec les valeurs obtenues par mesure, puis, effectuer des prédictions pour des états dont les mesures n'ont pu être faites. Ces prédictions seront plus fiables quand l'énergie de l'état considéré sera ajustée, mais nous pouvons également essayer de prédire les facteurs de Landé d'états comme $\Pi_{1/2}$ de parité e qui n'ont pas été observés, même en champ nul. L'intérêt étant de connaître les réponses magnétiques de certaines transitions électroniques qui auraient une utilité potentielle en astrophysique.

Nous avons construit un programme informatique, codé en fortran et distribué en

annexe D, section 2, à partir de la relation I.58, ou plus exactement par l'extension de la matrice Zeeman exprimée dans la table I.3 à $v = 0, 1, 2$, en utilisant les vecteurs propres comme coefficient pour les termes croisés. La prise en compte des termes croisés est très importante et une considération seule des termes diagonaux ne donne même pas une bonne valeur approximative de g_{eff} .

Le fichier d'entrée est constitué des vecteurs propres et de la valeur du facteur de Landé effectif, déterminé par l'ajustement linéaire afin d'être comparé. La table III.32 expose les résultats ainsi obtenus. On peut rappeler qu'en cas (a) de Hund pur, les valeurs g_{elec} seraient presque entières, avec 0 pour ${}^2\Pi_{1/2}$, 1 pour ${}^2\Sigma^+$ et ${}^2\Delta_{3/2}$, 2 pour ${}^2\Pi_{3/2}$ et 3 pour ${}^2\Delta_{5/2}$.

TABLE III.32 – Valeurs des facteurs de Landé des états électroniques du supermultiplet. Seules les valeurs qui ont été mesurées sont représentées et comparées avec le calcul fait à partir du modèle décrit au chapitre I. Les valeurs entre parenthèses correspondent à la déviation standard 1σ en unité du dernier chiffre après la virgule.

parité e						parité f				
J	État	v	g_{eff} mesuré	g_{eff} calculé	obs-calc	État	v	g_{eff} mesuré	g_{eff} calculé	obs-calc
1.5	$\Pi_{3/2}$	1	1.619(8)	1.719	-0.100	$\Pi_{3/2}$	1	1.594(8)	1.699	-0.105
1.5	$\Delta_{3/2}$	1	1.344(8)	1.329	0.015	$\Delta_{3/2}$	1	1.332(7)	1.323	0.009
1.5	$\Pi_{3/2}$	0	1.628(6)	1.648	-0.020	$\Pi_{3/2}$	0	1.606(6)	1.629	-0.023
1.5	$\Delta_{3/2}$	0	1.183(9)	1.170	0.013	$\Delta_{3/2}$	0	1.176(7)	1.168	0.008
2.5	$\Pi_{3/2}$	1	1.369(9)	1.471	-0.102	$\Pi_{3/2}$	1	1.287(9)	1.391	-0.104
2.5	$\Delta_{5/2}$	2	3.057(3)	3.080	-0.023	$\Delta_{5/2}$	2	3.057(3)	3.079	-0.022
2.5	$\Delta_{3/2}$	1	1.367(7)	1.346	0.021	$\Delta_{3/2}$	1	1.342(7)	1.331	0.011
2.5	$\Pi_{3/2}$	0	1.412(5)	1.442	-0.029	$\Pi_{3/2}$	0	1.322(7)	1.367	-0.045
2.5	$\Delta_{5/2}$	1	3.051(10)	3.075	-0.030	$\Delta_{5/2}$	1	3.051(10)	3.075	-0.024
2.5	$\Delta_{3/2}$	0	1.223(7)	1.184	0.039	$\Delta_{3/2}$	0	1.200(8)	1.169	0.031
2.5	$\Delta_{5/2}$	0	3.053(2)	3.076	-0.023	$\Delta_{5/2}$	0	3.053(2)	3.076	-0.023
3.5	$\Pi_{3/2}$	1	1.138(15)	1.136	0.002	$\Pi_{3/2}$	1	0.878(17)	0.943	-0.065
3.5	$\Delta_{5/2}$	2	3.198(6)	3.198	0.000	$\Delta_{5/2}$	2	3.198(6)	3.193	0.005
3.5	$\Delta_{3/2}$	1	1.436(25)	1.378	0.060	$\Delta_{3/2}$	1	1.400(19)	1.332	0.068
3.5	$\Pi_{3/2}$	0	1.210(1)	1.175	0.058	$\Pi_{3/2}$	0	0.981(12)	0.994	-0.013
3.5	$\Delta_{5/2}$	1	3.175(9)	3.187	-0.012	$\Delta_{5/2}$	1	3.175(9)	3.186	-0.011
3.5	$\Delta_{3/2}$	0	1.224(12)	1.196	0.026	$\Delta_{3/2}$	0	1.161(10)	1.162	-0.001
3.5	$\Delta_{5/2}$	0	3.160(3)	3.171	-0.011	$\Delta_{5/2}$	0	3.160(3)	3.171	-0.011
4.5	$\Pi_{3/2}$	1	0.806(23)	0.731	0.075	$\Pi_{3/2}$	1	0.321(22)	0.347	-0.026
4.5	$\Delta_{5/2}$	2	3.446(11)	3.349	0.097	$\Delta_{5/2}$	2	3.352(10)	3.337	0.015
4.5	$\Delta_{3/2}$	1	1.590(19)	1.429	0.161	$\Delta_{3/2}$	1	1.505(21)	1.337	0.168

(suite)

TABLE III.32 – (suite)

J	État	v	parité e			parité f				
			g_{eff} mesuré	g_{eff} calculé	obs-calc	État	v	g_{eff} mesuré	g_{eff} calculé	obs-calc
4.5	$\Pi_{3/2}$	0	0.931(15)	0.848	0.083	$\Pi_{3/2}$	0	0.454(15)	0.496	-0.042
4.5	$\Delta_{5/2}$	1	3.287(14)	3.323	-0.036	$\Delta_{5/2}$	1	3.287(14)	3.321	-0.034
4.5	$\Delta_{3/2}$	0	1.278(19)	1.228	0.050	$\Delta_{3/2}$	0	1.183(19)	1.158	0.025
4.5	$\Delta_{5/2}$	0	3.283(4)	3.300	-0.017	$\Delta_{5/2}$	0	3.283(4)	3.300	-0.017
5.5	$\Pi_{3/2}$	1	0.353(17)	0.257	0.096	$\Pi_{3/2}$	1	-0.424(20)	-0.394	-0.030
5.5	$\Delta_{5/2}$	2	3.665(15)	3.541	0.124	$\Delta_{5/2}$	2	3.653(16)	3.525	0.128
5.5	$\Pi_{3/2}$	0	0.536(15)	0.466	0.070	$\Pi_{3/2}$	0	-0.192(15)	-0.135	-0.057
5.5	$\Delta_{5/2}$	1	3.488(20)	3.493	-0.005	$\Delta_{5/2}$	1	3.477(21)	3.489	-0.012
5.5	$\Delta_{5/2}$	0	3.444(9)	3.459	-0.015	$\Delta_{5/2}$	0	3.444(9)	3.458	-0.014
6.5	$\Pi_{3/2}$	1	0.011(23)	-0.269	0.280	$\Pi_{3/2}$	1	-1.262(48)	-1.286	-0.024
6.5	$\Delta_{5/2}$	2	3.906(10)	3.768	0.138	$\Delta_{5/2}$	0	3.804(11)	3.735	0.069
6.5	$\Pi_{3/2}$	0	0.228(21)	0.038	0.190	$\Pi_{3/2}$	0	-0.927(22)	-0.893	-0.034
6.5	$\Delta_{5/2}$	1	3.720(23)	3.705	0.015	$\Delta_{5/2}$	0	3.784(20)	3.687	0.097
6.5	$\Delta_{5/2}$	0	3.663(55)	3.641	0.022	$\Delta_{5/2}$	0	3.663(55)	3.640	0.023
7.5	$\Pi_{3/2}$	0	-0.165(27)	-0.418	0.253	$\Pi_{3/2}$	0	-1.913(33)	-1.737	-0.176
7.5	$\Delta_{5/2}$	0	3.891(33)	3.858	0.033	$\Delta_{5/2}$	0	3.891(33)	3.858	-0.033

(fin)

Trois états du supermultiplet ont été observés en champ magnétique : $X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$, essentiellement enregistré en spectroscopie LIF d'excitation mais également en fluorescence dispersée, puis $X_2 \ ^2\Delta_{3/2}$ et $W_1 \ ^2\Pi_{3/2}$ tous deux accessibles seulement par la deuxième méthode.

Les valeurs des facteurs de Landé de l'état $W_1 \ ^2\Pi_{3/2}$, représentées en figure III.26, s'étendent, pour $v = 0$, sur une plage de $g_{\text{eff}}(e/f) = 1.628/1.607$ à $J = 1^{1/2}$ à $g_{\text{eff}}(e/f) = -1.737/-1.929$ à $J = 6^{1/2}$. On note une différence qui augmente entre les valeurs des niveaux de parité différente, ce qui correspond à ce qu'on observe en champ nul avec un dédoublement Λ qui est assez important ($\sim 0.12 \text{ cm}^{-1}$ au premier niveau ro-vibronique). De plus, ces valeurs, fortement dépendantes de J , deviennent négatives dans les derniers niveaux rotationnels observés, ce qui est impossible dans un cas (a) de Hund où $g = \Lambda + 2\Sigma$. Dans ce cas, le facteur de Landé serait égal à $g = 2$, valeur proche de celle donnée pour g_{eff} au premier niveau rotationnel. Si les valeurs deviennent négatives, c'est à cause des éléments extradiagonaux d'un même ou de plusieurs blocs vibrationnels de la matrice Zee-

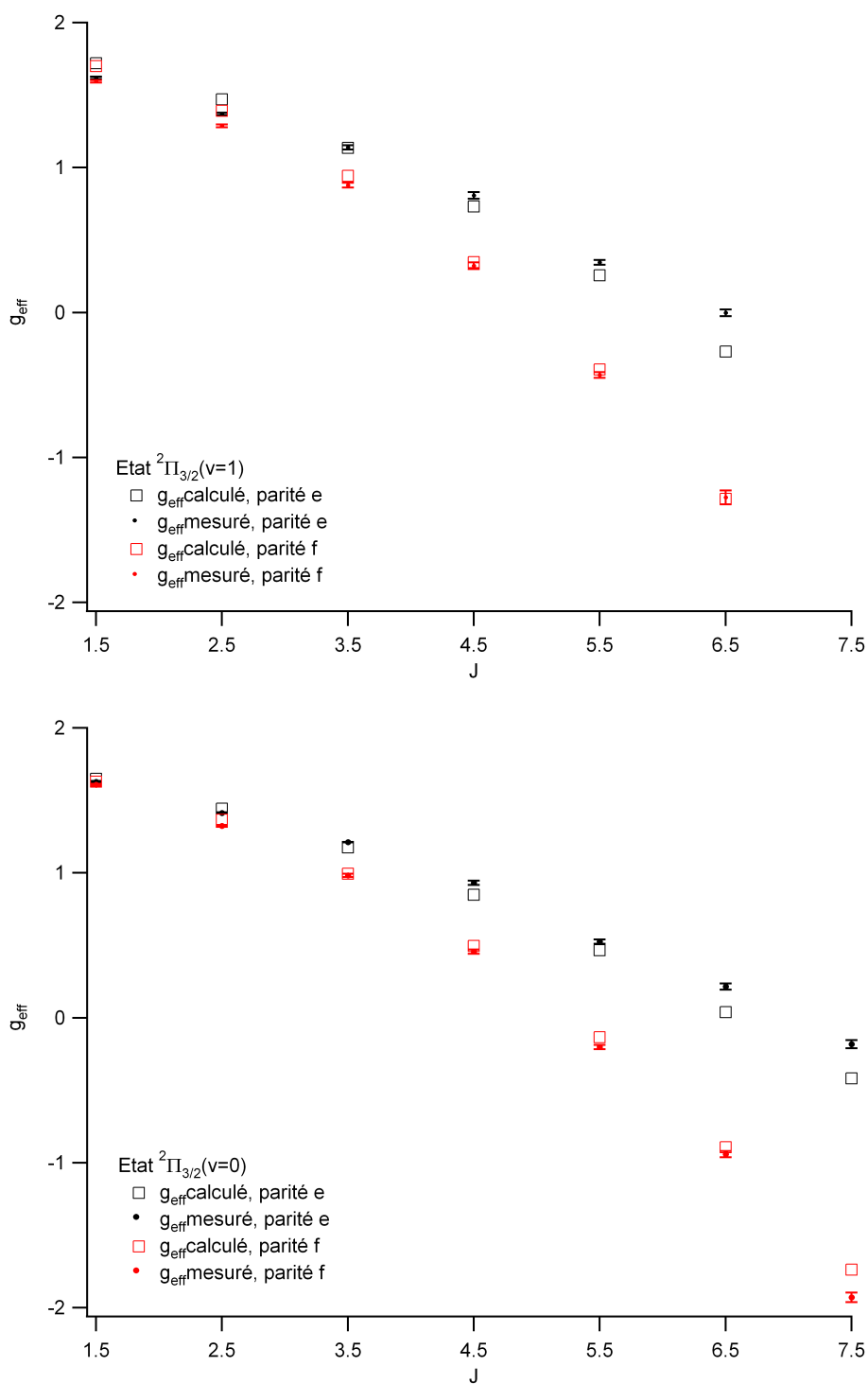


FIGURE III.26 – Représentation des facteurs de Landé effectifs de l'état $W_1 \ ^2\Pi_{3/2}(v = 0, 1)$. Les mesures sont comparées avec les calculs issus des vecteurs propres du modèle du supermultiplet.

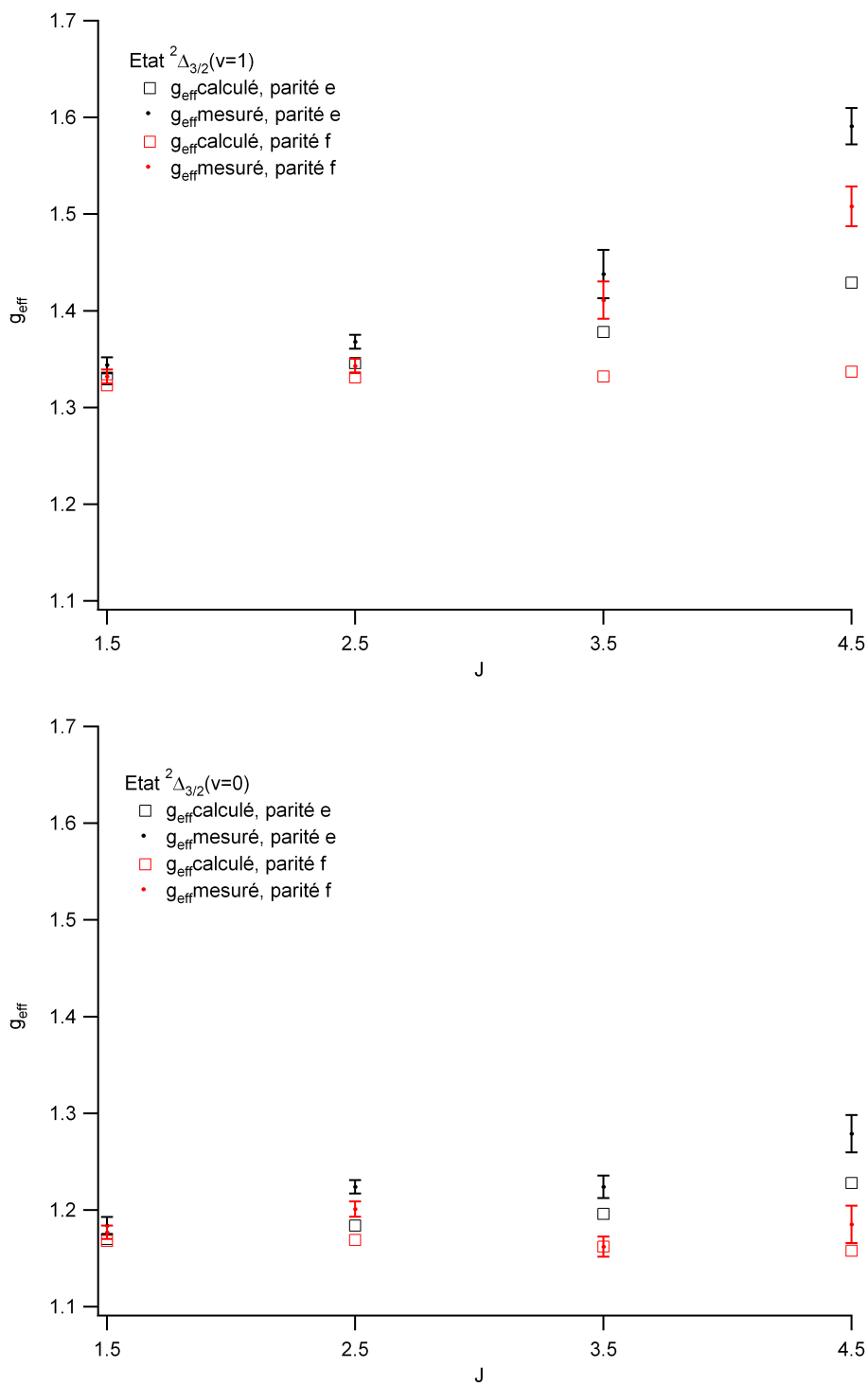


FIGURE III.27 – Représentation des facteurs de Landé effectifs de l'état $X_2 \ ^2\Delta_{3/2}(v = 0, 1)$. Les mesures sont comparées avec les calculs issus des vecteurs propres du modèle du supermultiplet.

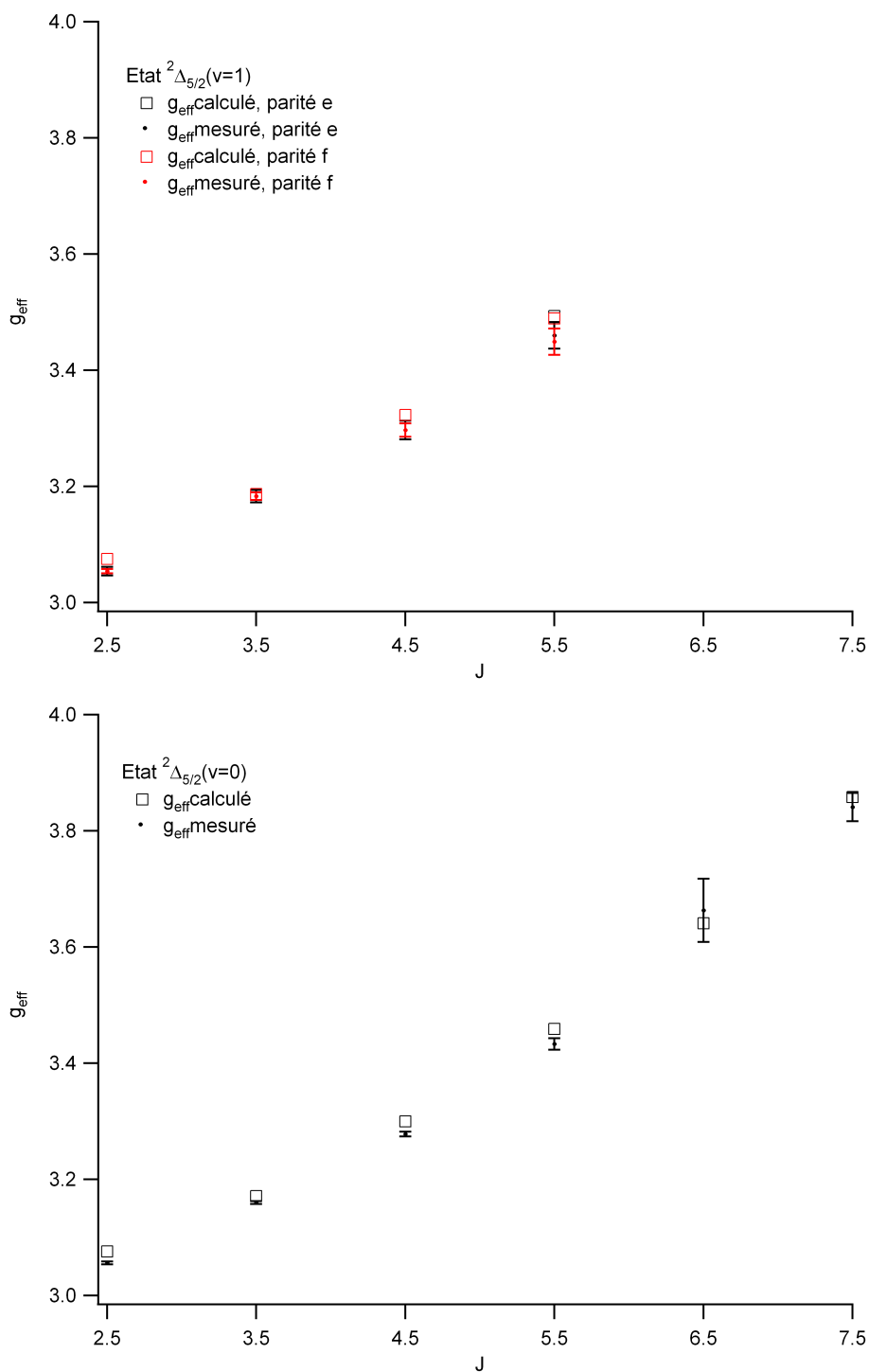


FIGURE III.28 – Représentation des facteurs de Landé effectifs de l'état $X_1 {}^2\Delta_{5/2}(v = 0, 1)$. Les mesures sont comparées avec les calculs issus des vecteurs propres du modèle du supermultiplet.

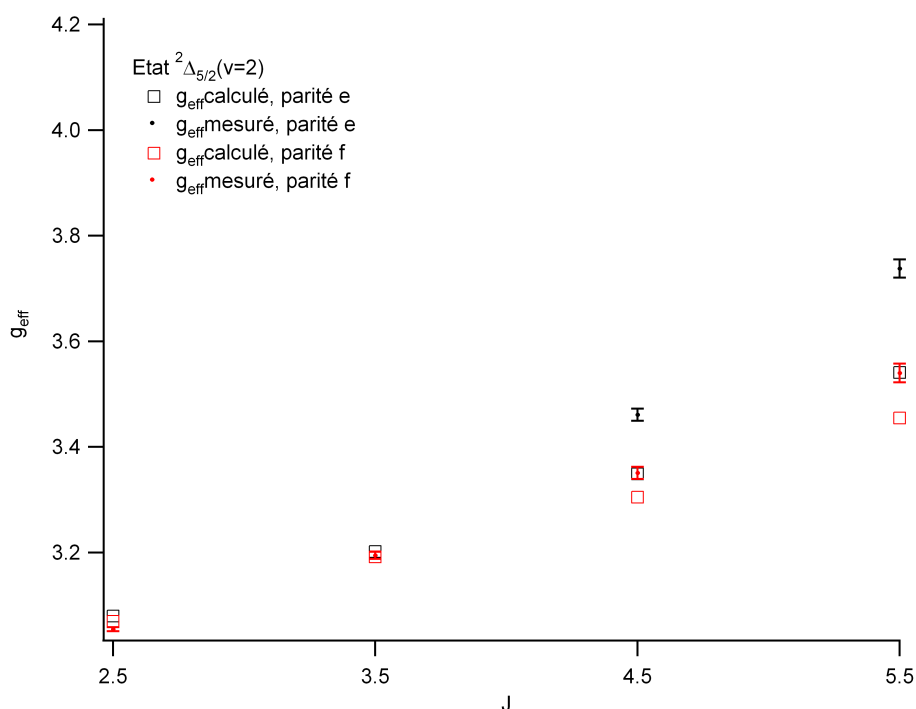


FIGURE III.29 – Représentation des facteurs de Landé effectifs de l'état $X_1 {}^2\Delta_{5/2}(v = 2)$. Les mesures sont comparées avec les calculs issus des vecteurs propres du modèle du supermultiplet.

man, représentée en table I.3. Cette forte dépendance en J se retrouve dans les mélanges auxquels est soumis l'état $W_1 {}^2\Pi_{3/2}(v = 0)$ et qui sont pris en compte dans le modèle du supermultiplet. Cet état est pur à 70% dans son premier niveau rotationnel contre 65% (parité e) ou 56% (parité f) à $J = 11\frac{1}{2}$. Le comportement est très similaire pour l'état de niveau vibrationnel supérieur ($v = 1$) représenté également sur la figure III.26. Dans l'ensemble, le modèle reproduit bien le comportement des valeurs de g_{eff} même si nos valeurs expérimentales ne se situent pas systématiquement dans les barres d'erreur. Cela peut s'expliquer par le fait que l'ajustement en énergie en champ nul ne soit pas encore stabilisé car les termes extra-diagonaux dans la matrice Zeeman peuvent dominer le calcul de g_{eff} (contrairement à la situation pour le calcul des énergies). Ainsi une petite erreur sur les vecteurs propres aura plus d'influence sur le g_{eff} calculé que sur le calcul d'énergie en champ nul.

Pour l'état $X_2 {}^2\Delta_{3/2}(v = 0, 1)$, on note un comportement constant des valeurs des facteurs de Landé calculés représentées en figure III.27, bien que pour le niveau $v = 1$, les

valeurs croissent légèrement. Au premier niveau rotationnel on retrouve bien une valeur proche de $g = 1$ qui correspond à un état $\Delta_{3/2}$ pur. Ce comportement constant est bien pris en compte par le modèle au premier niveau vibrationnel ($v = 0$) lorsque, comme on l'a déjà observé sur le diagramme en énergie de la figure III.6, l'état est isolé (à $J = 11/2$, ${}^2\Delta_{3/2}(v = 0)$ est pur à 89% et 83–85% à $J = 11 1/2$ selon la parité). Le modèle donne cependant des valeurs inférieures aux observations à chaque niveau rotationnel J . C'est un tout petit peu différent pour $v'' = 1$, car même si les valeurs mesurées de la composante e de l'état $X_2 {}^2\Delta_{3/2}$ sont croissantes, elles sont à chaque fois sous-estimées. De plus, les valeurs des composantes f de g_{eff} observées sont constantes alors que le modèle ne le représente pas, mais même si l'allure globale des courbes n'est pas reproduite, les valeurs calculées sont assez proches de celles observées. Là encore, une amélioration de l'ajustement non-linéaire est une étape nécessaire.

${}^2\Lambda_\Omega$	${}^2\Sigma^+$	${}^2\Pi_{1/2}$	${}^2\Pi_{3/2}$	${}^2\Delta_{3/2}$	${}^2\Delta_{5/2}$
${}^2\Sigma^+$	$(1/2)(\Lambda + g_s\Sigma)$	0	$\sqrt{J(J+1) - 3/4}\sqrt{6}/2$	0	0
${}^2\Pi_{1/2}$	sym.	$(1/2)(\Lambda + g_s\Sigma)$	$\frac{g_s}{2}\sqrt{J(J+1) - 3/4}$	$\sqrt{J(J+1) - 15/4}$	0
${}^2\Pi_{3/2}$	sym.	sym.	$(3/2)(\Lambda + g_s\Sigma)$	0	$\sqrt{J(J+1) - 15/4}$
${}^2\Delta_{3/2}$	sym.	sym.	sym.	$(3/2)(\Lambda + g_s\Sigma)$	$\frac{g_s}{2}\sqrt{J(J+1) - 15/4}$
${}^2\Delta_{5/2}$	sym.	sym.	sym.	sym.	$(5/2)(\Lambda + g_s\Sigma)$

TABLE III.33 – Matrice Zeeman, avec valeurs numériques, utilisée pour calculer les facteurs de Landé effectifs des états du supermultiplet. Cette matrice est multipliée par $\frac{\mu_B B M_J}{J(J+1)}$

Nous avons vu, dans la partie traitant les états du supermultiplet en champ nul, que l'état $X_1 {}^2\Delta_{5/2}$ est, dans son premier niveau vibrationnel, un état isolé et quasiment pur. Cette affirmation est confirmée par la valeur de $g_{\text{eff}} = 3.056$ observée qui est quasiment

identique à la valeur nominale $g = 3$ du cas (a) de Hund pour un état $\Delta_{5/2}$. On note quand même une forte dépendance en J , indiquant des mélanges qui ne sont pas visibles sur le diagramme en énergie en champ nul. Le modèle reproduit très bien cette dépendance en J pour les 2 premiers niveaux vibrationnels et les différences entre le calcul et la mesure sont très faibles. Il n'en n'est pas de même pour $v = 2$, où on note une déviation du modèle par rapport à l'expérience à partir de $J = 4^{1/2}$. Ce désaccord est explicable à partir des différents mélanges auxquels est soumis l'état $X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$ à $v \neq 0$. Nous avons vu que ce dernier était très perturbé par l'état $^2\Sigma^+$ du niveau vibrationnel inférieur, à cause des interactions spin-orbite $\Delta\Lambda = 1$ qui créent des mélanges de façon successive. Or, l'état $^2\Pi_{1/2}(v = 0)$ dont la composante e est censée interagir avec l'état $^2\Delta_{5/2}(v = 2)$ (par extrapolation avec les données de Gray *et al.*) est manquant dans notre base de données. Le modèle, dans l'état actuel de l'ajustement, ne prend alors pas en compte ces interactions et cela explique pourquoi les valeurs g_{eff} calculées de la composante e de l'état $X_1 \ ^2\Delta_{5/2}(v = 2)$ sont autant déviées des valeurs observées.

3.4 Discussion des mélanges entre les états excités avec g'_{eff}

3.4.1 États excités ($\Omega' = 5/2$ et $\Omega' = 7/2$)

Comme nous l'avons vu précédemment, nos valeurs des facteurs de Landé effectifs pour les états $A, B(\Omega' = 5/2)$ et $F(\Omega' = 7/2)$ sont cohérentes avec les valeurs données par McCarthy *et al.*. D'après la table III.31, bien que le cas (a) de Hund soit approprié pour représenter l'ensemble des états électroniques de NiH à bas J , les valeurs des facteurs de Landé changent rapidement en fonction du nombre quantique de rotation, ce qui est contraire au cas (a) où $g = \Lambda + 2\Sigma$ n'est pas dépendant de J . À partir de la figure III.1, on remarque cependant qu'aucun des états concernés ($B(v' = 1)$, $A(v' = 1)$ et $F(v' = 0)$) ne semble être perturbé et pourtant il apparaît évident que ces états subissent des mélanges Λ et Ω entre les différents caractères électroniques avec une forte dépendance en J . L'analyse Zeeman nous permet alors d'assigner, dans certains cas, les nombres quantiques Λ et S .

Soit l'état $A(v' = 1)$, les valeurs des facteurs de Landé effectifs s'étendent de $g'_{\text{eff}} = 2.253$ à $J = 2^{1/2}$ jusqu'à $g'_{\text{eff}} = 2.299$ à $J = 7^{1/2}$. La dépendance en J de g'_{eff} est moins forte pour cet état que pour les autres et on peut considérer les valeurs comme presque

constantes. En partant du principe qu'à bas J , $g \approx \Lambda + 2\Sigma$, le caractère dominant de l'état A doit être ${}^4\Phi_{5/2}$ ou ${}^2\Phi_{5/2}$ ($g = 2$, dans le cas nominal du cas (a) de Hund) dont seul S diffère.

Une théorie des champs de ligand a été développée[27] pour les métaux de transitions diatomiques qui ont des configurations $d_A^9 d_B^{10} \sigma^2$, $d_A^9 d_B^9 \sigma^2$ et $d_A^8 ({}^3F) d_B^{10} \sigma^2 \sigma^{*1}$. La théorie traite chaque atome comme une charge ponctuelle en incluant les interactions spin-orbite. Ces calculs donnent l'état $A(v' = 0)$ composé à 75% de ${}^4\Phi_{5/2}$, on peut donc extrapoler ce résultat pour le niveau vibrationnel supérieur, $v' = 1$.

Notre étude Zeeman permet également de déterminer les nombres quantiques Λ et S d'états proches et non observés qui sont fortement couplés avec un état observé. Toujours dans le cas de l'état $A(v' = 1)$, on note que $g'_{\text{eff}} > 2$ au premier niveau rotationnel, ce qui implique des mélanges spin-orbite avec un état dont le facteur de Landé est supérieur à 2 : par exemple ${}^2\Delta_{5/2}$ ou ${}^4\Delta_{5/2}$ car $g = 3$. Les calculs en champs de ligand indiquent une contribution de 10% de l'état ${}^4\Delta_{5/2}$ dans l'état $A(v' = 0)$. En extrapolant, on peut donc dire que la valeur $g'_{\text{eff}} > 2$ de l'état $A(v' = 1)$ est causée par la perturbation de l'état ${}^4\Delta_{5/2}$.

Les facteurs de Landé de l'état B , dont la dépendance en J est plus marquée, ont une valeur très proche de la valeur nominale du cas (a) de Hund d'un état $\Delta_{5/2}$ où $g = 3$ au premier niveau rotationnel. Ces valeurs augmentent ensuite avec J . Les calculs en champs de ligand de Spain et Morse (résumés dans la table III.34) donnent, pour le premier niveau vibrationnel de cet état, une domination de 81% de l'état ${}^2\Delta_{5/2}$ ainsi qu'une contribution de 14% de l'état ${}^4\Phi_{5/2}$ ($g = 2$).

L'état $F(v' = 0)$, le seul état avec $\Omega' = 7/2$ observé dans cette étude, a des facteurs de Landé dont la valeur décroît lorsque J augmente. À $J = 3^{1/2}$, le premier niveau rotationnel, on relève $g'_{\text{eff}} = 3.920$ qui est très proche d'un cas nominal où $g = 4$. Seuls 3 états ont $\Omega' = 7/2$: ${}^4\Delta_{7/2}$ et ${}^{2,4}\Phi_{7/2}$ et le premier est exclu car $g = 5$ alors que les 2 autres ont une valeur $g = 4$. Les calculs en champs de ligand donnent une composition ${}^2\Phi_{7/2}$ à 94%, avec seulement 5% de contribution de ${}^4\Phi_{7/2}$.

On peut noter que, pour ces trois états, les différences entre les niveaux e et f sont quasiment inexistantes.

3.4.2 États excités ($\Omega' = 3/2$)

D'après la table III.29 et les figures III.24 et III.25, les valeurs des facteurs de Landé des états $\Omega' = 3/2$ ont un comportement radicalement différent des états $\Omega' = 5/2$. On retrouve cependant la forte dépendance avec le niveau rotationnel J alors que ces états ne semblent pas non plus perturbés sur la figure III.1. Très vite, lorsque J augmente, on n'est plus dans le cas (a) de Hund. Nous traiterons à part, dans la sous-section suivante, le cas particulier de l'état $D(v' = 1)$.

Soit l'état $E(v' = 1)$, on relève un comportement divergent des valeurs des facteurs de Landé selon la parité, avec une très forte dépendance en J . Alors que les valeurs de g'_{eff} de l'état $E(v' = 1)$ de parité e décroissent lentement avec J , en passant de $g'_{\text{eff}} = 1.043$ à $J = 1^{1/2}$ à $g'_{\text{eff}} = 0.228$ à $J = 6^{1/2}$, les valeurs de l'état $E(v' = 1)$ de parité f croissent très vite avec le niveau rotationnel, en passant de $g'_{\text{eff}} = 1.128$ à $J = 1^{1/2}$ à $g'_{\text{eff}} = 3.667$ à $J = 6^{1/2}$. Bien que les deux valeurs de départ soient très proches, celles-ci s'avèrent très différentes à $J = 6^{1/2}$. On assumera cependant, en accord avec ce que nous avons dit plus haut, que les valeurs de g'_{eff} à $J = 1^{1/2}$ sont proches des valeurs nominales du cas (a) de Hund. Ces valeurs suggèrent une contribution majoritaire d'un état $^{2,4}\Delta_{3/2}$, ce qui est en désaccord avec les calculs en champs de ligand qui prédisent un mélange de 80% de $^4\Phi_{3/2}$ et de 14% de $^2\Pi_{3/2}$ pour l'état $E(v' = 0)$. Ces contradictions confirment que les mélanges augmentent grandement avec l'énergie et on touche aux limites des calculs en champs de ligand.

L'état $I(v' = 1)$, dont les valeurs des facteurs de Landé évoluent de la même façon selon la parité sur une plage de $g'_{\text{eff}}(e/f) = 1.636/1.629$ à $J = 1^{1/2}$ à $g'_{\text{eff}}(e/f) = 4.309/4.094$ à $J = 6^{1/2}$ serait caractérisé, selon notre étude Zeeman, par un état $^{2,4}\Pi_{3/2}$ fortement mélangé car $g_{\text{eff}}(e/f)' = 1.6$ est loin de la valeur nominale, $g = 2$, du cas (a) de Hund pour un état $\Pi_{3/2}$. Là encore, nos valeurs ne sont pas en accord avec les calculs en champs de ligand de Spain et Morse qui prédisent une contribution majoritaire de 63% de l'état $^2\Delta_{3/2}$ et seulement 31% de $^2\Pi_{3/2}$ pour le premier niveau vibrationnel de l'état I . Cependant, cette fois, la différence est moins importante et on peut suggérer que l'état $I(v' = 1)$ soit à l'inverse caractérisé principalement par l'état $^2\Pi_{3/2}$ avec cependant un mélange très important dès les premiers niveaux rotationnels. Mais, en regardant l'évolution des facteurs de Landé mesurés et modélisés pour les états de basse énergie (tous de multiplicité

doublet), nous constatons que la valeur pour l'état sans rotation ($g_{\text{eff}}(J) \approx 1.6$) est éloignée d'une valeur entière, et ne peut alors pas correspondre à une configuration quasi-pure^a. Numériquement, cette valeur est proche de celle obtenue pour $v'' = 0, 1$ de l'état W_1 , qui par analyse est de 70% de ${}^2\Pi$, et de 27% de ${}^2\Delta$. Parce que les transitions $I \rightarrow W_1$ sont très fortes dans les spectres de fluorescence résolue par TF, nous supposons que l'état I a une forte, sinon dominante, configuration $S = 1/2$. Dans ce cas, en l'absence des mélanges induits par la rotation de la molécule, nous proposerions plutôt un caractère principal composé d'approximativement 70% ${}^2\Pi_{3/2}$ avec environ 30% de ${}^{2S+1}\Delta_{3/2}$ pour cet état excité. Selon l'étude de Spain et Morse, on peut émettre l'hypothèse qu'il s'agit de l'état doublet ${}^2\Delta_{3/2}$.

3.4.3 Cas de l'état excité $D(\Omega' = 3/2)$: effet Zeeman non-linéaire à bas J

Le cas de l'état $D(v' = 1)$ est un peu différent. Tout d'abord, quand nous avons commencé les observations de cet état électronique, nous pensions que celui-ci avait déjà été étudié en champ magnétique dans des travaux antérieurs[20] et qu'il ne manquait que des observations sur les deux premiers niveaux rotationnels. Ensuite nous avons pu constater en section 3.2.2, qu'il existait dans cette publication une erreur d'attribution de l'état concerné et qu'il s'agissait en fait de l'état $I(v' = 0)$.

Notre étude s'arrête à $J = 6^{1/2}$ pour cet état. Déjà nos mesures de dédoublement Ω indiquaient des irrégularités dans la structure rotationnelle de cet état à bas J (cf. figure III.4). Nous avons utilisé la réponse Zeeman pour tenter d'élucider son origine. Le tracé de g_{eff} en fonction de J (cf. figure III.25) suggère que le niveau $J = 2^{1/2}, f$ doit être fortement mélangé avec un autre état $\Omega = 3/2, \Delta v = 1$ en comparant avec le comportement observé dans l'état W_1 ${}^2\Pi_{3/2}$. Nos observations donnent $g'_{\text{eff}} = 0.830$ pour le premier niveau rotationnel de l'état $D(v' = 1)$ parité e . Cette valeur suggère alors un mélange avec un état qui n'aurait aucune réponse magnétique (comme l'état ${}^4\Phi_{3/2}$, par exemple). Les calculs en champ de ligand pour l'état $D(v' = 0)$ donnent une contribution quasi égale entre l'état ${}^2\Pi_{3/2}$ (47%) et l'état ${}^2\Delta_{3/2}$ (32%). Notre étude Zeeman suggère alors que nous avons l'état ${}^4\Phi_{3/2}$ ($g = 0$) qui est mélangé, soit avec ${}^2\Pi_{3/2}$ ($g = 2$), soit avec

a. condition nécessaire mais pas suffisante : certains mélanges peuvent accidentellement aboutir à une valeur à peu près entière

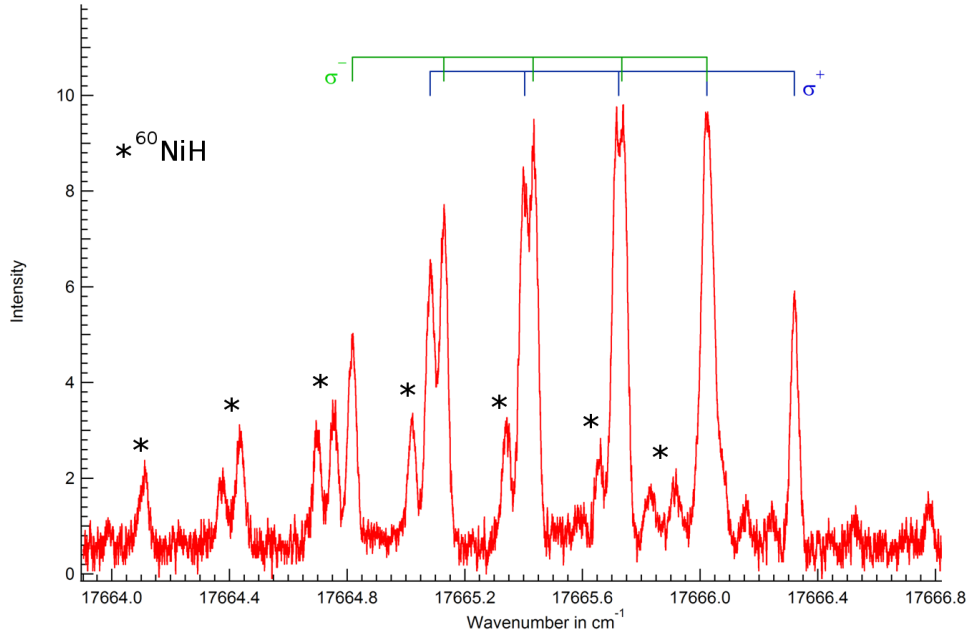


FIGURE III.30 – Mise en évidence du comportement non linéaire pour les composantes Zeeman de la raie $Q_{fe}(2^{1/2})$ enregistrée en polarisation σ . Cet effet non linéaire des niveaux $J' = 2^{1/2}$ de parité f , peut être expliqué par les mélanges auxquels est soumis l'état $D(v' = 1)$ avec les autres états $\Omega = 3/2$.

$^2\Delta_{3/2}$ ($g = 1$). Un mélange de 40% de $^2\Pi_{3/2}$ et de 60% de $^4\Phi_{3/2}$ ou un mélange de 80% de $^2\Pi_{3/2}$ et de 20% de $^4\Phi_{3/2}$ permet de retrouver la valeur du facteur de Landé déterminée pour la composante e ($g_{\text{eff}} = 0.830$). La première solution est privilégiée, car nous avons déjà attribué le caractère principal de l'état I à l'état $^2\Pi_{3/2}$.

Nous n'avons jusqu'à présent abordé que le cas de la parité e de l'état D . En effet, l'attribution des composantes Zeeman des spectres faisant intervenir l'autre parité a révélé un effet jusqu'alors inobservé dans la molécule. Le spectre de la raie $Q_{fe}(2^{1/2})$, représenté en figure III.30, illustre bien le phénomène rencontré : un écart non constant entre les composantes Zeeman. Alors que les composantes $\sigma^+(-1^{1/2})$ et $\sigma^-(-2^{1/2})$ sont confondues, on observe une augmentation de l'écart entre les composantes M_J . Ce type de raie ne peut alors pas être ajusté avec le modèle que nous utilisons dans notre ajustement linéaire et nous devons ajouter des termes dépendant de B^2 et M_J^2 dans la formule I.58. Cet effet non linéaire a été confirmé par des enregistrements de la même raie et de $P(3^{1/2})$ à $B = 0.56$ T pour lesquelles on observe un élargissement significatif des raies. Le champ magnétique n'est pas assez élevé dans ce cas là pour que la résolution des raies soit suffisante pour

voir apparaître une séparation franche. L'effet non-linéaire dépend donc de M_J et de la valeur du champ magnétique B [40].

Le premier niveau de parité f , avec $g_{\text{eff}} = 0.412$, suggère également un fort mélange avec l'état ${}^4\Phi_{3/2}$. Or, l'évolution très rapide et irrégulière de g_{eff} laisse penser qu'il s'agit d'un croisement local.

3.4.4 Conclusion à propos des états excités

Alors que notre étude Zeeman concernant les états $\Omega' = 5/2$ est en parfait accord avec les calculs en champs de ligand proposés par Spain et Morse, il n'en est pas de même pour les états $\Omega' = 3/2$. Cependant, en regardant les états $\Omega' = 3/2$ dans leur globalité, nous ne sommes pas en complète contradiction. Les calculs en champs de ligand suggèrent que chaque état E , I , ou D , contient une contribution importante de l'état ${}^2\Pi_{3/2}$, respectivement : 14%, 31% et 47%. Notre étude, quant à elle, propose que l'état $I(v' = 1)$ ait pour composante majeure l'état ${}^2\Pi_{3/2}$ ou ${}^4\Pi_{3/2}$, et, comme nous l'avons dit plus haut, l'état ${}^2\Pi_{3/2}$ semble privilégié car c'est le seul qui est justement couplé à tous les états $\Omega' = 3/2$ comme le montrent les calculs de Spain et Morse.

État	Énergies obs[31]	Composition de la fonction d'onde en %						
		${}^4\Phi$	${}^4\Delta$	${}^4\Pi_{+\Omega}$	${}^4\Sigma^-$	${}^2\Phi$	${}^2\Delta$	${}^2\Pi$
$I(\Omega = 3/2)$	17250	4	0	1	1		63	31
$F(\Omega = 7/2)$	17032	5	4			94		
$E(\Omega = 3/2)$	16279	80	3	1	1		1	14
$B(\Omega = 5/2)$	15925	14	0	3		2	81	
$D(\Omega = 3/2)$	16091	10	8	0	3		32	47
$A(\Omega = 5/2)$	15461	75	10	3		5	7	

TABLE III.34 – Résultats d'un calcul en champ de ligand donnés par Spain et Morse[27] pour les états supérieurs $v' = 0$.

Les calculs en champ de ligand offrent un aperçu de la nature mélangée des états électroniques de NiH dans un domaine d'énergie proche de celui qui nous intéresse. Cependant, ils ont été faits pour le premier niveau vibrationnel $v' = 0$ ce qui est seulement le cas pour I et F dans notre étude Zeeman.

Dans un souci de synthèse, la table III.35 résume ce dont nous venons de parler dans cette partie.

État	Étude Zeeman	g_{eff}^*	Calcul[27] ($v' = 0$)	Choix final
$A(v' = 1)$	$2,4\Phi_{5/2}$	2.253	$4\Phi_{5/2}$	$4\Phi_{5/2}$
$B(v' = 1)$	$2,4\Delta_{5/2}$	3.056	$2\Delta_{5/2}$	$2\Delta_{5/2}$
$F(v' = 0)$	$2,4\Phi_{7/2}$	3.920	$2\Phi_{7/2}$	$2\Phi_{7/2}$
$E(v' = 1)$	$2,4\Delta_{3/2}$	1.043(e)–1.128(f)	$4\Phi_{3/2}$	$2\Delta_{3/2}$
$I(v' = 0)$	$2,4\Pi_{3/2}$	1.636(e)–1.629(f)	$2\Delta_{3/2}$	$2\Pi_{3/2} + 2\Delta_{3/2}$
$D(v' = 1)$	$4\Phi_{3/2}$	0.830(e)–0.412(f)	$2\Pi_{3/2}$	$4\Phi_{3/2}$

TABLE III.35 – *Caractère électronique dominant des états électroniques observés en régime Zeeman*
 ((*): premier niveau rotationnel).

4 Commentaire générale

Comme nous l'avons vu tout au long de ce chapitre, nos travaux s'appuient essentiellement sur les études en champ magnétique nul et non nul de l'équipe du professeur R. W. Field. Nous avons cependant apporté de nombreuses améliorations que nous allons détailler dans cette section.

Tout d'abord, nos incertitudes de mesure, de l'ordre de 0.005 cm^{-1} , sont meilleures que celles de l'équipe du M.I.T., qui sont, pour les états électroniques de basse énergie[21], de 3 cm^{-1} pour les états $2\Pi_{1/2}$ ($v'' = 0$), de 1 à 1.5 cm^{-1} pour les états $2\Sigma_{1/2}^+$ ($v'' = 1$) (et quelques états $2\Sigma_{1/2}^+$ à $v'' = 0$) et de 0.05 cm^{-1} pour le reste. De plus, le nombre de données observées et étudiées par notre équipe est plus étendu. Alors que seul $v'' = 0$ et $v'' = 1$ avaient été étudiés pour les états 2Σ , 2Π et 2Δ (en réalité seul $v'' = 0$ a été étudié pour l'état $2\Pi_{1/2}$ et $v'' = 2$ a été observé pour le premier niveau rotationnel, $J = 2^{1/2}$, de l'état $2\Delta_{5/2}$), nous avons étendu nos observations à $v'' = 4$ pour l'état $2\Delta_{5/2}$, $v'' = 2$ pour les états $2\Delta_{3/2}$, $2\Pi_{3/2}$ et $2\Sigma_{1/2}^+$. Seul l'état $2\Pi_{1/2}$ reste à ce jour peu observé à cause des longueurs d'ondes auxquelles nous travaillons et pour lesquelles l'intensité des transitions électroniques impliquant cet état est très faible. Une représentation des observations des états électroniques de basse énergie faites par notre étude et par celle du M.I.T. est donnée en table III.36. En ce qui concerne les états excités, l'amélioration de la précision de mesure est, elle aussi, importante puisque les données dont nous disposons à l'origine[31][12] étaient estimées avec une erreur de l'ordre de 0.05 cm^{-1} pour les mesures faites en absorption et de 0.01 cm^{-1} pour celles faites en excitation.

Nos investigations en champ magnétique non nul ont également apporté un nombre

Isotopologue ^{58}NiH					
État	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$	$v = 3$	$v = 4$
$^2\Sigma^+$	MIT	Lyon			
$^2\Pi_{1/2}$	MIT				
$^2\Pi_{3/2}$	MIT	Lyon	Lyon		
$^2\Delta_{3/2}$	MIT	Lyon	Lyon		
$^2\Delta_{5/2}$	MIT	MIT	Lyon	Lyon	Lyon
$J < 12^{1/2}$, écart type global : $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$					

TABLE III.36 – *Extension des observations actuelles de ce travail (en rouge) par rapport aux travaux du MIT (en bleu)*

important de nouvelles données. En effet, alors que l'équipe de R. W. Field ne mesurait que deux composantes Zeeman avec des règles de sélection bien particulières pour les états du supermultiplet, nos spectres Zeeman obtenus en fluorescence dispersée ont révélé un nombre important de composantes Zeeman (σ^+ , σ^- et π) par raie étudiée, et ce, de façon sélective isotopiquement. De plus, la plupart des études Zeeman des états $\Omega' = 3/2$ faites durant ma thèse sont nouvelles (excepté pour l'état I) et mettent ainsi en évidence des comportements jusqu'alors non observés dans le radical NiH (exemple de l'état D , discuté plus haut). La modélisation en intensité (à partir des formules de Hönl-London), telle que nous l'avons entreprise pour les spectres enregistrés en excitation, est également une étude nouvelle, et, couplée à une modélisation en fréquence, est essentielle pour des analyses de spectropolarimétrie stellaire.

La réalisation de spectres Zeeman résolus par spectrométrie de Fourier a l'avantage d'enregistrer de nombreuses transitions simultanément, dans des conditions identiques. Il est délicat de reproduire exactement les mêmes conditions (champ magnétique, ligne de base, calibrage) en excitation. Les expériences en LIF enregistrées par TF peuvent aussi, moyennant un choix approprié de longueur d'onde d'excitation, offrir une sélectivité isotopique sans laquelle certaines raies n'auraient jamais pu être analysées. L'inconvénient est que les systèmes observés par transfert d'énergie collisionnelle ne conservent pas la sélectivité en M_J choisi au moment de l'excitation par laser, et par conséquent il est plus difficile de résoudre la structure Zeeman. Afin de pouvoir utiliser ces données, il était im-

pératif de définir les facteurs de Landé des états excités, mis en jeu de façon indépendante, par des expériences en excitation. Ayant utilisé ces deux approches complémentaires, nous avons pu extraire le maximum de renseignements de nos spectres de NiH.

Conclusion

Mon travail de thèse s'est divisé en deux parties. La première a consisté en l'analyse de spectres de la molécule NiH en champ nul à l'aide de deux méthodes spectroscopiques différentes mais complémentaires : la spectroscopie de fluorescence induite par laser (LIF) en excitation (LES) et en fluorescence dispersée (DFS). Ces deux méthodes ont été détaillées dans le chapitre II traitant de la technique expérimentale. Nous avons pu, après analyse des spectres obtenus, définir les différents niveaux d'énergie de 3 isotopologues de la molécule NiH sur plusieurs niveaux ro-vibroniques (^{58}NiH , ^{60}NiH et ^{62}NiH). Ces niveaux d'énergie ont été séparés en deux groupes distincts : les états excités dans une zone de $15000\text{--}18000\text{ cm}^{-1}$, mélange d'états quartet et doublet provenant des états 2F et 4F de la configuration électronique $3d^9$ de l'ion Ni^+ , pour lesquels aucun modèle simple ne permet de prédire la symétrie des états moléculaires, et les états de basse énergie regroupés au nombre de 3 états doublets ($X\ ^2\Delta$, $W\ ^2\Pi$, $V\ ^2\Sigma^+$) dans un modèle dit du supermultiplet décrit dans le chapitre I.

L'ajustement non-linéaire des niveaux d'énergie des états du supermultiplet pour l'isotopologue ^{58}NiH qui découle de ce modèle n'est quant à lui pas achevé à cause d'un manque de données, notamment des niveaux d'énergie de $^2\Pi_{1/2}$.

D'un autre côté, nous avons travaillé en champ magnétique sur l'isotopologue principal de NiH grâce à l'effet Zeeman provoquant ainsi la levée de dégénérescence des sous-niveaux M_J . L'essentiel des spectres a été obtenu en LES afin d'étudier les états excités I , E et D où $\Omega' = 3/2$. En effet, les transitions électroniques impliquant ces états ont des réponses magnétiques intéressantes à haut J , car les structures Zeeman sont encore résolues. Nous avons néanmoins enregistré des spectres en DFS afin d'étudier également les états du supermultiplet. Seuls $\Delta_{5/2}$ (obtenu également par LES), $\Delta_{3/2}$ et $\Pi_{3/2}$ ont pu être observés, et ce, sur plusieurs niveaux ro-vibroniques. De ces observations, et à l'aide d'un ajustement

linéaire incluant les relevés des composantes des sous-niveaux Zeeman, nous avons déterminé les valeurs des facteurs de Landé de ces niveaux. Ces valeurs, dépendant fortement des niveaux rotationnels (alors que $g = \text{constante}$ dans le cas (a) de Hund) trahissent les mélanges auxquels sont soumis les états excités et de basse énergie. Notre analyse révèle que les caractères électroniques des états supérieurs sondés aussi bien en excitation qu'en fluorescence dispersée, sont aussi loin d'être expliqués par un modèle "classique". Le problème pour la modélisation est encore plus difficile, eu égard au nombre de configurations électroniques en jeu. Nous en sommes restés à une description numérique sans réelle détermination des nombres quantiques Λ et Σ (à l'exception du premier niveau rotationnel dans la table III.35). De plus, nous avons utilisé le fichier de vecteurs propres obtenu en sortie de l'ajustement, nous avons calculé les valeurs des facteurs de Landé des états de basse énergie et pu les comparer aux valeurs déterminées par l'expérience. Bien que la qualité de l'ajustement en énergie ne soit pas conforme aux précisions expérimentales, les calculs des facteurs de Landé de ces états donnent des résultats proches des valeurs déterminées par l'expérience.

Les développements futurs de ce travail sont, à court terme, la mise au point d'une nouvelle source en absorption ainsi que l'étude de la molécule FeH. Ce dernier point est possible à partir de la même source en changeant la cathode en nickel par une cathode en fer[34]. L'acquisition par l'équipe d'un nouveau laser (Matisse TS) va permettre l'étude de la bande (0, 0) à 989 cm^{-1} qui est observée dans les taches solaires[41].

Enfin, nous avons remarqué dans ce mémoire, que tous nos spectres obtenus préalablement ont une largeur de raie assez importante, de l'ordre du GHz. Celle-ci est en partie due à l'élargissement Doppler et affecte grandement notre résolution spectrale. Une perspective intéressante, permettant de réduire la largeur à mi-hauteur des raies enregistrées est la fluorescence intermodulée à 2 photons (IMF)[42]. Cette méthode nous permettrait de réaliser des spectres sub-Doppler et ainsi de réduire l'élargissement en ne sélectionnant qu'une classe de vitesses nulles à l'aide de deux faisceaux contra-propagatifs.

Annexe A

Précision du lambdamètre

La précision du lambdamètre dépend fondamentalement de la précision du laser de référence (laser HeNe à 632.8 nm), mais d'autres facteurs peuvent affecter la précision des mesures de la longueur d'onde. C'est pourquoi la température et la pression sont mesurées à l'intérieur du lambdamètre et des facteurs de corrections appliqués pour calculer la longueur d'onde mesurée. De plus, une correction dépendant de l'humidité est ajoutée : elle est basée sur la valeur de l'humidité relative que l'on peut entrer sur le panneau de contrôle du lambdamètre.

Les erreurs sont données dans la formule suivante en partie par million (ppm), avec n_λ qui est l'indice de réfraction de l'air à la longueur d'onde λ et n_0 , l'indice de réfraction de l'air à la longueur d'onde de référence du laser HeNe.

$$\Delta \frac{n_\lambda}{n_0} = A(\lambda) \times \Delta T + B(\lambda) \times \Delta P + C(\lambda) \times \Delta H \quad (\text{A.1})$$

ΔT est l'incertitude de la température en °C, ΔP est l'erreur sur la pression en mm de Hg et ΔH est l'erreur sur l'humidité relative exprimée par un nombre entre 0 et 1. Ces coefficients ont des valeurs qui dépendent des longueurs d'onde, et sont tabulées en

Longueur d'onde (nm)	A	B	C
500	-0.00738	0.003160	0.0141
600	-0.00137	0.000586	0.00265

TABLE A.1 – Dépendance de la valeur des coefficients $A(\lambda)$, $B(\lambda)$ et $C(\lambda)$ en fonction de λ .

table A.1. Nous ne représentons que les longueurs d'onde susceptibles de nous intéresser dans ce mémoire.

Annexe B

Algorithme de Levenberg-Marquardt

Nous allons considérer un ajustement de modèle non linéaire dépendant d'une série de paramètres a_k , $k = 0, 1, \dots, M - 1$. Nous allons aussi définir la fonction de test statistique χ^2 qui, par sa minimisation, servira à déterminer le meilleur ajustement possible des paramètres. Nous allons considérer une minimisation itérative. Par conséquent la procédure doit être répétée jusqu'à ce que, grâce à un critère de convergence, χ^2 cesse de décroître. Nous allons, dans un premier temps, raisonner en 2 dimensions. Soit χ^2 l'axe des ordonnées et a , notre unique paramètre (pour être en 2 dimensions), sur l'axe des abscisses. La parabole ainsi obtenue s'exprime sous la forme :

$$y(a) \equiv \chi^2(a) = \alpha + \beta a + \gamma a^2 \quad (\text{B.1})$$

La pente et la courbure de la surface sont, quant à elles, respectivement exprimées par :

$$\frac{\partial y}{\partial a} = \beta + 2\gamma a \quad \frac{\partial^2 y}{\partial a^2} = 2\gamma \quad (\text{B.2})$$

Si on effectue un développement limité à l'ordre 2 de l'équation B.1, on obtient

$$y(a) = y(a_0) + (a - a_0) \left. \frac{\partial y}{\partial a} \right|_{a_0} + \frac{1}{2} (a - a_0)^2 \left. \frac{\partial^2 y}{\partial a^2} \right|_{a_0} \quad (\text{B.3})$$

En réalité, l'espace dans lequel nous travaillons n'a pas seulement 2 dimensions, mais M . On peut alors supposer que la fonction χ^2 soit approximée par une forme quadratique et l'écrire de la façon suivante :

$$\chi^2(\vec{a}) \approx \gamma - \vec{d} \cdot \vec{a} + \frac{1}{2} \cdot \vec{a} \cdot D \cdot \vec{a} \quad (\text{B.4})$$

où \vec{d} est un vecteur de dimension M et D une matrice $M \times M$. Cette dernière est le tenseur de courbure de l'hypersurface, aussi appelée matrice hessienne, alors que \vec{d} représente le vecteur de gradient de l'hypersurface.

$$\vec{d} = \vec{\nabla} \chi^2 = \begin{pmatrix} \frac{\partial \chi^2}{\partial a_1} \\ \frac{\partial \chi^2}{\partial a_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial \chi^2}{\partial a_{M-1}} \end{pmatrix} \quad \vec{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_{M-1} \end{pmatrix} \quad D = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_1 \partial a_1} & \cdots & \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_1} \\ \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_1 \partial a_2} & \cdots & \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_2} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_1 \partial a_l} & \cdots & \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

Si l'approximation n'est pas valable (surface non quadratique), c'est que l'on est loin du minimum. On peut alors approcher a_{\min} par petits pas successifs à l'aide du gradient de χ^2 , via la relation :

$$\vec{a}_{\text{next}} = \vec{a}_{\text{cur}} - \text{constante} \times \vec{\nabla} \chi^2(\vec{a}_{\text{cur}}) \quad (\text{B.6})$$

où la constante doit être assez petite pour ne pas "dépasser" le minimum. Cependant, χ^2 devient quadratique proche du minimum, on peut alors directement calculer le paramètre final, appelé \vec{a}_{\min} , par pas de Newton, via la relation suivante :

$$\vec{a}_{\min} = \vec{a}_{\text{cur}} + D^{-1} \cdot \left[-\vec{\nabla} \chi^2(\vec{a}_{\text{cur}}) \right] \quad (\text{B.7})$$

où \vec{a}_{cur} est le vecteur paramètre courant.

Nous allons maintenant calculer les gradients et la matrice hessienne. Soit

$$y = y(x; \vec{a}) \quad (\text{B.8})$$

la fonction χ^2 est définie de la façon suivante :

$$\chi^2(\vec{a}) = \sum_{i=0}^{N-1} \left[\frac{y_i - y(x_i; \vec{a})}{\sigma_i} \right]^2 \quad (\text{B.9})$$

avec y_i correspondant aux valeurs des énergies mesurées. le gradient de χ^2 nous donne :

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = -2 \sum_{i=0}^{N-1} \left[\frac{y_i - y(x_i; \vec{a})}{\sigma_i^2} \frac{\partial y(x_i; \vec{a})}{\partial a_k} \right]^2 \quad k = 0, 1, \dots, M-1 \quad (\text{B.10})$$

En dérivant une seconde fois,

$$\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} = 2 \sum_{i=0}^{N-1} \frac{1}{\sigma_i^2} \left[\frac{\partial y(x_i; \vec{a})}{\partial a_k} \frac{\partial y(x_i; \vec{a})}{\partial a_l} - [y_i - y(x_i; \vec{a})] \frac{\partial^2 y(x_i; \vec{a})}{\partial a_l \partial a_k} \right] \quad (\text{B.11})$$

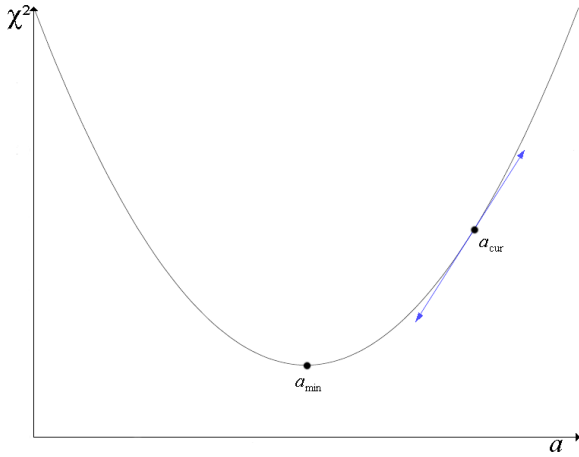


FIGURE B.1 – Représentation en 2D.

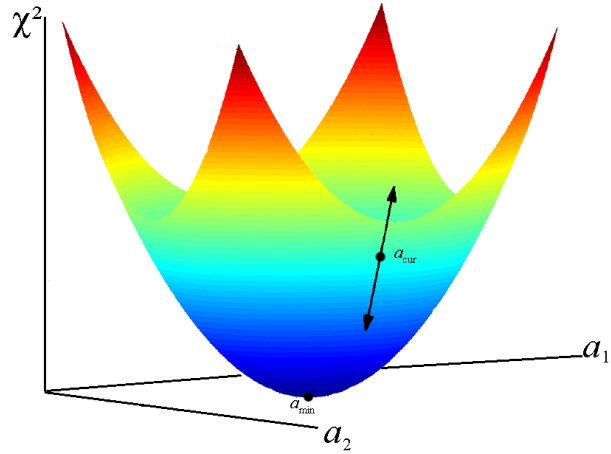


FIGURE B.2 – Représentation en 3D.

Par convention, on supprime le facteur 2 en définissant :

$$\beta_k \equiv -\frac{1}{2} \frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} \quad \alpha_{kl} \equiv \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} \quad (\text{B.12})$$

On peut noter que les composantes α_{kl} de la matrice hessienne dans la relation B.11 dépendent à la fois des dérivées premières et secondes. Nous allons négliger les termes en dérivée seconde, en effet, quand l'ajustement commence à se rapprocher du minimum, ce terme devient négligeable. Nous utiliserons donc toujours comme définition de α_{kl} la formule suivante :

$$\sum_{i=0}^{N-1} \frac{1}{\sigma_i^2} \left[\frac{\partial y(x_i; \vec{a})}{\partial a_k} \frac{\partial y(x_i; \vec{a})}{\partial a_l} \right] \quad (\text{B.13})$$

$y(x_i; \vec{a})$ est la fonction de \vec{a} qui modélise les $(N-1)$ mesures expérimentales y_i , affectées des erreurs de mesures σ_i . Cette approximation n'est donc valide qu'à proximité du minimum.

Pour chercher le minimum de χ^2 , il y a 2 principales méthodes :

- Loin de a_{\min} , on réécrit l'équation B.6 de la façon suivante :

$$\delta a_l = \text{constante} \times \beta_l \quad (\text{B.14})$$

avec, comme on l'a dit précédemment, une faible valeur pour la constante.

- Près de a_{\min} , on utilise l'équation B.7, si χ^2 est quadratique. On atteint alors le minimum en seul saut, sinon il en faut plusieurs. On réécrit alors l'équation B.7 de la façon suivante :

$$\sum_{l=0}^{M-1} \alpha_{kl} \delta a_l = \beta_k \quad (\text{B.15})$$

L'algorithme de Marquardt[39] que nous allons utiliser, combine les deux méthodes en introduisant un facteur adaptatif sans dimension, λ , à la courbure. L'équation B.15 devient donc :

$$\sum_{l=0}^{M-1} \alpha'_{kl} \delta a_l = \beta_k \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \alpha'_{jj} = \alpha_{jj}(1 + \lambda) \\ \alpha'_{jk} = \alpha_{jk} \quad j \neq k \end{cases} \quad (\text{B.16})$$

Le sous-programme Marquardt va donc fonctionner comme suivant :

- Calculer $\chi^2(\vec{a})$.
- Choisir une valeur assez modeste de λ , par exemple $\lambda = 0.001$.
- (†) Résoudre l'équation linéaire B.16 pour $\delta\vec{a}$ et évaluer $\chi^2(\vec{a} + \delta\vec{a})$.
- Si $\chi^2(\vec{a} + \delta\vec{a}) \geq \chi^2(\vec{a})$, incrémenter λ d'un facteur 10 et retourner à (†).
- Si $\chi^2(\vec{a} + \delta\vec{a}) < \chi^2(\vec{a})$, décrémenter λ d'un facteur 10, mettre à jour le paramètre $\vec{a} \leftarrow \vec{a} + \delta\vec{a}$ et retourner à (†).

Annexe C

Vecteurs propres du Hamiltonien moléculaire en champ nul

Les composantes des vecteurs propres (coefficients de mélange) énumérées ici, sont liées au pourcentage du caractère dominant : $\% = 100 \times (\text{coefficients de mélange})^2$. Les composantes dominantes sont soulignées. Les valeurs des facteurs de Landé effectif g_{eff} données dans le tableau, sont les valeurs calculées par le modèle du supermultiplet. Nous présentons ici deux tableaux pour les différentes composantes e et f .

TABLE C.1 – Vecteurs propres dans la base du supermultiplet : parité e . Les énergies relevées sont celles observées dans cette étude. Celles marquées d'un asterix sont des prédictions issues du modèle du supermultiplet.

J	E (cm ⁻¹)	g_{eff}	$v = 0$					$v = 1$					$v = 2$					
			$^2\Sigma^+$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Delta_{3/2}$	$^2\Delta_{5/2}$	$^2\Sigma^+$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Delta_{3/2}$	$^2\Delta_{5/2}$	$^2\Sigma^+$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Delta_{3/2}$	$^2\Delta_{5/2}$	
0.5	6667.84*	0.192	-0.005	0.003	0.000	0.000	0.000	0.013	0.055	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.439	<u>0.897</u>	0.000	0.000	0.000
0.5	5806.71*	0.729	-0.013	-0.002	0.000	0.000	0.000	0.126	-0.294	0.000	0.000	0.000	0.000	<u>0.844</u>	0.430	0.000	0.000	0.000
0.5	5114.87*	0.344	0.034	-0.015	0.000	0.000	0.000	-0.503	<u>0.802</u>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.301	0.105	0.000	0.000	0.000
0.5	3851.601	0.736	0.056	-0.040	0.000	0.000	0.000	<u>0.854</u>	0.512	0.000	0.000	0.000	0.000	0.059	-0.014	0.000	0.000	0.000
0.5	3477.02*	0.255	0.504	<u>-0.861</u>	0.000	0.000	0.000	-0.038	-0.057	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.011	0.004	0.000	0.000	0.000
0.5	2052.529	0.742	<u>0.861</u>	0.507	0.000	0.000	0.000	-0.011	-0.035	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000
1.5	6695.70*	0.125	0.007	-0.002	0.001	0.000	0.000	-0.014	-0.058	-0.005	0.003	0.000	0.443	<u>-0.894</u>	-0.001	0.016	0.000	0.000
1.5	6077.541	1.752	-0.005	0.003	0.001	-0.069	0.000	0.003	0.005	-0.012	0.106	0.000	-0.038	-0.025	<u>0.945</u>	-0.297	0.000	0.000
1.5	5825.32*	1.031	0.016	-0.001	-0.003	0.004	0.000	-0.137	0.313	0.013	-0.008	0.000	<u>-0.834</u>	-0.431	-0.037	0.025	0.000	0.000
1.5	5137.66*	0.174	0.033	-0.013	0.001	0.002	0.000	<u>-0.503</u>	0.792	0.009	-0.013	0.000	0.320	0.114	0.000	-0.049	0.000	0.000
1.5	4898.299	1.247	0.000	0.004	-0.024	0.042	0.000	0.018	-0.040	0.285	-0.120	0.000	-0.016	-0.024	-0.267	<u>-0.910</u>	0.000	0.000
1.5	4371.236	1.719	0.002	0.001	-0.024	-0.031	0.000	0.034	0.024	<u>-0.900</u>	0.298	0.000	-0.012	-0.007	-0.136	-0.282	0.000	0.000
1.5	3854.867	0.966	-0.062	0.051	0.000	-0.004	0.000	<u>-0.851</u>	-0.513	-0.031	0.035	0.000	-0.063	0.015	-0.004	-0.007	0.000	0.000
1.5	3510.97*	0.168	0.506	<u>-0.858</u>	-0.011	0.012	0.000	-0.049	-0.063	0.003	0.018	0.000	-0.009	0.007	0.003	-0.004	0.000	0.000
1.5	2998.968	1.329	0.000	-0.025	0.443	-0.168	0.000	-0.013	-0.018	-0.286	<u>-0.829</u>	0.000	-0.006	-0.003	0.071	-0.020	0.000	0.000

(suite)

TABLE C.1 – (*suite*)

J	E (cm ⁻¹)	g _{eff}	v = 0					v = 1					v = 2				
			² Σ ⁺	² Π _{1/2}	² Π _{3/2}	² Δ _{3/2}	² Δ _{5/2}	² Σ ⁺	² Π _{1/2}	² Π _{3/2}	² Δ _{3/2}	² Δ _{5/2}	² Σ ⁺	² Π _{1/2}	² Π _{3/2}	² Δ _{3/2}	² Δ _{5/2}
1.5	2609.699	1.648	0.028	0.023	<u>-0.838</u>	0.266	0.000	-0.009	-0.011	-0.152	-0.443	0.000	0.002	0.000	0.075	0.023	0.000
1.5	2055.234	0.952	<u>-0.859</u>	-0.509	-0.029	0.033	0.000	0.011	0.035	-0.003	-0.007	0.000	0.001	-0.008	-0.001	-0.001	0.000
1.5	972.857	1.170	0.015	0.017	0.316	<u>0.945</u>	0.000	-0.001	-0.003	-0.051	0.001	0.000	-0.001	0.000	0.068	0.000	0.000
2.5	6737.92*	0.013	0.010	-0.002	0.002	-0.001	0.000	-0.015	-0.061	-0.009	0.006	0.000	0.446	<u>-0.892</u>	-0.001	0.026	0.000
2.5	6114.216	1.511	-0.008	0.004	0.001	-0.069	0.000	0.005	0.008	-0.011	0.106	-0.003	-0.060	-0.040	<u>0.944</u>	-0.295	-0.013
2.5	5858.91*	1.477	0.019	-0.004	-0.005	0.007	0.000	-0.149	0.332	0.021	-0.013	0.000	<u>-0.822</u>	-0.430	-0.057	0.040	0.001
2.5	5174.57	-0.126	0.032	-0.010	0.002	0.003	0.000	-0.502	<u>0.781</u>	0.014	-0.021	0.000	0.340	0.122	0.000	-0.082	0.001
2.5	4933.917	1.346	0.001	0.007	-0.024	0.042	0.001	0.030	-0.066	0.285	-0.119	-0.001	-0.028	-0.039	-0.267	<u>-0.907</u>	0.020
2.5	4408.960	1.471	-0.003	-0.001	0.025	0.031	0.002	-0.053	-0.039	<u>0.899</u>	-0.297	-0.011	0.020	0.011	0.136	0.281	-0.026
2.5	3872.593	1.297	-0.070	0.063	0.001	-0.006	0.000	<u>-0.847</u>	-0.513	-0.048	0.057	0.000	-0.066	0.016	-0.006	-0.010	0.008
2.5	3777.703	3.080	0.000	-0.001	-0.008	0.000	0.000	0.005	0.004	0.019	-0.002	0.000	0.001	0.001	0.021	0.022	<u>0.999</u>
2.5	3559.89*	0.020	-0.507	<u>0.856</u>	0.018	-0.019	0.000	0.061	0.070	-0.005	-0.030	0.000	0.007	-0.010	-0.005	0.006	0.000
2.5	3036.160	1.346	0.001	0.039	-0.443	0.168	0.005	0.022	0.029	0.286	<u>0.828</u>	-0.018	0.010	0.004	-0.071	0.020	-0.007
2.5	2648.428	1.442	0.044	0.036	<u>-0.836</u>	0.265	0.008	-0.015	-0.017	-0.153	-0.443	0.024	0.003	0.000	0.076	0.023	-0.006
2.5	2072.710	1.263	<u>0.857</u>	0.510	0.045	-0.053	0.000	-0.010	-0.035	0.004	0.010	-0.004	-0.002	0.010	0.002	0.002	0.000
2.5	1925.921	3.075	0.003	0.002	0.012	-0.005	0.000	0.000	0.000	0.019	0.023	<u>0.999</u>	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000
2.5	1011.677	1.184	0.025	0.029	0.316	<u>0.944</u>	-0.027	-0.001	-0.005	-0.051	0.001	0.001	-0.002	0.000	0.068	0.000	0.002
2.5	0.000	3.076	0.000	0.001	0.018	0.023	<u>1.000</u>	0.000	0.000	-0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
3.5	6794.48*	-0.136	0.012	-0.002	0.003	-0.001	0.000	-0.016	-0.065	-0.012	0.008	0.000	0.449	<u>-0.890</u>	-0.002	0.035	0.000
3.5	6165.417	1.199	-0.011	0.005	0.000	-0.069	0.000	0.006	0.011	-0.010	0.106	-0.005	-0.078	-0.053	<u>0.942</u>	-0.294	-0.020
3.5	5907.53*	2.059	0.022	-0.008	-0.006	0.009	0.000	-0.161	0.351	0.028	-0.018	0.000	<u>-0.810</u>	-0.430	-0.075	0.054	0.001
3.5	5225.59	-0.552	0.030	-0.008	0.003	0.004	0.000	-0.500	<u>0.768</u>	0.018	-0.028	0.000	0.358	0.129	0.000	-0.114	0.002
3.5	4983.699	1.488	0.001	0.009	-0.025	0.042	0.001	0.042	-0.090	0.284	-0.117	-0.002	-0.040	-0.054	-0.267	<u>-0.903</u>	0.031
3.5	4461.636	1.136	-0.004	-0.001	0.025	0.031	0.003	-0.070	-0.051	<u>0.897</u>	-0.295	-0.017	0.027	0.015	0.135	0.280	-0.041
3.5	3904.903	1.694	0.079	-0.078	-0.001	0.009	0.000	<u>0.842</u>	0.512	0.062	-0.077	-0.001	0.070	-0.017	0.008	0.013	-0.020
3.5	3827.982	3.198	-0.001	0.002	0.012	0.000	0.000	-0.014	-0.009	-0.030	0.003	0.001	-0.003	-0.001	-0.033	-0.035	<u>-0.998</u>
3.5	3623.69*	-0.176	-0.508	<u>0.852</u>	0.025	-0.025	0.000	0.076	0.078	-0.006	-0.041	0.001	0.005	-0.013	-0.007	0.008	0.001
3.5	3088.154	1.378	0.001	0.053	-0.444	0.167	0.008	0.031	0.041	0.286	0.825	-0.028	0.013	0.006	-0.071	0.020	-0.010
3.5	2702.513	1.175	0.058	0.048	<u>-0.835</u>	0.263	0.012	-0.021	-0.024	-0.153	-0.443	0.037	0.003	0.000	0.076	0.024	-0.009
3.5	2105.050	1.645	<u>0.854</u>	0.510	0.059	-0.073	0.000	-0.010	-0.035	0.005	0.013	-0.010	-0.002	0.012	0.003	0.003	0.001
3.5	1977.974	3.187	0.007	0.004	0.019	-0.008	0.000	0.001	0.001	0.030	0.035	<u>0.999</u>	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000
3.5	1065.951	1.196	0.035	0.040	0.316	<u>0.942</u>	-0.043	-0.002	-0.007	-0.051	0.001	0.002	-0.002	0.001	0.068	0.000	0.003
3.5	53.827	3.171	0.001	0.001	0.027	0.035	<u>0.999</u>	0.000	0.000	-0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000
4.5	6865.34*	-0.328	0.014	-0.001	0.004	-0.001	0.000	-0.017	-0.068	-0.015	0.010	0.000	0.453	<u>-0.888</u>	-0.003	0.044	0.000
4.5	6231.039	1.812	-0.014	0.006	0.000	-0.068	0.000	0.008	0.014	-0.009	0.106	-0.007	-0.095	-0.066	<u>0.941</u>	-0.291	-0.027
4.5	5971.19*	2.717	0.026	-0.011	-0.008	0.011	0.000	-0.174	0.369	0.035	-0.022	0.000	<u>-0.797</u>	-0.428	-0.090	0.066	0.002
4.5	5290.72*	-1.113	-0.029	0.005	-0.004	-0.005	0.000	0.497	<u>-0.754</u>	-0.022	0.035	0.000	-0.376	-0.136	0.000	0.147	-0.003
4.5	5047.558	1.685	0.002	0.011	-0.026	0.042	0.001	0.054	-0.114	0.284	-0.115	-0.003	-0.054	-0.070	-0.267	<u>-0.898</u>	0.041
4.5	4529.153	0.731	-0.005	-0.001	0.026	0.030	0.004	-0.086	-0.062	<u>0.895</u>	-0.294	-0.022	0.035	0.019	0.135	0.278	-0.054
4.5	3951.915	2.088	0.091	-0.097	-0.001	0.012	0.000	<u>0.836</u>	0.510	0.073	-0.097	-0.001	0.074	-0.017	0.009	0.014	-0.041
4.5	3892.502	3.349	-0.003	0.004	0.016	0.000	-0.001	-0.030	-0.020	-0.041	0.006	0.002	-0.006	-0.002	-0.044	-0.046	<u>-0.996</u>
4.5	3702.29*	-0.446	-0.508	<u>0.848</u>	0.031	-0.031	0.000	0.094	0.088	-0.006	-0.054	0.001	0.003	-0.016	-0.009	0.010	0.001
4.5	3154.868	1.429	0.001	0.066	-0.444	0.167	0.010	0.041	0.053	0.287	<u>0.822</u>	-0.037	0.017	0.007	-0.071	0.021	-0.014
4.5	2771.851	0.848	0.070	0.059	<u>-0.832</u>	0.261	0.016	-0.027	-0.031	-0.153	-0.443	0.049	0.004	0.000	0.077	0.024	-0.013
4.5	2152.303	2.037	<u>0.851</u>	0.510	0.070	-0.092	-0.001	-0.009	-0.034	0.006	0.015	-0.019	-0.003	0.014	0.003	0.004	0.001
4.5	2044.823	3.323	0.014	0.008	0.025	-0.011	0.000	0.002	0.002	0.039	0.046	<u>0.998</u>	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001
4.5	1135.595	1.228	-0.045	-0.051	-0.317	<u>-0.941</u>	0.056	0.002	0.009	0.051	-0.001	-0.003	0.003	-0.001	-0.068	0.000	-0.004
4.5	122.965	3.300	-0.002	-0.002	-0.036	-0.047	<u>-0.998</u>	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.003	0.000	0.000
5.5	6950.44*	-0.565	0.016	-0.001	0.005	-0.001	0.000	-0.017	-0.071	-0.018	0.012	0.000	0.456	<u>-0.885</u>	-0.004	0.053	-0.001
5.5	6310.977	0.368	-0.017	0.007	0.000	-0.068	0.000	0.009	0.017	-0.008	0.105	-0.008	-0.109	-0.079	<u>0.938</u>	-0.289	-0.033
5.5	6049.89*	3.411	0.029	-0.014	-0.010	0.014	0.000	-0.186	0.387	0.042	-0.027	0.000	<u>-0.783</u>	-0.426	-0.103	0.077	0.003
5.5	5369.96*	-1.806	-0.027	0.001	-0.006	-0.006	0.000	0.494	<u>-0.739</u>	-0.025	0.041	0.000	-0.393	-0.141	0.001	0.180	-0.005
5.5	5125.395	1.931	0.003	0.012	-0.026	0.042	0.002	0.067	-0.137	0.284	-0.113	-0.003	-0.069	-0.086	-0.268	<u>-0.891</u>	0.051
5.5	4611.419	0.257	-0.007	0.000	0.027	0.030	0.005	-0.100	-0.073	<u>0.892</u>	-0.292	-0.028	0.042	0.024	0.134	0.277	-0.066
5.5	4013.836	2.450	0.105	-0.119	-0.001	0.015	0.000	<u>0.828</u>	0.506	0.081	-0.116	-0.001	0.077	-0.018	0.009	0.013	-0.083

(*suite*)

TABLE C.1 – (suite)

<i>J</i>	<i>E</i> (cm ⁻¹)	<i>g_{eff}</i>	<i>v</i> = 0					<i>v</i> = 1					<i>v</i> = 2				
			² Σ ⁺	² Π _{1/2}	² Π _{3/2}	² Δ _{3/2}	² Δ _{5/2}	² Σ ⁺	² Π _{1/2}	² Π _{3/2}	² Δ _{3/2}	² Δ _{5/2}	² Σ ⁺	² Π _{1/2}	² Π _{3/2}	² Δ _{3/2}	² Δ _{5/2}
5.5	3971.159	3.541	-0.008	0.011	0.019	-0.001	-0.001	-0.063	-0.040	-0.054	0.012	0.003	-0.010	-0.002	-0.054	-0.057	<u>-0.992</u>
5.5	3795.52*	-0.792	-0.508	<u>0.843</u>	0.036	-0.037	0.000	0.116	0.100	-0.006	-0.067	0.002	0.002	-0.019	-0.011	0.012	0.002
5.5	3236.213	1.500	0.001	0.078	-0.445	0.167	0.013	0.052	0.065	0.287	<u>0.819</u>	-0.045	0.021	0.008	-0.071	0.022	-0.017
5.5	2856.349	0.466	0.081	0.069	<u>-0.830</u>	0.258	0.020	-0.034	-0.037	-0.153	-0.443	0.061	0.004	0.001	0.077	0.024	-0.015
5.5	2214.521	2.436	<u>0.848</u>	0.509	0.080	-0.112	-0.001	-0.009	-0.034	0.007	0.017	-0.034	-0.004	0.016	0.004	0.004	0.002
5.5	2126.395	3.493	0.024	0.015	0.032	-0.015	0.000	0.003	0.002	0.049	0.057	<u>0.996</u>	0.001	0.001	0.003	0.002	0.001
5.5	1220.521	1.272	-0.056	-0.063	-0.317	<u>-0.938</u>	0.069	0.003	0.010	0.051	-0.001	-0.004	0.004	-0.001	-0.068	0.000	-0.005
5.5	207.354	3.459	-0.003	-0.003	-0.045	-0.058	<u>-0.997</u>	0.000	0.001	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.003	0.001	0.000
6.5	7049.71*	-0.834	0.018	-0.001	0.006	-0.001	0.000	-0.018	-0.074	-0.021	0.014	0.000	0.459	<u>-0.882</u>	-0.006	0.062	-0.001
6.5	6405.123	-0.120	-0.019	0.008	0.000	-0.068	0.001	0.010	0.020	-0.007	0.105	-0.010	-0.122	-0.090	<u>0.936</u>	-0.286	-0.039
6.5	6143.61*	4.170	0.033	-0.017	-0.011	0.016	0.000	-0.199	0.405	0.049	-0.031	0.000	<u>-0.769</u>	-0.424	-0.115	0.087	0.004
6.5	5463.30*	-2.649	-0.025	-0.003	-0.007	-0.007	0.000	0.490	<u>-0.723</u>	-0.028	0.048	0.000	-0.408	-0.145	0.002	0.214	-0.007
6.5	5217.100	2.216	0.004	0.013	-0.027	0.041	0.002	0.079	-0.160	0.285	-0.111	-0.004	-0.085	-0.101	-0.268	<u>-0.883</u>	0.060
6.5	4708.311	-0.269	-0.008	0.001	0.028	0.029	0.006	-0.113	-0.082	<u>0.889</u>	-0.290	-0.033	0.050	0.028	0.133	0.275	-0.078
6.5	4091.042	2.824	0.122	-0.148	0.000	0.018	0.001	<u>0.810</u>	0.495	0.084	-0.133	-0.001	0.080	-0.018	0.005	0.007	-0.176
6.5	4063.621	3.768	-0.021	0.028	0.023	-0.003	-0.001	-0.136	-0.087	-0.071	0.027	0.004	-0.020	-0.002	-0.065	-0.068	<u>-0.978</u>
6.5	3903.20*	-1.186	-0.505	<u>0.836</u>	0.042	-0.042	-0.001	0.146	0.116	-0.004	-0.082	0.003	0.001	-0.023	-0.013	0.015	0.003
6.5	3332.086	1.583	0.001	0.090	-0.446	0.167	0.015	0.063	0.078	0.287	<u>0.814</u>	-0.054	0.025	0.010	-0.071	0.022	-0.020
6.5	2955.895	0.038	0.091	0.079	<u>-0.827</u>	0.255	0.024	-0.040	-0.044	-0.154	-0.443	0.072	0.005	0.001	0.078	0.024	-0.018
6.5	2291.768	2.791	<u>0.844</u>	0.508	0.088	-0.132	-0.001	-0.008	-0.034	0.006	0.017	-0.057	-0.005	0.018	0.004	0.005	0.002
6.5	2222.582	3.705	0.043	0.026	0.040	-0.020	0.000	0.004	0.003	0.058	0.068	<u>0.994</u>	0.001	0.002	0.003	0.003	0.002
6.5	1320.632	1.328	-0.067	-0.075	-0.317	<u>-0.935</u>	0.082	0.003	0.012	0.050	-0.001	-0.004	0.005	-0.002	-0.069	-0.001	-0.006
6.5	306.937	3.641	-0.004	-0.004	-0.053	-0.068	<u>-0.996</u>	0.000	0.001	0.011	0.000	0.000	0.001	0.000	-0.004	0.001	-0.001
7.5	7163.08*	-1.156	0.020	-0.001	0.006	-0.001	0.000	-0.019	-0.078	-0.024	0.016	0.000	0.462	<u>-0.880</u>	-0.007	0.071	-0.001
7.5	6513.341	-0.669	-0.022	0.009	0.000	-0.068	0.001	0.011	0.023	-0.005	0.105	-0.011	-0.134	-0.102	<u>0.934</u>	-0.283	-0.045
7.5	6252.29*	4.935	0.037	-0.020	-0.012	0.018	0.000	-0.212	0.422	0.056	-0.036	0.000	<u>-0.754</u>	-0.421	-0.126	0.097	0.005
7.5	5570.73*	-3.613	-0.022	-0.007	-0.008	-0.008	0.000	0.485	<u>-0.706</u>	-0.031	0.054	0.000	-0.423	-0.148	0.003	0.249	-0.010
7.5	5322.529	2.565	0.005	0.014	-0.029	0.041	0.003	0.092	-0.183	0.285	-0.108	-0.005	-0.102	-0.118	-0.268	<u>-0.873</u>	0.069
7.5	4819.720	-0.845	-0.010	0.002	0.029	0.029	0.007	-0.125	-0.091	<u>0.886</u>	-0.288	-0.038	0.058	0.032	0.133	0.273	-0.089
7.5	4184.865	4.265	0.136	-0.172	0.005	0.021	0.000	<u>0.737</u>	0.449	0.067	-0.137	0.000	0.075	-0.017	-0.013	-0.014	-0.420
7.5	4168.753	3.801	-0.063	0.083	0.026	-0.009	-0.002	-0.332	-0.207	-0.100	0.067	0.006	-0.043	0.001	-0.075	-0.077	<u>-0.898</u>
7.5	4025.01*	-1.690	-0.500	<u>0.825</u>	0.047	-0.047	-0.001	0.185	0.138	-0.001	-0.101	0.003	0.002	-0.027	-0.015	0.017	0.005
7.5	3442.360	1.696	-0.001	-0.101	0.447	-0.167	-0.018	-0.075	-0.091	-0.288	<u>-0.809</u>	0.062	-0.029	-0.011	0.071	-0.023	0.023
7.5	3070.371	-0.418	-0.100	-0.087	<u>0.824</u>	-0.252	-0.028	0.047	0.051	0.154	0.443	-0.083	-0.005	-0.002	-0.079	-0.024	0.021
7.5	2384.114	3.059	<u>-0.838</u>	-0.504	-0.093	0.151	0.001	0.008	0.033	-0.004	-0.015	0.099	0.006	-0.020	-0.005	-0.006	-0.003
7.5	2333.265	3.943	-0.077	-0.046	-0.049	0.030	0.001	-0.005	-0.003	-0.067	-0.079	<u>-0.989</u>	-0.001	-0.003	-0.004	-0.003	-0.002
7.5	1435.804	1.403	0.079	0.087	0.318	<u>0.932</u>	-0.095	-0.004	-0.014	-0.050	0.001	0.005	-0.005	0.002	0.069	0.001	0.007
7.5	421.631	3.858	0.005	0.005	0.061	0.079	<u>0.995</u>	0.000	-0.001	-0.013	0.001	0.000	-0.001	0.000	0.005	-0.001	0.001
8.5	7290.45*	-1.508	0.022	0.000	0.007	-0.002	0.000	-0.019	-0.081	-0.027	0.018	0.001	0.465	<u>-0.877</u>	-0.009	0.080	-0.001
8.5	6635.74*	-1.236	-0.024	0.010	0.000	-0.068	0.001	0.012	0.026	-0.004	0.105	-0.013	-0.144	-0.112	<u>0.932</u>	-0.280	-0.051
8.5	6375.87*	5.684	0.040	-0.024	-0.014	0.020	0.001	-0.224	0.438	0.062	-0.040	0.000	<u>-0.739</u>	-0.418	-0.135	0.105	0.006
8.5	5692.25*	-4.683	-0.020	-0.011	-0.009	-0.009	0.000	0.479	<u>-0.687</u>	-0.034	0.060	0.000	-0.436	-0.150	0.004	0.284	-0.013
8.5	5441.550	2.945	0.007	0.014	-0.030	0.041	0.003	0.105	-0.205	0.286	-0.104	-0.006	-0.119	-0.134	-0.269	<u>-0.861</u>	0.078
8.5	4945.513	-1.474	-0.012	0.003	0.031	0.028	0.008	-0.137	-0.099	<u>0.883</u>	-0.286	-0.043	0.065	0.037	0.132	0.270	-0.100
8.5	4298.929	2.226	-0.114	0.149	-0.017	-0.018	0.001	-0.497	-0.299	-0.012	0.101	-0.004	-0.049	0.016	0.051	0.055	<u>0.780</u>
8.5	4283.226	13.808	-0.146	0.199	0.026	-0.022	-0.002	<u>-0.612</u>	-0.377	-0.129	0.133	0.006	-0.077	0.006	-0.070	-0.067	-0.609
8.5	4160.44*	-2.230	-0.490	<u>0.807</u>	0.052	-0.050	-0.001	0.240	0.170	0.005	-0.124	0.004	0.004	-0.032	-0.015	0.020	0.009
8.5	3566.922	1.820	-0.001	-0.113	0.449	-0.167	-0.020	-0.087	-0.104	-0.288	<u>-0.802</u>	0.070	-0.034	-0.013	0.071	-0.024	0.026
8.5	3199.660	-0.899	-0.108	-0.095	<u>0.821</u>	-0.249	-0.031	0.054	0.058	0.155	0.443	-0.093	-0.005	-0.002	-0.080	-0.024	0.023
8.5	2491.832	3.352	<u>-0.825</u>	-0.497	-0.094	0.168	0.000	0.008	0.033	0.003	-0.007	0.186	0.007	-0.022	-0.005	-0.007	-0.003
8.5	2458.114	4.205	-0.148	-0.089	-0.063	0.048	0.001	-0.006	-0.002	-0.076	-0.090	<u>-0.975</u>	-0.001	-0.005	-0.005	-0.004	-0.003
8.5	1565.910	1.507	0.092	0.100	0.319	<u>0.928</u>	-0.108	-0.004	-0.016	-0.050	0.001	0.006	-0.006	0.003	0.070	0.001	0.008
8.5	551.356	4.102	0.006	0.007	0.070	0.089	<u>0.993</u>	0.000	-0.001	-0.015	0.001	0.000	-0.001	0.000	0.005	-0.001	0.001
9.5	7431.74*	-1.901	0.024	0.000	0.008	-0.002	0.000	-0.019	-0.085	-0.030	0.020	0.001	0.468	<u>-0.874</u>	-0.011	0.089	-0.001
9.5	6771.93*	-1.867	-0.026	0.011	0.000	-0.068	0.001	0.012	0.028	-0.002	0.105	-0.014	-0.154	-0.123	<u>0.929</u>	-0.276	-0.057

(suite)

TABLE C.1 – (suite)

J	E (cm ⁻¹)	g _{eff}	v = 0					v = 1					v = 2				
			² Σ ⁺	² Π _{1/2}	² Π _{3/2}	² Δ _{3/2}	² Δ _{5/2}	² Σ ⁺	² Π _{1/2}	² Π _{3/2}	² Δ _{3/2}	² Δ _{5/2}	² Σ ⁺	² Π _{1/2}	² Π _{3/2}	² Δ _{3/2}	² Δ _{5/2}
9.5	6514.26*	6.396	0.044	-0.027	-0.015	0.021	0.001	-0.236	0.454	0.069	-0.045	0.000	<u>-0.723</u>	-0.415	-0.143	0.113	0.007
9.5	5827.83*	-5.871	-0.017	-0.016	-0.010	-0.009	0.000	0.472	<u>-0.668</u>	-0.036	0.065	0.000	-0.447	-0.150	0.006	0.320	-0.016
9.5	5573.977	3.367	0.009	0.014	-0.032	0.041	0.003	0.118	-0.227	0.287	-0.100	-0.006	-0.138	-0.150	-0.269	<u>-0.847</u>	0.087
9.5	5085.555	-2.133	-0.014	0.005	0.032	0.027	0.009	-0.148	-0.106	<u>0.880</u>	-0.284	-0.047	0.073	0.042	0.131	0.268	-0.111
9.5	4432.260	3.209	-0.097	0.129	-0.024	-0.016	0.002	-0.336	-0.198	0.022	0.072	-0.007	-0.030	0.014	0.072	0.078	<u>0.896</u>
9.5	4408.685	10.643	-0.216	0.306	0.028	-0.033	-0.002	<u>-0.675</u>	-0.414	-0.136	0.158	0.006	-0.090	0.005	-0.065	-0.056	-0.414
9.5	4308.59*	-2.854	-0.469	<u>0.773</u>	0.055	-0.052	-0.001	0.320	0.216	0.015	-0.157	0.005	0.010	-0.037	-0.014	0.024	0.018
9.5	3705.587	1.982	0.001	0.124	-0.451	0.167	0.023	0.101	0.118	0.289	<u>0.794</u>	-0.078	0.038	0.014	-0.071	0.025	-0.030
9.5	3343.615	-1.413	0.115	0.103	<u>-0.817</u>	0.246	0.035	-0.062	-0.066	-0.155	-0.443	0.104	0.005	0.003	0.081	0.024	-0.026
9.5	2615.67*	4.825	<u>-0.766</u>	-0.461	-0.080	0.171	0.000	0.009	0.033	0.023	0.016	0.404	0.009	-0.022	-0.004	-0.006	-0.002
9.5	2595.960	4.238	-0.330	-0.199	-0.089	0.096	0.001	-0.006	0.003	-0.082	-0.099	<u>-0.904</u>	0.000	-0.011	-0.006	-0.006	-0.005
9.5	1710.786	1.643	0.106	0.113	0.319	<u>0.923</u>	-0.120	-0.005	-0.018	-0.050	0.001	0.007	-0.007	0.003	0.070	0.001	0.009
9.5	695.991	4.374	0.008	0.008	0.078	0.009	<u>0.992</u>	0.000	-0.002	-0.016	0.001	0.000	-0.001	0.000	0.006	-0.001	0.001
10.5	7586.81*	-2.338	0.027	0.000	0.009	-0.002	0.000	-0.019	-0.089	-0.033	0.022	0.001	0.470	<u>-0.871</u>	-0.013	0.098	-0.002
10.5	6921.85*	-2.507	-0.028	0.012	-0.001	-0.068	0.001	0.013	0.031	0.000	0.105	-0.016	-0.162	-0.133	<u>0.927</u>	-0.273	-0.063
10.5	6667.2*	7.054	0.048	-0.030	-0.016	0.023	0.001	-0.248	0.469	0.075	-0.050	0.000	<u>-0.707</u>	-0.411	-0.150	0.121	0.008
10.5	5977.44*	-7.138	-0.015	-0.021	-0.011	-0.010	0.000	0.464	<u>-0.648</u>	-0.038	0.070	0.000	-0.457	-0.148	0.008	0.355	-0.020
10.5	5719.665	3.829	0.012	0.013	-0.034	0.041	0.004	0.130	-0.247	0.289	-0.096	-0.007	-0.158	-0.166	-0.269	<u>-0.832</u>	0.095
10.5	5239.699	-2.840	-0.017	0.007	0.034	0.027	0.010	-0.158	-0.113	<u>0.876</u>	-0.282	-0.052	0.081	0.046	0.129	0.265	-0.122
10.5	4581.030	3.653	-0.103	0.141	-0.026	-0.017	0.002	-0.278	-0.161	0.036	0.062	-0.008	-0.023	0.014	0.083	0.091	<u>0.919</u>
10.5	4550.14*	9.840	-0.291	0.426	0.036	-0.045	-0.003	<u>-0.632</u>	-0.385	-0.137	0.154	0.007	-0.095	-0.001	-0.069	-0.050	-0.352
10.5	4467.83*	-3.198	-0.427	<u>0.709</u>	0.056	-0.050	-0.001	0.430	0.280	0.033	-0.200	0.006	0.022	-0.041	-0.009	0.030	0.035
10.5	3858.224	2.169	0.001	0.134	-0.453	0.168	0.025	0.115	0.132	0.290	<u>0.785</u>	-0.086	0.043	0.015	-0.071	0.026	-0.033
10.5	3502.101	-1.936	0.121	0.109	<u>-0.813</u>	0.242	0.039	-0.070	-0.074	-0.156	-0.443	0.115	0.005	0.003	0.082	0.024	-0.028
10.5	2760.165	2.608	0.521	0.313	0.028	-0.119	0.001	-0.011	-0.029	-0.065	-0.067	<u>-0.778</u>	-0.009	0.015	0.000	0.003	0.000
10.5	2742.43*	14.578	<u>0.646</u>	0.388	0.122	-0.183	0.000	0.003	-0.016	0.069	0.086	0.608	-0.004	0.022	0.008	0.010	0.006
10.5	1870.280	1.803	0.120	0.127	0.320	<u>0.917</u>	-0.133	-0.005	-0.020	-0.049	0.002	0.007	-0.008	0.004	0.071	0.002	0.010
10.5	855.446	4.671	0.010	0.010	0.086	0.109	<u>0.990</u>	0.000	-0.002	-0.018	0.001	0.000	-0.002	0.000	0.007	-0.001	0.001
11.5	7755.57*	-2.812	0.029	0.000	0.010	-0.002	-0.001	-0.020	-0.093	-0.036	0.024	0.001	0.473	<u>-0.868</u>	-0.015	0.107	-0.002
11.5	7085.36*	-3.181	-0.031	0.013	-0.001	-0.068	0.001	0.013	0.033	0.001	0.105	-0.017	-0.169	-0.143	<u>0.925</u>	-0.269	-0.069
11.5	6834.95*	7.701	0.051	-0.033	-0.017	0.025	0.001	-0.260	0.483	0.081	-0.054	0.000	<u>-0.692</u>	-0.408	-0.156	0.127	0.009
11.5	6141.05*	-8.474	-0.012	-0.027	-0.013	-0.010	0.000	0.456	<u>-0.628</u>	-0.040	0.075	0.000	-0.465	-0.146	0.010	0.389	-0.024
11.5	5878.75*	4.304	0.014	0.012	-0.036	0.041	0.004	0.142	-0.267	0.291	-0.092	-0.008	-0.177	-0.182	-0.269	<u>-0.815</u>	0.104
11.5	5407.788	-3.555	-0.019	0.009	0.036	0.026	0.011	-0.167	-0.119	<u>0.872</u>	-0.280	-0.057	0.089	0.051	0.128	0.263	-0.132
11.5	4744.54*	3.853	-0.128	0.180	-0.025	-0.021	0.002	-0.261	-0.149	0.042	0.060	-0.010	-0.022	0.014	0.090	0.100	<u>0.914</u>
11.5	4710.96*	9.595	-0.369	0.555	0.050	-0.058	-0.003	<u>-0.523</u>	-0.317	-0.135	0.124	0.009	-0.095	-0.013	-0.079	-0.048	-0.353
11.5	4635.82*	-2.875	0.355	<u>-0.599</u>	-0.054	0.043	0.001	-0.557	-0.354	-0.057	0.252	-0.006	-0.040	0.045	0.000	-0.036	-0.062
11.5	4024.604	2.402	0.001	0.145	-0.456	0.168	0.028	0.131	0.147	0.290	<u>0.775</u>	-0.093	0.048	0.016	-0.071	0.028	-0.035
11.5	3674.956	-2.479	0.127	0.115	<u>-0.809</u>	0.238	0.042	-0.079	-0.082	-0.157	-0.443	0.126	0.005	0.004	0.083	0.025	-0.031
11.5	2925.721	3.993	0.316	0.190	-0.011	-0.069	0.001	-0.014	-0.025	-0.090	-0.097	<u>-0.917</u>	-0.008	0.009	-0.002	0.000	-0.002
11.5	2896.89	9.350	<u>-0.762</u>	-0.457	-0.129	0.231	-0.001	-0.001	0.022	-0.052	-0.068	-0.362	0.007	-0.027	-0.008	-0.011	-0.006
11.5	2044.202	2.008	-0.135	-0.141	-0.321	<u>-0.911</u>	0.145	0.006	0.022	0.049	-0.002	-0.008	0.009	-0.004	-0.071	-0.002	-0.011
11.5	1029.596	5.011	-0.012	-0.013	-0.095	-0.119	<u>-0.988</u>	0.001	0.002	0.020	-0.001	0.000	0.002	0.000	-0.007	0.001	-0.002

(fin)

TABLE C.2 – Vecteurs propres dans la base du supermultiplet : parité f . Les énergies relevées sont celles observées dans cette étude. Celles marquées d'un asterix sont des prédictions issues du modèle du supermultiplet.

J	E (cm $^{-1}$)	g_{eff}	$v = 0$					$v = 1$					$v = 2$				
			$^2\Sigma^+$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Delta_{3/2}$	$^2\Delta_{5/2}$	$^2\Sigma^+$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Delta_{3/2}$	$^2\Delta_{5/2}$	$^2\Sigma^+$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Delta_{3/2}$	$^2\Delta_{5/2}$
0.5	6655.32*	0.186	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.010	0.050	0.000	0.000	0.000	-0.432	<u>0.900</u>	0.000	0.000	0.000
0.5	5814.13*	0.753	-0.007	-0.008	0.000	0.000	0.000	0.104	-0.256	0.000	0.000	0.000	<u>0.861</u>	0.426	0.000	0.000	0.000
0.5	5111.68*	0.320	0.035	-0.018	0.000	0.000	0.000	-0.501	<u>0.819</u>	0.000	0.000	0.000	0.261	0.086	0.000	0.000	0.000
0.5	3888.032	0.743	-0.045	0.023	0.000	0.000	0.000	<u>-0.859</u>	-0.507	0.000	0.000	0.000	-0.053	0.012	0.000	0.000	0.000
0.5	3454.22*	0.250	-0.500	<u>0.864</u>	0.000	0.000	0.000	0.020	0.048	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000
0.5	2091.161	0.747	<u>0.864</u>	0.502	0.000	0.000	0.000	-0.012	-0.035	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000
1.5	6670.67*	0.109	-0.002	-0.004	0.001	0.000	0.000	-0.009	-0.047	-0.005	0.003	0.000	0.428	<u>-0.902</u>	0.000	0.016	0.000
1.5	6077.672	1.727	-0.006	0.003	0.001	-0.069	0.000	0.004	0.004	-0.012	0.106	0.000	-0.046	-0.027	<u>0.945</u>	-0.297	0.000
1.5	5839.96*	1.167	0.005	0.010	-0.003	0.005	0.000	-0.094	0.237	0.013	-0.008	0.000	<u>-0.868</u>	-0.423	-0.045	0.028	0.000
1.5	5131.28*	0.139	0.036	-0.018	0.001	0.002	0.000	-0.500	<u>0.826</u>	0.010	-0.013	0.000	0.242	0.076	0.000	-0.046	0.000
1.5	4898.328	1.239	0.000	0.005	-0.024	0.042	0.000	0.017	-0.041	0.285	-0.120	0.000	-0.012	-0.022	-0.267	<u>-0.910</u>	0.000
1.5	4371.365	1.699	-0.001	-0.002	0.024	0.031	0.000	-0.039	-0.028	<u>0.900</u>	-0.298	0.000	0.012	0.006	0.136	0.282	0.000
1.5	3927.479	1.047	0.041	-0.016	0.000	0.004	0.000	<u>0.860</u>	0.504	0.037	-0.035	0.000	0.050	-0.011	0.004	0.008	0.000
1.5	3465.407	0.162	-0.498	<u>0.866</u>	0.012	-0.012	0.000	0.013	0.043	-0.004	-0.018	0.000	0.017	0.003	-0.003	0.004	0.000
1.5	2998.992	1.323	0.001	0.027	-0.443	0.168	0.000	0.011	0.017	0.286	<u>0.829</u>	0.000	0.006	0.003	-0.071	0.020	0.000
1.5	2609.822	1.629	-0.033	-0.026	<u>0.838</u>	-0.266	0.000	0.009	0.010	0.152	0.443	0.000	-0.002	0.000	-0.075	-0.023	0.000
1.5	2132.279	1.033	<u>-0.865</u>	-0.498	-0.035	0.033	0.000	0.012	0.034	-0.003	-0.008	0.000	-0.003	0.001	-0.001	-0.001	0.000
1.5	972.887	1.168	0.013	0.017	0.316	<u>0.945</u>	0.000	-0.001	-0.003	-0.051	0.001	0.000	-0.001	0.000	0.068	0.000	0.000
2.5	6700.40*	-0.012	0.004	0.005	-0.002	0.001	0.000	0.007	0.044	0.009	-0.006	0.000	-0.424	<u>0.904</u>	0.000	-0.026	0.000
2.5	6114.752	1.417	-0.009	0.005	0.000	-0.069	0.000	0.007	0.007	-0.011	0.106	-0.003	-0.078	-0.045	<u>0.943</u>	-0.295	-0.013
2.5	5880.36*	1.888	0.003	0.013	-0.005	0.008	0.000	-0.085	0.218	0.021	-0.013	0.000	<u>-0.872</u>	-0.419	-0.076	0.047	0.001
2.5	5165.01*	-0.159	-0.036	0.019	-0.002	-0.004	0.000	0.497	<u>-0.831</u>	-0.017	0.022	0.000	-0.222	-0.065	0.001	0.074	-0.001
2.5	4934.089	1.321	0.000	-0.008	0.024	-0.042	-0.001	-0.027	0.066	-0.284	0.119	0.001	0.018	0.036	0.267	<u>0.908</u>	-0.020
2.5	4409.498	1.391	-0.002	-0.003	0.025	0.031	0.002	-0.066	-0.047	<u>0.898</u>	-0.296	-0.011	0.020	0.010	0.136	0.281	-0.026
2.5	3980.931	1.612	0.037	-0.010	0.000	0.006	0.000	<u>0.860</u>	0.499	0.064	-0.058	-0.001	0.048	-0.010	0.006	0.014	-0.005
2.5	3777.703	3.079	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	-0.002	-0.002	-0.019	0.001	0.000	-0.001	-0.001	-0.021	-0.022	<u>-0.999</u>
2.5	3491.703	0.017	-0.495	<u>0.867</u>	0.021	-0.020	0.000	0.006	0.039	-0.007	-0.030	0.000	0.019	0.005	-0.005	0.006	0.000
2.5	3036.322	1.331	0.002	0.044	-0.443	0.167	0.005	0.018	0.027	0.286	<u>0.828</u>	-0.018	0.009	0.004	-0.071	0.020	-0.007
2.5	2648.942	1.367	-0.057	-0.043	<u>0.835</u>	-0.264	-0.008	0.014	0.017	0.152	0.443	-0.024	-0.003	0.001	-0.076	-0.023	0.006
2.5	2187.802	1.557	<u>0.865</u>	0.494	0.060	-0.054	0.000	-0.012	-0.033	0.005	0.014	-0.003	0.004	-0.003	0.001	0.001	0.000
2.5	1925.921	3.075	0.002	0.001	0.012	-0.005	0.000	0.000	0.001	0.019	0.023	<u>0.999</u>	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000
2.5	1011.832	1.169	0.021	0.027	0.316	<u>0.944</u>	-0.027	-0.001	-0.005	-0.051	0.001	0.001	-0.001	0.000	0.068	0.000	0.002
2.5	0.000	3.076	0.000	0.000	0.018	0.023	<u>1.000</u>	0.000	0.000	-0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
3.5	6744.50*	-0.196	0.007	0.005	-0.003	0.001	0.000	0.006	0.041	0.012	-0.008	0.000	-0.420	<u>0.906</u>	-0.001	-0.036	0.000
3.5	6166.737	0.964	-0.013	0.007	0.000	-0.068	0.000	0.009	0.008	-0.009	0.105	-0.005	-0.111	-0.062	<u>0.939</u>	-0.292	-0.020
3.5	5935.19*	2.955	0.001	0.015	-0.007	0.011	0.000	-0.077	0.200	0.029	-0.019	0.000	<u>-0.875</u>	-0.413	-0.108	0.065	0.002
3.5	5212.86*	-0.557	-0.036	0.019	-0.002	-0.006	0.000	0.494	<u>-0.836</u>	-0.025	0.031	0.000	-0.203	-0.054	0.001	0.100	-0.002
3.5	4984.128	1.428	0.000	0.011	-0.025	0.042	0.001	0.037	-0.091	0.283	-0.117	-0.002	-0.023	-0.048	-0.267	<u>-0.905</u>	0.031
3.5	4462.959	0.943	-0.003	-0.005	0.025	0.030	0.003	-0.093	-0.066	<u>0.895</u>	-0.294	-0.017	0.027	0.013	0.135	0.279	-0.041
3.5	4048.237	2.446	0.034	-0.004	-0.001	0.008	0.000	<u>0.859</u>	0.493	0.091	-0.080	-0.001	0.046	-0.008	0.009	0.021	-0.009
3.5	3827.982	3.193	0.000	0.000	0.012	0.000	0.000	-0.004	-0.003	-0.030	0.002	0.001	-0.002	-0.001	-0.033	-0.034	<u>-0.998</u>
3.5	3533.077	-0.191	-0.492	<u>0.867</u>	0.029	-0.028	0.000	0.000	0.035	-0.010	-0.042	0.001	0.021	0.007	-0.006	0.008	0.001
3.5	3088.555	1.332	0.003	0.062	-0.444	0.167	0.008	0.023	0.036	0.286	<u>0.825</u>	-0.028	0.012	0.006	-0.071	0.021	-0.010
3.5	2703.786	0.994	-0.081	-0.060	<u>0.832</u>	-0.261	-0.012	0.019	0.023	0.153	0.444	-0.037	-0.005	0.002	-0.076	-0.024	0.009
3.5	2257.573	2.332	<u>0.865</u>	0.488	0.085	-0.074	-0.001	-0.012	-0.032	0.008	0.020	-0.007	0.004	-0.005	0.002	0.002	0.001
3.5	1977.974	3.186	0.003	0.002	0.019	-0.007	0.000	0.001	0.001	0.030	0.035	<u>0.999</u>	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000
3.5	1066.330	1.162	0.028	0.037	0.316	<u>0.943</u>	-0.043	-0.002	-0.006	-0.051	0.001	0.002	-0.002	0.000	0.068	0.000	0.003
3.5	53.827	3.171	0.001	0.001	0.027	0.035	<u>0.999</u>	0.000	0.000	-0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000
4.5	6802.93*	-0.429	0.009	0.006	-0.004	0.001	0.000	0.004	0.039	0.015	-0.010	0.000	-0.416	<u>0.907</u>	-0.001	-0.046	0.001
4.5	6233.660	0.365	-0.017	0.010	0.000	-0.068	0.000	0.013	0.010	-0.007	0.105	-0.007	-0.145	-0.079	<u>0.934</u>	-0.288	-0.027
4.5	6004.28*	4.409	0.000	0.018	-0.009	0.014	0.000	-0.070	0.182	0.037	-0.024	0.001	<u>-0.876</u>	-0.406	-0.142	0.084	0.004

(suite)

TABLE C.2 – (suite)

J	E (cm ⁻¹)	g _{eff}	v = 0					v = 1					v = 2				
			² Σ ⁺	² Π _{1/2}	² Π _{3/2}	² Δ _{3/2}	² Δ _{5/2}	² Σ ⁺	² Π _{1/2}	² Π _{3/2}	² Δ _{3/2}	² Δ _{5/2}	² Σ ⁺	² Π _{1/2}	² Π _{3/2}	² Δ _{3/2}	² Δ _{5/2}
4.5	5274.82*	-1.045	-0.035	0.019	-0.002	-0.007	0.000	0.491	<u>-0.839</u>	-0.032	0.039	0.000	-0.184	-0.043	0.002	0.125	-0.003
4.5	5048.424	1.561	-0.001	0.014	-0.025	0.041	0.001	0.046	-0.116	0.282	-0.115	-0.003	-0.027	-0.060	-0.267	<u>-0.901</u>	0.041
4.5	4531.786	0.347	-0.004	-0.007	0.026	0.030	0.004	-0.122	-0.086	<u>0.890</u>	-0.290	-0.022	0.034	0.016	0.135	0.277	-0.053
4.5	4129.269	3.577	0.031	0.001	0.000	0.011	0.001	<u>0.858</u>	0.486	0.119	-0.101	-0.002	0.044	-0.006	0.011	0.027	-0.015
4.5	3892.574	3.337	0.000	0.001	0.016	0.000	-0.001	-0.007	-0.005	-0.039	0.003	0.002	-0.003	-0.002	-0.043	-0.045	<u>-0.997</u>
4.5	3589.509	-0.453	-0.490	<u>0.868</u>	0.037	-0.036	0.000	-0.006	0.031	-0.013	-0.053	0.002	0.023	0.009	-0.007	0.010	0.001
4.5	3155.672	1.337	0.004	0.080	-0.444	0.166	0.010	0.029	0.045	0.286	<u>0.823</u>	-0.037	0.016	0.007	-0.071	0.021	-0.014
4.5	2774.386	0.496	-0.106	-0.078	<u>0.828</u>	-0.258	-0.016	0.024	0.029	0.153	0.444	-0.049	-0.006	0.002	-0.077	-0.024	0.012
4.5	2341.464	3.418	<u>0.863</u>	0.481	0.112	-0.093	-0.002	-0.012	-0.031	0.010	0.027	-0.011	0.005	-0.008	0.002	0.002	0.002
4.5	2044.823	3.321	0.005	0.003	0.025	-0.010	0.000	0.002	0.002	0.039	0.046	<u>0.998</u>	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001
4.5	1136.358	1.158	0.035	0.046	0.316	<u>0.941</u>	-0.056	-0.002	-0.008	-0.051	0.001	0.003	-0.002	0.000	0.068	0.000	0.004
4.5	122.965	3.300	0.002	0.002	0.036	0.047	<u>0.998</u>	0.000	0.000	-0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000
5.5	6875.64*	-0.726	0.012	0.007	-0.005	0.001	0.000	0.002	0.036	0.019	-0.012	0.000	-0.412	<u>0.909</u>	-0.002	-0.056	0.001
5.5	6315.507	-0.387	-0.021	0.012	-0.001	-0.067	0.000	0.016	0.010	-0.005	0.104	-0.008	-0.181	-0.096	<u>0.927</u>	-0.283	-0.033
5.5	6087.47*	6.228	-0.001	0.020	-0.011	0.017	0.000	-0.063	0.165	0.044	-0.029	0.001	<u>-0.874</u>	-0.398	-0.177	0.103	0.006
5.5	5350.87*	-1.650	-0.035	0.019	-0.002	-0.009	0.000	0.487	<u>-0.841</u>	-0.040	0.048	0.000	-0.166	-0.032	0.004	0.150	-0.004
5.5	5126.926	1.710	-0.001	0.017	-0.026	0.041	0.002	0.055	-0.141	0.281	-0.112	-0.003	-0.030	-0.071	-0.268	<u>-0.896</u>	0.051
5.5	4615.977	-0.394	-0.004	-0.009	0.027	0.029	0.005	-0.152	-0.106	<u>0.884</u>	-0.286	-0.027	0.041	0.019	0.134	0.275	-0.065
5.5	4223.877	5.000	0.029	0.005	0.000	0.013	0.001	<u>0.855</u>	0.477	0.148	-0.122	-0.004	0.043	-0.005	0.013	0.033	-0.022
5.5	3971.395	3.525	0.000	0.001	0.019	0.000	-0.001	-0.009	-0.007	-0.049	0.005	0.003	-0.004	-0.003	-0.054	-0.056	<u>-0.996</u>
5.5	3660.967	-0.791	-0.487	<u>0.868</u>	0.046	-0.045	-0.001	-0.012	0.027	-0.017	-0.065	0.002	0.024	0.010	-0.009	0.012	0.002
5.5	3237.633	1.327	0.005	0.099	-0.445	0.165	0.013	0.033	0.053	0.286	<u>0.819</u>	-0.045	0.019	0.009	-0.071	0.022	-0.017
5.5	2860.748	-0.135	-0.133	-0.096	<u>0.822</u>	-0.253	-0.020	0.029	0.035	0.153	0.444	-0.060	-0.008	0.003	-0.078	-0.024	0.015
5.5	2439.323	4.792	<u>-0.861</u>	-0.473	-0.140	0.113	0.003	0.011	0.030	-0.012	-0.033	0.016	-0.005	0.010	-0.003	-0.002	-0.003
5.5	2126.438	3.489	-0.007	-0.004	-0.031	0.012	0.000	-0.002	-0.003	-0.048	-0.057	<u>-0.997</u>	-0.001	0.000	-0.003	-0.002	-0.001
5.5	1221.866	1.154	-0.042	-0.055	-0.317	<u>-0.940</u>	0.069	0.002	0.010	0.051	-0.001	-0.004	0.002	0.000	-0.068	0.000	-0.005
5.5	207.354	3.458	-0.002	-0.003	-0.045	-0.058	<u>-0.997</u>	0.000	0.001	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.003	0.001	0.000
6.5	6962.58*	-1.061	-0.014	-0.007	0.006	-0.002	0.000	0.000	-0.034	-0.022	0.014	0.000	0.407	<u>-0.910</u>	0.003	0.065	-0.001
6.5	6412.267	-1.290	-0.025	0.015	-0.001	-0.067	0.001	0.019	0.010	-0.002	0.103	-0.010	-0.219	-0.113	<u>0.919</u>	-0.277	-0.038
6.5	6184.58*	8.418	-0.001	0.021	-0.013	0.020	0.000	-0.058	0.148	0.051	-0.034	0.001	<u>-0.871</u>	-0.389	-0.213	0.122	0.008
6.5	5440.98*	-2.313	-0.034	0.018	-0.002	-0.011	0.000	0.482	<u>-0.841</u>	-0.049	0.057	0.001	-0.148	-0.020	0.005	0.173	-0.006
6.5	5219.575	1.879	-0.001	0.019	-0.026	0.041	0.002	0.063	-0.165	0.279	-0.109	-0.004	-0.032	-0.082	-0.268	<u>-0.891</u>	0.060
6.5	4715.518	-1.286	-0.005	-0.011	0.028	0.028	0.006	-0.183	-0.127	<u>0.877</u>	-0.280	-0.032	0.048	0.021	0.133	0.271	-0.076
6.5	4331.913	6.757	0.027	0.009	0.000	0.015	0.001	<u>0.851</u>	0.467	0.179	-0.144	-0.005	0.042	-0.003	0.016	0.040	-0.030
6.5	4065.401	3.735	0.000	0.002	0.023	0.000	-0.001	-0.012	-0.009	-0.058	0.006	0.004	-0.006	-0.004	-0.064	-0.066	<u>-0.994</u>
6.5	3747.396	-1.168	-0.483	<u>0.867</u>	0.055	-0.053	-0.001	-0.017	0.024	-0.021	-0.077	0.004	0.026	0.012	-0.010	0.014	0.003
6.5	3334.375	1.313	-0.007	-0.119	0.445	-0.164	-0.015	-0.037	-0.062	-0.286	<u>-0.815</u>	0.054	-0.022	-0.010	0.071	-0.023	0.020
6.5	2962.866	-0.893	-0.161	-0.114	<u>0.814</u>	-0.247	-0.024	0.034	0.041	0.154	0.445	-0.071	-0.010	0.005	-0.079	-0.024	0.018
6.5	2550.991	6.463	<u>0.857</u>	0.464	0.169	-0.133	-0.004	-0.011	-0.028	0.014	0.040	-0.022	0.005	-0.012	0.003	0.002	0.004
6.5	2222.732	3.687	0.009	0.005	0.037	-0.015	0.000	0.003	0.004	0.058	0.067	<u>0.995</u>	0.001	0.001	0.003	0.002	0.002
6.5	1322.796	1.137	0.048	0.064	0.317	<u>0.938</u>	-0.082	-0.003	-0.011	-0.050	0.001	0.004	-0.003	0.000	0.069	0.000	0.006
6.5	306.937	3.640	0.003	0.004	0.053	0.068	<u>0.996</u>	0.000	-0.001	-0.011	0.000	0.000	-0.001	0.000	0.004	-0.001	0.001
7.5	7063.68*	-1.475	-0.017	-0.008	0.007	-0.002	0.000	0.002	-0.032	-0.025	0.016	0.000	0.402	<u>-0.911</u>	0.004	0.075	-0.002
7.5	6523.884	-2.314	-0.028	0.017	-0.002	-0.066	0.001	0.023	0.009	0.002	0.102	-0.011	-0.256	-0.129	<u>0.909</u>	-0.270	-0.044
7.5	6295.43*	10.965	-0.001	0.023	-0.015	0.024	0.000	-0.053	0.132	0.058	-0.039	0.002	<u>-0.865</u>	-0.378	-0.250	0.140	0.011
7.5	5545.12*	-3.072	-0.034	0.018	-0.002	-0.013	0.000	0.477	<u>-0.841</u>	-0.058	0.066	0.001	-0.131	-0.008	0.007	0.197	-0.008
7.5	5326.305	2.045	-0.002	0.022	-0.027	0.040	0.002	0.071	-0.191	0.277	-0.105	-0.005	-0.033	-0.092	-0.268	<u>-0.884</u>	0.070
7.5	4830.374	-2.300	-0.005	-0.014	0.029	0.028	0.007	-0.214	-0.148	<u>0.868</u>	-0.273	-0.037	0.055	0.024	0.132	0.268	-0.086
7.5	4453.250	8.771	0.024	0.013	0.000	0.017	0.002	<u>0.845</u>	0.456	0.210	-0.165	-0.007	0.042	-0.001	0.018	0.046	-0.039
7.5	4171.495	3.975	0.000	0.002	0.026	0.000	-0.002	-0.015	-0.011	-0.067	0.007	0.005	-0.007	-0.006	-0.074	-0.076	<u>-0.991</u>
7.5	3848.758	-1.617	-0.480	<u>0.866</u>	0.065	-0.062	-0.001	-0.022	0.020	-0.024	-0.090	0.005	0.027	0.014	-0.011	0.016	0.004
7.5	3445.837	1.265	-0.010	-0.140	0.446	-0.163	-0.018	-0.041	-0.069	-0.285	<u>-0.810</u>	0.062	-0.025	-0.012	0.071	-0.023	0.023
7.5	3080.701	-1.737	-0.189	-0.131	<u>0.805</u>	-0.240	-0.027	0.039	0.048	0.154	0.446	-0.081	-0.012	0.006	-0.080	-0.024	0.020
7.5	2676.373	8.452	<u>0.853</u>	0.453	0.199	-0.152	-0.006	-0.010	-0.026	0.017	0.047	-0.029	0.005	-0.014	0.003	0.003	0.006
7.5	2333.626	3.919	0.012	0.006	0.043	-0.018	-0.001	0.004	0.005	0.067	0.077	<u>0.994</u>	0.002	0.001	0.004	0.003	0.002

(suite)

TABLE C.2 – (suite)

J	E (cm ⁻¹)	g_{eff}	$v = 0$					$v = 1$					$v = 2$				
			$^2\Sigma^+$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Delta_{3/2}$	$^2\Delta_{5/2}$	$^2\Sigma^+$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Delta_{3/2}$	$^2\Delta_{5/2}$	$^2\Sigma^+$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Delta_{3/2}$	$^2\Delta_{5/2}$
7.5	1439.078	1.103	0.054	0.072	0.317	<u>0.935</u>	-0.095	-0.003	-0.013	-0.050	0.001	0.005	-0.003	0.000	0.069	0.001	0.007
7.5	421.631	3.858	0.004	0.005	0.061	0.079	<u>0.995</u>	0.000	-0.001	-0.013	0.001	0.000	-0.001	0.000	0.005	-0.001	0.001
8.5	7178.86*	-1.960	-0.020	-0.009	0.008	-0.002	0.000	0.004	-0.029	-0.028	0.018	0.000	0.397	<u>-0.912</u>	0.006	0.085	-0.002
8.5	6650.56*	-3.456	-0.032	0.020	-0.003	-0.065	0.001	0.026	0.008	0.006	0.101	-0.012	-0.294	-0.144	<u>0.897</u>	-0.262	-0.049
8.5	6419.86*	13.737	0.000	0.024	-0.016	0.027	0.001	-0.050	0.117	0.065	-0.044	0.002	-0.857	-0.367	-0.286	0.159	0.015
8.5	5663.23*	-3.870	-0.033	0.016	-0.002	-0.014	0.000	0.472	<u>-0.839</u>	-0.067	0.075	0.001	-0.115	0.004	0.009	0.219	-0.010
8.5	5447.013	2.232	-0.002	0.025	-0.028	0.039	0.003	0.079	-0.216	0.274	-0.101	-0.005	-0.033	-0.102	-0.268	<u>-0.877</u>	0.079
8.5	4960.456	-3.449	-0.006	-0.017	0.031	0.026	0.008	-0.246	-0.169	<u>0.858</u>	-0.265	-0.041	0.062	0.026	0.131	0.264	-0.096
8.5	4587.755	11.096	-0.023	-0.016	-0.001	-0.019	-0.002	<u>-0.838</u>	-0.443	-0.242	0.185	0.010	-0.043	-0.001	-0.020	-0.053	0.048
8.5	4292.618	4.252	0.000	0.003	0.030	0.000	-0.002	-0.018	-0.013	-0.076	0.009	0.007	-0.009	-0.007	-0.083	-0.086	<u>-0.989</u>
8.5	3964.965	-2.100	-0.477	<u>0.865</u>	0.074	-0.070	-0.002	-0.027	0.015	-0.029	-0.103	0.006	0.028	0.015	-0.012	0.018	0.005
8.5	3571.915	1.236	-0.012	-0.162	0.447	-0.161	-0.020	-0.045	-0.077	-0.285	<u>-0.804</u>	0.069	-0.029	-0.013	0.071	-0.025	0.027
8.5	3214.181	-2.703	-0.218	-0.148	<u>0.794</u>	-0.232	-0.030	0.044	0.054	0.155	0.447	-0.091	-0.013	0.008	-0.082	-0.024	0.022
8.5	2815.274	10.683	<u>0.847</u>	0.441	0.229	-0.171	-0.008	-0.009	-0.024	0.019	0.054	-0.036	0.005	-0.016	0.003	0.002	0.007
8.5	2459.043	4.184	0.014	0.008	0.048	-0.020	-0.001	0.005	0.006	0.076	0.088	<u>0.992</u>	0.002	0.001	0.004	0.003	0.003
8.5	1570.614	1.089	0.060	0.081	0.317	<u>0.933</u>	-0.107	-0.004	-0.014	-0.050	0.001	0.006	-0.003	0.000	0.069	0.001	0.008
8.5	551.356	4.093	0.005	0.006	0.069	0.089	<u>0.993</u>	0.000	-0.001	-0.015	0.001	0.000	-0.001	0.000	0.005	-0.001	0.001
9.5	7308.04*	-2.506	-0.023	-0.009	0.009	-0.002	0.000	0.007	-0.027	-0.031	0.021	0.001	0.391	<u>-0.914</u>	0.008	0.095	-0.003
9.5	6791.95*	-4.697	-0.036	0.023	-0.004	-0.064	0.001	0.030	0.005	0.010	0.099	-0.014	-0.332	-0.158	<u>0.884</u>	-0.254	-0.054
9.5	6557.72*	16.770	0.001	0.025	-0.018	0.030	0.001	-0.047	0.102	0.072	-0.049	0.003	<u>-0.847</u>	-0.355	-0.322	0.176	0.018
9.5	5795.26*	-4.747	-0.032	0.015	-0.002	-0.016	0.000	0.466	<u>-0.836</u>	-0.077	0.084	0.001	-0.099	0.016	0.012	0.242	-0.013
9.5	5581.51*	2.417	-0.002	0.028	-0.028	0.039	0.003	0.087	-0.241	0.270	-0.096	-0.006	-0.033	-0.111	-0.268	<u>-0.869</u>	0.088
9.5	5105.681	-4.693	-0.006	-0.020	0.032	0.025	0.008	-0.278	-0.189	<u>0.846</u>	-0.256	-0.046	0.070	0.028	0.130	0.259	-0.105
9.5	4735.329	13.562	-0.021	-0.019	-0.001	-0.021	-0.003	<u>-0.830</u>	-0.429	-0.273	0.206	0.012	-0.043	-0.004	-0.021	-0.059	0.058
9.5	4427.656	4.566	0.000	-0.004	-0.033	0.000	0.002	0.021	0.016	0.085	-0.011	-0.009	0.011	0.009	0.093	0.096	<u>0.986</u>
9.5	4095.960	-2.696	-0.473	<u>0.863</u>	0.084	-0.080	-0.002	-0.031	0.011	-0.033	-0.117	0.008	0.030	0.016	-0.012	0.020	0.007
9.5	3712.546	1.139	-0.016	-0.185	0.449	-0.159	-0.023	-0.047	-0.084	-0.284	<u>-0.797</u>	0.077	-0.032	-0.015	0.071	-0.026	0.030
9.5	3363.232	-3.757	-0.247	-0.165	<u>0.782</u>	-0.223	-0.033	0.048	0.060	0.156	0.449	-0.100	-0.015	0.009	-0.084	-0.025	0.024
9.5	2967.593	13.223	<u>0.841</u>	0.428	0.260	-0.189	-0.010	-0.008	-0.022	0.021	0.060	-0.044	0.005	-0.019	0.003	0.002	0.009
9.5	2598.891	4.469	0.016	0.009	0.054	-0.023	-0.001	0.007	0.008	0.085	0.097	<u>0.990</u>	0.002	0.001	0.005	0.004	0.003
9.5	1717.328	1.040	0.065	0.089	0.318	<u>0.930</u>	-0.120	-0.004	-0.016	-0.050	0.001	0.006	-0.003	0.000	0.070	0.001	0.009
9.5	696.033	4.370	0.006	0.007	0.078	0.099	<u>0.992</u>	0.000	-0.001	-0.016	0.001	0.000	-0.001	0.000	0.006	-0.001	0.001
10.5	7451.10*	-3.122	-0.025	-0.010	0.010	-0.003	-0.001	0.009	-0.025	-0.035	0.023	0.001	0.386	<u>-0.915</u>	0.010	0.105	-0.003
10.5	6948.00*	-5.998	-0.040	0.026	-0.005	-0.063	0.001	0.034	0.002	0.016	0.098	-0.015	-0.368	-0.171	<u>0.869</u>	-0.244	-0.059
10.5	6708.85*	19.938	0.003	0.026	-0.020	0.033	0.001	-0.045	0.088	0.079	-0.053	0.004	<u>-0.835</u>	-0.341	-0.357	0.193	0.023
10.5	5941.14*	-5.631	-0.031	0.014	-0.002	-0.018	-0.001	0.460	<u>-0.832</u>	-0.088	0.093	0.002	-0.084	0.029	0.015	0.264	-0.015
10.5	5729.80*	2.609	-0.003	0.031	-0.029	0.038	0.003	0.094	-0.267	0.266	-0.090	-0.006	-0.032	-0.120	-0.269	<u>-0.861</u>	0.097
10.5	5265.896	-6.023	-0.007	-0.023	0.034	0.024	0.009	-0.309	-0.209	<u>0.833</u>	-0.246	-0.050	0.077	0.029	0.129	0.254	-0.113
10.5	4895.835	16.228	-0.020	-0.021	-0.002	-0.023	-0.004	<u>-0.821</u>	-0.413	-0.304	0.225	0.015	-0.045	-0.006	-0.022	-0.064	0.069
10.5	4576.518	4.908	0.001	0.004	0.036	0.000	-0.003	-0.023	-0.018	-0.094	0.012	0.011	-0.014	-0.011	-0.103	-0.105	<u>-0.983</u>
10.5	4241.635	-3.301	-0.470	<u>0.860</u>	0.095	-0.089	-0.003	-0.036	0.007	-0.038	-0.131	0.010	0.031	0.018	-0.013	0.022	0.008
10.5	3867.580	1.046	0.020	0.209	-0.450	0.157	0.025	0.050	0.091	0.283	<u>0.789</u>	-0.084	0.035	0.016	-0.070	0.027	-0.033
10.5	3527.705	-4.884	0.276	0.180	<u>-0.767</u>	0.212	0.036	-0.053	-0.066	-0.157	-0.451	0.110	0.017	-0.011	0.086	0.025	-0.026
10.5	3133.190	15.831	<u>0.833</u>	0.413	0.289	-0.207	-0.012	-0.006	-0.019	0.023	0.067	-0.053	0.004	-0.021	0.003	0.002	0.011
10.5	2753.058	4.783	-0.019	-0.010	-0.060	0.026	0.001	-0.008	-0.010	-0.093	-0.107	<u>-0.987</u>	-0.003	-0.001	-0.005	-0.004	-0.004
10.5	1879.071	1.009	0.070	0.098	0.318	<u>0.927</u>	-0.132	-0.004	-0.017	-0.049	0.001	0.007	-0.004	-0.001	0.070	0.001	0.010
10.5	855.508	4.668	0.008	0.009	0.086	0.109	<u>0.990</u>	0.000	-0.002	-0.018	0.001	0.000	-0.001	0.000	0.007	-0.001	0.001
11.5	7607.95*	-3.844	0.028	0.011	-0.011	0.003	0.001	-0.012	0.023	0.038	-0.025	-0.001	-0.380	<u>0.916</u>	-0.012	-0.116	0.004
11.5	7118.58*	-7.337	-0.043	0.029	-0.006	-0.062	0.001	0.037	-0.002	0.021	0.096	-0.017	-0.403	-0.182	<u>0.853</u>	-0.234	-0.064
11.5	6873.12*	23.146	0.005	0.027	-0.022	0.036	0.001	-0.044	0.074	0.085	-0.058	0.004	<u>-0.822</u>	-0.328	-0.390	0.209	0.027
11.5	6100.78*	-6.567	-0.030	0.012	-0.001	-0.020	-0.001	0.453	<u>-0.827</u>	-0.098	0.102	0.002	-0.070	0.042	0.018	0.286	-0.018
11.5	5891.70*	2.794	-0.003	0.033	-0.030	0.037	0.004	0.102	-0.292	0.261	-0.084	-0.007	-0.030	-0.129	-0.269	<u>-0.851</u>	0.106
11.5	5440.945	-7.427	-0.007	-0.026	0.035	0.023	0.010	-0.340	-0.228	<u>0.819</u>	-0.236	-0.054	0.084	0.030	0.127	0.248	-0.121
11.5	5068.84*	18.956	-0.019	-0.023	-0.003	-0.025	-0.004	<u>-0.810</u>	-0.396	-0.334	0.244	0.019	-0.047	-0.008	-0.023	-0.069	0.080
11.5	4739.069	5.294	0.001	0.005	0.039	0.000	-0.004	-0.026	-0.020	-0.103	0.014	0.013	-0.016	-0.013	-0.113	-0.115	<u>-0.980</u>

(suite)

TABLE C.2 – (suite)

J	E (cm ⁻¹)	g_{eff}	$v = 0$					$v = 1$					$v = 2$				
			$^2\Sigma^+$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Delta_{3/2}$	$^2\Delta_{5/2}$	$^2\Sigma^+$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Delta_{3/2}$	$^2\Delta_{5/2}$	$^2\Sigma^+$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Delta_{3/2}$	$^2\Delta_{5/2}$
11.5	4402.02*	-3.977	-0.466	<u>0.857</u>	0.106	-0.099	-0.004	-0.041	0.002	-0.043	-0.145	0.012	0.032	0.019	-0.013	0.024	0.010
11.5	4037.06*	0.898	0.024	0.234	-0.452	0.154	0.028	0.052	0.097	0.282	<u>0.779</u>	-0.091	0.039	0.017	-0.070	0.029	-0.036
11.5	3707.470	-6.036	0.304	0.193	<u>-0.751</u>	0.201	0.039	-0.058	-0.072	-0.159	-0.455	0.119	0.019	-0.014	0.088	0.025	-0.028
11.5	3311.86*	18.613	<u>0.824</u>	0.398	0.318	-0.224	-0.015	-0.005	-0.017	0.024	0.072	-0.062	0.004	-0.023	0.003	0.002	0.014
11.5	2921.423	5.152	-0.022	-0.011	-0.066	0.030	0.001	-0.010	-0.012	-0.103	-0.117	<u>-0.985</u>	-0.003	-0.002	-0.006	-0.004	-0.005
11.5	2055.84*	0.969	-0.076	-0.106	-0.318	<u>-0.923</u>	0.144	0.005	0.019	0.049	-0.001	-0.008	0.004	0.001	-0.071	-0.002	-0.011
11.5	1029.696	4.983	-0.009	-0.010	-0.094	-0.118	<u>-0.988</u>	0.000	0.002	0.020	-0.001	0.000	0.002	0.000	-0.007	0.001	-0.002

(fin)

Annexe D

Programmes informatiques

1 Construction du hamiltonien en champ nul

C-----Remplissage de la diagonale du Hamiltonien-----

```
SUBROUTINE create_H(a,nb_J,H,sgn,rho)
  IMPLICIT REAL*8(a-h,o-z)
  REAL*4 nb_J
  INCLUDE 'arraysize.h'
  DIMENSION H(IHSIZE,IHSIZE)
  CHARACTER *15 Inname, aname
  DIMENSION a(NPARAM)
  INTEGER *1 lambda,v,sgn,VMAX
```

C-----PARTIE DIAGONALE-----

```
Te_Sg = a(1)
We_Sg = a(2)
WeXe_Sg = a(3)
Be_Sg = a(4)
ae_Sg = a(5) !alpha_e
ae2_Sg = a(6) !alpha_e d'ordre 2
De_Sg = a(7)
```

```
Te_Pi = a(9)
We_Pi = a(10)
WeXe_Pi = a(11)
Be_Pi = a(12)
ae_Pi = a(13)
ae2_Pi = a(14)
De_Pi = a(15)
Xi_Pi = a(16)
xJ_Xi_Pi= a(17)
xv_Xi_Pi= a(18)
```

```
Te_De = a(19)
We_De = a(20)
```

```

WeXe_De = a(21)
Be_De = a(22)
ae_De = a(23)
ae2_De = a(24)
De_De = a(25)
Xi_De = a(26)
xJ_Xi_De = a(27)
xv_Xi_De = a(28)

var_J=nb_J*(nb_J+1)+6.75

VMAX=(IHSIZE/5)-1
Do v=0,VMAX
  Xi_Pi=Xi_Pi+xJ_Xi_Pi*var_J+xv_XI_Pi*(v+0.5)
  Xi_De=Xi_De+xJ_Xi_De*var_J+xv_XI_De*(v+0.5)

  Tvib_Sg=rho*We_Sg*(v+0.5)-rho**2*WeXe_Sg*(v+0.5)**2
  Tvib_Pi=rho*We_Pi*(v+0.5)-rho**2*WeXe_Pi*(v+0.5)**2
  Tvib_De=rho*We_De*(v+0.5)-rho**2*WeXe_De*(v+0.5)**2

  Bv_Sg=Be_Sg-rho*ae_Sg*(v+0.5)+rho**2*ae2_Sg*(v+0.5)**2
  Bv_Pi=Be_Pi-rho*ae_Pi*(v+0.5)+rho**2*ae2_Pi*(v+0.5)**2
  Bv_De=Be_De-rho*ae_De*(v+0.5)+rho**2*ae2_De*(v+0.5)**2

C-----Etat Sigma -----
  lambda =0
  sigma =0.5
  omega =0.5

  R = var_J+2*lambda*sigma
1  -2*omega*sigma-2*omega*lambda-sgn*sqrt(nb_J*(nb_J+1)+0.25)
  H(1+5*v,1+5*v) = Te_Sg+Tvib_Sg+Bv_Sg*R-De_Sg*(R**2)*rho**4

C-----Etat Pi -----
  lambda =1
  sigma =-0.5
  omega =0.5
  R = var_J+2*lambda*sigma-2*omega*sigma-2*omega*lambda
  dmat_a = R

  H(2+5*v,2+5*v)=Te_Pi+Tvib_Pi+Xi_Pi*lambda*sigma+Bv_Pi*R

  lambda = 1
  sigma = 0.5
  omega = 1.5
  R = var_J+2*lambda*sigma-2*omega*sigma-2*omega*lambda
  dmat_c = R

  H(3+5*v,3+5*v)=Te_Pi+Tvib_Pi+Xi_Pi*lambda*sigma+Bv_Pi*R

```

```

H(2+5*v,3+5*v)=-Bv_Pi*sqrt(nb_J*(nb_J+1)-0.75)

c-----
c On remplit la matrice 2x2 (R)...
c |dmat_a dmat_b|
c |dmat_b dmat_c|
c ...pour faire le produit matriciel (R)*(R).
c-----
      dmat_b=-sqrt(nb_J*(nb_J+1)-0.75)
      H(2+5*v,2+5*v)=H(2+5*v,2+5*v)-De_Pi*(dmat_a**2+dmat_b**2)*rho**4
      H(3+5*v,3+5*v)=H(3+5*v,3+5*v)-De_Pi*(dmat_b**2+dmat_c**2)*rho**4
      H(2+5*v,3+5*v)=H(2+5*v,3+5*v)-De_Pi*dmat_b*(dmat_a+dmat_c)*rho**4
      H(3+5*v,2+5*v)=H(2+5*v,3+5*v)

C-----Etat Delta -----
c      if (nb_J.gt.0.5) then
      lambda = 2
      sigma = -0.5
      omega = 1.5
      R=var_J+2*lambda*sigma-2*omega*sigma-2*omega*lambda
      dmat_e=var_J+2*lambda*sigma-2*omega*sigma-2*omega*lambda

      H(4+5*v,4+5*v)=Te_De+Tvib_De+Xi_De*lambda*sigma+Bv_De*R

      lambda = 2
      sigma = 0.5
      omega = 2.5
      R=var_J+2*lambda*sigma-2*omega*sigma-2*omega*lambda
      dmat_g=var_J+2*lambda*sigma-2*omega*sigma-2*omega*lambda

      H(5+5*v,5+5*v)=Te_De+Tvib_De+Xi_De*lambda*sigma+Bv_De*R
      if(nb_J.gt.1.5) then
        H(4+5*v,5+5*v)=-Bv_De*sqrt(nb_J*(nb_J+1)-3.75)
      endif
c      endif

c-----
c On remplit la matrice 2x2 (R)...
c |dmat_e dmat_f|
c |dmat_f dmat_g|
c ...pour faire le produit matriciel (R)*(R).
c-----
      if(nb_J.gt.1.5) then
        dmat_f=-sqrt(nb_J*(nb_J+1)-3.75)
      else
        dmat_f=0.0
      endif
      H(4+5*v,4+5*v)=H(4+5*v,4+5*v)-De_De*(dmat_e**2+dmat_f**2)*rho**4
      H(5+5*v,5+5*v)=H(5+5*v,5+5*v)-De_De*(dmat_f**2+dmat_g**2)*rho**4

```



```

H(4+5*v,5+5*v)=H(4+5*v,5+5*v)-De_De*dmat_f*(dmat_e+dmat_g)*rho**4
H(5+5*v,4+5*v)=H(4+5*v,5+5*v)
ENDDO

```

```

C#####
C-----Remplissage de l'extradiagonale du Hamiltonien-----

```

```

C_SP    =a(29)
C_PD    =a(30)

```

```

f00_SP  =a(31)
f01_SP  =a(32)
f10_SP  =a(33)
f11_SP  =a(34)
f12_SP  =a(35)
f21_SP  =a(36)
f22_SP  =a(37)
f02_SP  =a(38)
f20_SP  =a(39)

```

```

f00_PD  =a(40)
f01_PD  =a(41)
f10_PD  =a(42)
f11_PD  =a(43)
f12_PD  =a(44)
f21_PD  =a(45)
f22_PD  =a(46)
f02_PD  =a(47)
f20_PD  =a(48)

```

```

B00_SP  =a(49)
B01_SP  =a(50)
B10_SP  =a(51)
B11_SP  =a(52)
B12_SP  =a(53)
B21_SP  =a(54)
B22_SP  =a(55)
B02_SP  =a(56)
B20_SP  =a(57)

```

```

B00_PD  =a(58)
B01_PD  =a(59)
B10_PD  =a(60)
B11_PD  =a(61)
B12_PD  =a(62)
B21_PD  =a(63)
B22_PD  =a(64)
B02_PD  =a(65)

```

```
B20_PD =a(66)
```

```
C-----v'=0,v''=0-----
```

```

H(1,2)=c_SP*(f00_SP*Xi_Pi*0.5*sqrt(6.)+B00_SP*(sqrt(6.)
1      -sgn*sqrt(6.)*sqrt(nb_J*(nb_J+1)+0.25)))
H(2,1)=H(1,2)
H(1,3)=-B00_SP*c_SP*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-0.75))*sqrt(6.)
H(3,1)=H(1,3)

H(2,4)=-B00_PD*c_PD*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-0.75))*sqrt(4.)
H(4,2)=H(2,4)
if (nb_J.gt.0.5) then
  H(3,5)=-B00_PD*c_PD*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-3.75))*sqrt(4.)
  H(5,3)=H(3,5)
endif

H(3,4)=c_PD*(f00_PD*Xi_De*0.5*sqrt(4.)+B00_PD*sqrt(4.))
H(4,3)=H(3,4)

```

```
C-----v'=1,v''=1-----
```

```

H(6,7)=c_SP*(f11_SP*Xi_Pi*0.5*sqrt(6.)+B11_SP*(sqrt(6.)
1      -sgn*sqrt(6.)*sqrt(nb_J*(nb_J+1)+0.25)))
H(7,6)=H(6,7)

H(6,8)=-B11_SP*c_SP*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-0.75))*sqrt(6.)
H(8,6)=H(6,8)

H(7,9)=-B11_PD*c_PD*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-0.75))*sqrt(4.)
H(9,7)=H(7,9)

if (nb_J.gt.0.5) then
  H(8,10)=-B11_PD*c_PD*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-3.75))*sqrt(4.)
  H(10,8)=H(8,10)
endif

H(8,9)=c_PD*(f11_PD*Xi_De*0.5*sqrt(4.)+B11_PD*sqrt(4.))
H(9,8)=H(8,9)

```

```
C-----v'=2,v''=2-----
```

```

H(11,12)=c_SP*(f22_SP*Xi_Pi*0.5*sqrt(6.)+B22_SP*(sqrt(6.)
1      -sgn*sqrt(6.)*sqrt(nb_J*(nb_J+1)+0.25)))
H(12,11)=H(11,12)

H(11,13)=-B22_SP*c_SP*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-0.75))*sqrt(6.)
H(13,11)=H(11,13)

```

```

H(12,14)=-B22_PD*c_PD*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-0.75))*sqrt(4.)
H(14,12)=H(12,14)

if (nb_J.gt.0.5) then
  H(13,15)=-B22_PD*c_PD*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-3.75))*sqrt(4.)
  H(15,13)=H(13,15)
endif

H(13,14)=c_PD*(f22_PD*Xi_De*0.5*sqrt(4.)+B22_PD*sqrt(4.))
H(14,13)=H(13,14)

C-----v'=0,v''=1-----
  H(1,7)=c_SP*(f01_SP*Xi_Pi*0.5*sqrt(6.)+B01_SP*(sqrt(6.)
1      -sgn*sqrt(6.)*sqrt(nb_J*(nb_J+1)+0.25)))
  H(7,1)=H(1,7)

  H(1,8)=-B01_SP*c_SP*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-0.75))*sqrt(6.)
  H(8,1)=H(1,8)

  H(2,9)=-B01_PD*c_PD*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-0.75))*sqrt(4.)
  H(9,2)=H(2,9)

  if (nb_J.gt.0.5) then
    H(3,10)=-B01_PD*c_PD*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-3.75))*sqrt(4.)
    H(10,3)=H(3,10)
  endif

  H(3,9)=c_PD*(f01_PD*Xi_De*0.5*sqrt(4.)+B01_PD*sqrt(4.))
  H(9,3)=H(3,9)

C-----v'=1,v''=0-----

  H(6,2)=c_SP*(f10_SP*Xi_Pi*0.5*sqrt(6.)+B10_SP*(sqrt(6.)
1      -sgn*sqrt(6.)*sqrt(nb_J*(nb_J+1)+0.25)))
  H(2,6)=H(6,2)

  H(6,3)=-B10_SP*c_SP*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-0.75))*sqrt(6.)
  H(3,6)=H(6,3)

  H(7,4)=-B10_PD*c_PD*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-0.75))*sqrt(4.)
  H(4,7)=H(7,4)

  if (nb_J.gt.0.5) then
    H(8,5)=-B10_PD*c_PD*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-3.75))*sqrt(4.)
    H(5,8)=H(8,5)
  endif
endif

```

```
H(8,4)=c_PD*(f10_PD*Xi_De*0.5*sqrt(4.))+B10_PD*sqrt(4.)
H(4,8)=H(8,4)
```

C-----v'=1,v''=2-----

```
H(6,12)=c_SP*(f12_SP*Xi_Pi*0.5*sqrt(6.))+B12_SP*(sqrt(6.)
1      -sgn*sqrt(6.)*sqrt(nb_J*(nb_J+1)+0.25))
H(12,6)=H(6,12)
```

```
H(6,13)=-B12_SP*c_SP*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-0.75))*sqrt(6.)
H(13,6)=H(6,13)
```

```
H(7,14)=-B12_PD*c_PD*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-0.75))*sqrt(4.)
H(14,7)=H(7,14)
```

```
if (nb_J.gt.0.5) then
  H(8,15)=-B12_PD*c_PD*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-3.75))*sqrt(4.)
  H(15,8)=H(8,15)
endif
```

```
H(8,14)=c_PD*(f12_PD*Xi_De*0.5*sqrt(4.))+B12_PD*sqrt(4.)
H(14,8)=H(8,14)
```

C-----v'=2,v''=1-----

```
H(11,7)=c_SP*(f21_SP*Xi_Pi*0.5*sqrt(6.))+B21_SP*(sqrt(6.)
1      -sgn*sqrt(6.)*sqrt(nb_J*(nb_J+1)+0.25))
H(7,11)=H(11,7)
```

```
H(11,8)=-B21_SP*c_SP*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-0.75))*sqrt(6.)
H(8,11)=H(11,8)
```

```
H(12,9)=-B21_PD*c_PD*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-0.75))*sqrt(4.)
H(9,12)=H(12,9)
```

```
if (nb_J.gt.0.5) then
  H(13,10)=-B21_PD*c_PD*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-3.75))*sqrt(4.)
  H(10,13)=H(13,10)
endif
```

```
H(13,9)=c_PD*(f21_PD*Xi_De*0.5*sqrt(4.))+B21_PD*sqrt(4.)
H(9,13)=H(13,9)
```

C-----v'=0,v''=2-----

```
H(1,12)=c_SP*(f02_SP*Xi_Pi*0.5*sqrt(6.))+B02_SP*(sqrt(6.)
1      -sgn*sqrt(6.)*sqrt(nb_J*(nb_J+1)+0.25))
H(12,1)=H(1,12)
H(1,13)=-B02_SP*c_SP*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-0.75))*sqrt(6.)
```

```

H(13,1)=H(1,13)

H(2,14)=-B02_PD*c_PD*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-0.75))*sqrt(4.)
H(14,2)=H(2,14)
if (nb_J.gt.0.5) then
  H(3,15)=-B02_PD*c_PD*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-3.75))*sqrt(4.)
  H(15,3)=H(3,15)
endif

H(3,14)=c_PD*(f02_PD*Xi_De*0.5*sqrt(4.)+B02_PD*sqrt(4.))
H(14,3)=H(3,14)

C-----v'=2,v''=0-----

H(11,2)=c_SP*(f20_SP*Xi_Pi*0.5*sqrt(6.)+B20_SP*(sqrt(6.)
1      -sgn*sqrt(6.)*sqrt(nb_J*(nb_J+1)+0.25)))
H(2,11)=H(11,2)
H(11,3)=-B20_SP*c_SP*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-0.75))*sqrt(6.)
H(3,11)=H(11,3)

H(12,4)=-B20_PD*c_PD*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-0.75))*sqrt(4.)
H(4,12)=H(12,4)
if (nb_J.gt.0.5) then
  H(13,5)=-B20_PD*c_PD*sqrt((nb_J*(nb_J+1)-3.75))*sqrt(4.)
  H(5,13)=H(13,5)
endif

H(13,4)=c_PD*(f20_PD*Xi_De*0.5*sqrt(4.)+B20_PD*sqrt(4.))
H(4,13)=H(13,4)

return
END

```

2 Programme de calcul de g_{eff}

```

PROGRAM GEFF

      IMPLICIT REAL*8(A-H,L, O-Z)
      DIMENSION C(420,15), OMEGA(420),lambda(420),sigma(420), XJ(420)
      +, Gcalc(420),ggray(420),energie(420)
C   define some useful constants
      RT6 = DSQRT(6.00D0)
      gs = 2.0023d0
C   Initialise vector coefficients
      DO 10 I=1,420
      DO 8  J=1,15
          C(I,J)=0.0d0
      8  CONTINUE
          GCALC(I)=0.0d0
      10  CONTINUE
C   now read in the real ones
C
      NLINES = 0
      DO  N=1,420
          READ(1,*) XJ(n), energie(n), omega(n), lambda(n), sigma(n),
      + (c(n,i),i=1,15), ggray(n)
          IF(OMEGA(N).EQ.-9.0) goto 50
          nlines = nlines+1
C   WRITE(2,30) nlines, XJ(n), omega(n),(c(n,i),i=1,15)
C30  FORMAT(X,I3,2X,F4.1, 2X,(10F5.3,2X))
          END DO
      50  CONTINUE
C
      WRITE(2,1100)
      DO n=1, NLINES
          XJJP1=XJ(N)*(XJ(N)+1.0d0)
          TWOJP1= XJ(N)*2.0d0 +1.0d0
          OM=OMEGA(N)
          SIG=SIGMA(N)
          LAMDA=LAMBDA(N)

C   Set up diagonal contribution as (lambda + 2sigma)*omega
C   for pure case a contributions.
C   Order is sigma, Pi(1/2), pi(3/2) delta(3/2), delta(5/2)
          H11 = 1.00115d0 *0.5d0
          H22 = -0.00115d0*0.5d0
          H33 = 2.00115d0*1.5d0
          H44 = 0.99885d0*1.5d0
          H55 = 3.00115d0*2.5d0

C   Zeeman matrix couples the following :
C   H13  sigma - pi3/2          L uncoupling

```

```

C H23 pi1/2 - pi3/2      S uncoupling
C H24 pi1/2 - delta3/2   L uncoupling
C H35 pi3/2 - delta5/2   L uncoupling
C H45 delta3/2 - delta5/2 S uncoupling

C   S-uncoupling for pi 3/2 - pi1/2) and delta 5/2 delta 3/2)
C   term is (gs/2)* sqrt (JJP1 -omega.omega')
C   L uncoupling term is sqrt (JJP1-omega.omega') * sqrt (L(L+1)-lam.lam' /2
      H23 = 0.5d0*gs*dsqrt(XJJP1-0.75d0)
      if (lambda(n).eq.0.00.and.XJ(n).gt.0.5) then
          H45 = 0.5d0*gs*dsqrt(XJJP1-3.75d0)
C   L-uncoupling for delta 5/2 - pi 3/2) sqrt (JJP1 -omega.omega')
      H35 = dsqrt(XJJP1-3.75d0)
      endif
C   L-uncoupling for pi 3/2 - sigma 1/2) sqrt (JJP1 -omega.omega')*sqrt6/2
      H13 = 0.5d0*RT6*dsqrt(XJJP1-0.75d0)
C   L-uncoupling for delta 3/2 - pi 1/2) sqrt (JJP1 -omega.omega')
      H24 = dsqrt(XJJP1-0.75d0)

C Set up the vibrational parameters

      f_SP00=1.010
      f_SP01=-0.0613
      f_SP10=0.0702
      f_SP11=0.9925
      f_SP12=-0.0976
      f_SP21=0.1004
      f_SP22=0.9872

      f_PD00=0.9627
      f_PD01=0.3069
      f_PD10=-0.2755
      f_PD11=0.926
      f_PD12=0.404
      f_PD21=-0.3667
      f_PD22=0.7831

C   Calculate the diagonal terms, with lambda + g_s*sigma contributions

      Gdiag = H11*C(n,1)**2 + H22*C(n,2)**2 + H33*C(n,3)**2
      + + H44*C(N,4)**2 + H55*C(N,5)**2
      Gdiag = GDIAG + H11*C(n,6)**2 + H22*C(n,7)**2
      + + H33*C(N,8)**2 + H44*C(N,9)**2 + H55*C(N,10)**2
      Gdiag = GDIAG + H11*C(n,11)**2 + H22*C(n,12)**2
      + + H33*C(N,13)**2 + H44*C(N,14)**2 + H55*C(N,15)**2
C   and the off-diagonal contributions
C   Goffdiag =2* c(n,1)*c(n,2)*RT6
      Goffdiag = 0.0d0
      + + 2* c(n,1)*c(n,3)*H13*f_SP00

```

```

+      + 2* c(n,2)*c(n,3)*H23
+      + 2* c(n,2)*c(n,4)*H24*f_PD00
+      + 2* c(n,3)*c(n,5)*H35*f_PD00
+      + 2* c(n,4)*c(n,5)*H45
C   block for v=1
+      + 2* c(n,6)*c(n,8)*H13*f_SP11
+      + 2* c(n,7)*c(n,8)*H23
+      + 2* c(n,7)*c(n,9)*H24*f_PD11
+      + 2* c(n,8)*c(n,10)*H35*f_PD11
+      + 2* c(n,9)*c(n,10)*H45
C   block for v=2
+      + 2* c(n,11)*c(n,13)*H13*f_SP22
+      + 2* c(n,12)*c(n,13)*H23
+      + 2* c(n,12)*c(n,14)*H24*f_PD22
+      + 2* c(n,13)*c(n,15)*H35*f_PD22
+      + 2* c(n,14)*c(n,15)*H45
C   Cross terms with delta v = 1 for the omega 1/2 states : need <v|v'>
C   Vibrational overlap integral taken from our fit
+      + 2*C(n,1)*c(n,8)*H13*f_SP01
+      + 2*C(n,6)*c(n,3)*H13*f_SP10

+      + 2*C(n,2)*c(n,9)*H24*f_PD01
+      + 2*C(n,7)*c(n,4)*H24*f_PD10

+      + 2*C(n,3)*c(n,10)*H35*f_PD01
+      + 2*C(n,5)*c(n,8)*H35*f_PD10
C   v=1---v=2
+      + 2*C(n,6)*c(n,13)*H13*f_SP12
+      + 2*C(n,11)*c(n,8)*H13*f_SP21

+      + 2*C(n,7)*c(n,14)*H24*f_PD12
+      + 2*C(n,12)*c(n,9)*H24*f_PD21

+      + 2*C(n,8)*c(n,15)*H35*f_PD12
+      + 2*C(n,10)*c(n,13)*H35*f_PD21

Gcalc(N) = Gdiag + Goffdiag
Gcalc(N) = Gcalc(N)/OM

Write(2,1000) XJ(n), energie(n), OM, LAMDA, SIG, Gdiag,
+ Goffdiag, Gcalc(n), ggray(n), (ggray(n)-Gcalc(n))

END DO
1000 FORMAT (X, F5.2,3X, F7.2, 3(3X, F4.1),3X, 5(F7.3, 3X))
1100 FORMAT (4X,'J',5X,'E',7x,' Omega Lambda Sigma  Diag  Off-Diag
+My Calc  Mes  Diff')

STOP
END

```


Références

- [1] D. Lambert and E. Mallia, “Identification of NiH in sunspot spectrum,” *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 151, p. 437, 1971.
- [2] R. F. Wing, J. Cohen, and J. W. Brault, “Confirmation of the presence of iron hydride in sunspots and cool stars,” *The Astrophysical Journal*, vol. 216, pp. 659–664, 1977.
- [3] P. K. Carroll, P. McCormack, and S. O’Connor, “Iron hydride : laboratory studies and solar identification,” *The Astrophysical Journal*, vol. 208, pp. 903–913, 1976.
- [4] S. V. Berdyugina and S. K. Solanki, “The molecular Zeeman effect and diagnostics of solar and stellar magnetic fields,” *Astronomy and Astrophysics*, vol. 385, pp. 701–715, 2002.
- [5] M. Semel and A. López Ariste, “Current Ground-Based Stellar Spectropolarimeters and their Use for Zeeman-Doppler Imaging,” in *Magnetic Fields Across the Hertzsprung-Russell Diagram*, vol. 248, p. 575, 2001.
- [6] N. Afram, S. Berdyugina, D. Fluri, M. Semel, M. Bianda, and R. Ramelli, “First polarimetric observations and modeling of the FeH F $^4\Delta - X ^4\Delta$ system,” *A&A*, vol. 473, pp. L1–L4, 2007.
- [7] J. Donati and S. Brown, “Zeeman-Doppler imaging of active stars. V. Sensitivity of maximum entropy magnetic maps to field orientation,” *Astronomy and Astrophysics*, vol. 326, pp. 1135–1142, 1997.
- [8] P. Zeeman and G. Ritter, “New measurement on the A $^1\Pi \leftrightarrow X ^1\Sigma$ band system of AlH,” *Canadian Journal of Physics*, vol. 32, no. 8, pp. 555–561, 1954.
- [9] O. Launila and B. Lindgren, “Spectroscopy of TiH : Rotational analysis of the $\Gamma \rightarrow X \Phi (0, 0)$ band at 530 nm,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, p. 6418, 1996.

- [10] A. Gaydon and R. Pearse, “Band Spectrum of Nickel Hydride : Bands at λ 5713, λ 6246 and λ 6424,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 148, no. 864, pp. 312–335, 1935.
- [11] A. Heimer, “Das rote Bandenspektrum des Nickelhydrids,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 105, pp. 56–72, 1937.
- [12] R. Scullman, S. Löfgren, and S. Kadavathu, “The Spectrum of NiH. Some New Transitions,” *Physica Scripta*, vol. 25, p. 295, 1982.
- [13] L. O’Brien and J. O’Brien, “Laboratory Spectra of NiH,” *The Astrophysical Journal*, vol. 621, pp. 554–556, 2005.
- [14] S. Shaji, J. Nunn, J. O’Brien, and L. O’Brien, “Intracavity Laser Absorption Spectra of Nickel Hydride,” *The Astrophysical Journal*, vol. 672, p. 722, 2008.
- [15] S. Shaji, A. Song, M. Li, J. O’Brien, and L. O’Brien, “Laboratory measurements of the (2, 0) B_{25/2}-X_{25/2} transition of nickel hydride using intracavity laser absorption spectroscopy,” *Canadian Journal of Physics*, vol. 87, no. 5, pp. 583–587, 2009.
- [16] Zou, W. and Liu, W., “Theoretical study on the low-lying electronic states of NiH and NiAt,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 28, no. 14, pp. 2286–2298, 2007.
- [17] C. Marian, M. Blomberg, and P. Siegbahn, “Multireference and relativistic effects in NiH,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 91, p. 3589, 1989.
- [18] C. Marian, “Quasirelativistic calculation of the vibronic spectra of NiH and NiD,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 93, p. 1176, 1990.
- [19] M. Li and R. Field, “Sideband optical–optical double resonance Zeeman spectroscopy of NiH : A new diagnostic for electronic and rotational assignment,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, p. 2967, 1989.
- [20] M. C. McCarthy, H. Kanamori, T. C. Steimle, M. Li, and R. W. Field, “Sideband optical-optical double resonance Zeeman spectroscopy. II. Studies of NiH, PdD, and PtH,” *J. Chem. Phys.*, vol. 107, pp. 4179–4188, Sept. 1997.
- [21] J. Gray, M. Li, T. Nelis, and R. Field, “The electronic structure of NiH : The Ni⁺ 3d⁹ ²D supermultiplet,” *J. Chem. Phys.*, vol. 95, no. 10, p. 7164, 1991.
- [22] J. A. Gray, M. Li, and R. W. Field, “Zeeman spectroscopy and deperturbation of the low-lying states of NiH,” *J. Chem. Phys.*, vol. 92, p. 4651, Apr. 1990.

- [23] P. Atkins and R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 4 ed., 2005.
- [24] J. Brown, J. Hougen, K. Hubert, J. Johns, I. Kopp, H. Lefebvre-Brion, A. Merer, D. Ramsay, J. Rostas, and R. Zare, “The labeling of parity doublet levels in linear molecules,” *J. Mol. Spectroscopy*, vol. 55, p. 500, 1975.
- [25] Yu Ralchenko and A.E. Kramida and J Reader and NIST ASD Team, “NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.5).” Online, 2008.
- [26] P. F. Bernath, *Spectra of atoms*. Oxford University Press, 1995.
- [27] E. M. Spain and M. D. Morse, “Ligand-field theory applied to diatomic transition metals. results for the $d_A^9 d_B^9 \sigma^2$ states of Ni_2 , the $d_{Ni}^9 d_{Cu}^{10} \sigma^2$ states of $NiCu$, and the $d_{Ni}^9(^3F)d_{Cu}^{10} \sigma^2 \sigma^{*1}$ excited states of $NiCu$,” *J. Chem. Phys.*, vol. 97, p. 4641, Oct. 1992.
- [28] R. de and L. Kronig, “A note on the Zeeman effect in band spectra,” *Phys. Rev.*, vol. 31, pp. 195–198, Feb 1928.
- [29] R. Vallon, P. Crozet, H. Salami, and A. J. Ross, “Fluorescence Laser Intracavité : le spectre électronique de NiH ,” *Journal de Physique*, no. 135, pp. 291–292, 2005.
- [30] J. Emsley, *The Elements*. Oxford University Press, 3 ed., 1998.
- [31] S. A. Kadavathu, R. Scullman, R. W. Field, J. A. Gray, and M. Li, “Excited states of NiH in 15500-19000 cm^{-1} Region : rotational analysis with the aid of Laser-Induced Fluorescence spectroscopy,” *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 147, pp. 448–470, 1991.
- [32] R. Vallon, C. Richard, P. Crozet, G. Wannous, and A. J. Ross, “Laboratory measurements of NiH by fourier transform dispersed fluorescence,” *The Astrophysical Journal*, vol. 696, pp. 172–175, May 2009.
- [33] Raphaël Vallon, *Fluorescence Laser Intracavité et Spectroscopie de Fourier. Développements expérimentaux et application au radical NiH* . PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2007.
- [34] R. Vallon, S. H. Ashworth, P. Crozet, R. W. Field, D. Forthomme, H. Harker, C. Richard, and A. J. Ross, “Room-Temperature Metal-Hydride Discharge Source, with Observations on NiH and FeH ,” *J. Phys. Chem.*, vol. A, no. 113, pp. 13159–13166, 2009.

- [35] E. Hill and R. Field, “Fluorescence-based intracavity laser spectroscopy and the electronic structure of NiH,” *J. Chem. Phys.*, vol. 93, no. 1, pp. 1–5, 1990.
- [36] D. Forthomme, “Astrophysique de laboratoire : Mise au point d’un dispositif de mesures Zeeman pour une source à hydrures métalliques,” Master’s thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2007.
- [37] H. Salami and A. J. Ross, “A molecular iodine atlas in ascii format,” *J. Mol. Spectroscopy*, vol. 233, pp. 157–159, 2005.
- [38] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*. D. Van Nostrand Company, Inc., 2 ed., 1950.
- [39] B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling., *Numerical Recipes in FORTRAN 77, The Art of Scientific Computing*, vol. 1. Cambridge University Press, 2 ed., 1993.
- [40] J. Brown, H. Körsgen, S. Beaton, and K. Evenson, “The rotational and fine-structure spectrum of FeH, studied by far-infrared laser magnetic resonance,” *The Journal of chemical physics*, vol. 124, p. 234309, 2006.
- [41] J. Phillips, S. Davis, B. Lindgren, and W. Balfour, “The near-infrared spectrum of the FeH molecule,” *The Astrophysical Journal Supplement Series*, vol. 65, pp. 721–778, 1987.
- [42] M. Sorem and A. Schawlow, “Saturation spectroscopy in molecular iodine by intermodulated fluorescence,” *Optics Communications*, vol. 5, no. 3, pp. 148–151, 1972.