



HAL
open science

ANTICROISEMENT SINGULET-TRIPLET OU DOUBLET-QUADRUPLET DANS LES MOLÉCULES DIATOMIQUES LÉGÈRES

R. Jost, M. Lombardi

► **To cite this version:**

R. Jost, M. Lombardi. ANTICROISEMENT SINGULET-TRIPLET OU DOUBLET-QUADRUPLET DANS LES MOLÉCULES DIATOMIQUES LÉGÈRES. *Journal de Physique Colloques*, 1978, 39 (C1), pp.C1-26-C1-31. 10.1051/jphyscol:1978104 . jpa-00217300

HAL Id: jpa-00217300

<https://hal.science/jpa-00217300>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

ANTICROISEMENT SINGULET-TRIPLET OU DOUBLET-QUADRUPLLET DANS LES MOLÉCULES DIATOMIQUES LÉGÈRES

R. JOST et M. LOMBARDI

Laboratoire de Spectrométrie Physique (*)

Université Scientifique et Médicale de Grenoble, B. P. 53, 38041 Grenoble Cédex, France

Résumé. — Le but de cet article est de présenter une nouvelle variante d'anticroisement et de la comparer aux autres méthodes qui permettent de déterminer la position relative des niveaux de multiplicité différente. L'accent est mis sur l'analyse de la formule qui donne le signal d'anticroisement lorsque celui-ci est observé sur l'intensité lumineuse. L'analogie entre perturbation rotationnelle et anticroisement est soulignée. Les différentes interactions qui peuvent provoquer des anticroisements sont répertoriées, ainsi que les résultats obtenus sur les molécules H_2 , He_2 , CN , O_2^+ , NO . On montre que cette technique d'anticroisement est particulièrement adaptée aux cas où V_{ab} , l'élément de matrice de l'interaction, est tel que $\Gamma \lesssim V_{ab} \lesssim 1 \text{ cm}^{-1}$ (où Γ est l'inverse de la durée de vie), c'est-à-dire quand la perturbation rotationnelle est trop faible pour être décelée.

Abstract. — The purpose of this paper is to introduce a new kind of anticrossing and to compare it with the other methods which allow determination of the relative location of levels of different multiplicity. The formula of the anticrossing signal observed on the light intensity is discussed in detail and the analogy between rotational perturbation and anticrossing is underlined. The interactions which induce anticrossing and the results obtained on the H_2 , He_2 , CN , O^+ , NO molecules are summarized. We show that this anticrossing technique is particularly applicable when V_{ab} , the interaction matrix element, is such that $\Gamma \lesssim V_{ab} \lesssim 1 \text{ cm}^{-1}$ (Γ : lifetime's inverse) that is to say when rotational perturbation is too small to be detectable.

1. Introduction. — Nos connaissances sur les états excités des molécules diatomiques sont surtout dues à la spectroscopie classique.

Néanmoins, le nombre de niveaux observables par ces méthodes est limité, en particulier du fait des règles de sélection optique.

Parmi celles-ci, l'interdiction de transitions optiques entre niveaux de multiplicité différente fait que la position relative des niveaux de multiplicité différente est souvent mal connue ou inconnue.

L'interdiction est valable à l'approximation du couplage L. S. (ou de Russel-Saunders) qui, elle-même, est d'autant plus stricte que le système a peu d'électrons.

Le spin total S est entier ou demi-entier, suivant que les molécules (ou les atomes) ont un nombre pair ou impair d'électrons, et les niveaux correspondants (multiplets) sont soit Singulet ($S=0$) ou Triplet ($S=1$), soit Doublet ($S=1/2$) ou Quadruplet ($S=3/2$). Les états avec $S \geq 2$ s'observent rarement dans les molécules. Généralement, l'état fondamental appartient à la plus basse multiplicité (O_2 fait exception à la règle). La position de l'autre multiplicité est définie par $T_0 =$ différence d'énergie entre les deux plus bas niveaux électroniques (vibration nulle ($v=0$), rotation nulle) de chaque multiplicité (voir Fig. 1 avec H_2 comme exemple).

(*) Associé au C. N. R. S.

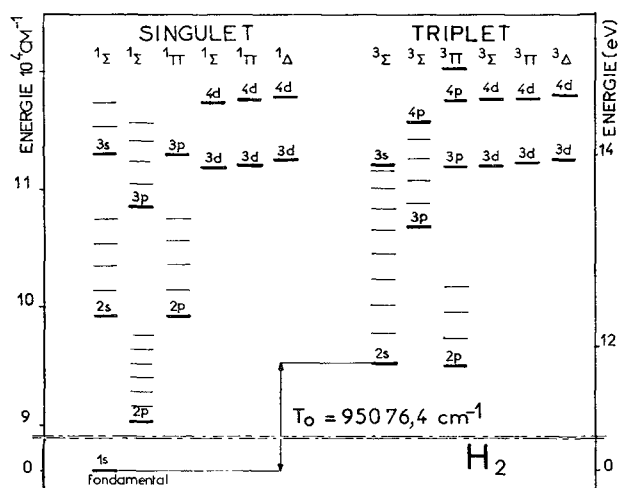


FIG. 1. — Energie des principaux états électroniques de la molécule d'hydrogène. Quelques niveaux vibrationnels ont été représentés en trait fin à titre d'exemple.

T_0 est connue pour quasiment tous les atomes. Par contre, sur environ 50 molécules (ou ions moléculaires) diatomiques légères ($Z < 20$) observées, on ne connaît T_0 que pour une dizaine d'entre elles seulement.

T_0 a été déterminée expérimentalement par plusieurs méthodes :

— Par l'observation et l'analyse d'une bande d'inter-combinaison interdite $\Delta S = 1$:

O_2 (1927), CO (1930), N_2 (1935), NH (1974).

— Par l'observation et l'analyse d'une perturbation rotationnelle provoquée par un état de multiplicité différente :

C_2 (1963), NH^+ (1967), OH^+ (1969), NO^+ (1973).

— Par d'autres méthodes plus ou moins indirectes et/ou imprécises : extrapolation de série de Rydberg, perte d'énergie d'électrons, etc...

— Enfin, par une nouvelle variante d'anticroisement qui a été imaginée et mise en œuvre en 1974 et qui fait l'objet de cet article.

Nous montrerons, en particulier, que la perturbation rotationnelle et l'anticroisement sont deux manifestations d'un même phénomène physique : le couplage entre deux niveaux par une interaction.

2. Description générale d'un anticroisement. —

Considérons deux niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$ dont l'énergie dépend (linéairement, pour simplifier) d'un paramètre h avec

$$E_a = E_a^0 + k_a h,$$

$$E_b = E_b^0 + k_b h, \quad \Delta = E_a - E_b,$$

et entre lesquels existe une interaction

$$V_{ab} = \langle a | V | b \rangle.$$

Soit $|+\rangle$ et $|-\rangle$ les états propres du système. Si pour une valeur h_0 du paramètre h , $E_a = E_b$, c'est-à-dire $\Delta = 0$, alors le croisement des niveaux propres est évité, du fait de l'existence de V_{ab} comme cela est représenté sur la figure 2.

Pour $\Delta \approx 0$ le déplacement des énergies propres E_+ et E_- est maximum, par rapport à ce qu'il serait s'il n'y avait pas d'anticroisement ($V_{ab} = 0$) et vaut V_{ab} .

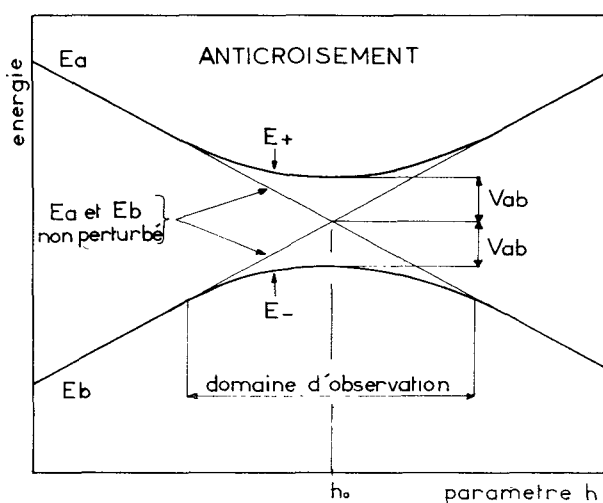


FIG. 2. — Niveaux d'énergie au voisinage d'un anticroisement.

Les états propres $|+\rangle$ et $|-\rangle$ sont des combinaisons linéaires des états $|a\rangle$ et $|b\rangle$:

$$|+\rangle = \alpha |a\rangle + \beta |b\rangle$$

$$|-\rangle = -\beta |a\rangle + \alpha |b\rangle \quad \text{avec} \quad \alpha^2 + \beta^2 = 1.$$

Si $h = h_0$, alors $|\alpha| = |\beta| = \sqrt{2}/2$, c'est-à-dire que le mélange des deux états est complet. De ce mélange résulte, comme nous le verrons au paragraphe 5, une égalisation des populations ρ_a et ρ_b de $|a\rangle$ et $|b\rangle$.

En résumé, les niveaux et énergies propres sont fortement perturbés lorsque $\Delta \lesssim V_{ab}$.

Du point de vue de la détection expérimentale, on peut envisager *a priori* deux façons différentes d'observer un anticroisement :

(A) En observant l'évolution des niveaux d'énergies (par une mesure de longueur d'onde ou de fréquence) en fonction du paramètre h .

(B) En observant le mélange des fonctions d'ondes, ou plutôt la variation de population qui en résulte lorsque les deux niveaux initiaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$ ne sont pas également peuplés.

En pratique, cela revient à observer la variation de l'intensité et/ou de la polarisation de la lumière émise en fonction de h .

Cette méthode n'est pas limitée par l'effet Doppler (voir paragraphe 5).

3. Analyse d'une perturbation rotationnelle vue comme un cas particulier d'anticroisement. —

Les perturbations rotationnelles ont été analysées et classifiées par de nombreux auteurs [1, 2, 3]. Nous n'envisagerons que le cas général, sans faire de distinction systématique entre perturbation homogène et hétérogène.

Lorsque deux progressions de niveaux rotationnels sont disposées énergétiquement d'une façon correspondant à la figure 3a, une perturbation rotationnelle peut apparaître s'il existe une interaction entre les deux états électroniques auxquels appartiennent ces niveaux rotationnels.

Si l'interaction est indépendante de J , ce qui correspond au cas d'une perturbation homogène, il est possible de considérer le problème comme celui de la perturbation d'un état électronique par un autre, chacun d'eux étant dans un état vibrationnel donné et dépendant en énergie d'un paramètre J qui est essentiellement le moment cinétique de rotation. Il faut se limiter à la seule règle de sélection $\Delta J = 0$ pour que l'analogie soit complète (on peut traiter séparément les cas $\Delta J = +1$ et $\Delta J = -1$). Une différence importante vient du fait que le paramètre, dans ce cas, est discret (J). L'énergie variant comme $J(J+1)$, il est plus commode de représenter les niveaux en fonction de $J(J+1)$, plutôt que de J (voir Fig. 3b).

L'observation d'une perturbation rotationnelle fait appel à la spectroscopie classique qui est limitée par

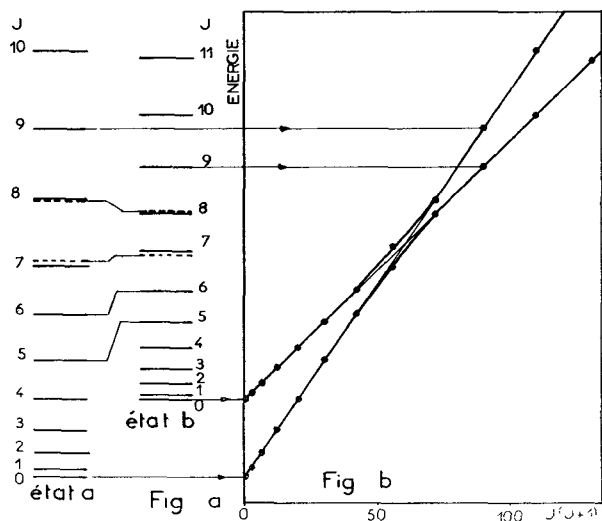


FIG. 3. — Deux représentations d'une perturbation rotationnelle $\Delta J = 0$. 3a : Energie de deux séquences rotationnelles ; en pointillé ; les niveaux non perturbés. 3b : Energie de deux séquences rotationnelles en fonction de $J(J + 1)$. Les niveaux $J = 7$ et 8 sont déplacés d'une quantité observable.

l'effet Doppler : pour qu'une perturbation soit décelée, il faut donc qu'elle déplace un niveau rotationnel (et donc les raies optiques correspondantes) de quelques largeurs Doppler, soit $\approx 0,1 \text{ cm}^{-1}$; en réalité, du fait de la quantification de J , rares sont les couples de niveaux rotationnels dont l'écart en énergies non perturbées Δ est inférieur ou de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^{-1}$, ce qui limite encore l'effet de l'interaction (qui est maximum lorsque $\Delta \lesssim V_{ab}$) ; ceci restreint le plus souvent l'observation de perturbations par cette méthode au cas où $V_{ab} \gtrsim 1 \text{ cm}^{-1}$.

Il faut noter, cependant, qu'il est possible de compenser le fait que J ne puisse pas varier continûment, en appliquant un champ magnétique qui, par effet Zeeman déplacera d'une façon continue les $(2J + 1)$ sous-niveaux Zeeman : un champ magnétique de 10 tesla (100 kG) permet de déplacer certains sous-niveaux Zeeman de quelques cm^{-1} , ce qui est de l'ordre de l'écart entre deux niveaux rotationnels successifs, et qui doit permettre, en général, d'annuler Δ .

L'observation de la perturbation sera néanmoins nettement plus compliquée du fait que les $(2J + 1)$ sous-niveaux Zeeman se déplacent différemment en fonction du champ magnétique. L'effet Zeeman dans les molécules diatomiques a été décrit en détail par Carrington, Levy et Miller [4]. Du fait que les champs magnétiques utilisés sont particulièrement intenses (jusqu'à 200 kG), il faut souligner que l'Hamiltonien Zeeman couple, et donc mélange des niveaux de J différents : J n'est pas un bon nombre quantique. Pour $A \neq 0$ la constante de structure fine, A , l'énergie Zeeman, E_{ze} , et la séparation entre rotationnels successifs, $2BJ$, sont du même ordre de grandeur : quelques cm^{-1} ; les niveaux d'énergie ne peuvent être obtenus que par diagonalisation d'une matrice de grande dimension, et les règles de sélection ne sont plus strictes (voir paragraphe 4).

4. Les différentes interactions : règle de sélection et ordre de grandeur [5]. — Dans le tableau I, figure l'essentiel des interactions qui provoquent des anticroisements observables en spectroscopie moléculaire ; ce sont surtout des interactions relativistes ; les interactions qui ne sont que des fonctions de R , distance inter-nucléaire, n'y figurent pas, car elles sont généralement

TABLEAU I

Différentes interactions et leurs règles de sélection

Interaction		ΔL	Règles de sélection		Ordre de grandeur
			ΔN	ΔS	
Spin-orbite		0	$0, \pm 1$	$0, \boxed{\pm 1}$	jusqu'à 100 cm^{-1}
Spin-spin		$0, \pm 2$	$0, \pm 1, \pm 2$	$0, \boxed{\pm 1, \pm 2}$	
				sauf $0 \leftrightarrow 0$ $0 \leftrightarrow 1$	
Hyperfine	Contact de Fermi	0	$0, \pm 1$	$0, \boxed{\pm 1}$	} $\lesssim 1 \text{ cm}^{-1}$
	Orbital	0	$0, \pm 1$	0	
	Dipolaire	$0, 2$	$0, \pm 1, \pm 2$	$0, \boxed{\pm 1}$	
	Quadrupole	$0, 2$	$0, \pm 1, \pm 2$	0	
Champ électrique		± 1	$0, \pm 1$	0	

Pour les règles en $\Delta M_L, \Delta M_S, \Delta M_I$, voir référence [5].

fortes et donnent de grosses perturbations avec des règles de sélection peu intéressantes.

On peut distinguer interaction interne et interaction externe ; l'interaction externe, due à un champ électrique, est la seule à pouvoir coupler deux niveaux de parité opposée, toutes les interactions internes couplant des niveaux de même parité.

Les règles en ΔM sont intéressantes pour les expériences faisant intervenir un champ magnétique et/ou électrique externe.

Il faut remarquer que 4 interactions permettent le couplage de deux niveaux de spin différents ($\Delta S \neq 0$), mais c'est essentiellement l'interaction spin-orbite qui a permis l'observation de perturbation ou d'anticroisement $\Delta S \neq 0$, car les 3 autres ont un ordre de grandeur trop faible (sauf dans H_2).

Par ailleurs, le facteur de Franck Condon (F. C.) peut abaisser considérablement l'interaction entre deux niveaux entre lesquels l'interaction a un grand élément de matrice réduit :

$$V_{ab} = \langle a, v | V | b, v' \rangle \simeq \langle a | V | b \rangle \langle v | v' \rangle \quad (4.1)$$

où $\langle v | v' \rangle = \text{F. C.}$, toujours ≤ 1 , peut-être très voisin de zéro.

L'approximation ci-dessus, qui consiste à supposer que V ne dépend pas (ou très peu) de R distance internucléaire, est d'autant plus mauvaise que le facteur de F. C. est petit.

5. Les anticroisements de niveaux détectés sur l'intensité de la lumière émise. — Dans le paragraphe 2 l'anticroisement a été décrit d'une façon statique : étude de la modification des valeurs propres (énergie) et états propres sous l'influence d'une interaction V_{ab} . Un traitement dynamique du phénomène tenant compte du pompage et de la relaxation peut être fait soit par intégration de l'équation de Schrödinger [6], soit dans le cadre du formalisme de la matrice densité, par résolution de l'équation pilote [7].

Le résultat principal est contenu dans l'expression de la variation de l'intensité lumineuse émise par chacun des niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$ dans la zone de l'anticroisement :

$$S \propto \frac{2/\bar{\tau}(\rho_a^0 \tau_a - \rho_b^0 \tau_b)(K_a \tau_a - K_b \tau_b) V_{ab}^2}{4 V_{ab}^2 f_\tau + \frac{\hbar^2}{\tau^2} + (E_a - E_b)^2} \quad (5.1)$$

avec

$$1/\bar{\tau} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_b} \right], \quad f_\tau = \frac{\tau_a \tau_b}{\tau_a}$$

où E , τ , ρ^0 , K représentent respectivement l'énergie non perturbée, la durée de vie, le taux d'excitation par unité de temps et le taux de détection par unité de temps, ceci pour a et b .

— Si $E_a - E_b$ varie linéairement en fonction d'un paramètre h , tout au moins dans le domaine où $|E_a - E_b| \lesssim |V_{ab}|$, le signal S est Lorentzien en fonction de h .

— Dès que $V_{ab} > \hbar/\tau$, l'intensité du signal est maximale et indépendante de V_{ab} ; la limite inférieure de détection est, en ce qui concerne V_{ab} , la largeur naturelle, contrairement à la méthode qui consiste à observer le déplacement d'un niveau d'énergie par une mesure de longueur d'onde, méthode qui est limitée par la largeur Doppler.

— La largeur du signal est proportionnelle à V_{ab} : si V_{ab} est trop grand, $\gtrsim 1 \text{ cm}^{-1}$, le signal, très large, peut être confondu avec le fond continu qui peut varier expérimentalement avec le paramètre h .

— On peut s'attendre *a priori* à un signal important quand ρ_a^0 et ρ_b^0 correspondent à l'excitation de deux états électroniques différents.

— Il faut remarquer qu'il n'est possible de détecter un anticroisement en émission par cette méthode que si l'un, au moins, des deux états est l'état supérieur d'une transition optique sur laquelle on pourra faire l'observation.

— Si l'un des deux états est le plus bas de sa multiplicité, ou s'il est métastable, il aura une durée de vie très longue ($\simeq 1 \text{ s}$) ; les courbes seront alors très élargies par le facteur $f(\tau)$, mais l'amplitude de l'anticroisement due à l'excitation du niveau métastable restera importante : pour $h = h_0$ (ou $\Delta = 0$), le mélange des états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ fait que toute l'excitation du niveau métastable sera observée sur l'intensité de la transition issue du niveau radiatif ; pour que la méthode ait une précision maximale, il faut que les courbes soient les plus fines possible ; il faut alors que les deux durées de vie soient du même ordre de grandeur ($f(\tau) \simeq 1$) : ceci ne peut s'obtenir qu'en raccourcissant la plus longue des deux durées de vie (par un processus collision, par exemple). A noter que l'expression précédente du signal d'anticroisement a été établie en supposant un système à deux niveaux isolé. En fonction de la pression, on observe un élargissement important du signal dont la formule précédente ne rend pas compte. Derouard *et al.* [8] ont montré, grâce à un modèle faisant intervenir à la fois les transferts à l'intérieur des niveaux qui s'anticroisent et des transferts vers d'autres niveaux (quenching), qu'il fallait alors faire intervenir le rapport des temps de relaxation de la cohérence et de la relaxation de population pour expliquer cet élargissement.

— Il est possible d'annuler soit K_a , soit K_b en utilisant, par exemple, un monochromateur, car si les niveaux de départ qui s'anticroisent sont obligatoirement voisins en énergie (99 cm^{-1}), ceux d'arrivée sont, en général éloignés.

6. Anticroisements observés sur les molécules H_2 , He_2 , O_2^+ , CN, NO. — La méthode consiste à rechercher des anticroisements en observant, en fonction du champ magnétique (jusqu'à 20 tesla au Service

National des Champs Intenses (S. N. C. I.) de Grenoble), l'intensité et/ou la polarisation de la lumière émise par un niveau rotationnel susceptible de s'anticroiser avec un autre niveau. Dans tous les cas, un positionnement approximatif ($\approx 50 \text{ cm}^{-1}$) des niveaux est nécessaire pour que la recherche systématique ne soit pas trop fastidieuse.

Des travaux ont déjà été faits sur H_2 , He_2 , O_2^+ , CN, NO; principalement sur des bobines de Bitter, soit au S. N. C. I., à Grenoble, par R. Jost et M. Lombardi, soit au M. I. T., par T. A. Miller et R. S. Freund, Bell Laboratories, Murray Hill, New York. L'atome d'hélium a été également étudié [19].

6.1. LA MOLÉCULE D'HYDROGÈNE : H_2 . — Le spectre de cette molécule comporte plus de 30 000 raies, dont 10 000 identifiées. Il y a environ 30 états électroniques, dont une moitié sont singulet, l'autre triplet. Aucune raie d'intercombinaison n'étant identifiée, la position relative T_0 a été évaluée par diverses méthodes qui figurent dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

Différentes déterminations de T_0 pour H_2

Premier auteur	Méthode	Année	T_0 (cm^{-1})
Beutler [9]	limite d'ionisation	1936	95 085
Dieke [10]	limite d'ionisation	1958	95 226
Kolos [11]	théorie	1967	$95\,079,7 \pm 10$
Patch [12]	limite d'ionisation	1969	$94\,988 \pm 12$
Colbourn [13]	théorie	1973	$94\,945 \pm 100$
Jost [14]	anticroisement	1974	$95\,076,4 \pm 0,2$
Miller [15]	singulet-triplet	1974	$95\,076,4 \pm 0,2$

Les deux derniers résultats [14] [15] ont été obtenus par anticroisement en positionnant précisément (parfois à mieux que 10^{-3} cm^{-1}) deux niveaux rotationnels, l'un singulet, l'autre triplet. Il faut alors faire intervenir des transitions optiques pour déterminer T_0 ; l'incertitude sur T_0 résulte essentiellement de l'incertitude sur ces transitions optiques.

Des exemples de signaux d'anticroisements et les diagrammes Zeeman correspondants ont déjà été publiés [14] [15]. On peut faire deux remarques :

1) Le diagramme Zeeman est linéaire (effet Paschen-Back) pour des champs supérieurs à 1 kG, car l'interaction spin-orbite est faible.

2) Des anticroisements dus à des interactions spin-orbite ou hyperfines ont pu être observés simultanément [14] (avec des règles différentes sur ΔM_L , ΔM_S , ΔM_I).

6.2 LA MOLÉCULE He_2 . — La situation est analogue à celle de H_2 , sauf sur deux points :

— L'état fondamental est dissociatif et l'on repère T_0 par rapport à l'état $2s^1\Sigma$.

— T_0 a été déterminée par extrapolation de séries de Rydberg à $0,5 \text{ cm}^{-1}$ près, car les séries ont été observées jusqu'à $n = 17$, ce qui est exceptionnel pour une molécule.

Par anticroisement [16], la précision obtenue est de $0,05 \text{ cm}^{-1}$, soit dix fois meilleure.

6.3 LA MOLÉCULE CN. — Seuls des niveaux doublets ont été observés, mais l'existence de niveaux liés quadruplets est certaine. Une perturbation décelée sur l seul niveau rotationnel $J = 20,5$ de l'état $A^2\Sigma v = 11$ a été interprétée comme étant due à un niveau quadruplet. Il a été possible d'observer des anticroisements sur la lumière émise par les niveaux rotationnels voisins du $J = 20,5$ et, ainsi, de reconstituer l'ensemble de la progression rotationnelle d'un vibrationnel non identifié d'un niveau quadruplet, $^4\Sigma$, de CN [17]. Dans ce cas, l'interaction est du type spin-spin, ce qui a permis d'observer des anticroisements $\Delta N = 0, +2$ et -2 .

6.4 LA MOLÉCULE NO. — Cette molécule isoélectronique avec O_2^+ a de nombreux états doublets et 3 états quadruplets connus, mais l'analyse rotationnelle des bandes quadruplets n'a pas pu être faite, si bien que l'on ne connaît pas la disposition des niveaux rotationnels quadruplets.

Par ailleurs, des expériences de perte d'énergie d'électrons [18] ont permis de déterminer la position des séquences vibrationnelles de l'état $a^4\Pi$ à 50 cm^{-1} près par rapport aux états doublets. Ceci a permis de prévoir qu'il y a deux coïncidences entre les niveaux vibrationnels de l'état doublet $B^2\Pi$ et ceux de l'état quadruplet $a^4\Pi$. (Voir Fig. 4).

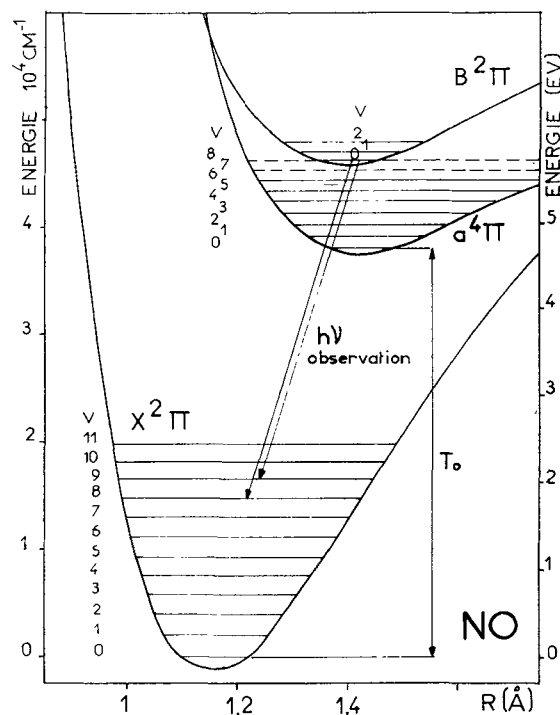


FIG. 4. — Énergie en fonction de la distance internucléaire pour les puits de potentiel de 3 états électroniques de la molécule NO. Les niveaux vibrationnels sont représentés. Les niveaux $a^4\Pi v = 8$ obtenus par extrapolation à partir des niveaux $v = 0$ à 6 et $B^2\Pi v = 0$ sont très proches en énergies (séparation $\lesssim 100 \text{ cm}^{-1}$).

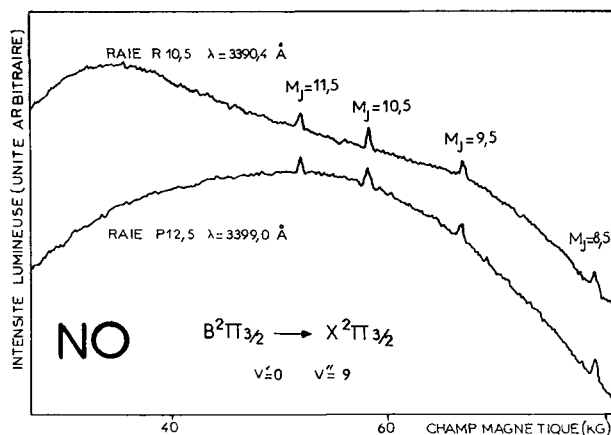


FIG. 5. — Anticroisements observés sur l'intensité des raies R 10,5 et P 12,5 de la transition $B^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Pi_{3/2}$, ($v' = 0$, $v'' = 9$). Les 4 signaux sont les premiers d'une série de 23 correspondant à l'anticroisement du niveau $B^2\Pi_{3/2} v = 0$, $J = 11,5$, probablement avec le niveau $a^4\Pi_{3/2} v = 8$, $J = 11,5$.

La première coïncidence, $B^2\Pi v = 0$, $a^4\Pi v = 8$ a un facteur de Franck-Condon (F. C.) de 10^{-4} et la deuxième, $B^2\Pi v = 3$, $a^4\Pi v = 12$ de F. C. $\approx 10^{-3}$. Le couplage spin-orbite non diagonal peut être évalué à 100 cm^{-1} . Nous avons observé de nombreux anticroisements (≈ 100) (voir Fig. 5) sur l'intensité lumineuse des raies émises à partir des niveaux $B^2\Pi v = 0$ et $v = 3$, les largeurs étant respectivement de l'ordre de 200 gauss, et 2 000 gauss en accord avec les F. C. calculés. L'analyse des positions et des largeurs des anticroisements fait intervenir essentiellement des diagrammes Zeeman compliqués, (voir § 3). L'analyse est en cours.

6.5 LA MOLÉCULE O_2^+ . — Les niveaux doublet et quadruplet sont connus ainsi que T_0 à quelques cm^{-1} près. Les niveaux $A^2\Pi_u v = 0$ et $a^4\Pi_u v = 8$ sont voisins en énergie comme pour NO, mais le F. C. correspondant, 10^{-5} , est tel que le couplage effectif est à peine supérieur à l'inverse de la durée de vie. De ce fait, il faut rechercher des signaux d'anticroisement de 10 gauss environ en balayant environ 10^5 gauss et ceci sur un grand nombre de raies rotationnelles. Quelques anticroisements de 10-20 gauss de large ont été observés très récemment en bas champs (10 kG) par T. A. Miller (Bell Labs, Murray Hill).

6.6 LA MOLÉCULE N_2^+ . — La possibilité d'une perturbation du niveau $B^2\Sigma_u$ par un niveau $4\Sigma_u^+$ existe [20]. Des anticroisements sont recherchés.

7. Conclusion. — La méthode d'anticroisement ne peut être utilisée que dans les cas où l'on possède déjà des informations par d'autres techniques sur les positions en énergie des différents états électroniques et de leurs niveaux vibrationnels (et rotationnels, si possible) avec une précision d'au moins quelques dizaines de cm^{-1} sur T_0 . Cette méthode est surtout utile dans le cas où

$$\frac{\hbar}{\tau} \lesssim V_{ab} \lesssim 1 \text{ cm}^{-1},$$

c'est-à-dire le domaine où les perturbations rotationnelles ne sont pas observables. Signalons, enfin, que les signaux observés peuvent donner d'autres informations : éléments de matrice non diagonaux, population relative d'états électroniques, transfert entre niveaux voisins, structures (lambda-doubling, fine, hyperfine), etc...

Bibliographie

- [1] HERZBERG, G., *Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand).
- [2] KOVACS, I., *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules* (Adam Hilger).
- [3] HOUGEN, J. T., *The calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules* (NBS Monograph, n° 115, U. S. Dept of Com. N. B. S.).
- [4] CARRINGTON, A., LEVY, D. H., MILLER, T. A., Electron Resonance of Gaseous Diatomic Molecules (partie de *Advances in Chemical Physics*, vol. XVIII (John Wiley).
- [5] MILLER, T. A., FREUND, R. S., Magnetic Resonance Induced by Electrons : Studies of the Simplest Atomic and Molecular Systems (partie de *Advances in Magnetic Resonance*, à paraître).
- [6] WIEDER, H., ECK, T. G., *Phys. Rev.* **153** (1967) 103.
- [7] GLASS, M., Thèse, Paris (1973).
DEROUARD, J., Thèse, Grenoble (1976).
- [8] DEROUARD, J., JOST, R., LOMBARDI, M., *J. Physique Lett.* **37** (1976) L 135.
- [9] BEUTLER, H. et JUNGER, H. O., *Z. Phys.* **101** (1936) 285.
- [10] DIEKE, G. H., *J. Mol. Spectrosc.* **2** (1958) 494.
- [11] KOLOS, W., *J. Chem. Phys. Lett.* **1** (1967) 19.
- [12] PATCH, R. W., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **9** (1969) 63.
- [13] COLBOURN, E. A., *J. Phys. B.* **6** (1973) 2618.
- [14] JOST, R. et LOMBARDI, M., *Phys. Rev. Lett.* **33** (1974) 53.
- [15] MILLER, T. A. et FREUND, T. S., *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 2160.
- [16] MILLER, T. A., FREUND, R. S., ZEGARSKI, B. R., JOST, R., LOMBARDI, M. et DEROUARD, J., *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 4042.
- [17] MILLER, T. A., FREUND, R. S. et FIELD, R. W., *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 3790.
- [18] MAZEAU, J., *L. P. O. C.* (Paris VI, à paraître).
- [19] DEROUARD, J., JOST, R., LOMBARDI, M., MILLER, T. A., FREUND, R. S., *Phys. Rev. A* **14** (1976) 1025.
- [20] DUFAYARD, J. et NEDELEC, O., *C. R. Acad. Sci.* (Paris) **285** (1977) 173.