



HAL
open science

THESE D'ETAT: Étude des interactions hyperfines dans les molécules diatomiques homo-nucléaires: application à l'Iode et au Brome

Jean-Paul, Pique

► To cite this version:

Jean-Paul, Pique. THESE D'ETAT: Étude des interactions hyperfines dans les molécules diatomiques homo-nucléaires: application à l'Iode et au Brome. Physique [physics]. Université scientifique et médicale et institut polytechnique de Grenoble, 1984. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-01117724⟩

HAL Id: tel-01117724

<https://hal.science/tel-01117724v1>

Submitted on 17 Feb 2015

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.



Distributed under a Creative Commons CC0 1.0 - Universal - International License

Thèse

Présentée à

L'Université Scientifique et Médicale et
l'Institut National Polytechnique de
Grenoble

Pour obtenir le grade de

Docteur ès-Sciences Physique

Par

Jean-Paul Pique

Sujet

Etude des interactions hyperfines dans les molécules
diatomiques homonucléaires
Application à l'Iode et au Brome

Soutenue le 12 Avril 1984 devant la commission d'Examen :

Président : MM. J.C. PEBAY-PEYROULA

Examineurs : R. BACIS
M. BROYER
F. HARTMANN
Mme H. LEFEBVRE-BRION

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

JEAN-PAUL PIQUE

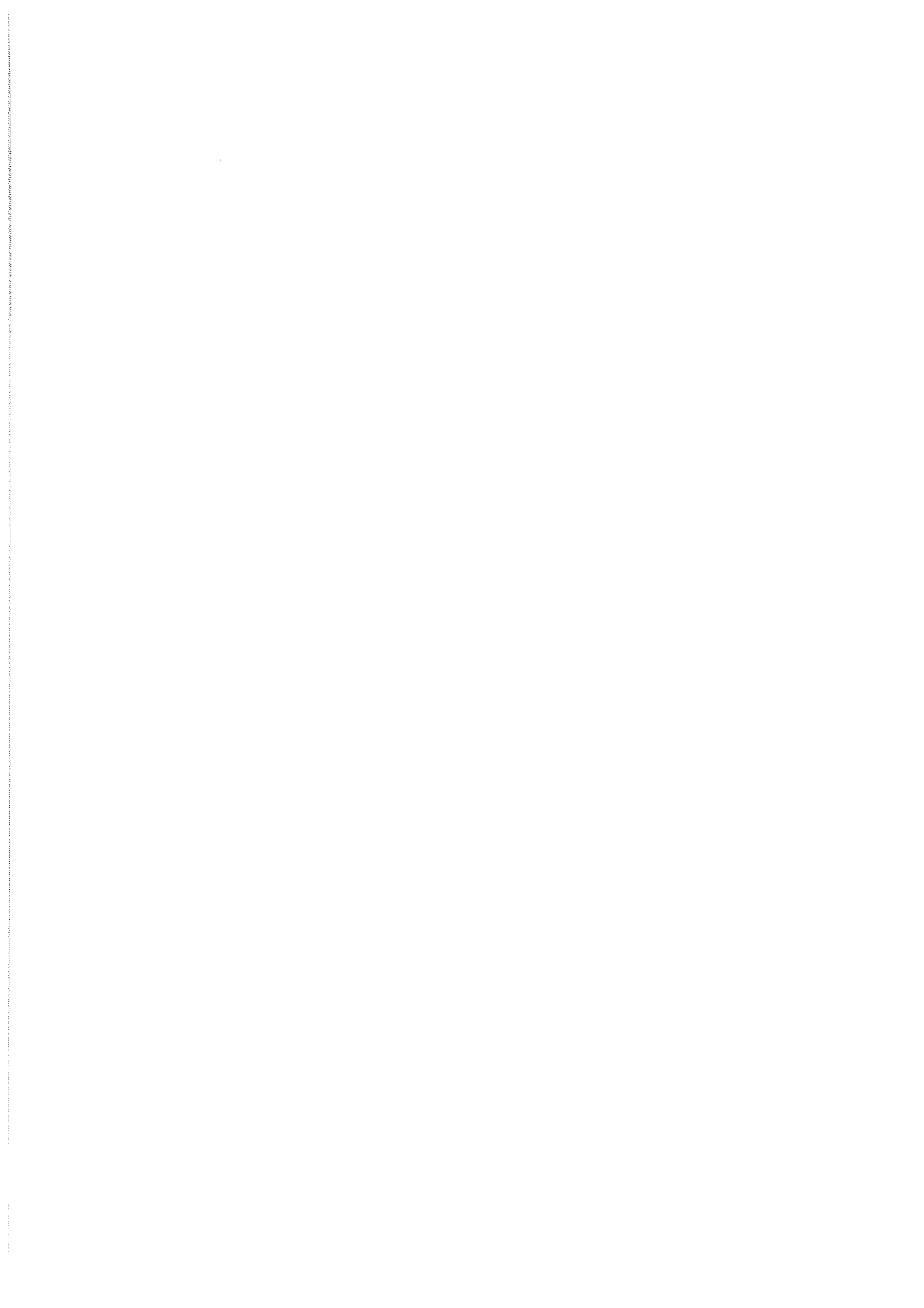
SUJET

ETUDE DES INTERACTIONS HYPERFINES DANS
LES MOLECULES DIATOMIQUES HOMONUCLEAIRES
APPLICATION A L'IODE ET AU BROME

Soutenue le 12 Avril 1984 devant la commission d'Examen

Président MM. J.C. PEBAY-PEYROULA

Examineurs R. BACIS
M. BROYER
F. HARTMANN
Mme H. LEFEBVRE-BRION



Remerciements,

Les travaux décrits dans ce mémoire ont été effectués au Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble et au Laboratoire de Spectroscopie Ionique et Moléculaire de Lyon.

Je remercie Messieurs J.C. PEBAY-PEYROULA et M. DUFAY de m'y avoir accueilli. Je remercie particulièrement Monsieur J.C. PEBAY-PEYROULA d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Ce travail a été entrepris sous la direction de F. HARTMANN et R. BACIS, dont j'ai grandement apprécié le dynamisme, l'esprit critique et la disponibilité.

Je suis heureux de pouvoir ici remercier S. CHURASSY pour sa participation très active dans ce travail, notamment du point de vue expérimental. Même si nos chemins se sont séparés, je n'oublie pas tout ce que je dois à F. STOECKEL que je remercie profondément.

Je remercie M. BROVER et Madame H. LEFEBVRE-BRION d'avoir accepté de faire partie du jury et pour les nombreuses suggestions qu'ils m'ont faites.

Je remercie tous mes camarades chercheurs, qui m'ont tous un jour ou l'autre apporté leur aide avec beaucoup de gentillesse. Qu'il me soit permis de remercier plus particulièrement M. LOMBARDI et J. DEROUARD pour les discussions fructueuses que j'ai pu avoir avec eux.

Les services techniques des deux laboratoires ont beaucoup contribué à la réussite de ce travail. Messieurs J. AVENTURIER et M. MERLIN ont réalisé avec une compétence remarquable l'interfaçage des expériences au micro-ordinateur. Je suis heureux de les remercier ici.

Je remercie Martine AUMONT et Chantal RUB qui ont assuré avec rapidité, compétence et bonne humeur la frappe de ce mémoire.

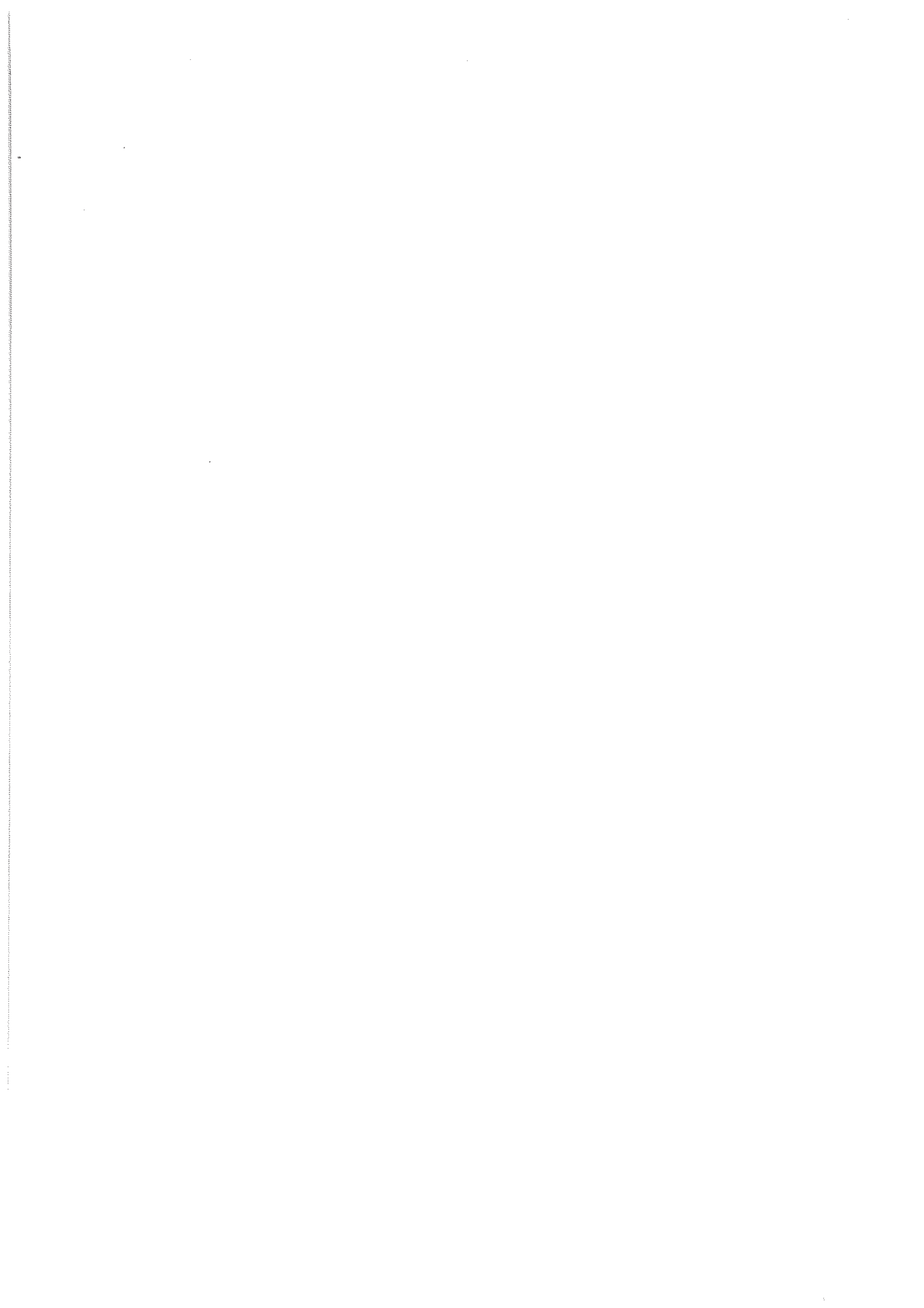


TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> : LES INTERACTIONS HYPERFINES ET LEURS SYMETRIES	7
I.1. Les symétries vraies et approchées d'une molécule diatomique homonucléaire et leurs brisures	9
I.1.1. Le caractère ortho-para	12
I.1.2. Le caractère singulet-triplet	16
I.1.3. Symétries de rotation	17
I.1.4. Le groupe ponctuel et le groupe moléculaire : la symétrie u-g	19
I.1.4.1. La règle de permutation des noyaux	21
I.1.4.2. Le caractère u-g	23
I.1.5. Règles de sélection optique	29
I.1.5.1. Règles de sélection vraies	29
I.1.5.2. Règles de sélection approchées	30
I.2. Les éléments de matrices des hamiltoniens hyperfin et gyroscopique entre deux états électroniques quelconques : cas d'une molécule diatomique lourde	33
I.2.1. Choix de la base	33
I.2.2. Calcul général des éléments de matrices de $H_{hfs} + V$	34
I.2.3. Calcul des éléments réduits nucléaires $\langle I_a Q^k(\vec{I}_a) I_a \rangle$	39
I.2.4. Expression générale de $\langle H_{hf} \rangle$ et $\langle V \rangle$. Règles de sélection	40
I.3. Perturbations hyperfines traitées au 2ème ordre	45
I.3.1. Les paramètres hyperfins du 2ème ordre	45
I.3.2. Intensités des transitions hyperfines	48
I.3.2.1. Cas J grand	52
I.3.2.2. Cas J < 10	54
I.3.3. Perturbation quadrupolaire électrique et structures super hyperfines	55
I.3.3.1. Perturbation quadrupolaire électrique faible	55
I.3.3.2. Structures super hyperfines	57

I.4. Prédissociation hyperfine	58
I.5. Les perturbations près de la limite de dissociation	
$^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$: la perturbation hyperfine $1^1g - B O_u^+$...	65
I.5.1. La base de Heitler-London	68
I.5.2. Calcul des éléments de matrices atomiques	72
I.5.3. Evaluation de $\langle v v' \rangle$	76
I.5.4. Calcul ab-initio des paramètres effectifs du 2ème ordre près d'une limite de dissociation	80
Bibliographie	84
CHAPITRE II : LES METHODES D'AJUSTEMENT NUMERIQUE	87
II.1. Ajustement des spectres hyperfins	87
II.1.1. Méthode du gradient littéral	88
II.1.1.1. Linéarisation	89
II.1.1.2. Les identificateurs	92
II.1.1.3. Les limites de la méthode	93
II.1.2. Méthode de visualisation graphique	94
II.1.3. Méthode de Monté-Carlo et de reconnaissance de forme	95
II.2. Les algorithmes	98
II.2.1. Construction de la matrice H	98
II.2.2. Diagonalisation	100
II.2.2. Calcul des intensités	103
II.3. Ajustement des prédissociations	104
Bibliographie	106
CHAPITRE III : LE MONTAGE EXPERIMENTAL	107
III.1. Jet supersonique et absorption saturée	109
III.2. Description du dispositif expérimental en jet supersonique	126
III.2.1. Le jet supersonique	126
III.2.2. Le laser d'excitation	130
III.2.3. Lambdamètre et Fabry-Pérot	133
III.2.4. L'acquisition et le pré-traitement des données .	136

III.2.4.1. Etalonnage de shf avec le lambdamètre .	141
III.2.4.2. Restitution et dépouillement des spectres	143
III.3. Mesures de durées de vie hyperfine	146
III.4. Spectroscopie sub-Doppler en cellule	148
Bibliographie	150
<u>CHAPITRE IV</u> : QUELQUES APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE SUB-DOPPLER EN CELLULE	151
Publication 1 : Hyperfine structure of $^{127}\text{I}_2$ and $^{129}\text{I}_2$ optical absorption lines	152
Publication 2 : Calculation of the magnetic hyperfine interaction in the E and X states of iodine with the separated atom theory	155
Publication 3 : c.w. optical - optical double resonance in I_2 : Hyperfine structure in the $\text{E } 0_g^+ - \text{B } 0_u^+$ system	159
<u>CHAPITRE V</u> : PREDISSOCIATION HYPERFINE	173
V.1. Mesure directe de durées de vie de niveaux hyperfins : cas de I_2	174
V.2. Structures et prédissociation hyperfine de la molécule Br_2	177
V.2.1. Structures hyperfines de la bande 11-0	179
V.2.2. Prédissociation hyperfine de l'état $\text{B } 0_u^+$ de Br_2 ..	179
V.2.2.1. Prédissociation du niveau $\text{J}' = 0$	181
V.2.2.2. Prédissociation hyperfine des niveaux rotationnellement excités	185
V.2.2.3. Discussion	190
Bibliographie	198
Publication : Hyperfine predissociation in the B state of iodine investigated through lifetime measurements of individual hyperfines sublevels	200

<u>CHAPITRE VI</u> : LES PERTURBATIONS HYPERFINES PRES DE LA LIMITE DE DISSOCIATION $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ DE LA MOLECULE D'IODE	205
VI.1. Interprétation des paramètres hyperfins effectifs eq'Q, c', δ' et d' des niveaux vibrationnels $v' \geq 58$ de l'état B O_u^+	207
VI.1.1. Calcul ab-initio des paramètres hyperfins	207
VI.1.2. Le spin nucléaire devient un bon nombre quantique à longue distance internucléaire	232
VI.2. Structures super hyperfines	237
VI.3. Brisure de la symétrie u-g	242
VI.3.1. Interprétation des anomalies observées pour $v' = 76$	242
VI.3.2. Interprétation des shf des niveaux $v' = 77$ et 78	247
VI.3.2.1. Anticroisements rotationnels ($v' = 77$) .	248
VI.3.2.2. Observation des extra raies de la transition interdite "1'g" - X O_g^+ dans la tête de bande 78-0	252
VI.3.3. Construction de la courbe de potentiel associée à l'état "1'g"	255
VI.3.4. Commentaires	256
Bibliographie	261
Publication 1 : Hyperfine - induced ungerade - gerade symmetry breaking in a homonuclear diatomic molecule near a dissociation limite : $^{127}I_2$ at the $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ limite	264
Publication 2 : Hyperfine structure of higher rovibrational levels in the iodine B state studied by Ar ⁺ laser induced fluorescence	268
CONCLUSION	273
ANNEXE I	275
ANNEXE II	276
ANNEXE III	289.

INTRODUCTION

La spectroscopie classique donne de nombreuses informations pour la physique moléculaire. Cependant, elle ne permet plus d'atteindre des effets intramoléculaires comme les interactions hyperfines qui sont masquées par l'effet Doppler. Aussi depuis longtemps les physiciens essaient de s'en affranchir en empruntant d'abord des techniques de la physique atomique comme les expériences issues de la méthode de double résonance de Brossel et Bitter. La recherche de nouvelles méthodes est devenue nécessaire pour l'étude d'états électroniques excités dont le facteur de Landé est nul ou dont la densité de niveaux est importante. L'avènement des lasers à colorants accordables, balayables et d'une finesse bien inférieure à la largeur Doppler, a permis à la spectroscopie sub-Doppler de faire un bond en avant considérable.

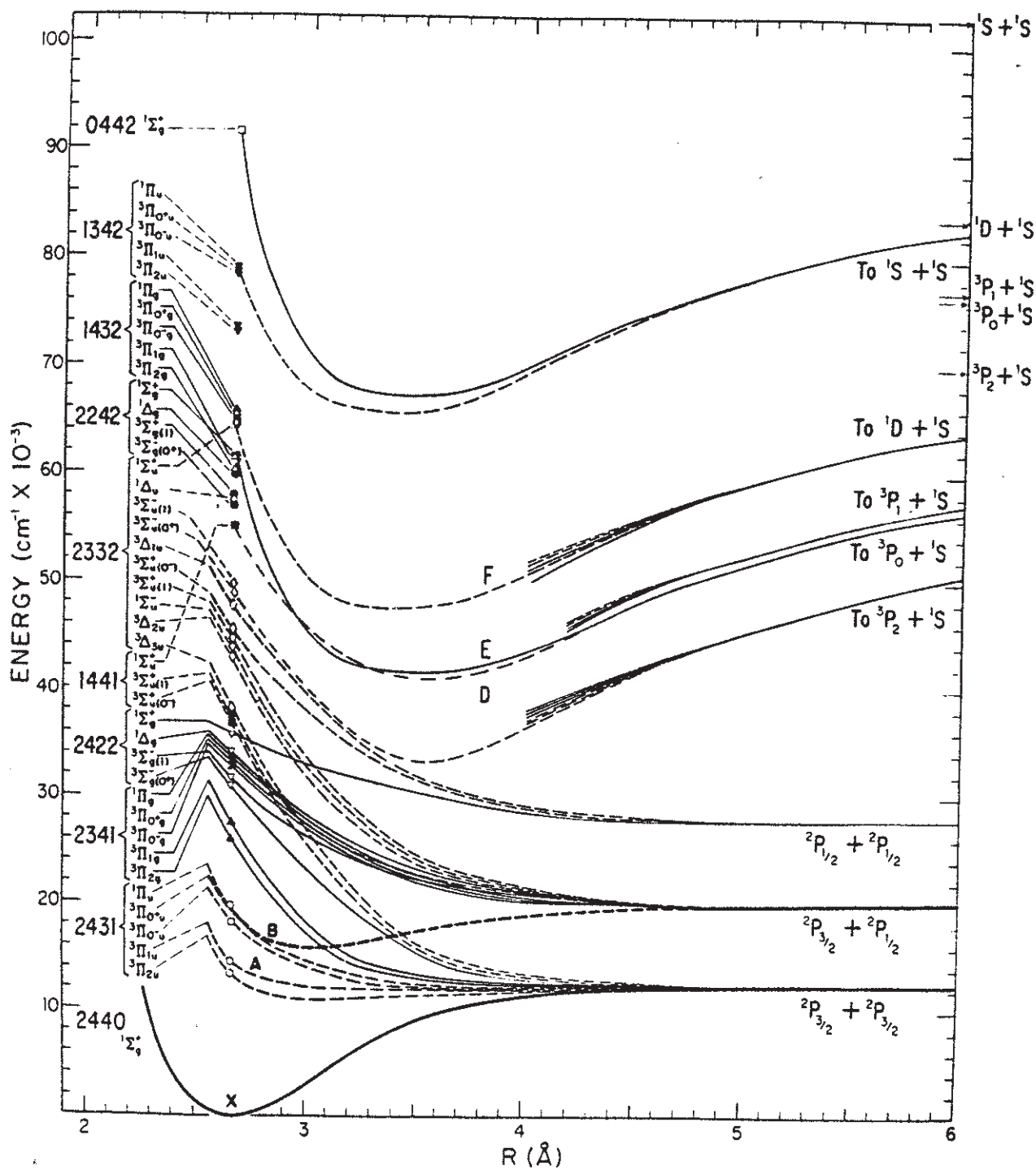
Depuis de nombreuses études de structures hyperfines (shf), notamment d'états excités de molécules diatomiques, ont montré que les interactions hyperfines pouvaient conduire à des phénomènes physiques intéressants dont les conséquences ne peuvent pas toujours être négligées, comme par exemple la participation de l'hamiltonien magnétique dipolaire au dédoublement A (1), les perturbations par des états pouvant apporter leur magnétisme à un état diamagnétique (2) ou bien l'existence d'une prédissociation hyperfine (3).

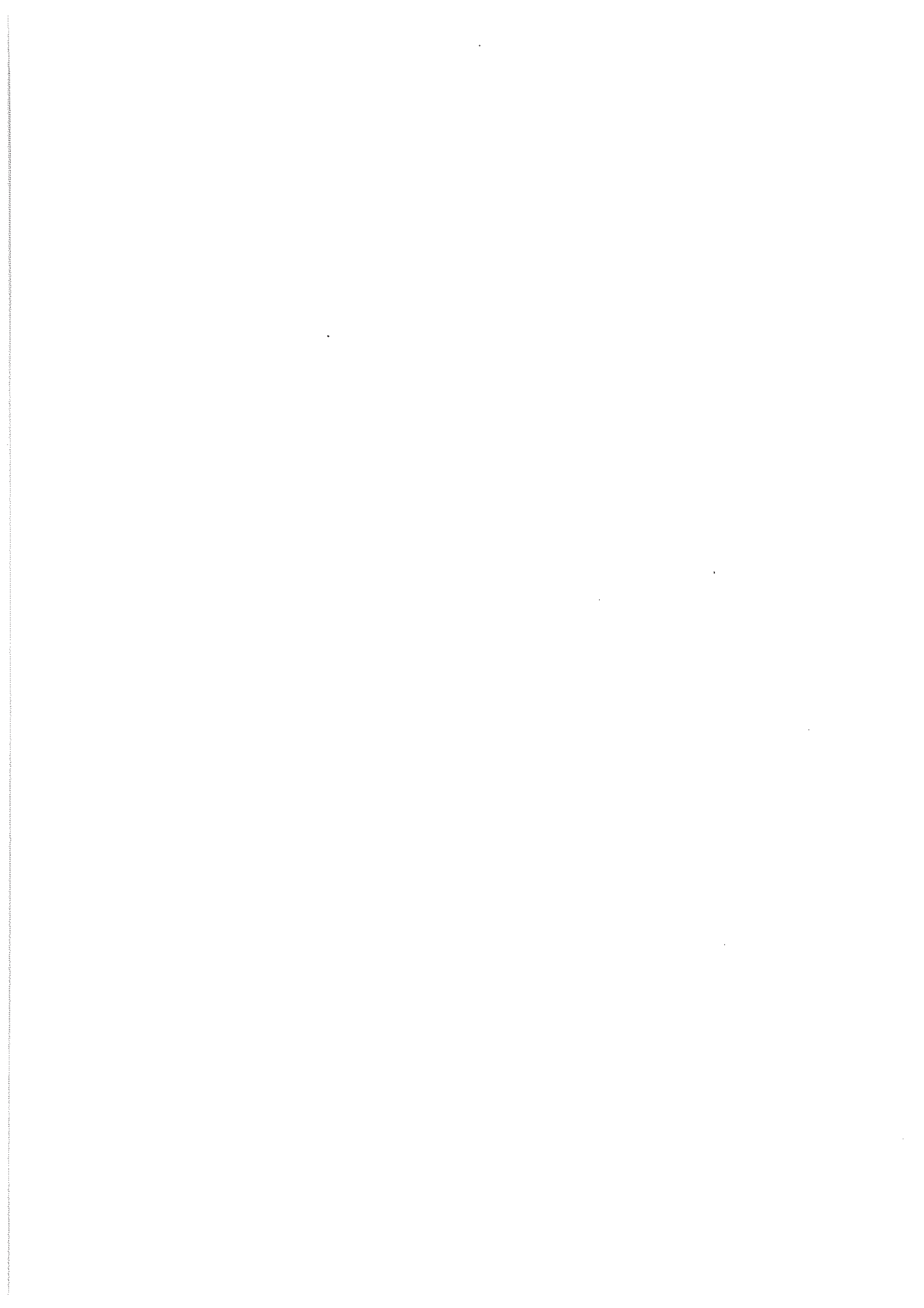
Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier les interactions hyperfines dans une molécule diatomique homonucléaire en particulier au voisinage d'une limite de dissociation. Nous montrons que la spectroscopie sub-Doppler ne se limite pas, suivant une idée souvent répandue, à une démonstration de la technique, mais qu'au contraire elle permet la mise en évidence d'effets importants à condition de se placer dans des situations où la shf domine.

Pour les études que nous avons entreprises nous nous sommes intéressés aux molécules d'iode et de brome. Elles présentent en effet l'avantage que l'on peut atteindre l'ensemble des niveaux du premier état électronique excité ($B O_u^+$) à l'aide d'un laser opérant dans le visible. D'autre part, leurs grandes structures hyperfines (~ 1 GHz) augmentent les chances pour la découverte de perturbations hyperfines. La grande densité de leurs spectres permet de suivre une perturbation sans l'aide d'un champ extérieur. Les courbes de potentiels calculées pour I_2 par Mulliken (figure jointe) donnent un aperçu des possibilités d'études qu'offre cette molécule. Enfin la spectroscopie classique de ces molécules a été abondamment faite et a conduit au travail remarquable qu'est l'atlas de l'iode (4) qui nous a été d'une aide précieuse.

Afin de mettre en évidence des effets intéressants il fallait pouvoir faire des explorations systématiques. Or, au contraire de la spectroscopie classique qui permet à l'aide de la T.F. par exemple, d'obtenir un stock d'informations considérable en une seule fois, la spectroscopie sub-Doppler est souvent limitée à l'obtention de quelques spectres seulement. Les raisons sont multiples. Elles sont essentiellement d'ordre technique. Nous pensons avoir levé cette difficulté par le choix de trois techniques bien

IODINE REVISITED





adaptées qui commencent à envahir les laboratoires : le laser accordable, le jet supersonique et le micro ordinateur .

L'étude de molécules lourdes comme I_2 ou Br_2 est souvent limitée par la complexité des calculs. Ceci n'est plus vrai lorsqu'on s'intéresse à des molécules excitées à longue distance internucléaire près d'une limite de dissociation. Les modèles deviennent alors simples et physiquement très compréhensibles. Une partie importante de notre travail a été d'étudier les interactions hyperfines de telles molécules. On s'attend à ce que la shf induise des phénomènes dominants puisqu'elle devient plus grande que les écarts rotationnels ou vibrationnels et même que la distance entre les états électroniques ayant même limite de dissociation. C'est dans ces états là que nous avons mis en évidence la brisure de la symétrie u-g.

Nous résumons ici le travail exposé dans les chapitres qui suivent :

CHAPITRE I : La cohérence des différents sujets abordés nous a permis de regrouper dans ce chapitre leurs aspects théoriques. Sans nuire à la généralité nous nous appuyons souvent sur la molécule d'iode afin de rendre les résultats plus concrets. Nous nous intéressons d'abord aux symétries moléculaires et à leurs brisures. Puis nous établissons l'élément de matrice hyperfin le plus général possible entre deux états quelconques. Nous prenons comme base celle qui correspond aux fonctions propres lorsque le dédoublement Ω est effectué dans la base c de Hund. Nous abordons ensuite les perturbations hyperfines que nous avons expérimentalement étudiées ; il s'agit de la perturbation quadrupolaire électrique qui conduit aux structures super hyperfines, la prédissociation hyperfine et la perturbation hyperfine

u-g. L'importance de cette dernière nous a conduit à la traiter en détail à l'aide du modèle des atomes séparés dans le cas de I_2 . Ce chapitre donne un aspect complet des études entreprises dans ce travail.

CHAPITRE II : La longueur de ce chapitre n'est pas proportionnelle au temps passé sur les problèmes d'informatique ! Nous avons considéré que seul l'exposé des différentes méthodes d'ajustement des shf pouvait intéresser le lecteur et lui être utile.

CHAPITRE III : Nous avons regroupé dans ce chapitre la description du montage expérimental après avoir montré pourquoi nous avons abandonné la technique d'absorption saturée au profit du jet supersonique. C'est également dans ce chapitre que nous montrons comment, en faisant l'acquisition et le dépouillement des données assisté d'un micro ordinateur, on peut étudier un nombre considérable de shf : le gain de temps par rapport à un "travail à la main" est d'au moins un ordre de grandeur.

CHAPITRE IV : Les techniques sub-Doppler en cellule sont restées les seules possibles pour l'étude des shf de l'isotope $^{129}I_2$ et de celles des premiers états ioniques de $^{127}I_2$. Dans ce dernier cas, l'analyse des shf à l'aide du modèle des atomes séparés nous a permis de déterminer pour la première fois sans ambiguïté, l'origine atomique des états concernés.

CHAPITRE V : Depuis la découverte en 1976 de la prédissociation hyperfine de I_2 , ce phénomène n'avait pas été observé dans d'autres molécules. Après avoir mesuré directement la probabilité de prédissociation de quelques niveaux hyperfins de I_2 afin de tester finement la théorie correspondante développée par Vigué, Broyer et Lehmann (3), nous avons mis en évidence un effet beaucoup plus important dans la molécule de brome ; nous montrons que dans les molécules présentant une forte prédissociation gyroscopique, la prédissociation hyperfine ne peut pas être négligée à cause du terme d'interférence entre les deux.

CHAPITRE VI : La perturbation u-g d'une molécule diatomique homonucléaire avait été prédite il y a bien longtemps comme étant négligeable. En fait, nous mettons en évidence directement la brisure de symétrie u-g très près de la limite de dissociation $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ de I_2 . La perturbation est si forte que nous avons été obligés de réanalyser les calculs de shf en abandonnant les approximations couramment faites comme l'approximation des perturbations au 2ème ordre.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. EFFANTIN, Thèse, Lyon (1976)
- (2) M.D. LEVENSON et A.L. SCHAWLOW, Phys. Rev. A6, 10 (1972)
- (3) J. VIGUE, M. BROYER et J.C. LEHMANN, J. Physique 42, 937 (1981)
- (4) S. GERSTENKORN et P. LUC, Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode, éditions du C.N.R.S., Paris (1978).

C H A P I T R E I

LES INTERACTIONS HYPERFINES ET LEURS SYMETRIES

Nous nous sommes intéressés dans ce travail aux perturbations hyperfines de l'état B des molécules diatomiques homonucléaires telles que I_2 et Br_2 . Les premières structures hyperfines de I_2 ont été enregistrées en 1968 (1) par la technique du jet collimaté et en 1969 (2) par la technique d'absorption saturée.

Si cet état était ${}^3\Pi O_u^+$ pur, la transition B-X serait interdite et la molécule ne fluorescerait pas dans le visible. Les molécules d'iode et de brome étant lourdes, le cas de couplage est intermédiaire entre le cas a et c de Hund, et par suite l'hamiltonien spin-orbite H_{SO} de plusieurs milliers de cm^{-1} , couple l'état B à un état ${}^1\Sigma_u^+$ situé environ à 20.000 cm^{-1} au-dessus. Une situation semblable se présente pour l'état X (" ${}^1\Sigma_g^+$ "). La possibilité d'exciter ces molécules à l'aide d'une source visible est un critère important du choix fait pour les études entreprises.

Si l'état B O_u^+ était de $\Omega = 0$ pur, seul le terme quadrupolaire électrique H_{EQ} de l'hamiltonien hyperfin serait non nul puisque la projection du moment magnétique sur l'axe internucléaire serait nulle. Or H_{EQ} seul n'explique pas les structures hyperfines de l'état B O_u^+ même pour les premiers niveaux de vibration. Levenson et Schawlow (3) ont montré les premiers en 1972 qu'un état $1u$ supposé à l'époque dissociatif et ayant même limite de dissociation pouvait apporter suffisamment de magnétisme à l'état B O_u^+ pour considérer

une interaction magnétique dipolaire au deuxième ordre. Depuis ce jour dans les zones que nous appellerons "faiblement perturbées", et qui constituent la quasi totalité du puits de potentiel de B, les paramètres quadripolaire électrique ($eq'Q$) et magnétique dipolaire (c') suffisent pour décrire les shf tant qu'on se limite à la résolution de quelques fractions de MHz (4).

Non seulement l'état $B O_u^+$ de I_2 n'est pas la composante d'un triplet, ni de $\Omega = 0$ pur, mais il n'est pas non plus un état ungerade pur. Nous avons mis en évidence pour la première fois de manière directe la brisure de la symétrie u-g correspondante qui se traduit par une sorte de "flip-flop" du spin nucléaire.

Ce chapitre regroupe les aspects théoriques des études que nous avons entreprises.

En nous appuyant sur la théorie des groupes nous essayons dans le premier paragraphe de dégager le maximum de renseignements sur les symétries d'une molécule diatomique homonucléaire afin d'éviter des calculs inutiles. Nous continuons par le calcul général des éléments de matrice de l'hamiltonien hyperfin entre deux états quelconques. Puis nous décrivons les effets physiques observables dans les zones où la théorie des perturbations au 2ème ordre est valable (prédissociation, structure super-hyperfine, ...). Nous terminons enfin par l'étude de la perturbation hyperfine u-g, traitée directement à l'aide de calculs ab-initio.

I.1. LES SYMETRIES VRAIES ET APPROCHEES D'UNE MOLECULE DIATOMIQUE HOMONUCLEAIRE ET LEURS BRISURES.

Pour la clarté de l'exposé nous détaillerons ce paragraphe. L'hamiltonien total d'une molécule quelconque s'écrit sous la forme :

$$H = T_{CM} + T_O + T' + V + H_{SF} + \underbrace{H_{MD} + H_{EQ}}_{\epsilon H_{hf}} + \dots$$

- où
- T_{CM} = énergie cinétique du centre de masse
 - T_O = énergie cinétique des particules à l'intérieur de la molécule
 - T' = termes cinétiques croisés de la forme $\nabla_i \cdot \nabla_j$
 - V = potentiel électro statique créé par l'ensemble des particules
 - $H_{SF} = H_{SL}$: interaction des spins électroniques avec le mouvement orbital des électrons,
 - + H_{SR} : interaction des spins électroniques avec le mouvement orbital des noyaux,
 - + H_{SS} : interaction des spins électroniques entre eux.
 - $H_{MD} = H_{IL}$: interaction des spins nucléaires avec le mouvement orbital des électrons,
 - + H_{IR} : interaction des spins nucléaires avec le mouvement orbital des noyaux,
 - + H_{II} : interaction des spins nucléaires entre eux,
 - + H_{IS} : interaction des spins nucléaires avec les spins électroniques et interaction de contact de Fermi.
 - H_{EQ} = interaction entre les moments quadrupolaires électriques des noyaux et le gradient de champ électrique.

Il existe d'autres moments électriques et magnétiques créés respectivement

par la non sphéricité de la répartition des charges nucléaires et par le mouvement de ces charges. Ce sont des termes d'ordre supérieur de l'hamiltonien hyperfin dont nous ne tiendrons pas compte. L'expression générale de ces différents termes est bien établie (5)(6 p. 89)(7).

Le groupe de symétrie de l'hamiltonien moléculaire est le produit des groupes suivants :

$$G = G_T \otimes K(\text{spatial}) \otimes S_n^{(e)} \otimes G^{CNP} \otimes \mathcal{E}$$

où G_T = groupe associé à la translation du centre de masse,

$K(\text{spatial})$ = groupe infini des rotations autour d'un axe passant par le centre de masse,

$S_n^{(e)}$ = groupe associé aux permutations des électrons

G^{CNP} = groupe associé aux permutations des noyaux

\mathcal{E} = groupe associé à l'inversion (E^*) des coordonnées de toutes les particules (électrons + nucléons).

Si on numérote les électrons (1,2,3 ...), l'opération notée (12) sera la permutation des électrons 1,2. De même, en numérotant par (a,b,c, ...) les noyaux, l'opération (a b) sera la permutation des noyaux a et b s'ils sont identiques.

$$\text{D'où } S_n^{(e)} = \{ E, (12), \dots, (123), \dots \}$$

$$G^{CNP\mathcal{E}} = G^{CNP} \otimes \mathcal{E} = \{ E, E^*, (ab), (ab)^*, \dots \}$$

$((ab)^*$ étant la permutation des noyaux a et b suivie de l'inversion E^*).
Toutes ces opérations de symétrie sont de vraies symétries à condition de ne pas considérer les interactions nucléaires faibles qui donneraient un terme de l'hamiltonien entre noyaux et électrons non invariant par l'opération inversion E^* .

En fait, on ne classifie pas les niveaux d'énergie d'une molécule à partir des représentations irréductibles du groupe G. En règle générale, on préfère partir d'un hamiltonien simplifié qui permet de définir des symétries approchées et plus manipulables. La méthode généralement suivie pour les molécules polyatomiques comme pour les molécules diatomiques et qui permet de donner une définition unique des symétries approchées, consiste par un choix judicieux des coordonnées du système à regrouper les éléments essentiels de l'hamiltonien en un terme où les variables sont séparées

$$H_0 = H - H' = T_{CM} + \overbrace{H_{elec} + H_{vib} + H_{rot}}^{H_{rve}} + H_{SS} + H_{II}$$

H' regroupe tous les termes de couplage.

Les fonctions d'onde et les énergies propres se mettent alors sous la forme :

$$\Phi_0 = \Phi_{CM} \times \Phi_{elec} \times \Phi_{vib} \times |Jm_J\rangle |Sm_S\rangle \times |Im_I\rangle$$

$$E_0 = E_{CM} + E_{rot} + E_{vib} + E_{elec} + E_{SS} + E_{II}$$

Aucune approximation n'est faite pour la séparation du mouvement du centre de masse. De même, H_{SS} et H_{II} ne font intervenir séparément que les spins électroniques et nucléaires. Par contre, la décomposition de H_{rve} en rota-

tion, vibration et électronique fait appel à l'approximation de Born-Oppenheimer (ou approximation adiabatique) qui permet la séparation des mouvements des noyaux et des électrons; cette approximation est justifiée tant qu'on ne s'intéresse pas à des niveaux vibrationnellement ou rotationnellement trop excités.

T_{CM} agit dans le groupe de translation G_T . H_{SS} agit dans les groupes K^2 et $S_n^{(e)}$ et permet de définir des états approchés singulet-triplet. H_{II} agit dans les groupes K^2 et G^{CNP} et permet de définir des états approchés ortho-para. H_{rot} agit dans le groupe de rotation K . H_{vib} et H_{elec} agissent dans le groupe ponctuel constitué par l'objet rigide. Les fonctions d'onde associées aux différents termes de H_0 se transforment comme les représentations irréductibles des groupes correspondants ; ceci conduit au choix des "nombres quantiques" qui permettent de donner un label aux différents niveaux d'énergie de H_0 .

Afin de rendre cette approche un peu plus concrète sans nuire à sa généralité, nous allons nous limiter à une molécule diatomique homonucléaire de spin nucléaire $5/2$ et à deux électrons (ou deux trous : cas de I_2).

I.1.1. Le caractère ortho-para

Supposons d'abord que le spin nucléaire soit $1/2$ pour simplifier. L'hamiltonien H_{II} commute avec les opérations de symétrie de G^{CNP} et K^2 . G^{CNP} dans le cas considéré est formé de l'identité et de la permutation des noyaux (ab) . La table I.1 montre les deux représentations irréductibles de ce groupe : Γ_1 , symétrique par (ab) et Γ_2 antisymétrique par (ab).

TABLE I.1

Groupe de permutations nucléaires.

G CNP	E	(ab)
$\Gamma_1^{(n)}$	1	1
$\Gamma_2^{(n)}$	1	-1

Le spin nucléaire étant demi-entier oblige à considérer le groupe de spin double K^2 (c'est le groupe de rotation K auquel on a rajouté la rotation de 2π afin de lever l'ambiguïté sur le caractère d'une rotation de ϕ ou $\phi + 2\pi$ dans le cas d'un spin demi-entier (6)). Les fonctions de base $|\frac{1}{2} m\rangle$ génèrent les composantes de la représentation $D^{(1/2)}$ (de dimension 2) d'un noyau unique dans K^2 . Les fonctions $|\frac{1}{2} m\rangle_a$ $|\frac{1}{2} m'\rangle_b$ génèrent les composantes de la représentation irréductible $D^{(I)}$ (de dimension $2I+1$) de K^2 pour le système constitué des deux noyaux (a,b). Dans K^2 , $|I m_I\rangle$ se transforme comme

$$D^{(1/2)} \otimes D^{(1/2)} = D^{(1)} \oplus D^{(0)}$$

La représentation $D^{(0)}$ a une seule composante

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |1/2 \ 1/2\rangle_a |1/2 \ -1/2\rangle_b - |1/2 \ -1/2\rangle_a |1/2 \ 1/2\rangle_b \right\}_{m_I = m+m' = 0}$$

elle se transforme comme $\Gamma_2^{(n)}$ du groupe G^{CNP} (table I.1). La représentation $D^{(1)}$ a trois composantes :

$$\left\{ \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle_a \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle_b \right\} m_I = 1$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle_a \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle_b + \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle_a \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle_b \right\} m_I = 0$$

$$\left\{ \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle_a \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle_b \right\} m_I = -1$$

elle se transforme comme $\Gamma_1^{(n)}$.

Pour un spin nucléaire $5/2$, la fonction d'onde de spin nucléaire $|I m_I\rangle$ se transforme comme :

$$D^{(5/2)} \otimes D^{(5/2)} = D^{(5)} \oplus D^{(4)} \oplus D^{(3)} \oplus \dots \oplus D^{(0)}$$

On peut montrer que : $D^{(4)}$, $D^{(2)}$, $D^{(0)}$ (de dimension $9 + 5 + 1 = 15$) se transforment comme $\Gamma_2^{(n)}$ dans le groupe G^{CNP} et que $D^{(5)}$, $D^{(3)}$, $D^{(1)}$ (de dimension $11 + 7 + 3 = 21$) comme $\Gamma_1^{(n)}$. Ceci donne naissance à 36 états de spin nucléaire représentés par $21 \Gamma_1 + 15 \Gamma_2$; les états de symétrie Γ_1 sont tels que $I = 5, 3, 1$ et ceux de symétrie Γ_2 sont tels que $I = 4, 2, 0$. On tire alors la règle de symétrie suivante :

$$(ab) |I m_I\rangle = (-1)^{I+1} |I m_I\rangle \quad \text{I.1}$$

D'autre part, les noyaux étant des fermions (spins demi-entiers) ϕ_0 se transforme comme Γ_2 ; c'est-à-dire :

$$(ab)\phi_0 = -\phi_0$$

Posons : $\phi_0 = \phi_{\text{reste}} |I m_I\rangle$

Or $\Gamma_1 \otimes \Gamma_2 = \Gamma_2$

On déduit que :

si ϕ_{reste} est de type Γ_1 alors $|I m_I\rangle$ doit être de type $\Gamma_2 \rightarrow I$ pair :
ce sont les états para.

si ϕ_{reste} est de type Γ_2 alors $|I m_I\rangle$ doit être de type $\Gamma_1 \rightarrow I$ impair :
ce sont les états ortho.

En toute rigueur pour définir des états ortho et para, il faut que l'opération de symétrie (ab) existe et donc que les deux noyaux soient parfaitement identiques (même nombre de nucléons).

La symétrie ortho-para est en fait approchée. Il existe certains termes de H' qui brisent cette symétrie. Le moment cinétique total F étant le seul bon nombre quantique, le mélange ortho-para doit se faire sans changement de F . Les interactions des spins nucléaires avec le mouvement orbital des noyaux décrites par H_{IR} peuvent coupler des états ortho-para à l'intérieur d'un même état électronique. Des états ortho et para peuvent être couplés dans deux états électroniques différents par H_{IL} et H_{IS} (interaction spin nucléaire - moment orbital électronique, spin nucléaire - spin électronique et de contact de Fermi). Nous développerons plus loin ce point important.

I.1.2. Le caractère singulet-triplet

Le raisonnement est absolument identique au précédent dans le cas de deux électrons (1,2)(ou de deux trous). Il suffit de raisonner sur le groupe de symétrie de H_{SS} constitué du groupe double de spin K^2 et $S_2^{(e)} = \{E, (12)\}$.

TABLE I.2

Groupe des permutations électroniques.

$S_2^{(e)}$	E	(12)
$\Gamma_1^{(e)}$	1	1
$\Gamma_2^{(e)}$	1	-1

On montre de même que :

$$(12) |S m_s\rangle = (-1)^{S+1} |S m_s\rangle$$

I.2

S pouvant prendre les valeurs 0 et 1.

avec $\phi_0 = \phi_{\text{reste}} |S m_s\rangle$

on déduit que :

si ϕ_{reste} est de type Γ_1 , alors $|S m_s\rangle$ doit être de type $\Gamma_2 \rightarrow S = 0$:
ce sont les états singulet

si ϕ_{reste} est de type Γ_2 , alors $|S m_s\rangle$ doit être de type $\Gamma_1 \rightarrow S = 1$:
ce sont les états triplet

De même qu'au paragraphe précédent, H_{SL} et H_{SR} n'étant pas invariants par les opérations du groupe de symétrie de spin électronique double K^2 , peuvent coupler des états singulet et triplet. C'est ce type de couplage qui fait que la molécule d'iode présente des transitions optiques entre les états X et B qui sont des mélanges singulet-triplet.

I.1.3. Symétries de rotation

H_{rot} du rotateur rigide agit dans le groupe de rotation K (si J entier) et le groupe des permutations nucléaires inversion $G^{CNPI} = \{E, E^*, (ab), (ab)^*\}$. Ces deux groupes sont homomorphes. Chaque élément de G^{CNPI} a son équivalent dans K . En prenant comme repère (x, y, z) de la figure I.1 et en notant R_α^π une rotation d'angle π autour d'un axe dans le plan (xy) faisant un angle α avec x , et R_z^π une rotation de π autour de z , on a la correspondance suivante :

$$\begin{aligned} E &\rightarrow R^0 \\ (ab) &\rightarrow R_0^\pi \\ E^* &\rightarrow R_{\pi/2}^\pi \\ (ab)^* &\rightarrow R_z^\pi \end{aligned}$$

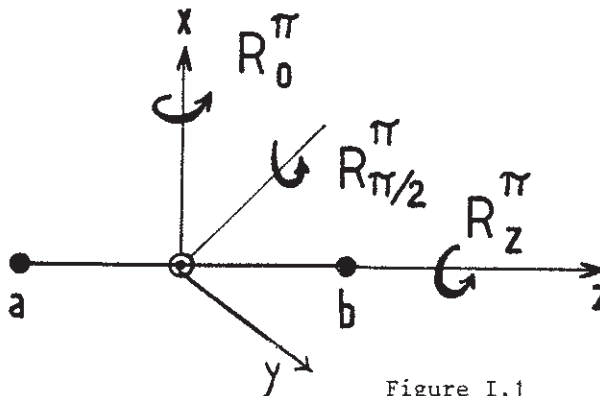


Figure I.1

Les fonctions d'onde de rotation $|J, m_J\rangle$ se transforment comme les représentations irréductibles de K . On montre que

$$R_0^\pi |J m_J\rangle = (-1)^J |J m_J\rangle \quad (6)$$

Donc puisque $R_0^\pi \equiv (ab)$

$$(ab) |J m_J\rangle = (-1)^J |J m_J\rangle$$

I.3

Il est intéressant de noter tout de suite que d'après les relations I.1 et I.3 on a :

$$(ab) |I m_I\rangle |J m_J\rangle = (-1)^{I+J+1} |I m_I\rangle |J m_J\rangle$$

I.4

Si on met ϕ_0 sous la forme :

$$\phi_0 = \phi_{\text{reste}} |I m_I\rangle |J m_J\rangle$$

on en déduit que puisque ϕ_0 doit se transformer comme Γ_2 :

Si ϕ_{reste} est de type Γ_1 alors $|I m_I\rangle |J m_J\rangle$ doit être de type Γ_2 et donc des états para (I pair) ne peuvent être associés qu'à des états de rotation tels que J soit pair, et inversement si ϕ_{reste} est de type Γ_2 .

De même, qu'aux paragraphes précédents, il existe des éléments de H' qui ne sont pas invariants par certaines opérations du groupe des rotations K , et qui peuvent coupler des états de rotation différents. Nous verrons plus loin que des termes de l'hamiltonien hyperfin regroupés dans l'hamiltonien magnétique dipolaire H_{MD} , couplent des niveaux de rotation tels que $\Delta J = 0, \pm 1$. De même H_{EQ} couple des niveaux tels que $\Delta J = 0, \pm 2$.

Il ne nous reste plus qu'à étudier la symétrie associée à H_{vib} et H_{elec} .

La vibration s'élimine tout de suite car dans une molécule diatomique, il n'y a qu'un seul mode de vibration qui se transforme toujours comme la représentation irréductible Σ_g^+ du groupe ponctuel (Table I.3).

I.1.4. Le groupe ponctuel et le groupe moléculaire : la symétrie u-g

Le groupe ponctuel de symétrie de l'hamiltonien vibronique $(H_{elec} + H_{vib})$ d'une molécule diatomique homonucléaire, comme celui d'une molécule centrosymétrique linéaire est $D_{\infty h}$ (Table I.3). Les éléments de symétrie sont (figure I.2) :

c = rotation d'un angle ϕ autour de l'axe internucléaire

c_2' = rotation de π autour d'un axe \perp à l'axe internucléaire

i = inversion des coordonnées vibroniques par rapport au centre d'inversion

σ_v = réflexion par rapport à un plan passant par l'axe internucléaire

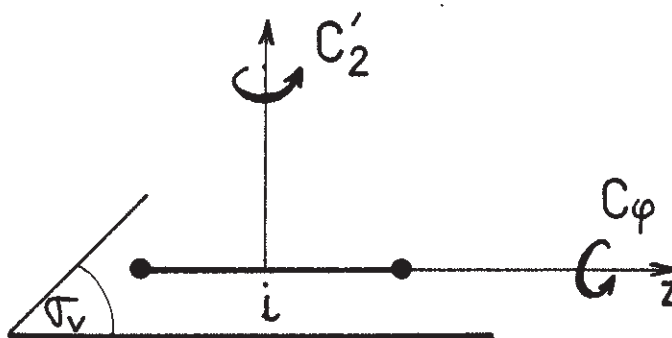


Figure I.2

Nous avons donné dans la Table I.3 les correspondances entre les notations des représentations irréductibles dans les cas a et c de Hund. Les repré-

TABLE I.3

Le groupe ponctuel d'une molécule diatomique homonucléaire. (a) désigne les représentations irréductibles dans le cas de couplage a de Hund et (c) celles du cas c de Hund.

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\psi}$	C'_2	i	$2iC_{\psi}$	$\sigma_v = iC'_2$
(a) (c)						
$\Sigma_g^+ \rightarrow 0_g^+$	1	1	1	1	1	1
$\Sigma_u^- \rightarrow 0_u^-$	1	1	1	-1	-1	-1: (μ_z)
$\Sigma_g^- \rightarrow 0_g^-$	1	1	-1	1	1	-1
$\Sigma_u^+ \rightarrow 0_u^+$	1	1	-1	-1	-1	1
$\Pi_g \rightarrow 1g$	2	$2\cos\psi$	0	2	$2\cos\psi$	0: (μ_x, μ_y)
$\Pi_u \rightarrow 1u$	2	$2\cos\psi$	0	-2	$-2\cos\psi$	0
$\Delta_g \rightarrow 2g$	2	$2\cos 2\psi$	0	2	$2\cos\psi$	0
$\Delta_u \rightarrow 2u$	2	$2\cos 2\psi$	0	-2	$-2\cos\psi$	0
$1gC^+$	1	1	1	1	1	1
$\Pi_g \rightarrow$						
$1gC^-$	-1	1	-1	1	1	-1

sentations $\Omega = 0$ sont toutes de dimension égale à 1. Par contre, les représentations $\Omega = 1, 2 \dots$ sont dégénérées et de dimension égale à 2. Certains termes de H' en particulier des termes de rotation permettent de lever cette dégénérescence. Les fonctions d'onde des deux états alors obtenus sont les combinaisons symétriques et antisymétriques par rapport à l'opération de symétrie σ_v . Nous les noterons c^+ et c^- (voir fin de la table I.3). Nous verrons que ces états jouent un rôle différent pour les interactions hyperfines qui sont capables de lever la dégénérescence des états $\Omega \neq 0$. Cet effet peut être important et observable dans certaines conditions que nous développerons au Chapitre VI.

Le groupe moléculaire noté $D_{\infty h}(M)$ ($\equiv G^{CNPI}$, M voulant dire moléculaire) est le groupe de vraie symétrie moléculaire. La table des caractères de ce groupe (Table I.4) montre que c_2' et (ab) d'une part et i et $(ab)^*$ d'autre part ont les mêmes lois de transformation. Il ne faut cependant pas les confondre puisque les éléments de symétrie du groupe ponctuel $D_{\infty h}$ sont des symétries approchées.

I.1.4.1. La règle de permutation des noyaux

On a :
$$c_2' = i \sigma_v$$

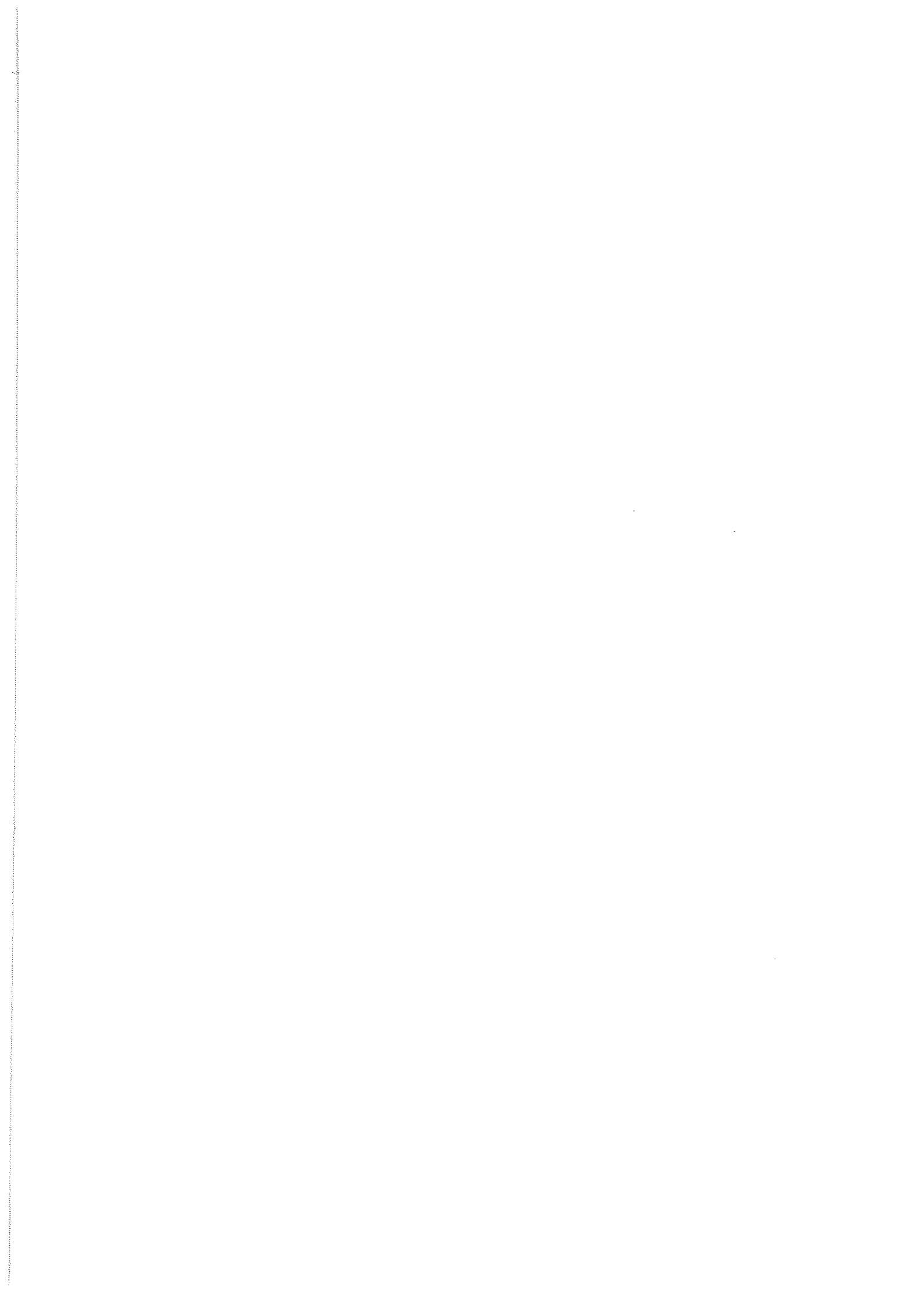
d'où la relation sur les caractères correspondants (voir Table I.3)

$$\chi_{c_2'} = \chi_i \times \chi_{\sigma_v}$$

$$\chi_i = 1 \text{ si l'état électronique est } g$$

$$\chi_i = -1 \text{ si l'état électronique est } u$$

$$\chi_{\sigma_v} = 1 \text{ si l'état électronique est } +$$



$\chi_{\sigma_v} = -1$ si l'état électronique est - .

On a d'autre part $c_2' \equiv (ab)$ (6)

Donc $(ab) \phi_{elec} = \chi_i \chi_{\sigma_v} \phi_{elec}$ I.5

Les deux noyaux étant des fermions, nous avons :

$(ab) \phi_o = - \phi_o$ I.6

Des relations I.4, I.5 et I.6, nous déduisons la règle importante de permutation des noyaux dans l'approximation de H_o :

$\chi_i \chi_{\sigma_v} (-1)^J (-1)^I = 1$ I.7

La conséquence de cette règle est que, pour des molécules diatomiques homonucléaires comme I_2 ou Br_2 , l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ est tel que les niveaux hyperfins correspondant à J'' pair sont des états para (I pair) et inversement si J'' est impair. C'est exactement l'inverse pour l'état $B^1O_u^+$.

I.1.4.2. Le caractère u-g

Il est associé à l'élément de symétrie noté i . En toute rigueur, le caractère u-g est défini lorsque i est un élément de symétrie de l'hamiltonien vibronique $H_{elec} + H_{vib}$. Il est intéressant de montrer la relation qui existe entre cet élément de symétrie i et d'autres éléments de symétrie des autres groupes utilisés pour classifier les états de H_o . On montre (6)

qu'un élément O du groupe moléculaire (symétries vraies) se met sous la forme :

$$O = O_a O_b O_c$$

où O_a est un élément du groupe ponctuel (symétries approchées)

O_b est un élément du groupe de rotation K

O_c est un élément d'un nouveau groupe appelé groupe des permutations des spins nucléaires G^{PSN} , à ne pas confondre avec G^{CNPI} ; c'est un groupe de symétrie de H_{II} donc de symétries approchées.

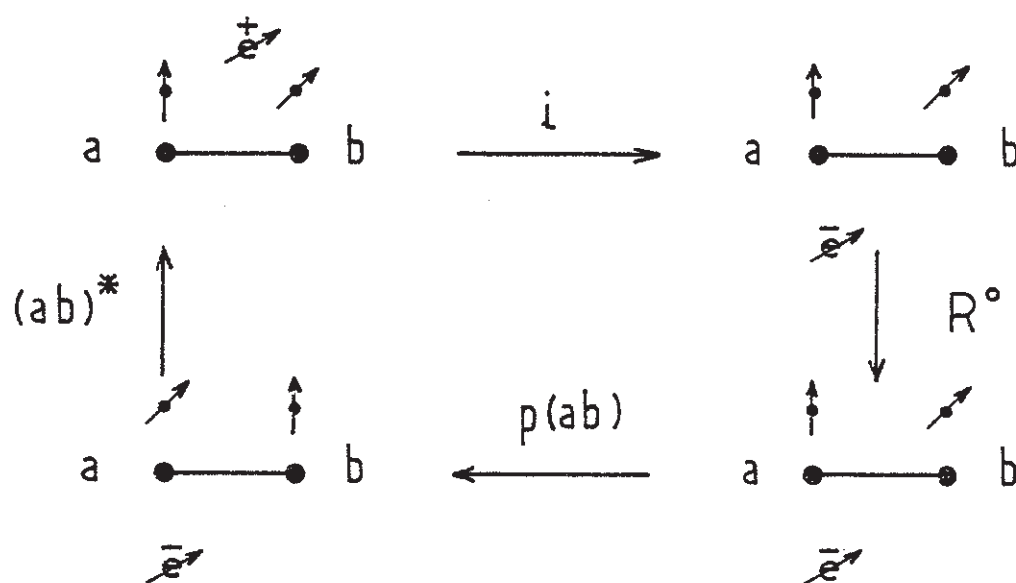
On a alors la relation :

$$(ab)^* = i R^o p(ab) \quad \text{I.8}$$

par des raisonnements analogues à ceux faits plus haut, on peut montrer que l'action de la permutation $p(ab)$ des spins nucléaires sur la fonction $|I m_I\rangle$ donne :

$$p(ab) |I m_I\rangle = (-1)^I |I m_I\rangle \quad \text{I.9}$$

La relation I.8 est illustrée par la figure I.3 suivante



\uparrow spin nucléaire

\nearrow spin électronique

$+$
 e électron au-dessus du plan de figure ($-$ en dessous).

Figure I.3

On voit donc que pour une molécule strictement homonucléaire (ou plus généralement centrosymétrique linéaire) et si on néglige les interactions hyperfines, il y a identité entre les opérations i et $(ab)^*$. L'hamiltonien total rovibronique H_{rve} incluant les termes qui brisent l'approximation de Born-Oppenheimer est invariant par l'opération i , donc, la rotation ou la vibration ne peuvent pas briser cette symétrie. Pour une molécule homonucléaire, le groupe de symétrie ponctuel de l'hamiltonien H_{rve} est $D_{\infty h}$.

Par contre, pour une molécule isotopique telle que HD ou $^{127}\text{I} \ ^{129}\text{I}$ le groupe de symétrie ponctuel de H_{rve} $C_{\infty v}$ ne contient pas l'opération de symétrie i ; en effet, les masses des deux noyaux n'étant pas les mêmes, tous les termes de H_{rve} faisant intervenir la vibration ou la rotation ne sont pas invariants par i . Les charges des deux noyaux étant par contre identiques, l'hamiltonien électronique H_{elec} (- termes de volume) admet pour groupe de symétrie $D_{\infty h}$. On continue alors à définir des états u et g qui pourront être alors couplés par des interactions purement rovibroniques. Il a effectivement été observé dans HD des transitions dipolaires électriques entre deux niveaux rotationnels ou vibrationnels d'un même état électronique ou même entre les deux niveaux électroniques tels que $F^1\Sigma_g^+$ et $X^1\Sigma_g^+$ de HD (8). Il s'agit en fait dans ce cas d'une brisure de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Pour une molécule diatomique homonucléaire, seuls certains termes de l'hamiltonien hyperfin peuvent briser cette symétrie i . L'objet d'une partie de ce travail a été de mettre en évidence pour la première fois une telle brisure. Nous ne considérerons que la partie magnétique dipolaire (H_{MD}) et électrique quadrupolaire (H_{EQ}) de l'hamiltonien hyperfin.

Les quatre termes H_{IL} , H_{IS} , H_{IF} et H_{EQ} ne sont pas invariants par l'opération i du groupe ponctuel. En première approximation prenons :

$$H_{hfs} = H_{IL} + H_{IS} + H_{IF} + H_{EQ} \quad (H_{hfs} \in H')$$

En regardant les différentes contributions ((6) p. 89, (7)) H_{hfs} peut se mettre alors sous la forme :

$$H_{hfs} = H_{hfs} (a) + H_{hfs} (b) \quad I.10$$

où $H_{hfs} (a)$ représente les interactions hyperfines entre le noyau a et les électrons.

H_{hfs} est un opérateur pair donc :

$$E^* H_{hfs} E^{*t} = H_{hfs} \quad I.11$$

La relation I.8 permet décrire :

$$E^* = (ab) i R^O p(ab) \quad I.12$$

Soient deux états u et g propres de H_0 $\phi_0 = |uI\rangle$ et $\phi'_0 = |gI'\rangle$

D'après les relations établies plus haut on a :

$$\begin{aligned} (ab) |uI\rangle &= -|uI\rangle && (\text{noyau} = \text{fermion}) \\ (ab) |gI\rangle &= -|gI\rangle \\ i |uI\rangle &= -|uI\rangle \\ i |gI\rangle &= |gI\rangle \\ p(ab) |uI\rangle &= (-1)^{I+1} |uI\rangle \\ p(ab) |gI\rangle &= (-1)^{I+1} |gI\rangle \end{aligned}$$

Donc

$$\begin{aligned} \langle uI | E^* H_{\text{hfs}} E^{*c} | gI' \rangle &= (-1)^{I+I'+1} \langle uI | H_{\text{hfs}} | gI \rangle \\ &= \langle uI | H_{\text{hfs}} | gI \rangle \end{aligned}$$

Par de simples raisonnements de symétrie on voit donc que le couplage hyperfin entre deux états u et g ne peut se faire qu'à $\Delta I = \pm 1, \pm 3 \dots$ (on dira $\Delta I = 1$ pour simplifier) ou bien encore (par analogie avec le cas $I_a = I_b = 1/2$) qu'il se fait avec le "retournement" de l'un des spins nucléaires. De même le couplage entre deux états u (ou g) se fait avec la règle de sélection $\Delta I = 0, \pm 2 \dots$ (on dira $\Delta I = 0$).

Cette règle de sélection rapprochée de la règle de permutation des noyaux nous permet alors de dégager les règles de sélection entre I et J pour le couplage entre l'état $B^3\Pi O_u^+$ et d'autres états électroniques.

TABLE I.5

Etats	ΔI	ΔJ
Ω_u^+	0	0
Ω_u^-	0	1
Ω_g^+	1	0
Ω_g^-	1	1

Il est important de remarquer alors que le couplage entre l'état $B O_u^+$ et un état gerade se fera avec changement de spin nucléaire mais se fera avec changement de J ou sans changement suivant le caractère de σ_v . C'est ce fait qui dans la suite nous conduira à considérer pour fonction de base les fonctions symétrisées et antisymétrisées c+ et c-. Nous verrons que

les effets de la perturbation de l'état $B O_u^+$ par un état gerade seront très différents suivant qu'elle se fait avec changement de J ou sans changement.

I.1.5. Règles de sélection des transitions optiques.

De simples raisonnements de symétrie permettent de tirer immédiatement les règles de sélection optique.

I.1.5.1. Règles de sélection vraies

Les groupes de vraie symétrie sont le groupe moléculaire $D_{\infty h}(M)$ dont les représentations irréductibles sont notées $\Sigma_{u/g}^{+/-}$, et le groupe spatial K ayant pour représentations irréductibles les $D^{(F)}$.

Le moment dipolaire entre deux états, ϕ et ϕ' , est différent de 0 si, et seulement si, la représentation irréductible associée à μ est incluse dans le produit des représentations irréductibles $\Sigma_{u/g}^{+/-}$ et $\Sigma_{u/g}^{+/-}$ associées à $|\phi'\rangle$ et $|\phi\rangle$ (6, 5-133). Dans $D_{\infty h}(M)$ la représentation irréductible associée à μ_z est Σ_u^- (table I.4) et dans K c'est $D^{(1)}$. Donc, on trouve d'une part dans le groupe moléculaire que

$$\Sigma_{u/g}^{+/-} \otimes \Sigma_{u/g}^{+/-} \supset \Sigma_u^-$$

ceci implique les règles de sélection.

$$+ \leftrightarrow +, - \leftrightarrow -, u \leftrightarrow u, g \leftrightarrow g$$

(On rappelle ici que le caractère u, g est lié à l'opération $(ab)^*$ et que ce caractère est différent du caractère u, g du groupe ponctuel $D_{\infty h}$ lié à l'opération i (voir la relation I.8)).

Dans le groupe spatial, on doit avoir :

$$D^{(F')} \otimes D^{(F)} \supset D^{(1)}$$

or $D^{(F')} \otimes D^{(F)} = D^{(F'+F)} \oplus \dots \oplus D^{|F'-F|}$ (6, 6-40)

D'où la règle de sélection

$$\Delta F = 0, \pm 1 \text{ et } (F' = 0 \leftrightarrow F = 0) \quad \text{I.14}$$

Ces règles de sélection sont toujours vraies.

I.1.5.2. Règles de sélection approchées

Dans l'approximation de H_0 la fonction d'onde s'écrit :

$$\Phi = \Phi_{elec} \times \Phi_{vib} \times |S m_s\rangle |J m_J\rangle |I m_I\rangle$$

Dans le repère moléculaire, le moment dipolaire s'écrit :

$$\mu = \sum_{\alpha = x, y, z} \lambda_{\alpha} \mu_{\alpha}$$

où λ_{α} sont les cosinus directeurs faisant intervenir les angles d'Euler.

L'élément de matrice dipolaire électrique s'écrit :

$$\langle \phi'_{elec} | \mu_\alpha | \phi_{elec} \rangle \langle \phi'_{vib} | \phi_{vib} \rangle \langle J'm'_j | \lambda_\alpha | Jm_j \rangle \\ \times \langle S'm'_s | S m_s \rangle \langle I'm'_I | I m_I \rangle$$

On en déduit tout de suite les règles de sélection :

$$\Delta I = 0 \quad \Delta S = 0 \quad \text{I.15}$$

Dans le groupe ponctuel ($D_{\infty h}$), μ_z se transforme comme O_u^- et (μ_x, μ_y) comme 1_u (table I.3). Dans le groupe K, λ_α se transforme comme $D^{(1)}$. Un raisonnement parfaitement identique au précédent montre que si on note $\Omega_{u/g}^{+/-}$ les représentations irréductibles associées à ϕ_{elec} (table I.3), on a

$$\Omega_{u/g}^{'+/-} \otimes \Omega_{u/g}^{'+/-} \supset \Omega_{\alpha u}^- \quad (\Omega_z = 0, \Omega_x = \Omega_y = 1)$$

$$\text{et } D^{(J')} \otimes D^{(J)} = D^{J'+J} \oplus \dots \oplus D^{|J'-J|} \supset D^{(1)}$$

D'où les règles de sélection :

$$\begin{array}{ll} + \leftrightarrow + & - \leftrightarrow - \\ u \leftrightarrow u & g \leftrightarrow g \end{array} \quad \text{I.16}$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (0 \text{ pour } \alpha = x, \pm 1 \text{ pour } \alpha = x, y)$$

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1 \quad (0 \text{ pour } \alpha = x, \pm 1 \text{ pour } \alpha = x, y)$$

Ces règles de sélection sont en fait brisées par des termes contenus dans l'hamiltonien de couplage H' . La transition singulet-triplet X-B (dans I_2 ou Br_2) est permise parce que l'hamiltonien spin orbite mélange ces états avec des états respectivement triplet-singulet. De même, comme nous l'avons vu plus haut, l'hamiltonien hyperfin couple des états u-g ; donc les transitions u-u ou g-g sont permises avec changement de spin. Enfin, l'hamiltonien quadrupolaire électrique couple des états à $\Delta I = \pm 2$ et $\Delta J = \pm 2$ à l'intérieur d'un état rotationnel donné.

I.2. LES ELEMENTS DE MATRICE DES HAMILTONIENS HYPERFIN ET GYROSCOPIQUE ENTRE DEUX ETATS ELECTRONIQUES QUELCONQUES : CAS D'UNE MOLECULE DIATOMIQUE LOURDE.

I.2.1. Choix de la base

Pour une molécule lourde comme I_2 ou Br_2 , l'énergie de spin orbite électronique devient du même ordre de grandeur (plusieurs milliers de cm^{-1}) que les écarts d'énergie électronique ($10.000\ cm^{-1}$). Par contre, l'énergie rotationnelle est bien plus faible. On a la relation :

$$E_{SL} \sim \Delta E_{elec} \gg E_{rot}$$

On ne peut donc pas séparer comme nous l'avons fait dans le chapitre précédent une partie purement électronique et purement de spin électronique de l'hamiltonien moléculaire. Il faut diagonaliser simultanément $H_{elec} + H_{SL}$. C'est le cas c de Hund qui est souvent présenté par le modèle vectoriel suivant :

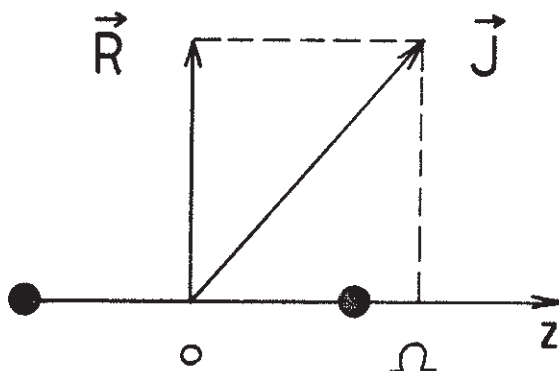


Figure I.4

L et S ne sont plus de bons nombres quantiques, seule la projection Ω de $\vec{L} + \vec{S}$ sur l'axe internucléaire est un bon nombre quantique. Dans le repère

moléculaire Ω est la projection de \vec{J} sur Oz .

Dans la table I.3 nous avons donné les représentations irréductibles du groupe ponctuel $D_{\infty h}$ dans le cas c de Hund. Nous voyons que les états correspondants à $\Omega \neq 0$ sont dégénérés. Ceci nous a conduit pour la raison donnée en fin de paragraphe précédent, et afin de ne pas oublier de termes, à prendre pour fonction de base :

$$|C_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\Omega, J, (I_a I_b) I, F, M_F\rangle \pm |-\Omega, J, (I_a I_b) I, F, M_F\rangle \right\}$$

où $\vec{I} = \vec{I}_a + \vec{I}_b$, $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$

En posant $\varepsilon = 0$ pour $\Omega = 0$ et $\varepsilon = \chi_{\sigma v}$ pour $\Omega \neq 0$ il vient :

$$|C_{\varepsilon}\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{|\varepsilon|} \left\{ |\Omega, J, (I_a I_b) I, F, M_F\rangle + \varepsilon |-\Omega, J, (I_a I_b) I, F, M_F\rangle \right\}$$

I.18

la puissance $|\varepsilon|$ assure que la dégénérescence est déjà levée pour $\Omega = 0$.

I.2.2. Calcul général des éléments de matrice de $H_{hfs} + V$

Ce calcul a déjà été fait pour le cas a de Hund dans des cas particuliers (5,6,7,8). Nous le reprenons ici dans la base choisie plus haut et entre deux états électroniques quelconques.

Outre l'hamiltonien hyperfin, il existe une partie non diagonale de l'hamiltonien de rotation qui est :

$$V = - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \vec{J} \cdot (\vec{L} + \vec{S})$$

Notons tout de suite que V ne peut pas coupler des états u et g pour les raisons notées au paragraphe 1.

Nous nous intéresserons d'abord aux éléments de matrice de H_{hfs} . D'une manière générale, on a :

$$H_{hf} = H_{hf}(a) + H_{hf}(b) + H_{hf}(a,b)$$

où $H_{hf}(a)$ est l'interaction entre le noyau a et le nuage électronique, $H_{hf}(a,b)$ est l'interaction directe entre les deux noyaux ou via le nuage électronique. La partie angulaire de $H_{hf}(a,b)$ ne dépend que des coordonnées des noyaux et de la dérivée par rapport à ces coordonnées ; il est alors essentiellement diagonal vis à vis des fonctions d'ondes électroniques. De plus, à l'intérieur de l'état $B O_u^+$ dont nous étudions les perturbations, sa contribution à la structure hyperfine est inférieure de deux ordres de grandeur (7) à notre précision expérimentale. Nous pouvons donc très raisonnablement négliger ce terme.

Moyennant cette approximation, nous pouvons mettre H_{hf} sous la forme d'une somme de produits tensoriels (9) :

$$H_{hf} = Q^k(\vec{I}_a) \cdot v^k(e_a) + Q^k(\vec{I}_b) \cdot v^k(e_b) \quad \text{I.19}$$

où l'opérateur $Q^k(\vec{I}_a)$ n'agit que sur le spin nucléaire de l'atome a et $V^k(e_a)$ sur la partie électronique relative aux 2 trous des couches atomiques incomplètes et centrée sur l'atome a. Nous nous limiterons aux ordres tensoriels $k = 1$ et 2 qui représentent respectivement les hamiltoniens magnétique dipolaire H_{MD} et quadrupolaire électrique H_{EQ} . En regardant la forme de ces deux termes (6,7) on voit que l'on peut effectivement les mettre sous forme d'un tel produit si on considère l'approximation faite plus haut. Pour alléger les notations, nous avons posé dans l'expression I.15 :

$$Q^k(\vec{I}_a) \cdot V^k(e_a) = \sum_{k=1}^2 \sum_{q=-k}^k (-1)^q Q_q^k(\vec{I}_a) \cdot V_{-q}^k(e_a)$$

Puisque $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$

$$\begin{aligned} \langle c'_{\epsilon} | H_{hf} | c_{\epsilon} \rangle &= \delta_{M_F M_{F'}} \delta_{F F'} (-1)^{F+I'+J} \times \begin{Bmatrix} J' & k & J \\ I & F & I' \end{Bmatrix} \\ &\times [\langle \overline{c'_{\epsilon}} | V^k(e_a) | \overline{c_{\epsilon}} \rangle \langle (I_a I_b) I' | Q^k(\vec{I}_a) | (I_a I_b) I \rangle \\ &+ \langle \overline{c_{\epsilon}} | V^k(e_b) | \overline{c'_{\epsilon}} \rangle \langle (I_a I_b) I' | Q^k(\vec{I}_b) | (I_a I_b) I \rangle] \end{aligned}$$

I.20 ((10) p.926)

avec $\overline{c_{\epsilon}} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{|\epsilon|} (|\Omega \nu J\rangle + \epsilon |-\Omega \nu J\rangle)$

Or, puisque $Q^k(\vec{I}_a)$ agit uniquement sur I_a et $Q^k(\vec{I}_b)$ sur I_b on a :

$$\langle (I_a I_b) I' \| Q^k(\vec{I}_a) \| (I_a I_b) I \rangle = (-1)^{I'+I_a+I_b+k} \sqrt{(2I+1)(2I'+1)}$$

$$\times \left\{ \begin{matrix} I_a & k & I_a \\ I & I_b & I' \end{matrix} \right\} \langle I_a \| Q^k(\vec{I}_a) \| I_a \rangle$$

I.21 ((10), p.926)

et

$$\langle (I_a I_b) I' \| Q^k(\vec{I}_b) \| (I_a I_b) I \rangle = (-1)^{I'+I_a+I_b+k} \sqrt{(2I+1)(2I'+1)}$$

$$\times \left\{ \begin{matrix} I_b & k & I_b \\ I & I_a & I' \end{matrix} \right\} \langle I_b \| Q^k(\vec{I}_b) \| I_b \rangle$$

I.22 ((10), p.926)

Dans le cas d'une molécule hétéronucléaire, nous verrons alors apparaître deux paramètres pour chaque valeur de k . A partir d'ici, nous nous placerons dans le cas d'une molécule homonucléaire. Les deux expressions I.21 et I.22 sont alors égales à un facteur $(-1)^{I'-I} = (-1)^{\Delta I}$ près. C'est ce facteur qui assurera ou non le changement de spin nucléaire suivant que les états c' et c sont u-u, (g-g) ou u-g.

Il nous reste à réduire les expressions $\langle \overline{c}_{\epsilon'} \| V^k(e_a) \| \overline{c}_{\epsilon} \rangle$ et $\langle \overline{c}_{\epsilon'} \| V^k(e_b) \| \overline{c}_{\epsilon} \rangle$

$$\langle \overline{c}_{\epsilon'} \| V^k(e_i) \| \overline{c}_{\epsilon} \rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^{|\epsilon'|} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^{|\epsilon|} \left\{ \langle \Omega' \nu' J' | + \epsilon' \langle \Omega' \nu' J' \| V^k(e_i) \| \Omega \nu J \rangle + \epsilon | \Omega \nu J \rangle \right.$$

(avec $i = a$ ou b)

Dans le repère moléculaire, Ω est la projection de J . L'application du théorème de Wigner Eckart donne au bout du compte :

$$\langle \overline{C_{\varepsilon'}} \| V^k(e_i) \| \overline{C_{\varepsilon}} \rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^{|\varepsilon'|} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^{|\varepsilon|} \sqrt{(2J'+1)(2J+1)}$$

$$(1) \quad \times \left\{ (-1)^{J-\Omega'} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix} \langle \Omega'v' \| V_{\Delta\Omega}^k(e_i) \| \Omega v \rangle \right.$$

$$(2) \quad + \varepsilon \varepsilon' (-1)^{J+\Omega'} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ \Omega' & -\Delta\Omega & -\Omega \end{pmatrix} \langle -\Omega'v' \| V_{-\Delta\Omega}^k(e_i) \| -\Omega v \rangle$$

I.23

$$(3) \quad + \varepsilon (-1)^{J-\Omega'} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -\Omega' & \Omega^+ & -\Omega \end{pmatrix} \langle \Omega'v' \| V_{\Omega^+}^k(e_i) \| -\Omega v \rangle$$

$$(4) \quad + \varepsilon' (-1)^{J+\Omega'} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ \Omega' & -\Omega^+ & \Omega \end{pmatrix} \langle -\Omega'v' \| V_{-\Omega^+}^k(e_i) \| \Omega v \rangle \left. \right\}$$

avec $\Omega^+ = \Omega + \Omega'$, $\Delta\Omega = \Omega' - \Omega$.

Les termes (1) et (2), (3) et (4) peuvent être regroupés en remarquant que :

$$\langle -\Omega'v' \| V_{-\Delta\Omega}^k(e_i) \| -\Omega v \rangle = (-1)^k \langle \Omega'v' \| V_{\Delta\Omega}^k(e_i) \| \Omega v \rangle$$

$$\langle -\Omega'v' \| V_{-\Omega^+}^k(e_i) \| +\Omega v \rangle = (-1)^k \langle \Omega'v' \| V_{\Omega^+}^k(e_i) \| -\Omega v \rangle$$

I.24

et que :

$$\begin{pmatrix} J' & k & J \\ \Omega' & -\Delta\Omega & -\Omega \end{pmatrix} = (-1)^{J'+k+J} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & +\Omega \end{pmatrix} \quad ((11), 3.7.6.)$$

$$\begin{pmatrix} J' & k & J \\ \Omega' & -\Omega^+ & \Omega \end{pmatrix} = (-1)^{J'+k+J} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -\Omega' & \Omega^+ & -\Omega \end{pmatrix} \quad I.25$$

Il vient alors :

$$\begin{aligned} \langle \overline{c_{\varepsilon'}} \| V^k(e_i) \| \overline{c_{\varepsilon}} \rangle &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{|\varepsilon'|} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{|\varepsilon|} (-1)^{J'-\Omega'} \times (1 + \varepsilon\varepsilon'(-1)^{\Delta J}) \\ &\times \left\{ \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix} \langle \Omega'v' \| V_{\Delta\Omega}^k(e_i) \| \Omega v \rangle + \varepsilon \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -\Omega' & \Omega^+ & -\Omega \end{pmatrix} \langle \Omega'v' \| V_{\Omega^+}^k(e_i) \| \Omega v \rangle \right. \end{aligned}$$

I.26

En définitive, l'élément de matrice de H_{hf} dépend de deux éléments réduits : $\langle I_a \| Q^k(\vec{I}_a) \| I_a \rangle$ et $\langle \Omega'v' \| V^k(e_a) \| \Omega v \rangle$. Le deuxième ne peut être calculé que si on connaît les fonctions d'ondes vibroniques. Par contre, le premier peut être exprimé immédiatement en fonction de paramètres relatifs aux noyaux.

I.2.3. Calcul de l'élément réduit nucléaire $\langle I_a \| Q^k(\vec{I}_a) \| I_a \rangle$

Le calcul se fait sur la base $|I_a, M_{I_a}\rangle$ relative au noyau a . Le théorème de Wigner-Eckart nous dit que tous les éléments de matrice de $Q_q^k(\vec{I}_a)$ sont pro-

portionnels au même élément réduit ; il suffit donc de faire le calcul dans un cas particulier faisant apparaître les paramètres expérimentalement connus.

Faisant $q = 0$ et $M_{I_a} = I_a$ posons :

$$c_k = \langle I_a I_a | Q_0^k | I_a I_a \rangle$$

Le théorème de Wigner-Eckart conduit à :

$$c_k = (-1)^{I_a - I_a} \begin{pmatrix} I_a & k & I_a \\ -I_a & 0 & I_a \end{pmatrix} \langle I_a || Q^k || I_a \rangle$$

D'où

$$\langle I_a || Q^k || I_a \rangle = c_k \begin{pmatrix} I_a & k & I_a \\ -I_a & 0 & I_a \end{pmatrix}^{-1} \quad \text{I.27}$$

Avec par définition (12) :

$$c_2 = \frac{1}{2} e Q I_a \quad \text{I.27'}$$

$$c_1 = \beta g I_a$$

I.2.4. Expression générale de $\langle H_{hf} \rangle$ et $\langle V \rangle$. Règles de sélection

En principe, toutes les règles de sélection sont contenues dans le calcul précédent. Celles qui découlent de considérations de symétrie de la table

I.5 sont contenues dans l'élément réduit électronique $\langle V^k \rangle$; elles apparaîtront de manière explicite lors du choix d'une base de fonction d'onde électronique.

D'où l'expression générale des éléments de matrice de H_{hf} dans la base $\{|c+\rangle, |c-\rangle\}$.

$$\begin{aligned}
 \langle C'_{\epsilon'} | H_{hf} | C_{\epsilon} \rangle &= \sum_k \delta_{M_F M_{F'}} \delta_{F F'} (-1)^{F+\Delta I+\Delta J+\Omega'+k} \\
 &\times \sqrt{(2J'+1)(2J+1)(2I'+1)(2I+1)} \\
 (a) \longrightarrow &\times \begin{Bmatrix} J' & k & J \\ I & F & I' \end{Bmatrix} \\
 (b) \longrightarrow &\times \begin{Bmatrix} I_a & k & I_a \\ I & I_a & I' \end{Bmatrix} \\
 (c) \longrightarrow &\times C_k \begin{pmatrix} I_a & k & I_a \\ -I_a & 0 & I_a \end{pmatrix}^{-1} \\
 (d) \longrightarrow &\times \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix} \\
 (e) \longrightarrow &\times 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{|\epsilon'|} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{|\epsilon|} \times \frac{1+\epsilon'\epsilon(-1)^{\Delta J}}{2} \\
 \langle V^k \rangle = &\left(\begin{array}{l} (f) \longrightarrow \times \left[\langle \Omega'v \| V_{\Delta\Omega}^k(e_a) \| \Omega v \rangle + (-1)^{\Delta I} \langle \Omega'v \| V_{\Delta\Omega}^k(e_b) \| \Omega v \rangle \right. \\ (g) \longrightarrow \left. + c(\Omega') \times \epsilon \times \left[\langle \Omega'v \| V_{\Omega'}^k(e_a) \| -\Omega v \rangle + (-1)^{\Delta I} \langle \Omega'v \| V_{\Omega'}^k(e_b) \| -\Omega v \rangle \right] \right\}
 \end{array} \right)
 \end{aligned}$$

I.28

avec

$$\Delta I = I' - I, \Delta J = J' - J, \Delta \Omega = \Omega' - \Omega, \Omega^+ = \Omega' + \Omega$$

$\chi_i, \chi_{\sigma v}$ = caractère de l'état vibronique par rapport aux opérations de symétrie i et σv du groupe ponctuel $D_{\infty h}$

$$c_k = \frac{1}{2} e Q_{I_a} \text{ pour } k = 2$$

$$= \beta g I_a \text{ pour } k = 1$$

$$\varepsilon = 0 \text{ si } \Omega = 0, \varepsilon = \chi_{\sigma v} \text{ si } \Omega \neq 0$$

$$c_{(\Omega^+)} = \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -\Omega' & \Omega^+ & -\Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -\Omega' & \Delta \Omega & \Omega \end{pmatrix}^{-1}$$

Un examen du trois j (d) de l'expression de $\langle H_{hf} \rangle$ et de la table I.5 nous permet de tirer les règles de sélection (table I.6) du couplage (par les hamiltoniens H_{MD} et H_{EQ}) de l'état $B O_u^+$ avec les états se transformant comme les représentations irréductibles du groupe ponctuel $D_{\infty h}$ (table I.3). Comme nous le verrons plus loin, H_{MD} est le terme dominant. Nous pouvons tout de suite remarquer (table I.6) que l'état O_u^+ ne peut être couplé sans changement de J ($\Delta J = 0$) qu'aux états c^+ de $\Omega = 1$. On voit l'importance d'avoir considéré les fonctions de base antisymétrisées en $\pm \Omega$. Le terme (f) fait apparaître l'élément réduit $\langle V_0^2 \rangle$ qui est le gradient de champ électrique suivant l'axe internucléaire. Par contre, le terme (g) fait apparaître l'élément réduit $\langle V_2^2 \rangle$ qui est le gradient de champ électrique perpendiculaire à l'axe internucléaire. Si l'on s'intéresse à la perturbation de l'état O_u^+ , le gradient perpendiculaire ne peut venir que de la perturbation par un état $\Omega = 2$.

Le terme (e) montre qu'à l'intérieur d'un état dégénéré ($\pm \Omega$) il existe un élément de matrice non diagonal entre c^+ et c^- tel que $\Delta J = \pm 1$ puisque $\varepsilon \varepsilon' = -1$. Il semble donc que l'hamiltonien hyperfin puisse lever cette dégénérescence.

TABLE I.6

Règles de sélection des éléments de matrice gyroscopique, magnétique dipolaire et quadrupolaire électrique.

Etat	$\langle \overline{v^0} \rangle$		$\langle \overline{v^1} \rangle$		$\langle \overline{v^2} \rangle$	
	ΔI	ΔJ	ΔI	ΔJ	ΔI	ΔJ
0^+_g	0	0	0	0	± 1	$0, \pm 2$
0^-_u	0	0	0	± 1	0	0
0^-_g	0	0	± 1	± 1	0	0
0^+_u	0	0	0	0	$0, \pm 2$	$0, \pm 2$
$\left\{ \begin{array}{l} 1^+_g c^+ \\ 1^+_g c^- \end{array} \right.$	0	0	± 1	0	± 1	$0, \pm 2$
$\left\{ \begin{array}{l} 1^+_g c^+ \\ 1^+_g c^- \end{array} \right.$	0	0	± 1	± 1	± 1	± 1
$\left\{ \begin{array}{l} 1''_g c^+ \\ 1''_g c^- \end{array} \right.$	0	0	± 1	0	± 1	$0, \pm 2$
$\left\{ \begin{array}{l} 1''_g c^+ \\ 1''_g c^- \end{array} \right.$	0	0	± 1	± 1	± 1	± 1
$\left\{ \begin{array}{l} 1^+_u c^+ \\ 1^+_u c^- \end{array} \right.$	0	0	0	0	$0, \pm 2$	$0, \pm 2$
$\left\{ \begin{array}{l} 1^+_u c^+ \\ 1^+_u c^- \end{array} \right.$	0	± 1	0	± 1	$0, \pm 2$	± 1
$\left\{ \begin{array}{l} 1''_u c^+ \\ 1''_u c^- \end{array} \right.$	0	0	0	0	$0, \pm 2$	$0, \pm 2$
$\left\{ \begin{array}{l} 1''_u c^+ \\ 1''_u c^- \end{array} \right.$	0	± 1	0	± 1	$0, \pm 2$	± 1
$\left\{ \begin{array}{l} 2_g c^+ \\ 2_g c^- \end{array} \right.$	0	0	0	0	± 1	$0, \pm 2$
$\left\{ \begin{array}{l} 2_g c^+ \\ 2_g c^- \end{array} \right.$	0	0	0	0	± 1	± 1
$\left\{ \begin{array}{l} 2_u c^+ \\ 2_u c^- \end{array} \right.$	0	0	0	0	$0, \pm 2$	$0, \pm 2$
$\left\{ \begin{array}{l} 2_u c^+ \\ 2_u c^- \end{array} \right.$	0	0	0	0	$0, \pm 2$	± 1

L'expression I.28 n'est pas réduite aux seuls termes magnétiques dipolaires et quadrupolaires électriques ; tous les autres moments électriques et magnétiques y sont inclus. Cependant nous avons négligé avec raison $H_{hf}(a,b)$ devant H_{MD} et H_{EQ} et il se pourrait que $H_{MD}(a,b)$ soit plus grand que des termes correspondant à $k > 2$, que nous n'avons de toute façon pas envisagés compte tenu de notre précision expérimentale.

I.3. PERTURBATIONS HYPERFINES TRAITÉES AU 2^{ème} ORDRE

Le Ω' de l'état $B O_u^+$ étant nul le seul terme du premier ordre est d'origine quadrupolaire électrique. Il est directement calculable par la formule I.28 en faisant $k = 2$.

I.3.1. Les paramètres hyperfins du 2^{ème} ordre

Broyer a fait dans sa thèse (7) le calcul très détaillé de l'hamiltonien effectif au 2^{ème} ordre pour l'état $B O_u^+$. Nous rappelons les résultats en fonction de la quantité que nous avons appelée $\langle v^k \rangle$ (formule I.28) qui fait apparaître clairement les fonctions d'onde purement vibroniques et le tenseur associé à la partie électronique de l'hamiltonien hyperfin. La correspondance entre les f_k de Broyer et nos $\langle v^k \rangle$ se fait en remarquant que pour $\Omega = 0$ on a :

$$c(\Omega^+) = (-1)^{\Delta J + k}$$

$$\text{et } \langle 0v' \| v_{\Omega^+}^k(e_i) \| -\Omega v \rangle = (-1)^k \langle 0v' \| v_{\Delta\Omega}^k(e_i) \| \Omega v \rangle$$

D'où

$$F_k(a, 0, \Omega) + (-1)^{\Delta I} F_k(b, 0, -\Omega) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{\epsilon} c_k \begin{pmatrix} I_a & k & I_a \\ -I_a & 0 & I_a \end{pmatrix}^{-1} \langle v^k \rangle$$

Les 5 paramètres $eq'Q$, c' , δ' , d' pour l'état $B 0_u^+$ et $eq''Q$ pour l'état X ont été largement suffisants pour interpréter nos résultats ; nous ne donnerons que l'expression de ceux-ci :

$$\begin{aligned}
 c' &= c'_D - \sum_{\Omega=1u,v} \frac{\langle V^0 \rangle \langle V^1 \rangle}{E_{0_u^+ v' J'} - E_{\Omega v J'}} \frac{I_a \beta g}{\sqrt{2}} \\
 \delta' &= \sum_{\Omega, v} \frac{2 \chi_i(\Omega) |\langle V^1 \rangle|^2}{3 (E_{0_u^+ v' J'} - E_{\Omega v J'})} \left(\frac{I_a \beta g}{(\sqrt{2})^\epsilon} \right)^2 \\
 d' &= d'_D + \sum_{\Omega, v} \frac{\chi_i(\Omega) |\langle V^1 \rangle|^2}{3 (E_{0_u^+ v' J'} - E_{\Omega v J'})} \times (3\Omega^2 - 2) \left(\frac{I_a \beta g}{(\sqrt{2})^\epsilon} \right)^2 \\
 eq'Q &= eq'_0Q + \sum_{\Omega=1u,v} \frac{\sqrt{6} \langle V^0 \rangle \langle V^2 \rangle}{E_{0_u^+ v' J'} - E_{\Omega v J'}} \frac{eQ}{2\sqrt{2}} \\
 &+ \sum_{k, k'=1,2} \sum_{\Omega, v} \left\{ (-1)^{2I_a + \Omega} \frac{2 \langle V^k \rangle \langle V^{k'} \rangle}{E_{0_u^+ v' J'} - E_{\Omega v J'}} \begin{Bmatrix} I_a & 2 & I_a \\ k & I_a & k' \end{Bmatrix} \right. \\
 &\quad \left. \times \begin{pmatrix} k & k' & 2 \\ \Delta\Omega & -\Delta\Omega & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{(\sqrt{2})^\epsilon (\sqrt{2})^{\epsilon'}} C_k C_{k'} \right\}
 \end{aligned}$$

Pour simplifier nous poserons :

$$\begin{aligned}
 c' &= c'_D + \sum_{\Omega} c'_{01}(\Omega) \\
 \delta' &= \sum_{\Omega} \delta'_{11}(\Omega) \\
 d' &= d'_D + \sum_{\Omega} d'_{11}(\Omega) \\
 eq'Q &= eq'_0Q + \sum_{kk'} \sum_{\Omega} eq'_{kk'}(\Omega) Q
 \end{aligned}
 \tag{I.31}$$

L'interprétation physique de ces paramètres peut être donnée simplement par les diagrammes de perturbation suivants :

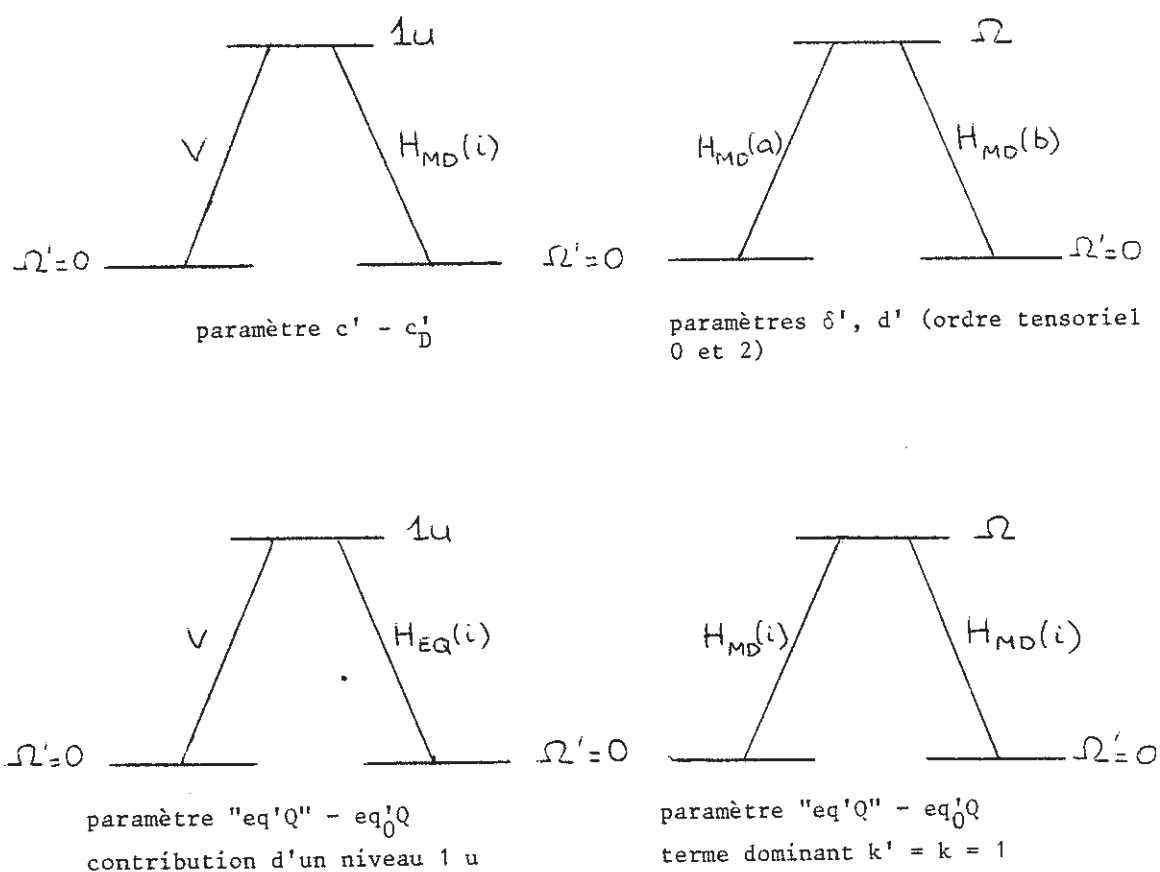


Figure I.5

I.3.2. Intensité des transitions hyperfines

Le moment dipolaire électrique est un opérateur de rang 1 n'agissant que sur la partie électronique des fonctions d'ondes. Dans le repère moléculaire, la composante μ_0^1 se transforme comme Σ_u^- dans le groupe ponctuel ; c'est la composante suivant l'axe internucléaire. Si on appelle $|\Omega J \tilde{I} F\rangle$ et $|\Omega' J' \tilde{I}' F' M_{F'}\rangle$ deux états propres de l'hamiltonien hyperfin (où \tilde{I} est un pseudo nombre quantique), l'intensité d'une transition hyperfine est (pour simplifier les notations l'indice " pour l'état fondamental est supprimé) :

$$Y = \sum_{M_{F'} M_F q} |\langle \Omega' J' \tilde{I}' F' M_{F'} | \mu_q^1 | \Omega J \tilde{I} F M_F \rangle|^2$$

Faisant intervenir plus loin des perturbations entre états électroniques directement au premier ordre, nous donnons ici le calcul général de Y sur la base choisie $|c_\epsilon\rangle$.

Le théorème de Wigner-Eckart ainsi que la relation

$$\sum_{M_{F'} M_F q} \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ -M_F & q & M_{F'} \end{pmatrix} = 1 \quad ((11), 3.7.8.)$$

permettent d'écrire :

$$Y = |\langle \Omega' J' \tilde{I}' F' || \mu^1 || \Omega J \tilde{I} F \rangle|^2$$

On a de plus :

$$|\Omega J \tilde{I} F\rangle = \sum_{I J \Omega} \alpha(I J \Omega) |c_\epsilon\rangle$$

avec

$$|c_\varepsilon\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{|\varepsilon|} (|\Omega J I F\rangle + \varepsilon |-\Omega J I F\rangle)$$

D'où

$$\mathcal{Y} = \left| \sum_{\substack{I I' \\ J J' \\ \Omega \Omega'}} \alpha'(\Omega' I' J' F') \alpha^*(\Omega I J F) \langle c_{\varepsilon'} \| \mu^1 \| c_\varepsilon \rangle \right|^2$$

 μ^1 n'agit que sur la partie électronique donc :

$$\langle c_{\varepsilon'} \| \mu^1 \| c_\varepsilon \rangle = \delta_{I I'} \langle \overline{c_{\varepsilon'}} \| \mu^1 \| \overline{c_\varepsilon} \rangle$$

$$+ (-1)^{F+J'+I} \sqrt{(2F+1)(2F'+1)} \left\{ \begin{matrix} J' & 1 & J \\ F & I & F' \end{matrix} \right\}$$

L'élément réduit est donné par l'expression déjà calculée I.22, d'où :

$$\mathcal{Y} = (2F+1)(2F'+1) \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{2|\varepsilon'|} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{2|\varepsilon|} \times \left[\sum_I \sum_{J J'} \sum_{\Omega \Omega'} \alpha'(\Omega' I' J' F') \alpha^*(\Omega I J F) (-1)^{F+I-\Omega'} \right]$$

$$(a) \longrightarrow \times (1 + \varepsilon \varepsilon' (-1)^{\Delta J})$$

$$(b) \longrightarrow \times \left\{ \begin{matrix} J' & 1 & J \\ F & I & F' \end{matrix} \right\}$$

$$(c') \longrightarrow \times \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & \Delta\Omega & \Omega \end{pmatrix}$$

$$(d') \longrightarrow \times \left(\langle \Omega'v' \| \mu_{\Delta\Omega}^1 \| \Omega v \rangle + \varepsilon C_{\Omega} \langle \Omega'v' \| \mu_{\Omega'}^1 \| \Omega v \rangle \right) \Big]^2$$

Rappel des règles de sélection trouvées au paragraphe I.1.5.2. :

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

$$\Delta I = 0$$

$$\Delta S = 0$$

$$+ \leftrightarrow + \quad - \leftrightarrow -$$

I.33

$$u \leftrightarrow u \quad g \leftrightarrow g$$

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

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

Le terme (d') peut se simplifier car Ω^+ ne peut prendre que les valeurs 0, ±1 :

$$(d') = (1 + \Delta\Omega \cdot \varepsilon \cdot C_{\Omega}) \langle \Omega'v' \| \mu_{\Delta\Omega}^1 \| \Omega'v' \rangle$$

L'examen de ce terme montre que le moment dipolaire électrique est parallèle à l'axe internucléaire pour une transition à $\Delta\Omega = 0$ et perpendiculaire à l'axe internucléaire pour une transition à $\Delta\Omega = \pm 1$.

La transition B-X qui nous intéresse se fait à $\Omega' = \Omega = 0$. Le terme (c') de I.32 montre qu'alors la règle de sélection sur J devient $\Delta J = \pm 1$ (il n'y a

pas de branche Q). Aussi la règle de sélection sur F s'écrit $\Delta F = 0, \pm \Delta J$ pour une transition rotationnelle donnée. Cherchons alors à dénombrer le nombre de transitions hyperfines possibles entre deux niveaux rovibroniques des états B et X. Plaçons-nous à titre d'exemple dans le cas particulier où $I_a = 5/2$ (cas I_2^{127}), J (état X) impair et J' (état B) = J+1. D'autre part considérons que l'écart d'énergie à un niveau perturbateur quelconque est bien plus grand que la structure hyperfine des niveaux rotationnels considérés. Les représentations irréductibles associées à la partie nucléaire de la fonction d'onde sont :

$$11 D^{(5)} \oplus 7 D^{(3)} \oplus 3 D^{(1)} \quad (\text{cas ortho})$$

celles associées aux fonctions d'onde de rotation sont :

$$D^{(J)} \quad \text{pour l'état X}$$

$$D^{(J+1)} \quad \text{pour l'état B}$$

On obtient les 21 états ortho de X et B en faisant le produit de ces représentations d'où :

$$\begin{aligned} \sum D^{(F)} &= 11 D^{(5)} \otimes D^{(J)} + 7 D^{(3)} \otimes D^{(J)} + 3 D^{(1)} \otimes D^{(J)} \\ &= 11 (D^{(5+J)} \oplus \dots \oplus D^{(|J-5|)}) \\ &\quad + 7 (D^{(3+J)} \oplus \dots \oplus D^{(|J-3|)}) \\ &\quad + 3 (D^{(1+J)} \oplus \dots \oplus D^{(|J-1|)}) \end{aligned}$$

Plusieurs représentations ont le même F. Comme F reste le seul bon nombre quantique, il est préférable de les regrouper suivant la valeur de F

(table I.7). L'hamiltonien hyperfin mélangeant des états de spins différents tel que $\Delta I = \pm 2$ les transitions hyperfines possibles sont au nombre de 137. Il est bien évident qu'expérimentalement, nous n'observerons pas toutes ces transitions.

Il convient de distinguer les transitions $\Delta F = \Delta J$, $\Delta F = 0$ et $\Delta F = -\Delta J$. En utilisant les formules du Edmonds p. 130, on montre que les rapports du six j de la formule I.32 entre d'une part le cas $\Delta F = 0$ et $\Delta F = \Delta J$ et d'autre part $\Delta F = -\Delta J$ et $\Delta F = \Delta J$ sont :

$$\frac{(\Delta F = 0)}{(\Delta F = \Delta J)} = 2 \frac{(I+J-F)(I-J+F+1)}{(I+J+F)(-I+J+F-1)} \times \frac{(2F-1)}{(2F+2)} \quad \text{I.34}$$

$$\frac{(\Delta F = -\Delta J)}{(\Delta F = \Delta J)} = \frac{(I+J-F-1)(I+J-F)(I-J+F+1)(I-J+F+2)}{(I+J+F)(-I+J+F-1)(-I+J+F)} \times \frac{2F(2F-1)}{(2F+2)(2F+3)} \quad \text{I.35}$$

Dès que J est suffisamment grand, on trouve :

$$\frac{(\Delta F = 0)}{(\Delta F = \Delta J)} \cong \frac{1}{2J^2} \quad \text{I.36}$$

$$\frac{(\Delta F = -\Delta J)}{(\Delta F = \Delta J)} \cong \frac{1}{8J^4}$$

Les raies les plus intenses seront celles qui correspondent à la quasi règle de sélection $\Delta F = \Delta J$.

I.3.2.1. Cas J grand

Dans toutes nos expériences, les niveaux de l'état $X 0_g^+$ sont les premiers niveaux vibrationnels : la structure hyperfine est alors pour ces niveaux do-

TABLE I.7

Dénombrement des transitions hyperfines B - X dans le cas d'un spin nucléaire 5/2. (— : $\Delta F = \Delta J$, - - - : $\Delta F = 0$, ~ ~ ~ : $\Delta F = -\Delta J$). Le cas d'une raie R ortho est traitée ici.

XO_g^+	BO_u^+	$\Delta F = \Delta J$	$\Delta F = 0$	$\Delta F = -\Delta J$
$\beta(F)D^{(F)}$	$\beta'(F')D^{(F')}$			
1 $D^{(J+5)}$	1 $D^{(J+6)}$	1	0	1
1 $D^{(J+4)}$	1 $D^{(J+5)}$	1	1	2
2 $D^{(J+3)}$	2 $D^{(J+4)}$	4	2	4
2 $D^{(J+2)}$	2 $D^{(J+3)}$	4	4	6
3 $D^{(J+1)}$	3 $D^{(J+2)}$	9	6	9
3 $D^{(J)}$	3 $D^{(J+1)}$	9	9	9
3 $D^{(J-1)}$	3 $D^{(J)}$	9	9	6
2 $D^{(J-2)}$	2 $D^{(J-1)}$	4	6	4
2 $D^{(J-3)}$	2 $D^{(J-2)}$	4	4	2
1 $D^{(J-4)}$	1 $D^{(J-3)}$	2	2	1
1 $D^{(J-5)}$	1 $D^{(J-4)}$	2	1	0
TOTAL : 137		49	44	44

minée par la partie quadrupolaire électrique au premier ordre. Nous nous sommes placés dans ce paragraphe dans le cas où l'état $B O_u^+$ est faiblement perturbé, aussi, dès que J est supérieur à environ 10, la structure hyperfine est dominée par la partie quadrupolaire. Il en résulte que les matrices des vecteurs propres hyperfins des états rotationnels de $B O_u^+$ et $X O_g^+$ en correspondance, sont quasiment identiques. Etant donné l'orthogonalité des vecteurs propres, les seules transitions observables seront celles qui relient des niveaux ayant même vecteur propre avec la quasi règle de sélection $\Delta F = \Delta J$. Donc, le nombre de ces transitions sera égal au nombre de niveaux, c'est-à-dire 15 ou 21 (cas 1_2^{127}) suivant le cas para ou ortho.

1.3.2.2. Cas $J < 10$

Lorsque la molécule tourne lentement, les transitions $\Delta F = 0, -\Delta J$ sont observables pour plusieurs raisons :

1. Les relations I.36 ne sont plus valables
2. $\frac{\Delta J}{J}$ n'étant plus négligeable devant 1, les matrices des vecteurs propres de l'état fondamental et de l'état excité ne sont plus identiques
3. Les structures hyperfines des niveaux rotationnels à l'intérieur du même état vibronique tel que $\Delta J = \pm 2$ sont perturbées par H_{EQ} de manière différente dans l'état fondamental et dans l'état excité compte tenu de la différence des écarts rotationnels.

Loin d'être un inconvénient, ces raies supplémentaires (accessibles surtout en jet supersonique) ont été exploitées ; en effet, puisqu'un niveau hyperfin de l'un des deux états peut être connecté à plusieurs niveaux hyper-

fins de l'autre état, on peut mesurer séparément les écarts d'énergies dans chacun des deux états, et ainsi découpler leurs paramètres respectifs.

I.3.3. Perturbation quadrupolaire électrique et structures super hyperfines

Pour un état $\Omega = 0$ le seul terme de l'hamiltonien hyperfin qui peut coupler deux niveaux rotationnels de même état est H_{EQ} avec la règle de sélection $\Delta J = \pm 2$. Cette perturbation est observable pour les premiers niveaux rotationnels, d'une part parce que l'écart entre les niveaux J et $J+2$ est minimum et d'autre part dès que $J > 1$ les perturbations par les niveaux $J-2$ et $J+2$ se compensent en partie.

I.3.3.1. Perturbation quadrupolaire électrique faible entre niveaux rotationnels voisins

Cette perturbation est généralement faible et se traduit par des anomalies d'intensité mais également par des déplacements du centre de gravité de la raie rotationnelle $R(0)$. Nous l'avons effectivement mis en évidence comme nous le verrons plus loin. Ce déplacement évolue comme

$$\frac{(eq Q)^2}{(4J+6) Bv} \quad I.37$$

Ce déplacement est lié à l'état fondamental X dont la constante quadrupolaire électrique est grande (≈ 2500 MHz pour I_2). Nous avons représenté figure I.6 le déplacement du centre de gravité de cette raie pour $v'' = 0$ et pour les molécules $^{127}I_2$, $^{129}I_2$ et $^{79}Br_2$. Il est de l'ordre de quelques

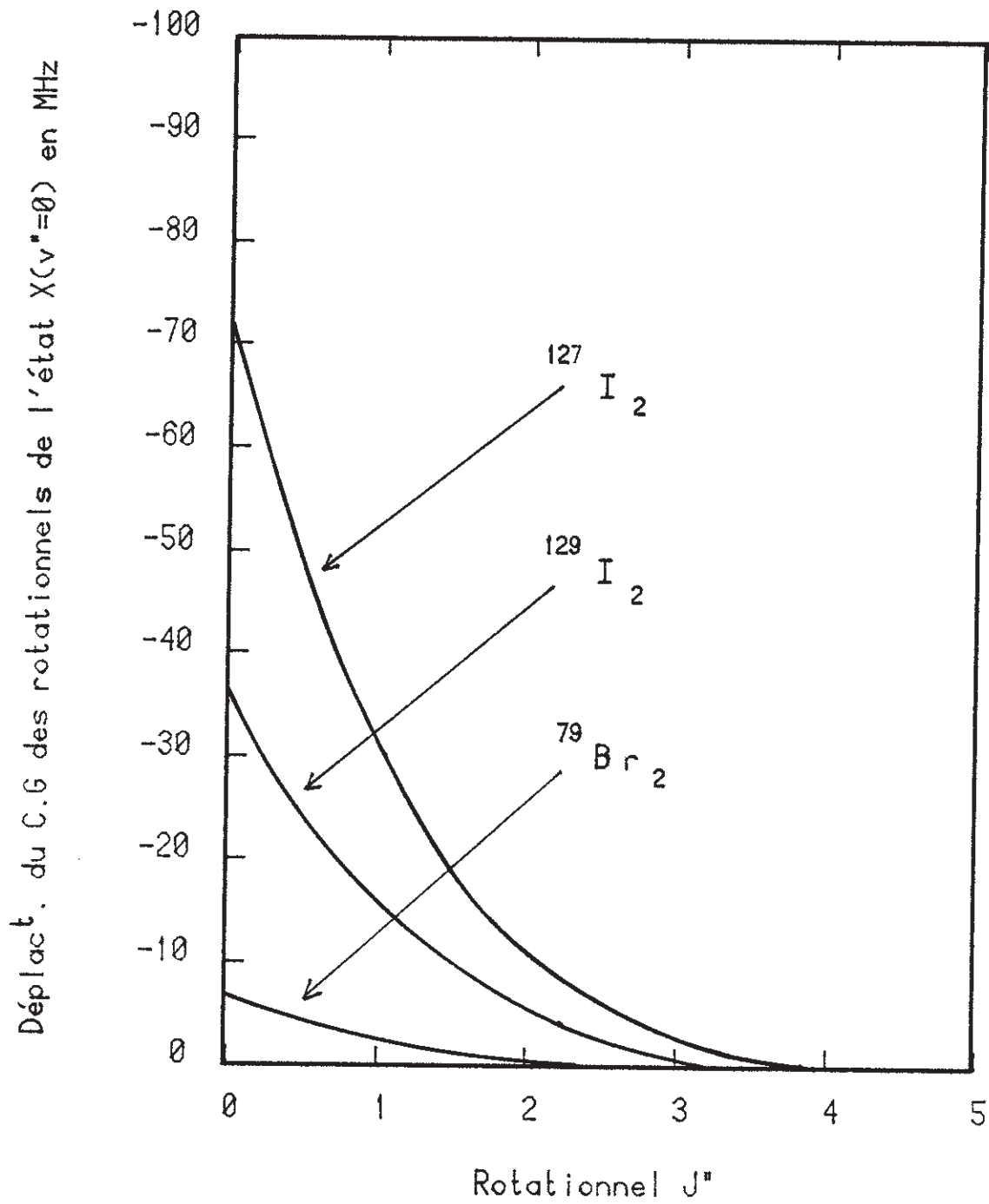


Figure I.6

mK ; la précision des constantes moléculaires obtenues par T.F. pour I_2 (13) devrait permettre de le mettre en évidence.

I.3.3.2. Structures superhyperfines

La constante rotationnelle B_v décroît lorsqu'on excite la molécule vibrationnellement. Il peut arriver que les écarts rotationnels deviennent bien plus petits que la structure hyperfine. On a alors une structure dite superhyperfine (14). Cette situation se rencontre dans l'état $B O_u^+$ de I_2 pour $v' \cong 75$ où $B_{75} \cong 130$ MHz (15) avec une shf de l'ordre de 2 GHz. Nous verrons au chapitre VI que ce problème se traite facilement en diagonalisant ensemble les premiers niveaux rotationnels.

I.4. PREDISSOCIATION HYPERFINE

La prédissociation d'un état lié est un phénomène bien connu de perturbation par un continuum à même énergie. La plus connue, la prédissociation gyroscopique, fait intervenir la partie de l'hamiltonien $V = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \vec{J}(\vec{L} + \vec{S})$ qui brise l'approximation de Born-Oppenheimer.

La prédissociation hyperfine a été mise en évidence pour la première fois par Broyer et al (16). L'hamiltonien perturbateur s'écrit si on se limite aux termes d'ordre $k \leq 2$

$$H' = V + H_{MD} + H_{EQ}$$

Ou encore en introduisant l'ordre tensoriel k de ces différents termes :

$$H' = \sum_{k=0,1,2} H^k$$

avec

$$H_0 = V, H^1 = H_{MD}, H^2 = H_{EQ}$$

La règle d'or de Fermi permet de mettre la probabilité de prédissociation d'un sous-niveau hyperfin $|\Omega', v', J', \tilde{I}', F'\rangle$ par un état dissociatif

$\sum_i \chi_{i\Omega v}$ sous la forme (7,16) :

$$\Gamma_p(\Omega, v, \Omega', v', J, \tilde{I}, F) = \sum_{I, I''} \alpha(I, \tilde{I}', F, J) \alpha^*(I, \tilde{I}', F, J) \sum_{kk'} \Gamma^{kk'}(\Omega, v, \Omega', v', J, I, I'', F)$$

avec

$$\Gamma^{kk'} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_{vJ}) \langle \Omega' v' J' I' F' | H^k (\sum_{I' J'} |\Omega v J I F\rangle \langle \Omega v J I F |) H^{k'} | \Omega v J I'' F' \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= Y^{kk'}(\Omega', \Omega) \sqrt{(2I+1)(2I'+1)} \quad (2J'+1) \\
&\times \sum_K (2K+1) \begin{pmatrix} k & k & K \\ \Delta\Omega & -\Delta\Omega & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & J' & K \\ \Omega' & -\Omega' & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} F' & I'' & J' \\ K & J' & I' \end{Bmatrix} \\
&\times \left[(-1)^{k+k'+I''} \begin{Bmatrix} I_a & K & I_a \\ k' & I_a & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} K & I' & I'' \\ I_a & I_a & I_a \end{Bmatrix} + \chi'_i \chi_i \begin{Bmatrix} I_a & I' & I_a \\ k & K & k' \\ I_a & I'' & I_a \end{Bmatrix} \right]
\end{aligned}$$

I.39

où $\rho(E_{vJ})$ = densité de niveaux du continuum à $E = E_{vJ}$

α = coefficients de mélange des niveaux hyperfins sur la base

$|\Omega I J F\rangle$.

$$\begin{aligned}
Y^{kk'}(\Omega', \Omega) &= \frac{2\pi}{\mathcal{K}} \rho(E_{vJ}) (-1)^{\Omega} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{\varepsilon} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{\varepsilon'} c_k c_{k'} \langle V^k \rangle \langle V^{k'} \rangle^* \\
&\times \begin{pmatrix} I_a & k & I_a \\ -I_a & 0 & I_a \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} I_a & k' & I_a \\ -I_a & 0 & I_a \end{pmatrix}^{-1}
\end{aligned}$$

I.40

On voit donc apparaître six termes correspondant à :

Γ^{00} = prédissociation gyroscopique : p^g

Γ^{11} = prédissociation hyperfine magnétique dipolaire : p^{md}

Γ^{22} = prédissociation hyperfine quadrupolaire électrique : p^{qe}

Γ^{01} = interférence entre p^g et p^{md}

Γ^{02} = interférence entre p^g et p^{qe}

Γ^{12} = interférence entre p^{md} et p^{qe}

V ne peut pas coupler des niveaux u-g ni des niveaux tels que $\Omega = 0$ et

$\Omega' = 0$. Aussi les termes Γ^{00} , Γ^{01} et Γ^{02} n'existent, pour l'état 0_u^+ qui

nous intéresse, qu'avec un état perturbateur $1u$. Par contre, les termes Γ^{11} , Γ^{22} , Γ^{12} permettent une prédissociation purement hyperfine de type u-g avec retournement des spins nucléaires (Table I-5).

Les niveaux électroniques responsables de la prédissociation de l'état $B O_u^+$ sont les niveaux dissociatifs ou faiblement liés ayant même limite de dissociation ($^2P_{3/2}$, $^2P_{3/2}$) que l'état fondamental X ; ils sont au nombre de 9 ; compte tenu des règles de sélection (Table I-6), seuls les niveaux O_u^- , $1u$ et $1g$ peuvent être responsables d'une prédissociation de l'état $B O_u^+$. Les niveaux O_u^- , $1g$ ne peuvent donner qu'une prédissociation purement hyperfine.

La première condition pour une prédissociation de B est que l'un de ces trois états électroniques coupe celui de B. L'évolution de la prédissociation en fonction du vibrationnel v est dominée par $\langle v | \frac{1}{r^2} | v' \rangle$, sorte de Franck-Condon de recouvrement contenu dans l'élément de matrice vibronique $\langle V^k \rangle$ de $Y^{kk'}$. Cette évolution dépend de la façon dont le niveau perturbateur coupe $B O_u^+$. Dans le cas des molécules d'iode et de brome le niveau perturbateur coupe $B O_u^+$ respectivement sur sa branche interne, ou sur sa branche externe (16,17). La figure I-7 reporte l'évolution de la prédissociation pour ces deux cas en fonction du nombre quantique de vibration.

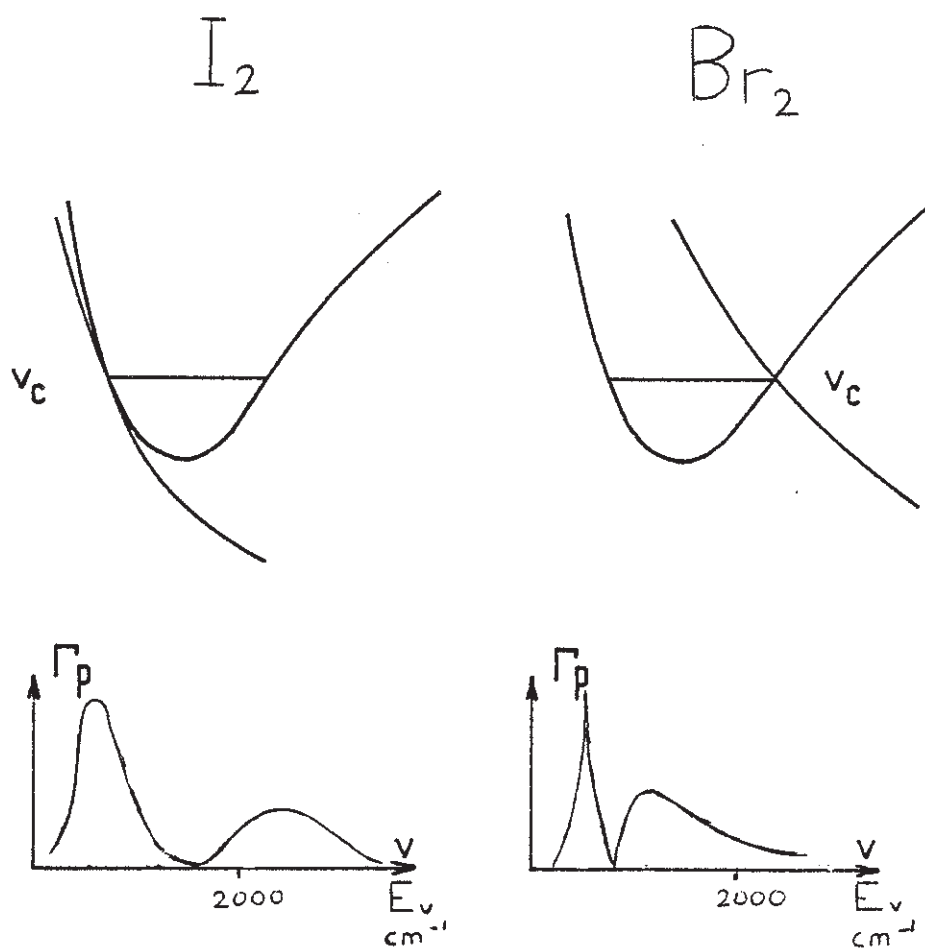


Figure I.7

L'intérêt des expressions I.38 et I.39 est que la probabilité de prédissociation est facilement calculable sous cette forme sur un ordinateur. Broyer et al (16) ont montré que lorsque l'état perturbateur est un état $1u$ et lorsqu'on se limite à $k = 0$ et 1 , on peut mettre la prédissociation sous une forme vectorielle plus agréable pour l'interprétation physique. En effet, dans ce cas on a la règle de sélection $I' = I''$. D'où

$$\begin{aligned} \Gamma^{00} &= c_v^2 \vec{J}'^2 & c_v^2 &= \gamma^{00}(1u, O_u^+) \\ \Gamma^{01} + \Gamma^{10} &= -a_v c_v \sqrt{2} \vec{I}' \cdot \vec{J}' & -a_v c_v &= \gamma^{01}(1u, O_u^+) \\ \Gamma^{11} &= \frac{a_v^2}{3} \left[\vec{I}'^2 + \frac{3(\vec{I}' \cdot \vec{J}')^2 + \frac{3}{2}(\vec{I}' \cdot \vec{J}') - \vec{I}'^2 \vec{J}'^2}{(2J'-1)(2J'+3)} \right] & a_v^2 &= \gamma^{11}(1u, O_u^+) \end{aligned}$$

où a_v et c_v dépendent essentiellement des éléments de matrice vibroniques.

$$\vec{I}'^2 = I'(I'+1), \quad \vec{J}'^2 = (J'(J'+1)), \quad \vec{I}' \cdot \vec{J}' = \frac{1}{2}(F'(F'+1) - J'(J'+1) - I'(I'+1))$$

Lorsque $J = 0$, si on ne tient pas compte de la perturbation quadrupolaire par le niveau rotationnel $J' = 2$, $I' (=F')$ est un bon nombre quantique.

A partir des expressions précédentes on voit que la prédissociation est alors purement hyperfine :

$$\Gamma_p(1u, v, O_u^+, v', 0, I', I') = \frac{a_v^2(1u)}{3} I'(I'+1) \quad \text{I.44}$$

Elle est maximum pour I' maximum.

Dans le cas de la perturbation par un niveau $1g$, un calcul numérique dans le cas $J = 0$ donne :

$$\Gamma_p(1g, v', O_u^+, v', 0, I', I') = \frac{a_v^2(1g)}{3} (c - I'(I'+1)) \quad \text{I.45}$$

où c est une constante indépendante de I' .

La prédissociation est alors au contraire maximum lorsque I est minimum.
(voir Figure I.8). Ce résultat très important doit permettre de différencier
une prédissociation du type u-g de celle de type u-u uniquement en étudiant
la structure hyperfine des raies $P(1)$.

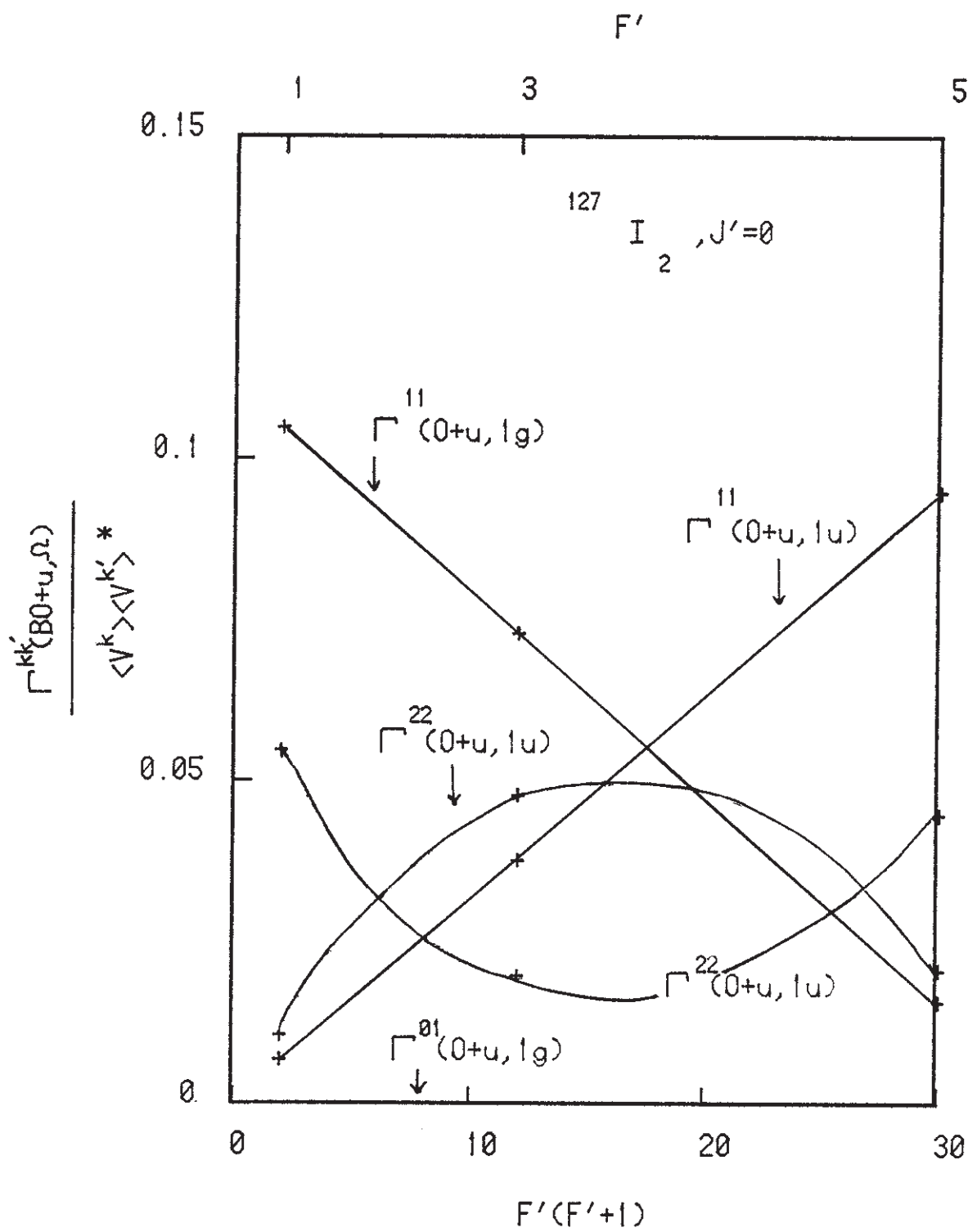


Figure I.8

I.5. LES PERTURBATIONS PRES DE LA LIMITE DE DISSOCIATION $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$:

LA PERTURBATION $1^1g - B O_u^+$

Nous avons vu au paragraphe I.1 que le label u-g est utilisé indifféremment dans trois cas :

- 1) Pour décrire le caractère par l'opération de symétrie $(ab)^*$ du groupe moléculaire de vraies symétries (Table I.4)
- 2) Pour décrire le caractère par l'opération de symétrie approchée i du groupe ponctuel $D_{\infty h}$ (Table I.3) d'une partie de l'hamiltonien électronique des molécules isotopiques telle que HD
- 3) Pour décrire la même symétrie i dans le cas où c'est un élément de symétrie de l'hamiltonien rovibronique complet, sans approximation de Born-Oppenheimer, d'une molécule strictement homonucléaire.

Les violations des symétries dans le cas 1 et 2 ont déjà été mises en évidence : d'une part, la violation de la parité associée à E^* observée dans le cas atomique assure la brisure de la symétrie $(ab)^*$, d'autre part, les termes non Oppenheimer de l'hamiltonien rovibronique ont permis de voir la brisure de i dans des molécules telle que HD (8). Dans le cas 3 la symétrie i peut être brisée si on inclut les interactions hyperfines. Jusqu'à ce travail ce phénomène n'avait pas été observé directement.

Certains faits expérimentaux, que nous discuterons en détail au chapitre VI, permettaient de penser qu'une perturbation u-g existe très près de la limite de dissociation $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ de la molécule d'iode. Notre propos sera dans ce paragraphe de montrer par le calcul de cette interaction, les effets qui en résultent.

Avant d'entreprendre ce calcul il est intéressant de constater que dans la région qui nous intéressera le nombre de niveaux électroniques est de dix (voir figure I.9), les écarts vibrationnels sont de l'ordre de $1-0.5 \text{ cm}^{-1}$, les écarts rotationnels de l'ordre de 0.05 cm^{-1} ($J \approx 10$) et le nombre de niveaux hyperfins par rotationnel de l'ordre de 20 ; ceci porte la densité de niveaux hyperfins à environ 8000 par cm^{-1} soit environ un niveau hyperfin tous les 3 MHz. En fait, étant donné les règles de sélection des transitions optiques, la densité des raies d'absorption tombe à une raie tous les 10 à 30 MHz. On comprend donc ainsi la nécessité des expériences sub-Doppler (d'autant plus que le phénomène que nous recherchons est d'origine hyperfine). D'autre part, la probabilité d'avoir une coïncidence en énergie entre deux niveaux hyperfins appartenant à deux états électroniques différents devient raisonnable.

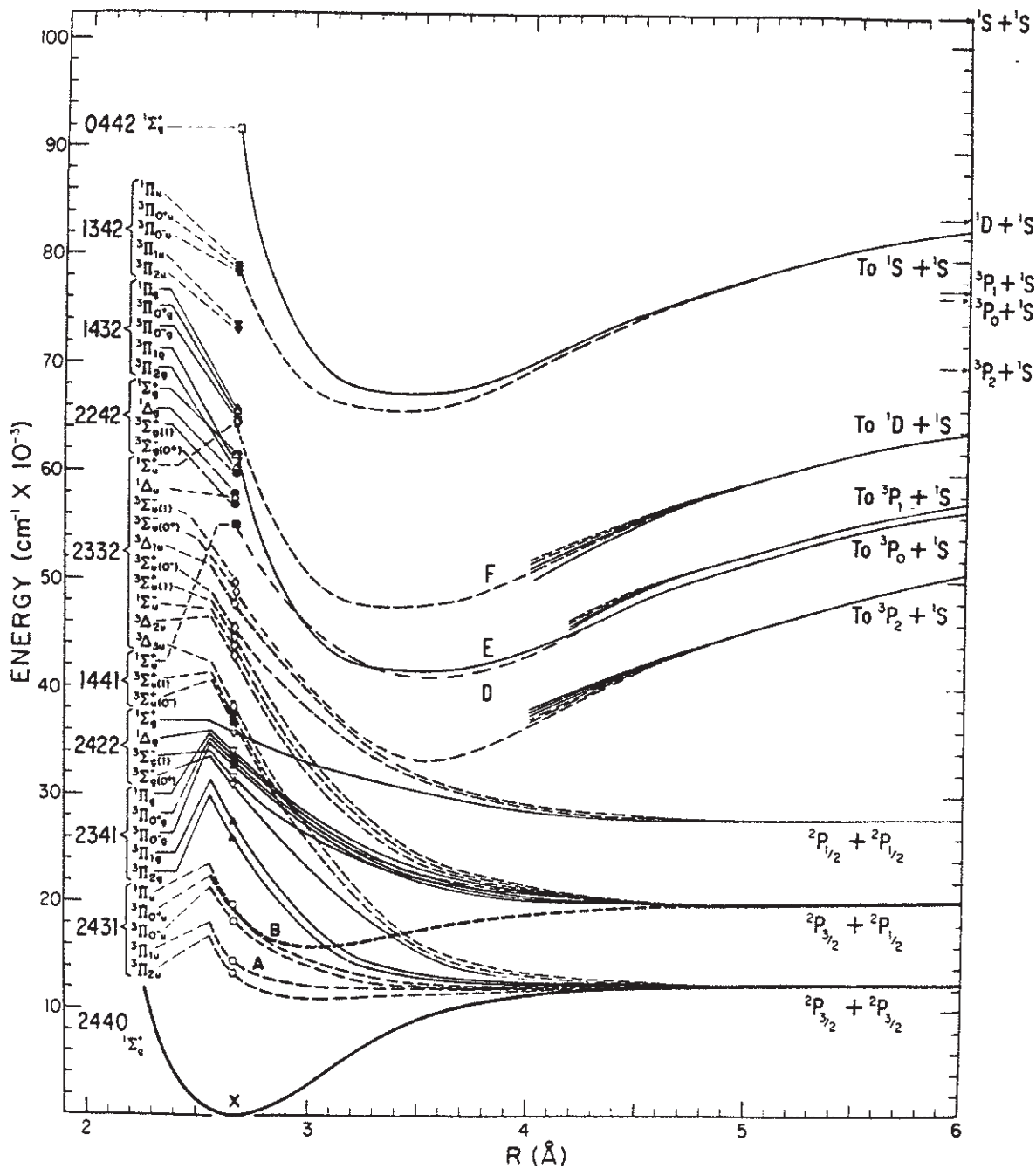
La perturbation u-g que nous avons mise en évidence a nécessité la diagonalisation directe des structures hyperfines des niveaux électroniques en interaction. Le problème essentiel est de calculer les éléments de matrice vibroniques $\langle V^k \rangle$ qui interviennent dans l'élément de matrice hyperfin de la formule I.28. Ce calcul devient aisé à longue distance internucléaire pour deux raisons :

1ère : La molécule passe la majeure partie de son temps sur la branche externe du potentiel, là où justement le recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelle entre deux états électroniques différents devient grand.

2ème : Très près de la limite de dissociation la distance internucléaire est telle que la base des atomes séparés pour les fonctions d'onde purement électronique est une très bonne approximation.

Nous allons d'abord nous intéresser au deuxième point.

IODINE REVISITED



(issue de R.S. Muliken, J. Chem. Phys., 55, 288 (1971)).

Figure I.9

I.5.1. La base des atomes séparés.

Une bonne approximation est d'écrire (7) :

$$\langle v^k \rangle = \langle v | v' \rangle \langle \bar{v}^k \rangle \times f(r_+) \begin{cases} f(r_+) = \frac{\hbar^2}{2\mu r_+^2} & \text{pour } k = 0 \\ = 1 & \text{pour } k = 1, 2 \end{cases}$$

où $\langle \bar{v}^k \rangle$ ne fait intervenir que les fonctions d'ondes électroniques et la partie tensorielle électronique de l'hamiltonien hyperfin.

Puisque la limite de dissociation en cause est ${}^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$, considérons deux atomes dans les états $|j = \frac{3}{2}, m_j\rangle$ et $|j' = \frac{1}{2}, m'_j\rangle$. La base des atomes séparés consiste à écrire les fonctions d'ondes moléculaires sous la forme :

$$C \left(| \frac{3}{2} m \rangle_a | \frac{1}{2} m' \rangle_b \pm | \frac{1}{2} m' \rangle_a | \frac{3}{2} m \rangle_b \right) \quad \text{I.46}$$

où les indices a et b indiquent que les fonctions d'ondes atomiques sont centrées sur l'atome a ou b. On a de plus dans le cas c de Hund :

$$\Omega = |m + m'|$$

Un état ungerade sera associé au signe + de I.46 et un état gerade au signe - de manière évidente.

On peut dénombrer les niveaux ayant pour limite de dissociation ${}^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ puisque :

$$-\frac{3}{2} \leq m \leq \frac{3}{2} \quad \text{et} \quad -\frac{1}{2} \leq m' \leq \frac{1}{2}$$

TABLE I.8

Construction des états ayant pour limite de dissociation $2P_{3/2} - 2P_{1/2}$
 $\Omega = |m + m'|$

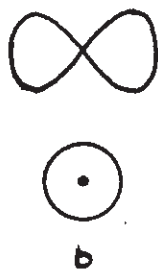
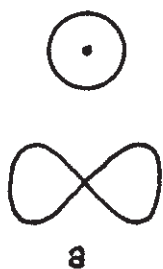
Ω	m	m'	u/g	
0	1/2	-1/2	u et g	} dégénérés deux fois
0	-1/2	1/2	u et g	
1	1/2	1/2	u et g	
1	$\frac{3}{2}$	-1/2	u et g	
2	$\frac{3}{2}$	1/2	u et g	

La table I.8 montre qu'il existe 10 niveaux ayant pour limite de dissociation $2P_{3/2} - 2P_{1/2}$ dont 6 sont dégénérés deux fois ($\Omega \neq 0$). La table des caractères de ces états est donnée en I.3. La constante c de l'expression I.46 est généralement prise égale à $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Ceci mérite en fait une explication : Supposons que nous n'ayons pour simplifier que deux états atomiques possibles $|\frac{3}{2} m\rangle$ et $|\frac{1}{2} m'\rangle$, on peut alors construire deux états $|u\rangle$ et $|g\rangle$ de la manière suivante :

$$|u\rangle = c_u (|\frac{3}{2} m\rangle_a |\frac{1}{2} m'\rangle_b + |\frac{1}{2} m'\rangle_a |\frac{3}{2} m\rangle_b)$$

$$|g\rangle = c_g (|\frac{3}{2} m\rangle_a |\frac{1}{2} m'\rangle_b - |\frac{1}{2} m'\rangle_a |\frac{3}{2} m\rangle_b)$$

Il est intéressant d'introduire les situations $|1\rangle$ et $|2\rangle$ qui sont les suivantes :



$$|1\rangle = |\frac{1}{2} m'\rangle_a |\frac{3}{2} m\rangle_b$$

$$|2\rangle = |\frac{3}{2} m\rangle_a |\frac{1}{2} m'\rangle_b$$

On a donc :

$$|u\rangle = c_u (|1\rangle - |2\rangle)$$

$$|g\rangle = c_g (|1\rangle + |2\rangle)$$

En normalisant on obtient :

$$|u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} (|1\rangle - |2\rangle)$$

I.47

$$|g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} (|1\rangle + |2\rangle)$$

où $S = \langle 1|2\rangle$ est l'intégrale de recouvrement entre $|1\rangle$ et $|2\rangle$.

Les situations $|1\rangle$ et $|2\rangle$ n'ont pas i pour élément de symétrie; par contre on a, puisque $i|1\rangle = -|2\rangle$:

$$i|u\rangle = -|u\rangle$$

I.48

$$i|g\rangle = |g\rangle$$

Prendre $c_u = c_g = \frac{1}{\sqrt{2}}$ c'est faire $S = 0$; or on peut montrer (5) que :

$$S \propto e^{-\frac{r}{r_e}} \quad \text{I.49}$$

où r est la distance internucléaire et r_e la distance d'équilibre. Dans la région où notre étude a porté on a :

$$10^{-3} < S < 10^{-5} \text{ pour } 70 < v' < 82$$

S est donc bien négligeable devant 1 ; par contre S n'est cependant pas nulle; ceci assure la liaison chimique.

On peut également mettre S sous la forme :

$$S \propto e^{-\frac{U(r)}{\hbar \omega_e}} \quad \text{I.50}$$

où $U(r)$ est la barrière de potentiel qu'il faut franchir pour passer de la situation $|1\rangle$ à $|2\rangle$.

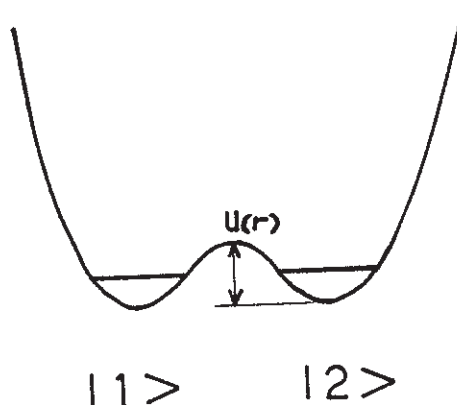


Figure I.10

Si $r \rightarrow \infty$, $U(r) \rightarrow \infty \Rightarrow S \rightarrow 0$.

Dans ces conditions, le système préparé à $t = 0$ dans l'un des états $|1\rangle$ ou $|2\rangle$ y restera. A la limite où S tend vers 0 la symétrie par le centre d'inversion i est brisée. On voit donc ainsi qualitativement que le couplage hyperfin entre deux états $|u\rangle$ et $|g\rangle$ deviendra d'autant plus grand que l'on s'approche de la limite de dissociation.

Les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ sont des états propres de l'hamiltonien hyperfin. En effet, compte tenu de l'orthogonalité des fonctions de bases atomiques centrées au même point on a :

$$\begin{aligned} \langle 1 | \bar{V}^k(e_i) | 2 \rangle &= \langle \frac{3}{2} m | \bar{V}^k(e_i) | \frac{1}{2} m' \rangle_i \langle \frac{1}{2} m' | \frac{3}{2} m \rangle_i \\ &= 0 \end{aligned}$$

(avec $i = a$ ou b , $i' = b$ ou a).

Ceci assure bien que l'hamiltonien hyperfin est non invariant par l'opération i .

Les 10 états ayant pour limite de dissociation $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ (Table I.8) peuvent se mettre sous la forme :

$$\sum_e c_e |j_e m_e \rangle_i |j'_e m'_e \rangle_{i'}$$

Les éléments de matrice à calculer sont de la forme :

$$\sum_{e m} \delta_{j'_e j_e} \delta_{m'_e m_e} c_e c_m \langle j_e m_e | \bar{V}^k(e_i) | j'_e m'_e \rangle_i \quad \text{I.51}$$

Il reste donc à calculer les éléments de matrice atomiques.

I.5.2. Calcul des éléments de matrice atomiques

Dans le cas quadrupolaire électrique ($k=2$) \bar{V}^2 n'agit que sur la partie orbitale des fonctions d'ondes ; par contre, dans le cas magnétique dipolaire ($k=1$) \bar{V}^1 agit à la fois sur la partie orbitale et de spin électronique et ne peut en règle générale être séparé en partie radiale et de spin.

Il s'agit donc de calculer les éléments de matrice \overline{V}^k sur la base atomique $\{|j m\rangle\}$ pour $j_l = j_m = j$ (formule I.51).

Le théorème de Wigner-Eckart permet d'écrire :

$$\langle j m' | \overline{V}_q^k | j m \rangle = (-1)^{j-m'} \begin{pmatrix} j & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \langle j || \overline{V}^k || j \rangle \quad \text{I.52}$$

Posons : $\langle j || \overline{V}^k || j \rangle = \beta(k, j)$

Nous avons tabulé $\langle j m' | \overline{V}_q^k | j m \rangle / \beta(k, j)$ en Annexe I.

L'élément de matrice réduit $\beta(k, j)$ s'exprime facilement en fonction des paramètres hyperfins atomiques. En effet, on a par définition (12) :

$$\begin{aligned} 1/2 \text{ eq}_j Q_{I_a} &= \langle j j | 2 V_0^2 | j j \rangle \times C_2 \\ I_a j a_j &= \langle j j | V_0^1 | j j \rangle \times C_1 \end{aligned}$$

où C_1 et C_2 sont les éléments réduits nucléaires (voir I.27') et $1/2 \text{ eq}_j Q_{I_a}$ et a_j sont les constantes hyperfines atomiques respectivement quadrupolaire électrique et magnétique dipolaire.

On en déduit en faisant le calcul dans ces cas particuliers que :

$$\beta(2, 1/2) = 0 \quad (\text{le gradient de champ électrique d'un atome } 1/2 \text{ est nul})$$

$$\beta(2, 3/2) = \sqrt{5} e q_{3/2} Q_{Ia}$$

$$\beta(1, 1/2) = \sqrt{3/2} a_{1/2}$$

$$\beta(1, 3/2) = \sqrt{15} a_{3/2}$$

En général ces paramètres ont été mesurés.

Pour $^{127}\text{I}_2$ on a :

$$1/2 e Q_{5/2} q_{3/2} = 1146 \text{ MHz} \quad (18)$$

$$a_{3/2} = 827 \text{ MHz} \quad (18)$$

$$a_{1/2} = 6586 \text{ MHz} \quad (19)$$

Les éléments de matrice électroniques $\langle \bar{V}^k \rangle$ peuvent alors être calculés à la limite de dissociation $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$. La table I.9 résume les résultats obtenus pour les termes magnétiques dipolaires (\bar{V}^1), quadrupolaire électrique (\bar{V}^2) ainsi que le terme gyroscopique (V), calculés entre l'état B O_u^+ et les états ayant même limite de dissociation.

Seuls les états $1'u, 0_g^-, 1'g$ et 0_u^- donnent un élément de matrice non diagonal pouvant conduire à une forte perturbation hyperfine d'origine magnétique dipolaire. La distinction entre les états c+ et c- laisse apparaître des règles de sélection différentes notamment pour le nombre quantique J. Par exemple, un état $1'g$ c+ sera couplé à l'état B O_u^+ sans changement de parité de J, par contre l'état $1'g$ c- le sera avec un changement d'une unité. D'autre part, il est intéressant de noter pour la suite qu'un niveau rotationnel J de l'état B O_u^+ ne peut être perturbé que par les niveaux J+1 et J-1 des états 0_u^- et 0_g^- .

Le calcul ab-initio de ces éléments de matrice électroniques sert d'une part pour le calcul direct de la perturbation hyperfine mais également pour le calcul des paramètres ($eq'Q$, c' , δ' , d' ...) intervenant dans l'hamiltonien effectif du 2ème ordre (9).

Il ne reste plus qu'à calculer le recouvrement vibrationnel $\langle v|v' \rangle$ pour déterminer complètement les éléments de matrice de l'hamiltonien hyperfin.

Nous avons reporté également l'élément de matrice électronique gyroscopique. Pour $r + \approx 10 \text{ \AA}$ il devient négligeable et une perturbation de type gyroscopique est peu probable d'autant plus que les potentiels des états $1u$ responsables de cette perturbation sont loin de celui de $B O_u^+$ comme nous le verrons au paragraphe suivant. Il est donc normal que les auteurs de la référence (20) n'aient rien observé.

1.5.3. Evaluation de $\langle v|v' \rangle$.

Dans le cas de $^{127}I_2$ Saute et Aubert-Frécon (21) ont calculé ab-initio les courbes de potentiel de tous les états ayant pour limite de dissociation $^2P_{3/2} - ^2P_{3/2}$, $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ et $^2P_{1/2} - ^2P_{1/2}$ pour des rayons internucléaires supérieurs à 7 \AA . Ils ont choisi un potentiel de la forme :

$$U(r) = E_D + \frac{c_5}{r^5} + \frac{c_6}{r^6}$$

et ont fait les calculs à l'aide de la base des atomes séparés. Les courbes de potentiels qu'ils ont obtenues ont été testées expérimentalement avec succès à la limite de dissociation $^2P_{3/2} - ^2P_{3/2}$ (22) pour plusieurs états électroniques. Par conséquent, leurs résultats pour la limite $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$

doivent également être fiables. La figure I.11 révèle déjà que l'état $1'g$ est très proche de l'état $B 0_u^+$.

Pour des niveaux vibrationnellement très excités près de la limite de dissociation, la molécule passe la majeure partie de son temps à longue distance internucléaire. Le recouvrement vibrationnel est essentiellement donné par le dernier lobe de la fonction d'onde au point tournant r_+ . Une bonne approximation en ce point est alors de confondre localement le potentiel avec sa tangente. On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger (23). On trouve :

$$\psi(r) = c \cdot A_+(-a\xi) \quad \text{I.54}$$

où A_+ est une fonction d'Airy calculée au point tournant r_+

$$a = \left(\frac{\partial U(r)}{\partial r} \right) / \left(\left| \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right| \right)$$

$$\xi = (r - r_+) \left[\frac{2\mu \left| \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right|}{\hbar^2} \right]^{1/2}$$

La figure I.12 montre le dernier lobe de la fonction d'onde vibrationnelle pour les états : $1'u$, 0_g^- , $1'g$, 0_u^- et $B 0_u^+$ pour une résonance avec le niveau $v' = 78$ de l'état $B 0_u^+$.

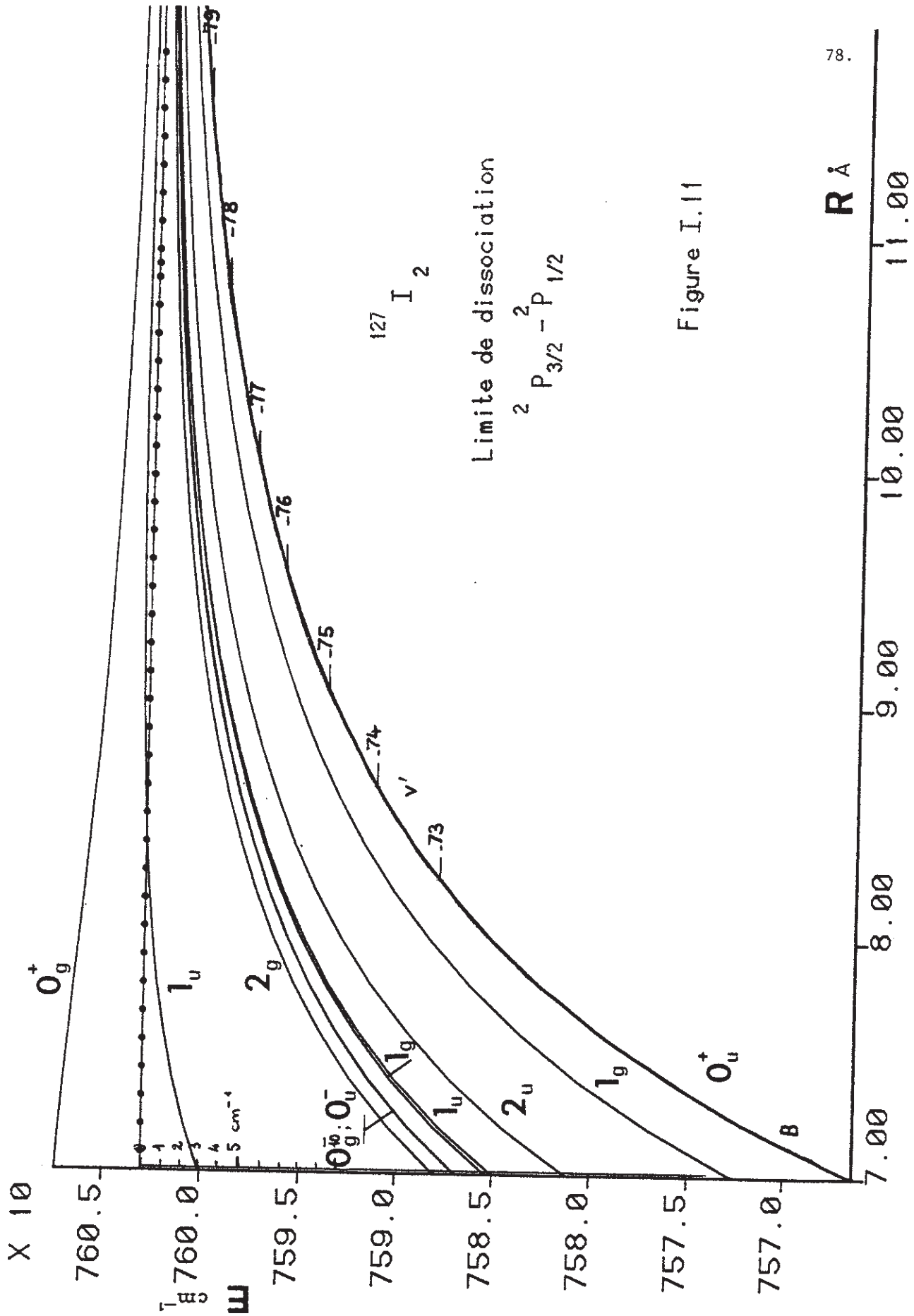


Figure I.11

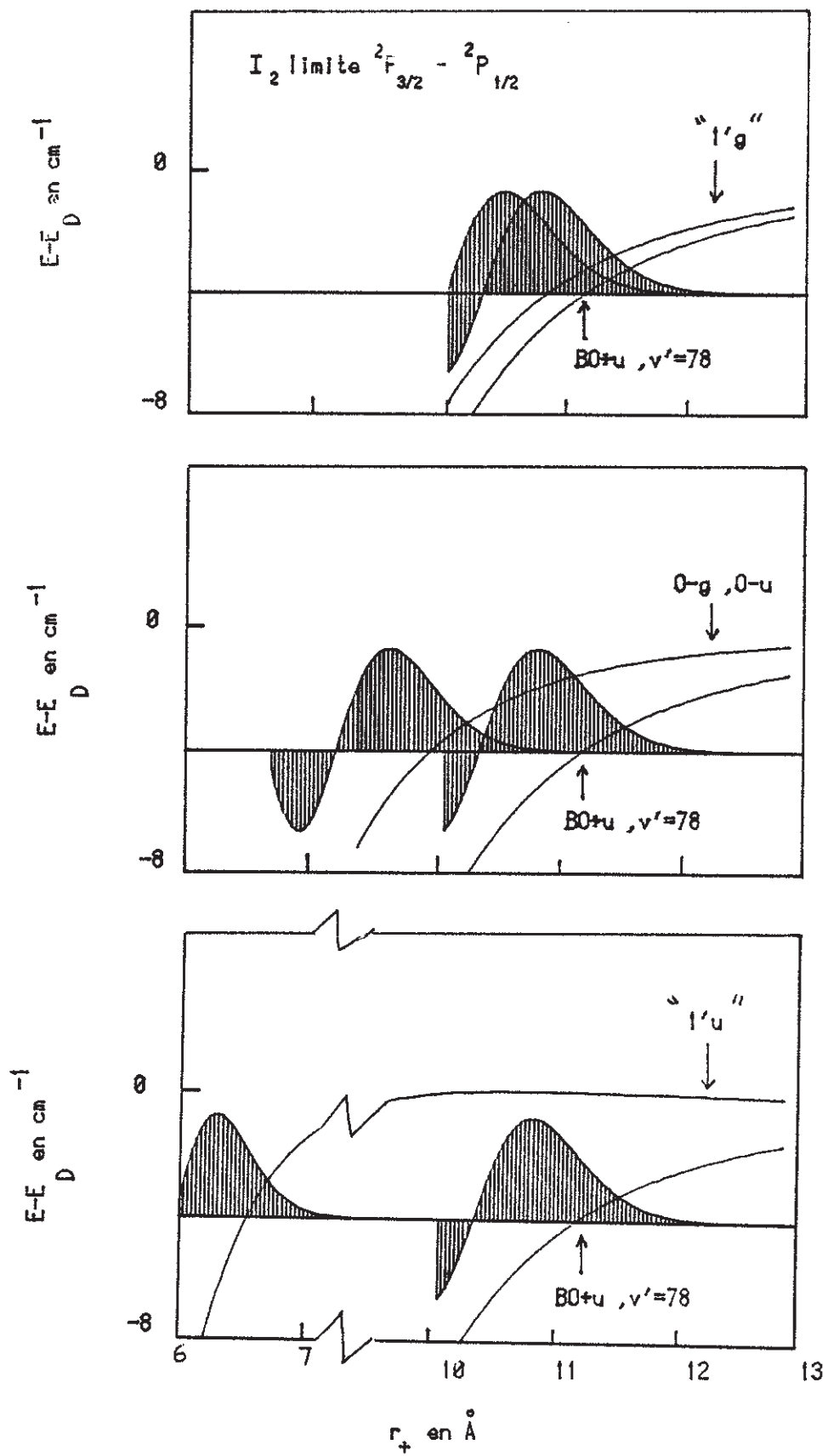


Figure I.12

Seul l'état $1'g$ donne un recouvrement vibrationnel avec $B O_u^+$ non négligeable pour un écart d'énergie inférieur ou de l'ordre de grandeur de l'élément de matrice hyperfin.

L'étude des structures hyperfines de la molécule d'iode au voisinage de la limite de dissociation ${}^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ est un cas favorable pour la mise en évidence de la brisure de la symétrie u-g. Nous l'avons effectivement observée. L'expérience et l'interprétation détaillée seront décrites dans les chapitres suivants.

I.5.4. Calcul ab-initio des paramètres effectifs du 2ème ordre près d'une limite de dissociation.

Les expressions des paramètres eq , c' , δ' et d' sont données dans la formule I.30. D'une manière générale, on doit calculer une quantité de la forme :

$$\sum_{\Omega} \sum_{\nu} \frac{\langle \nu^k \rangle \langle \nu'^k \rangle}{E_{O_u^+ \nu' J} - E_{\Omega \nu J}} \times C^{-ste} \quad \text{I.55}$$

La sommation porte sur tous les états électroniques ayant même limite de dissociation que l'état $B O_u^+$ et tous les niveaux vibrationnels. A la limite de dissociation l'approximation de Born-Oppenheimer permet d'écrire :

$$\langle \nu^k \rangle = \langle \nu | f(r) | \nu' \rangle \langle \bar{\nu}^k \rangle \quad \text{I.56}$$

avec $f(r) = 1$ pour les termes hyperfins ($k = 1$ et 2) et $f(r) = \frac{1}{r^2}$ pour le terme gyroscopique ($k = 0$). A longue distance internucléaire, la molécule passe la majeure partie de son temps au point tournant extérieur, aussi nous évaluerons la quantité $\langle v | f(r) | v' \rangle$ avec une très bonne approximation au point tournant extérieur r_+ , d'où :

$$\langle V^k \rangle \simeq P(r_+) \langle v | v' \rangle \langle \bar{V}^k \rangle$$

Le calcul ab-initio des paramètres effectifs fait donc intervenir deux quantités fondamentales

$$\langle \bar{V}^k \rangle$$

et

$$\sum_v \frac{|\langle v | v' \rangle|^2}{\Delta E}$$

La première a été calculée plus haut (table I.9) sur la base de Heitler-London. Il convient tout de même de considérer qu'un état $\Omega \neq 0$ est en fait une combinaison linéaire des états de la table I.9 : par exemple on a :

$$|{}''1'g''\rangle = 0,84 |1'g\rangle + 0,54 |1''g\rangle \quad (21)$$

pour les distances internucléaires considérées ($> 7 \text{ \AA}$).

Nous avons pu évaluer avec précision la quantité $\sum_{v'} \frac{|\langle v | v' \rangle|^2}{\Delta E}$ grâce aux courbes de potentiels calculées par Saute et Aubert-Frécon.

Il est bien évident que contrairement au paragraphe précédent, un calcul

au 2ème ordre n'est valable qu'en dehors de la résonance du dénominateur d'énergie, c'est-à-dire lorsque :

$$\Delta E \gg \overline{\langle v^k \rangle}$$

Le principe de Franck Condon est alors applicable : la perturbation se fait sans changement des vitesses et positions des noyaux. A longue distance internucléaire, les écarts d'énergie entre l'état $B O_u^+$ et les autres états étant petits (quelques cm^{-1}) devant l'énergie de vibration, la perturbation a lieu au point tournant extérieur r_+ .

La théorie semi-classique exposée au paragraphe précédent permet de retrouver ce résultat ; le recouvrement des fonctions d'onde de vibration ne fait intervenir que leur dernier lobe ; ce recouvrement est effectivement maximum lorsque les deux lobes sont l'un au-dessus de l'autre (figure I.12). D'où :

$$\sum_{v'} \frac{|\langle v | v' \rangle|^2}{\Delta E} = \frac{|\langle v | v' \rangle|^2}{\Delta E_{+(v')}} \quad \text{I.57}$$

Les courbes de potentiels calculées par Saute et Aubert-Frécon sont d'une grande utilité pour évaluer cette quantité. Les constantes c_5 et c_6 permettent d'évaluer le dénominateur

$$\Delta E_{+(v')} = \frac{\Delta c_5}{r_+^5} + \frac{\Delta c_6}{r_+^6} \quad \text{I.58}$$

$|\langle v | v' \rangle|^2$ peut être évalué en valeur absolue par un calcul RKR (voir chapitre VI).

Dans la référence (24) dont nous nous sommes largement inspirés, l'expression I.57 a été approximée à :

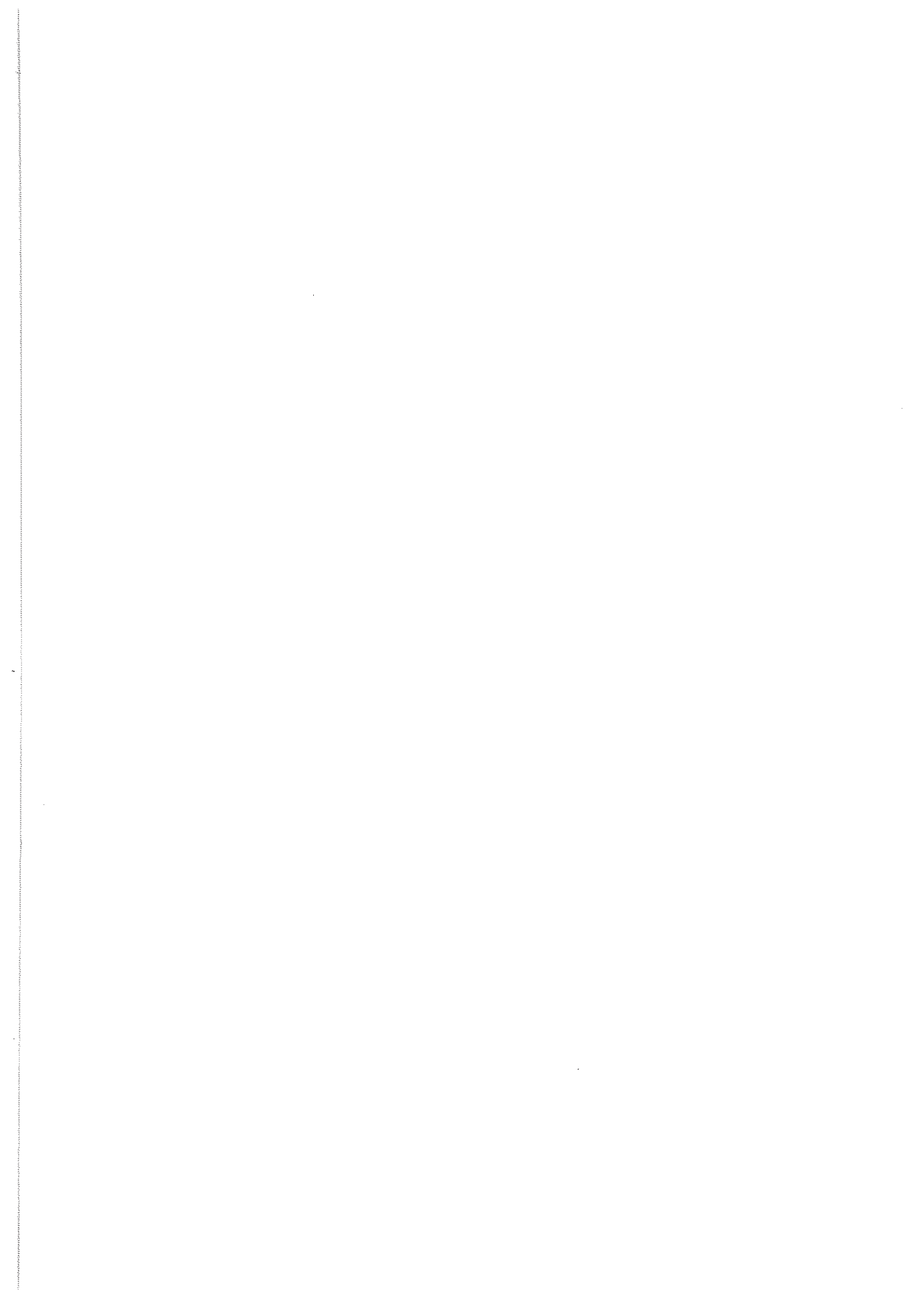
$$\frac{1}{E_D - E_{r^+}(B O_u^+)}$$

Nous verrons au chapitre VI que cette approximation ne permettait pas d'interpréter correctement nos résultats expérimentaux dès que $v' > 70$.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S. EZEKIEL et R. WEISS, Phys. Rev. Lett. 20, 91 (1968)
- (2) G.R. HANES et C.E. DAHLSTROM, Appl. Phys. Lett. 14, 362 (1969)
- (3) M.D. LEVENSON et A.L. SCHAWLOW, Phys. Rev. A 6, 10 (1972)
- (4) J.P. PIQUE, F. HARTMANN, R. BACIS and S. CHURASSY, Opt. Comm. 36, 354 (1981)
- (5) L. LANDAU et G. LIFCHITZ, Mécanique Quantique (édition MIR, Moscou 1967)
- (6) P.R. BUNKER, Molecular Symmetry and Spectroscopy (Academic Press, NY 1979)
- (7) M. BROYER, Thèse, Paris VI (1977)
J. VIGUE, Thèse, Paris IV (1978)
- (8) P.R. BUNKER, J. Mol. Spectrosc. 46, 119 (1973)
- (9) M. BROYER, J. VIGUE and J.C. LEHMANN, J. Physique 39, 591 (1978)
- (10) A. MESSIAH, Mécanique Quantique, tome 2 (Dunod, Paris 1964)
- (11) A.R. EDMONDS, Angular momentum in quantum mechanics (Princeton Univ. Press, NJ 1957)
- (12) R.L. COOK and F.C. DE LUCIA, A.J.P. 39, 1433 (1970)
- (13) S. GESTENKORN and P. LUC, Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode (Editions du C.N.R.S., Paris 1978)
P. LUC, J. Mol. Spectrosc. 80, 41 (1980)
- (14) W.G. HARTER, Phys. Rev. A 24, 192 (1981)
- (15) S. GERSTENKORN and P. LUC, Laser Chem. V1, 83 (1983)
- (16) J. VIGUE, M. BROYER et J.C. LEHMANN, J. Physique, 42, 937 (1981),
J. Physique 42, 949 (1981), J. Physique 42, 961 (1981)
- (17) M.A.A. CLYNE, M.C. HEAVEN and E. MARTINEZ, J.C.S. Faraday II, 76, 177 (1980)
- (18) E. LUC-KOENING, C. MORILLON and J. VERGES, Physica 70, 175 (1973)

- V. JACCARINO, J.G. KING, R.A. SATTEN and H.H. STROKE, Phys. Rev. 94,
1798 (1954)
- (19) R.ENGLEMAN, R.A. KELLER and B.A. PALMER, Appl. Opt. 19, 2767 (1980)
- (20) J.W. TROMP and R.J. LE ROY, S. GERSTENKORN and P. LUC, J. Mol. Spectrosc.
100, 82 (1983)
- (21) M. SAUTE and M. AUBERT-FRECON, J. Chem. Phys. 77, 5639 (1982)
et communications privées.
- (22) F. MARTIN, S. CHURASSY, R. BACIS, R.W. FIELD and J. VERGES, J. Chem.
Phys. 79, 3725 (1983)
- (23) J. VIGUE, Ann. Phys. (Fr) 3, 155 (1982)
- (24) J. VIGUE, M. BROYER and J.C. LEHMANN, Phys. Rev. Lett. 42, 883 (1979).



CHAPITRE II

LES METHODES D'AJUSTEMENT NUMERIQUE

Avant de passer à la description du dispositif expérimental, nous nous intéresserons dans ce chapitre à l'ajustement des spectres à l'aide des paramètres décrits dans le chapitre précédent. L'étude des phénomènes physiques qui nous ont motivés, passe par cette étape indispensable et souvent longue.

L'expérience montrant que les listings de programmes sont souvent incompréhensibles, nous ne les donnerons pas ici. Ils sont cependant disponibles. Nous nous intéresserons surtout à la description des méthodes utilisées et des "astuces" les plus déterminantes pour la réduction du temps de calcul. Les problèmes trop liés à la machine utilisée ne seront pas exposés ici (ce sont eux qui compliquent la lecture d'un listing). Les calculs ont été réalisés sur un ordinateur CII HB 68 et les programmes sont écrits en PL1.

II.1 AJUSTEMENT DES SPECTRES HYPERFINS.

Etant donné le nombre de structures hyperfines qu'il a été nécessaire d'ajuster pour cette étude, il a fallu rendre les programmes d'emploi facile et optimiser en permanence le temps de calcul. Deux cas de figure peuvent se présenter.

1 - Les paramètres du système à résoudre sont suffisamment bien connus (par extrapolation ou par estimation) pour que l'on puisse identifier,

d'emblée, les différentes transitions expérimentales, à l'aide de spectres synthétiques ; ce sera le cas pour les spectres d'absorption de l'iode ou du brome dans les zones correspondant à des vibrationnels $v' < 60$, l'ajustement des positions des raies hyperfines n'étant en général qu'une étape avant l'étude des phénomènes de prédissociation par exemple.

2 - Il est impossible d'obtenir un premier spectre synthétique permettant d'assigner un nombre suffisant de raies ; c'est le cas des structures hyperfines de niveaux vibrationnels très excités, où les paramètres hyperfins évoluent rapidement lorsqu'on change de vibrationnel ou de rotationnel.

Suivant le cas, nous avons utilisé l'une ou l'autre des méthodes exposées ici.

II.1.1 Méthode du gradient littéral

Nous montrons que cette méthode est utilisable en spectroscopie chaque fois que l'on sait linéariser l'hamiltonien par rapport aux paramètres du problème. Cette méthode nécessite une identification préalable des spectres expérimentaux et théoriques. La dérivée des paramètres à ajuster en fonction de la position des raies, nécessaire pour la convergence vers un écart quadratique moyen minimum, se calcule aisément à partir de la matrice des vecteurs propres.

II.1.1.1 Linéarisation

Dans la grande majorité des cas, il est toujours possible de décomposer les matrices à diagonaliser en une somme de produits entre un paramètre (ou un pseudo-paramètre) et une matrice qui ne dépend pas des paramètres. Pour plus de clarté, prenons un exemple : soit deux niveaux rovibroniques 1 et 2, dont les structures hyperfines seraient obtenues par diagonalisation des hamiltoniens $H_1 = a_1 \mathcal{H}_1$ et $H_2 = a_2 \mathcal{H}_2$, où a_1 et a_2 sont des éléments réduits électroniques communs respectivement à tous les éléments de H_1 et H_2 . \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 sont supposés indépendants de a_1 et a_2 .

Supposons que les structures hyperfines de 1 et 2 se perturbent mutuellement avec un élément non diagonal $H_{12} = a_{12} \mathcal{H}_{12}$, où a_{12} est un élément réduit électronique. On doit alors diagonaliser la matrice :

$$H = \begin{pmatrix} a_1 \mathcal{H}_1 & a_{12} \mathcal{H}_{12} \\ a_{12} \mathcal{H}_{12} & a_2 \mathcal{H}_2 + \Delta E \end{pmatrix}$$

où ΔE est la distance des centres de gravité des structures hyperfines de 1 et 2. ΔE peut être un paramètre. H peut se mettre sous la forme linéaire suivante :

$$H = a_1 \begin{pmatrix} \mathcal{H}_1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + a_2 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{H}_2 \end{pmatrix} + a_{12} \begin{pmatrix} 0 & \mathcal{H}_{12} \\ \mathcal{H}_{12} & 0 \end{pmatrix} + \Delta E \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

On peut donc écrire l'hamiltonien sous la forme :

$$H = \sum_i a_i \mathcal{H}_i \quad (\text{II.1})$$

où les a_i sont maintenant les paramètres et pseudo-paramètres, nécessaires à la linéarisation de H.

La diagonalisation de H donne la matrice des valeurs propres

$$E = V^t H V \quad (\text{II.2})$$

où V est la matrice des vecteurs propres.

On a alors :

$$E = \sum_i a_i V^t \mathcal{H}_i V \quad (\text{II.3})$$

Posons

$$X_i = V^t \mathcal{H}_i V \quad (\text{II.4})$$

D'où

$$E = \sum_i a_i X_i \quad (\text{II.5})$$

La fréquence expérimentale d'une transition k associée à un niveau l de l'état excité (') et m de l'état fondamental (") s'écrit :

$$\nu_k = \nu_0 + E'_l - E''_m + \delta_k \quad (\text{II.6})$$

où ν_0 est une fréquence de référence

δ_k est l'écart entre expérience et théorie.

Toutes les composantes de E ne sont pas utiles pour décrire les transitions observées (règles de sélection ou intensités non observables). Appelons alors \tilde{X}_i la matrice réduite aux seuls éléments utiles pour décrire les transitions observées.

Il vient alors :

$$\nu_k = \nu_0 + \sum_i a'_i \tilde{X}'_{il} - \sum_j a''_j \tilde{X}''_{jm} + \delta_k \quad (\text{II.7})$$

Posons :

$$X = \begin{pmatrix} 1 & \dots & \tilde{X}_{ie} & \dots & -\tilde{X}_{jm}'' \end{pmatrix}$$

$$A = \begin{pmatrix} v_0 \\ \vdots \\ a_i \\ \vdots \\ a_j'' \end{pmatrix} \quad v = \begin{pmatrix} \vdots \\ v_k \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \Delta = \begin{pmatrix} \vdots \\ \delta_k \\ \vdots \end{pmatrix}$$

(v_0 est considéré comme paramètre)

D'où :

$$v = XA + \Delta \tag{II.8}$$

La position des raies apparaît donc sous forme linéaire par rapport aux paramètres. La méthode du gradient peut alors s'appliquer. Il s'agit de minimiser la quantité :

$$S = \| v - XA \|^2 \tag{II.9}$$

Si la relation II.8 était parfaitement linéaire, la méthode classique des moindres carrés consisterait, à partir d'un jeu de paramètres initiaux A_0 , à leur apporter la correction

$$\Delta A = (X_0^t X_0)^{-1} X_0^t \Delta v \tag{1} \tag{II.10}$$

avec $\Delta v = v_{\text{exp}} - X_0 A_0$

La formule II.10 donne la dérivée des paramètres par rapport à la position des raies. En fait, dans notre cas, X_0 , obtenu par diagonalisation de H , dépend des paramètres A_0 . On procède alors par itérations successives en améliorant de proche en proche A et X jusqu'à ce que l'écart quadratique moyen converge vers son minimum à un ϵ près déterminé par avance.

II.1.1.2 Les identificateurs

La méthode présentée plus haut nécessite d'associer à l'avance, à une transition expérimentale ν_k , les niveaux d'énergie hyperfins E'_1 et E''_m (formule II.6). D'où l'utilisation d'identificateurs.

L'identificateur ne peut pas être le numéro d'ordre dans lequel apparaissent les raies calculées car celui-ci évolue avec les paramètres. Nous ne chercherons pas à faire la liste des identificateurs que l'on pourrait utiliser. L'origine physique de l'identification importe d'ailleurs peu dans un programme relativement général ; il suffit qu'il soit unique et sans ambiguïté. Nous ne décrirons ici que les identificateurs que nous avons retenus.

F étant le seul bon nombre quantique, les matrices H'' et H' (respectivement associées aux états électroniques fondamentaux et excités) peuvent se réorganiser par bloc-diagonaux de même F'' et F' . Par suite nous avons choisi comme premiers identificateurs les quantités $N'' = F'' - J''$ et $N' = F' - J'$ qui sont des nombres compris entre $-2 I_a$ et $2 I_a$ où I_a est le spin nucléaire d'un noyau.

Afin d'éviter les phénomènes d'anticroisements de niveaux, il est intéressant d'ordonner les niveaux d'énergie hyperfins pour une même valeur de F'' ou F' . Les deux derniers identificateurs que nous avons choisis sont les numéros d'ordre n' et n'' correspondant. n' et n'' sont pris parmi des nombres impairs ou pairs suivant que les états sont ortho ou para. Ces quatre identificateurs sont suffisants pour assurer l'unicité du "nom" d'une transition hyperfine.

II.1.1.3 Les limites de la méthode

Cette méthode ne marche qu'au delà d'un certain seuil d'amorçage. Ce seuil est atteint lorsqu'on a trouvé un jeu de paramètres initiaux assez proches de la réalité pour identifier un nombre de raies suffisantes comparativement au nombre de paramètres variables. L'expérience montre alors que la convergence est extrêmement rapide (< 10 itérations). On augmente la précision sur les paramètres en rajoutant les raies expérimentales au fur et à mesure qu'on les identifie.

Le défaut de cette méthode est que si on n'est pas en mesure d'estimer les paramètres avec une précision suffisante, le seuil d'amorçage peut ne jamais être atteint. Nous avons rencontré cette situation lors des études de la limite de dissociation de l'état BO_u^+ où les paramètres varient rapidement d'un vibrationnel à l'autre.

D'où la recherche et le développement des méthodes suivantes.

II.1.2 Méthode de visualisation graphique

La méthode du gradient ne fait intervenir que les positions des raies. Or, les intensités sont aussi des données extrêmement importantes : l'oeil humain fait d'ailleurs un choix très fin en utilisant les intensités pour l'identification citée plus haut. La méthode que nous avons développée consiste à faire apparaître sur un écran graphique les spectres expérimentaux et théoriques l'un en dessous de l'autre et de faire évoluer le plus rapidement possible ce dernier en changeant les paramètres par l'action d'une seule touche. L'oeil humain, contrairement à un ordinateur, permet l'acquisition presque simultanée des spectres théoriques et expérimentaux (positions et intensités comprises) et d'en faire une rapide comparaison. Avec un peu d'entraînement, on peut même mémoriser les quelques spectres théoriques précédant le dernier affiché, et ainsi prévoir l'évolution à donner aux paramètres.

Cette méthode a largement contribué à la mise en évidence de la perturbation u-g exposée dans le dernier chapitre.

Pourtant, lorsqu'on est très loin de la solution l'évolution que l'on donne aux paramètres est très subjective ; on se déplace dans l'espace des paramètres en ligne brisée comme dans un labyrinthe sans jamais trouver la sortie. D'où la mise au point de la méthode suivante.

II.1.3 Méthode de Monte-Carlo et de reconnaissance de forme

L'espace des paramètres peut toujours être borné par des limites physiques raisonnables. D'autre part, la méthode de Monte-Carlo permet de paver cet espace de manière homogène. Le problème est alors de comparer rapidement les formes des spectres expérimentaux et théoriques (comme le fait si bien l'oeil) pour un nombre important de tirs au hasard des paramètres hyperfins. Ce n'est évidemment pas possible exactement : pourtant le calcul de ce que nous appelons le taux de recouvrement permet de s'approcher du résultat.

Le principe est le suivant (voir figure II.1) : on remplace les raies expérimentales par des triangles de hauteurs égales aux intensités mesurées et de largeur de l'ordre de la largeur des raies observées. Au fur et à mesure que les raies théoriques sont calculées, on recherche leur coïncidence possible avec une raie-triangle et on augmente le taux de recouvrement de la quantité $AB \times I_{th}$ (figure II.1). Ce taux peut se mettre sous la forme :

$$\tau_r = \sum I_{th} \times I_{exp} \times \gamma \quad (II.11)$$

$$\text{avec } \gamma = \begin{cases} 1 - \frac{|v_{exp} - v_{th}|}{\delta v} & \text{si } |v_{exp} - v_{th}| < \delta v \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

L'expérience nous a montré que la quantité à optimiser était :

$$n_r \times \tau_r$$

où n_r est le nombre de raies théoriques qui donnent une contribution non nulle à τ_r . En effet, il peut arriver qu'un nombre très limité de raies intenses juste en coïncidence donne une solution aberrante.

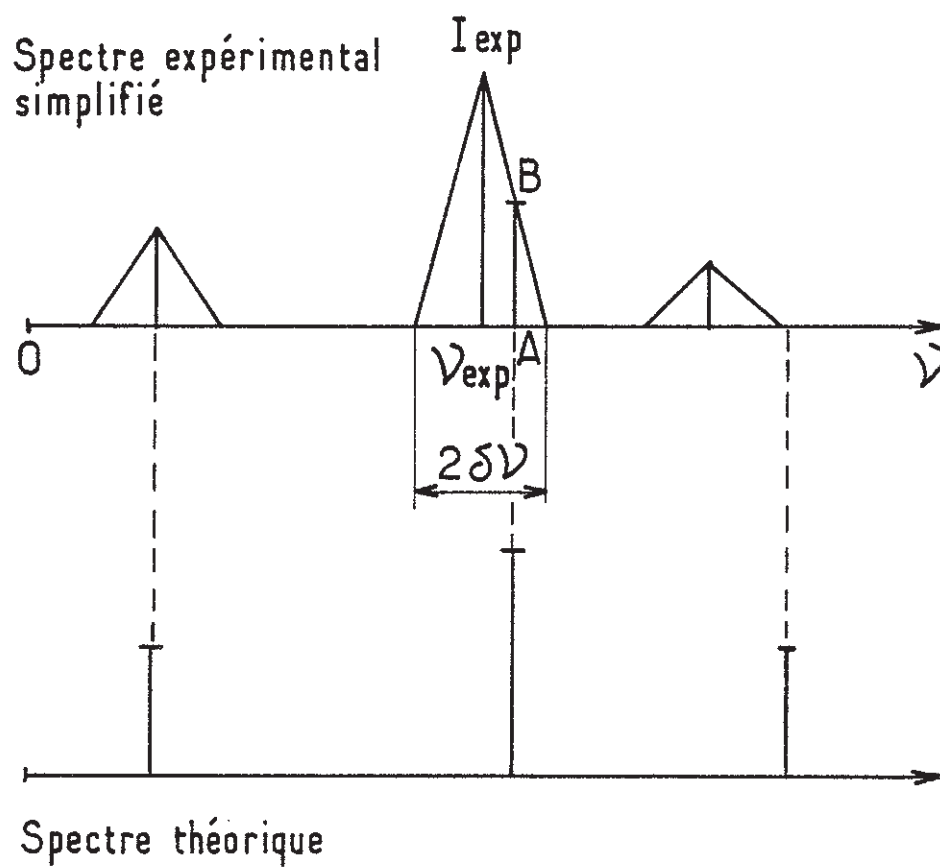


Figure II.1

L'avantage de l'utilisation de $\bar{\tau}_r$ est que la proximité de deux raies théorique et expérimentale est pondérée favorablement ou défavorablement suivant que leurs intensités sont proches ou très différentes. Il suffit alors de tracer des lignes de niveaux (ou plutôt des surfaces) dans l'espace des paramètres en fonction de la quantité $n_r \times \bar{\tau}_r$ pour localiser le maximum le plus probable. Il arrive qu'il y ait des maximums secondaires. Un retour à la méthode 2 autour de ces maximums permet de trancher. La fin de l'ajustement se fait alors soit par la méthode 1 soit par cette méthode en resserrant les bornes de l'espace des paramètres autour du maximum isolé ; les résultats sont équivalents compte tenu de notre précision expérimentale.

L'avantage supplémentaire de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas le mode conversationnel avec l'ordinateur ; il suffit de définir à l'avance les bornes de l'espace des paramètres ainsi que le nombre maximum de tirs au hasard ; le programme peut alors tourner la nuit aux tarifs réduits.

II.2 LES ALGORITHMES.

Nous ne chercherons pas à détailler les algorithmes. Nous voulons simplement donner dans ce paragraphe les "astuces" déterminantes pour l'optimisation des programmes dont le temps de calcul pourrait, si on n'y prenait garde, devenir prohibitif.

II.2.1 Construction de la matrice H

L'algorithme suivi est schématisé sur la figure II.2. La linéarisation de H introduit plus haut fait apparaître les quantités \mathcal{H}_i indépendantes des paramètres et pseudo-paramètres. Il est donc avantageux, pour une shf donnée, de calculer une seule fois les \mathcal{H}_i et de les stocker (voir figure II.2). Ce calcul fait intervenir la partie tensorielle de la formule générale I.28 ainsi que celle correspondant aux termes effectifs de Broyer et al. (ϵ' , δ' , d') (2) ; un nombre important de $3j$, $6j$ et $9j$ sont alors à calculer. Dans les routines de nj , deux simplifications permettent de gagner du temps de calcul :

1 - Seuls les termes contenant le nombre quantique I_a nécessitent des routines où les nombres quantiques sont des flottants ; le travail en entier permet notamment de gagner du temps dans la recherche des règles du triangle.

2 - La généralité des routines nj nécessite le passage par le calcul du logarithme des factorielles intervenant dans le calcul standard des

n_j . Ces nombres ont été calculés une fois pour toutes et mis dans une table.

La construction de H intervient chaque fois qu'on modifie les paramètres. F restant toujours un bon nombre quantique, la construction ainsi que la diagonalisation se fait par blocs correspondant à la même valeur de F. La dimension d'un tel bloc peut s'écrire sous la forme :

$$n(F) = n_e \times n_J \times n_I(J, F) \quad (\text{II.12})$$

n_e est le nombre d'états électroniques perturbateurs. La plupart de ces états qui perturbent notamment l'état BO_u^+ étudié, sont suffisamment éloignés pour que la théorie des perturbations au second ordre suffise. Seuls les états créant une forte perturbation contribuent à la valeur de n_e ; leur contribution sera 1 si $\Omega = 0$ et 2 si $\Omega \neq 0$ afin de tenir compte des états dégénérés C^+ et C^- (voir chapitre I).

n_J est le nombre de niveaux rotationnels à l'intérieur d'un état électronique donné, qu'on doit inclure pour tenir compte des perturbations hyperfines. La valeur de n_J dépend des écarts rotationnels qui évoluent comme $2B_v J$ comparativement à la structure hyperfine. Cette valeur dépendra donc de la structure du niveau rovibronique étudié. La discussion du chapitre I, concernant l'état BO_u^+ de la molécule d'iode, montre que n_J peut prendre les valeurs 1,5 et même > 5 dans le cas des structures superhyperfines.

$n_I(F, J)$ est le nombre de niveaux hyperfins pour une valeur de F et de J donnée. En tenant compte des états ortho et para, $n_I(F, J) \leq (2 I_a + 1)/2$.

La dimension d'un bloc dépend aussi fortement de F . L'avantage de la formule I.28 du chapitre précédent est de fournir une expression unique des éléments de matrice, et de contenir la plupart des règles de sélections exprimées dans les routines des n_j .

Il suffit alors de remplir la matrice la plus large correspondant au cas $F - J = 0$ et d'éliminer ensuite les lignes - colonnes nulles (figure II.2). La figure II.3 représente un exemple de matrice à diagonaliser représentant la perturbation de l'état BO_u^+ par un état électronique l'g très proche pour $J' = 27$.

II.2.2 Diagonalisation

Le choix de la méthode dépend du type de matrice à diagonaliser. La méthode la plus rapide que nous avons utilisée est celle de Householder (3) implantée dans toutes les bibliothèques d'ordinateurs. Elle consiste à rendre la matrice tridiagonale ; la diagonalisation récurrente se fait alors beaucoup plus rapidement.

Il convient de signaler une "astuce" (que nous n'avons pas eu le temps de mettre en pratique). Lors de l'ajustement d'une structure hyperfine. La matrice à diagonaliser ne diffère de la précédente que par la correction apportée aux paramètres. Cette différence n'est jamais très importante. Aussi pour limiter le nombre d'itérations lors de la nouvelle diagonalisation, il serait plus astucieux d'écrire la nouvelle matrice sur la base qui a conduit à la dernière diagonalisation ; l'expérience montre qu'alors la matrice est "presque diagonale".

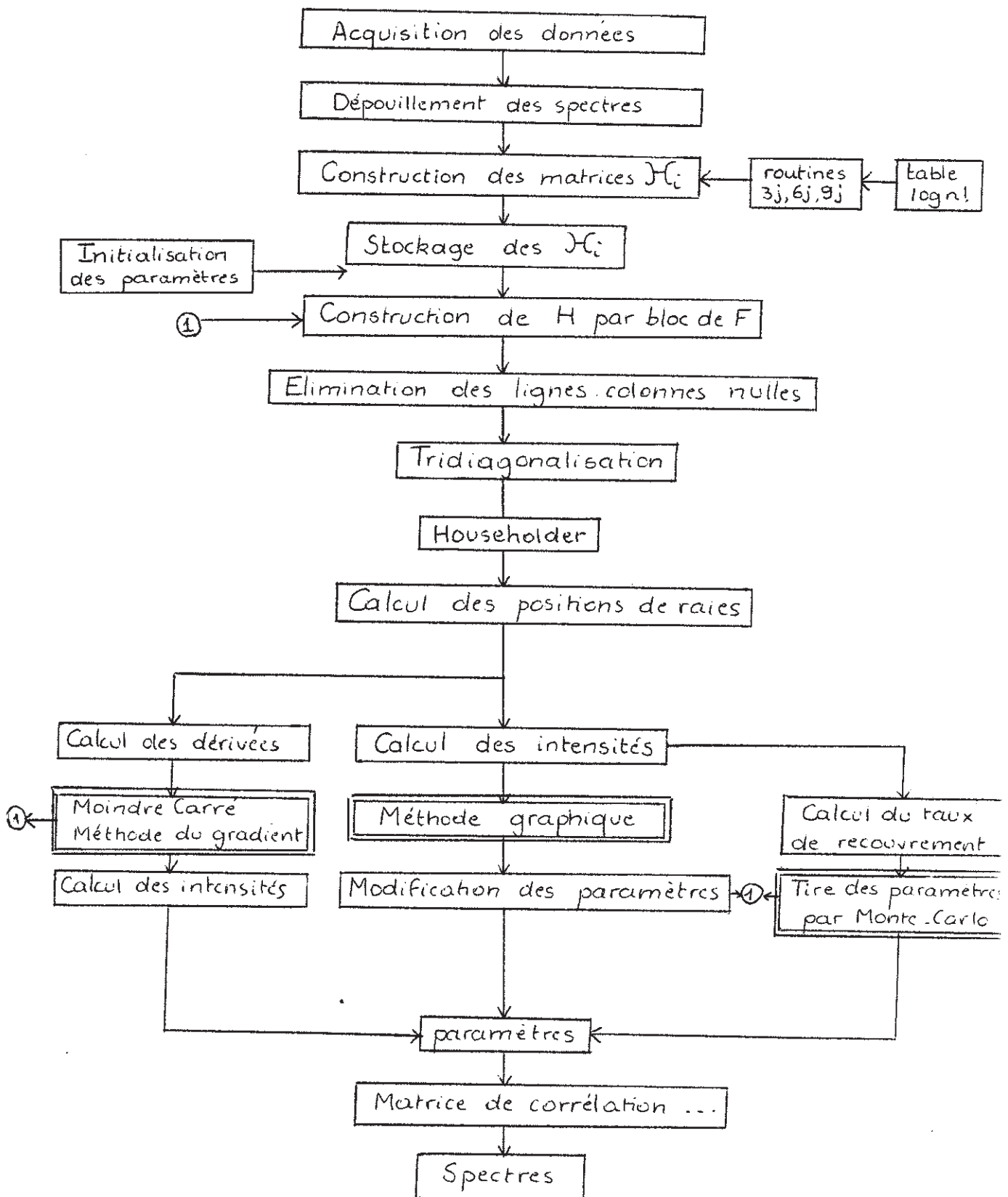


Figure II.2

II.2.3 Calcul des intensités

Dans la méthode du gradient, l'optimisation de ce calcul importe peu car il n'intervient qu'une seule fois à la fin de l'ajustement (figure II.2). Par contre, pour les deux autres méthodes, il intervient à l'intérieur de la boucle itérative ; le temps de ce calcul peut être plus long que la diagonalisation elle-même. La formule I.32 donne l'expression générale de ce calcul. Les valeurs des $3j$ et $6j$ qui apparaissent sont en fait calculées et stockées en même temps que les \mathcal{H}_i . Ceci suffit pour réduire ce temps de calcul de manière satisfaisante. De plus, on a vu que 137 transitions hyperfines sont permises pour le système $B \longrightarrow X$ de la molécule d'iode (tant que B reste 0_u^+). Les intensités de ces transitions qui s'étalent de 1 à 10^{-9} ne sont pas toutes observables. Il est alors possible dès la première itération d'éliminer du calcul celles dont le signal ne pourra jamais dépasser le bruit expérimental.

II.3 AJUSTEMENT DES PREDISSOCIATIONS.

Nous avons vu au chapitre précédent que l'inverse de la durée de vie d'un niveau hyperfin s'écrit :

$$\Gamma = \Gamma_{\text{rad}} + \sum_{\text{II}''} \alpha(\text{II}'') \alpha^*(\text{I}) \sum_{k=0}^2 \sum_{k'=0}^2 \Gamma^{kk'} = \frac{\alpha_{kk'} \gamma^{kk'}}{\Gamma} \quad (\text{II.13})$$

où les $\alpha_{kk'}$ sont les paramètres d'origine électronique et vibrationnelle, les $\gamma^{kk'}$ sont indépendants des paramètres et les α sont les coefficients des vecteurs propres associés aux niveaux étudiés.

La prédissociation affecte peu les positions des raies hyperfines, aussi les α sont obtenus par ajustement préalable des spectres hyperfins par la méthode n° 1 décrite plus haut qui ne nécessite pas la connaissance des intensités.

Les phénomènes de prédissociation ont été étudiés à l'aide de deux techniques :

- 1 - mesure de durées hyperfines
- 2 - mesure d'intensités hyperfines.

La première technique donne directement la probabilité de prédissociation et la formule linéaire II.13 se prête bien à une méthode du gradient identique dans son principe à celle décrite plus haut.

Dans le cas de la technique 2, l'intensité d'une transition hyperfine est donnée par :

$$J = N I_0 \frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma} \quad (\text{II.14})$$

où I_0 est l'intensité calculée après diagonalisation sans tenir compte de la prédissociation ; N est un facteur de normalisation et Γ est donné par II.13.

Les paramètres ajustables sont : N , Γ_{rad} et les a_{kk}' . La dérivée des intensités par rapport aux paramètres, est aisément calculable aussi

\mathcal{J} peut se mettre sous la forme :

$$\mathcal{J} = AX$$

où A est la matrice des paramètres et X la matrice des dérivées. Cette dernière dépend en fait des paramètres, donc comme au paragraphe II.1 la méthode du gradient par itérations successives doit être appliquée.

\mathcal{J} s'écrit aussi :

$$\mathcal{J} = NI_0 \frac{1}{1 + \sum_{II''} \alpha(II'') \alpha^*(I) \sum_{kk'} \frac{a_{kk}'}{\Gamma_{\text{rad}}} \gamma^{kk'}} \quad (\text{II.15})$$

On voit donc que Γ_{rad} est totalement corrélé aux a_{kk}' ; on ne déterminera par des mesures d'intensités que les quantités $\frac{a_{kk}'}{\Gamma_{\text{rad}}}$

contrairement au cas de mesure directe de durée de vie hyperfine.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- (1) C. ATHENOUR
Thèse (1975)
- (2) M. BROYER, J. VIGUE et J.C. LEHMANN
J. Physique 39, 591 (1978)
- (3) J.H. WILKINSON and C. REINSCH
Handbook for Automatic Computation
Volume II, Linear Algebra
Spinger-Verlag (1971)

CHAPITRE IIILE MONTAGE EXPERIMENTAL

Pour les études que nous avons entreprises, le montage expérimental devait avoir une certaine souplesse d'une part par le choix de la molécule ($^{127}\text{I}_2$, $^{129}\text{I}_2$, Br_2) la mieux adaptée à une étude donnée, d'autre part par le choix de la longueur d'onde d'excitation (6000 - 5000 Å). Ces études nécessitant la résolution subdoppler, deux techniques essentielles s'offraient à nous : la technique d'absorption saturée (ou ses dérivées) et la technique du jet supersonique. Nous verrons plus bas que la puissance de cette dernière est telle qu'elle a été souvent préférée ; la première est restée tout de même la seule possible pour l'étude d'un isotope rare comme l'iode 129 et pour l'étude des shf des premiers états ioniques de l'iode par double résonance.

L'avènement du laser à colorant en anneau apporte la solution pour une source d'excitation dans le visible, monomode, fine (1MHz), accordable, balayable (> 30 GHz) et puissante (qq. centaines de mW) de manière commerciale pour des colorants d'utilisation aisée comme la rhodamine 6G (6000 Å) et au prix de l'investissement en temps et des "astuces" des expérimentateurs pour des longueurs d'onde moins courantes, plus particulièrement dans notre cas dans le bleu.

La mise en vente sur le marché de microordinateurs relativement fiables et de coût faible nous a permis d'acquérir les données spectroscopiques (spectre hyperfin, décroissance radiative des niveaux hyperfins excités, longueur d'onde...) et de faire faire au microordinateur le dépouillement de ces

données de manière beaucoup plus rapide et plus systématique qu'à la main. Une conséquence extrêmement importante de cette acquisition de données a été d'obtenir une précision relative du lambda-mètre meilleure que le MHz en faisant une étude statistique de l'ensemble des données fournies par l'appareil (1 mesure toutes les secondes).

L'ensemble de ces conditions remplies nous a permis de faire une exploration assez systématique et de suivre les phénomènes qui nous intéressaient plus particulièrement à l'approche de la limite de dissociation $2P_{3/2} - 2P_{1/2}$ de l'iode.

Dans ce chapitre, nous montrons pourquoi la technique de spectroscopie subdoppler en jet supersonique a été préférée. Nous décrivons le dispositif expérimental associé à cette technique en insistant plus particulièrement sur l'apport important de l'acquisition de données par microordinateur. Nous décrivons également le dispositif de mesure de durées de vie hyperfines ainsi que les quelques expériences faites en cellule.

III.1 JET SUPERSONIQUE ET ABSORPTION SATURÉE.

Parmi les méthodes qui permettent de s'affranchir de l'effet Doppler, nous avons expérimenté le jet supersonique et l'absorption saturée. La supériorité de la première technique nous a conduit, pour l'étude qui a été entreprise, à abandonner l'absorption saturée. Le critère décisif, en faveur du jet supersonique, est certainement le gain obtenu sur le signal sur bruit. Ce gain est expérimentalement illustré sur la figure II.1. Les spectres a et b ont été enregistrés avec le même laser (même largeur, même puissance) respectivement par les techniques d'absorption saturée et du jet supersonique de première génération. Nous constatons un gain d'un ordre de grandeur au moins pour la deuxième technique. En fait, la plupart de nos expériences ont été réalisées à l'aide d'un jet de deuxième génération et d'un système de détection qui optimisent encore le rapport signal sur bruit. Une description détaillée de ces techniques sera donnée plus bas. Nous essayons dans ce paragraphe de comprendre d'où vient réellement ce gain.

Le signal \mathcal{J}_{jet} d'un jet supersonique, exprimé en nombre de quanta $h\nu$ échangés par unité de temps, est le produit de l'efficacité d'excitation η_{jet} par le flux apparent de molécules ϕ_{jet} .

$$\mathcal{J}_{\text{jet}} = \eta_{\text{jet}} \phi_{\text{jet}}$$

soit
$$\mathcal{J}_{\text{jet}} = \eta_{\text{jet}} n(v, J, \tilde{I}, F) S v \quad (\text{III.1})$$

où $n(v, J, \tilde{I}, F)$ est la population d'un niveau hyperfin donné, S la section apparente du jet vue par le faisceau laser et v la vitesse du jet (figure III.2)

En cellule pour une pression de l'ordre de 100 mtorr d'iode, le libre

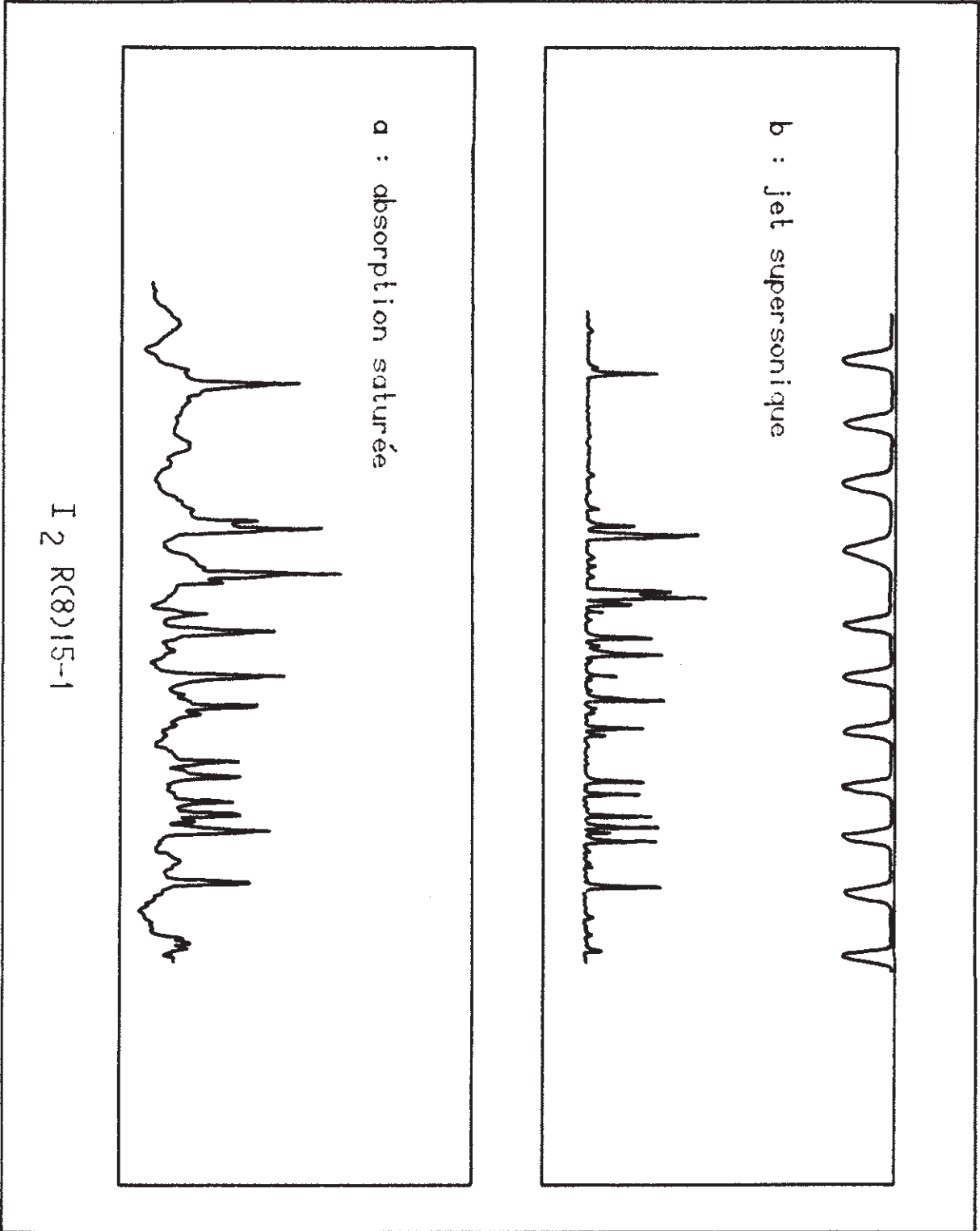


Figure III. 1

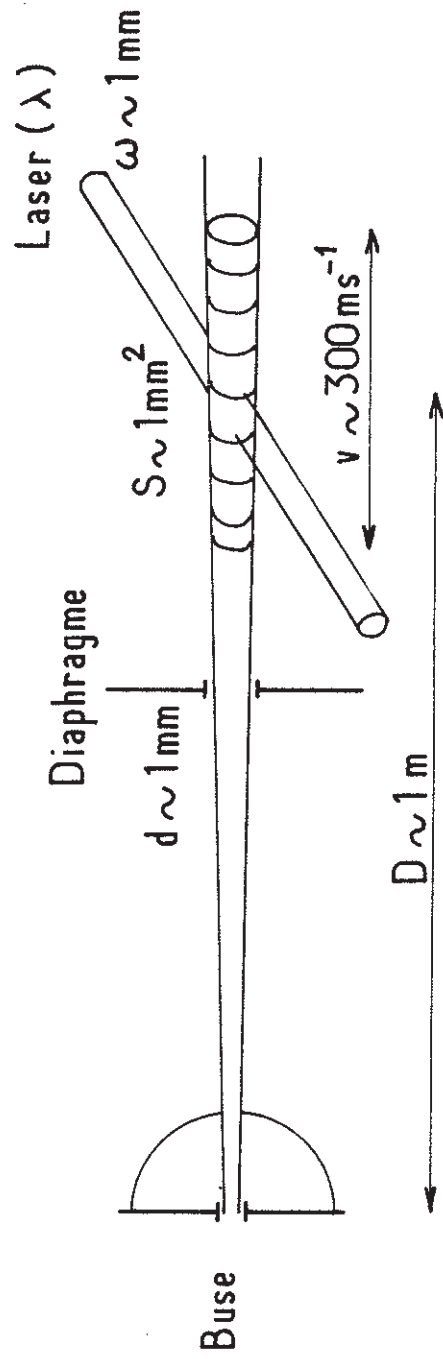


Figure III.2

parcours moyen est de l'ordre de 0.1 mm. Puisque les dimensions du faisceau laser sont du même ordre de grandeur, les molécules qui participent au signal d'absorption saturée et qui voyagent donc perpendiculairement au faisceau laser, sont quasiment en régime de vol libre. Le signal d'absorption saturée s'écrit, en première approximation (1) pour une cellule de longueur L où les molécules voyagent à la vitesse la plus probable u , et pour la longueur d'onde λ (figure III.3).

$$J_{as} = \eta_{as} n(v, J, \tilde{I}, F) \frac{Lu\lambda}{2\pi} \quad (\text{III.2})$$

Ce signal peut donc également se mettre sous la forme du produit de l'efficacité d'excitation η_{as} par un flux effectif:

$$\Phi_{as} = n(v, J, \tilde{I}, F) \frac{Lu\lambda}{2\pi} \quad (\text{III.3})$$

La comparaison des signaux d'absorption saturée et du jet supersonique passe par le calcul des flux moléculaires apparents et effectifs ainsi que le calcul des efficacités d'excitation à puissance laser donnée.

A l'équilibre thermodynamique, la population d'un niveau hyperfin de multiplicité $(2F+1)$ peut s'écrire :

$$n(v, J, \tilde{I}, F) = \frac{N}{Z} (2F+1) e^{-\sum_{\alpha} E_{\alpha} / kT_{\alpha}} \quad (\text{III.4})$$

N est le nombre total de molécules par unité de volume et Z la fonction de partition du système. α représente les différents degrés de liberté. En cellule, à l'équilibre thermodynamique, à tous les degrés de liberté, est associée la même température T . Un des avantages du jet supersonique est le refroidissement des molécules qui s'effectue lors des collisions dans la détente au travers de la buse. Puisque les sections efficaces des collisions élastiques sont plus grandes que celles qui induisent des transferts

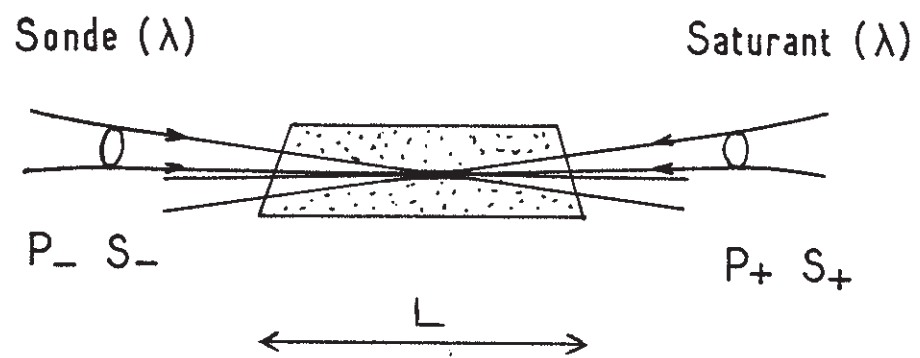


Figure III.3

rotationnels et que ces dernières sont elles-mêmes supérieures à celles qui induisent des transferts vibrationnels, les températures translationnelles T_t , rotationnelles T_r , et vibrationnelles T_v seront dans l'ordre :

$$T_t < T_r < T_v$$

Les valeurs typiques de ces températures peuvent être suivant la nature du jet supersonique :

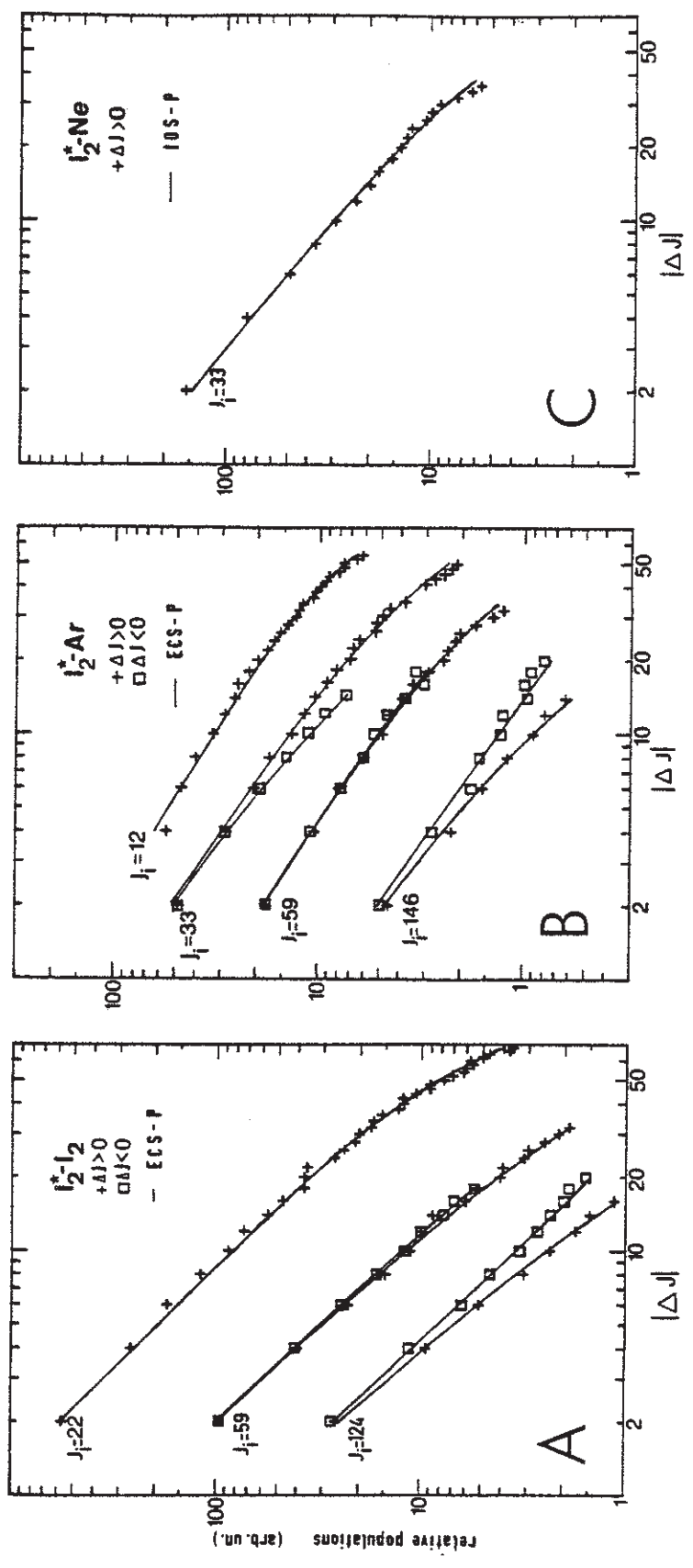
$$T_t \approx 0.5 - 20 \text{ K}$$

$$T_r \approx 1 - 50 \text{ K}$$

$$T_v \approx 10 - 150 \text{ K}$$

Les températures obtenues dans le jet (non ensemencé) que nous avons utilisé, sont de l'ordre de grandeur des bornes supérieures de ces valeurs.

Ces refroidissements sont directement liés au nombre de collisions qui est proportionnel au produit de la densité par le diamètre de l'orifice (2). La figure III.4 (issue de la référence (3)) représente l'efficacité des transferts rotationnels lors d'une collision unique iode-iode. Il est intéressant de noter que ce transfert est sensiblement plus efficace vers les faibles J lorsque J_i est grand. Par contre, ce phénomène s'inverse lorsque J_i diminue et atteint environ la valeur 50. C'est la compétition entre le facteur $(2J_f + 1)$ et $\exp(-E_{J_i} + E_{J_f})/kT$ qui explique ceci (3). L'expérience citée ici a été réalisée en cellule donc pour des températures de translation ambiante. Dans le cas d'un jet supersonique la température de translation est bien inférieure ; aussi l'inversion mentionnée plus haut se produira pour des valeurs de J_i beaucoup plus faibles de telle sorte que lors des collisions multiples au niveau de la buse, les transferts rotationnels se feront vers les premiers niveaux rotationnels : d'où le refroidissement correspondant.



issues de la référence (3).

Figure III.4

Maintenant, le problème que nous pouvons nous poser est de savoir s'il y a un refroidissement hyperfin. Une désorientation du spin nucléaire \vec{I} pendant la collision est peu probable puisque le temps de collision est de l'ordre de la picoseconde alors que le temps d'interaction hyperfine est de l'ordre de la nanoseconde. Par contre, la désorientation de \vec{J} entraîne une modification de \vec{F} .

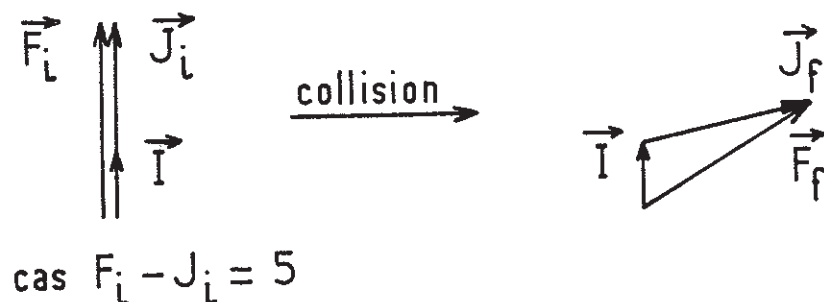


Figure III.5

Or, comme I n'est pas un bon nombre quantique à cause du mélange quadrupolaire électrique, on pourrait se demander si les coefficients de mélange ne sont pas modifiés. En fait si c'était le cas, les interactions hyperfines sont suffisamment rapides pour équipartir à nouveau les populations hyperfines après la collision. De plus, expérimentalement, aucune anomalie de ce type n'a été enregistrée. Donc la contribution hyperfine à la fonction de partition n'interviendra que par le facteur de multiplicité.

La fonction de partition est donnée par :

$$Z = Z_{\text{vib}} \cdot Z_{\text{rot.hf}} \quad (\text{III.5})$$

La fonction de partition vibrationnelle Z_{vib} est donnée par (4)

$$Z_{\text{vib}}^{-1}(T_v) = 1 - \exp(-G_v / \alpha T_{\text{vib}}) \quad (\text{III.6})$$

où $\alpha = 0.6952$ si G_v est exprimé en cm^{-1} . Les contributions de la

rotation et des interactions hyperfines à la fonction de partition doivent être calculées simultanément. La figure III.6 donne la comparaison entre les énergies et les températures associées aux différents degrés de liberté pour le premier niveau vibrationnel. On en déduit que même pour un jet supersonique très froid, seule la rotation contribue au facteur exponentiel de $Z_{\text{rot-hf}}$ d'où :

$$Z_{\text{rot-hf}} = \sum_{J,F} \beta(N) (2F+1) e^{-\frac{B_v J(J+1)}{\alpha T_r}} \quad (\text{III.7})$$

$2F+1$ est la multiplicité d'un niveau hyperfin et $\beta^{(N)}$ est le nombre de niveaux hyperfins pour des valeurs données de F et J ($N = F-J$).

$\beta(N)$ est donné par la théorie des groupes (voir table I.8). Il faut distinguer le cas ortho et para :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Cas ortho } J = 2n+1 \quad -5 \leq N \leq 5 \quad 2F+1 = 4n+3+2N \\ \text{Cas para } J = 2n \quad -4 \leq N \leq 4 \quad 2F+1 = 4n+1+2N \end{array} \right\} \text{ pour } I_a = 5/2$$

$$Z_{\text{rot.hf}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{N=-5}^5 \beta(N) (4n+3+2N) e^{-\frac{B_v (2n+1)(2n+2)}{\alpha T_r}} + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{N=-4}^4 \beta(N) (4n+1+2N) e^{-\frac{B_v 2n(2n+1)}{\alpha T_r}} \quad (\text{III.8})$$

$$\text{or } \sum_{N=-5}^5 \beta(N) = 21 \quad (\text{table I.8 cas } I_a = 5/2)$$

$$\sum_{N=-4}^4 \beta(N) = 15$$

$$\sum_{N=-5}^5 \beta(N) \times 2N = \sum_{N=-4}^4 \beta(N) \times 2N = 0 \quad \text{puisque } \beta(N) = -\beta(-N)$$

on trouve alors :

$$Z_{\text{rot.hf}}(T_r) = 18 \frac{\alpha T_r}{B_v} \quad (\text{III.9})$$

Le facteur 18 peut se retrouver facilement. C'est la dégénérescence

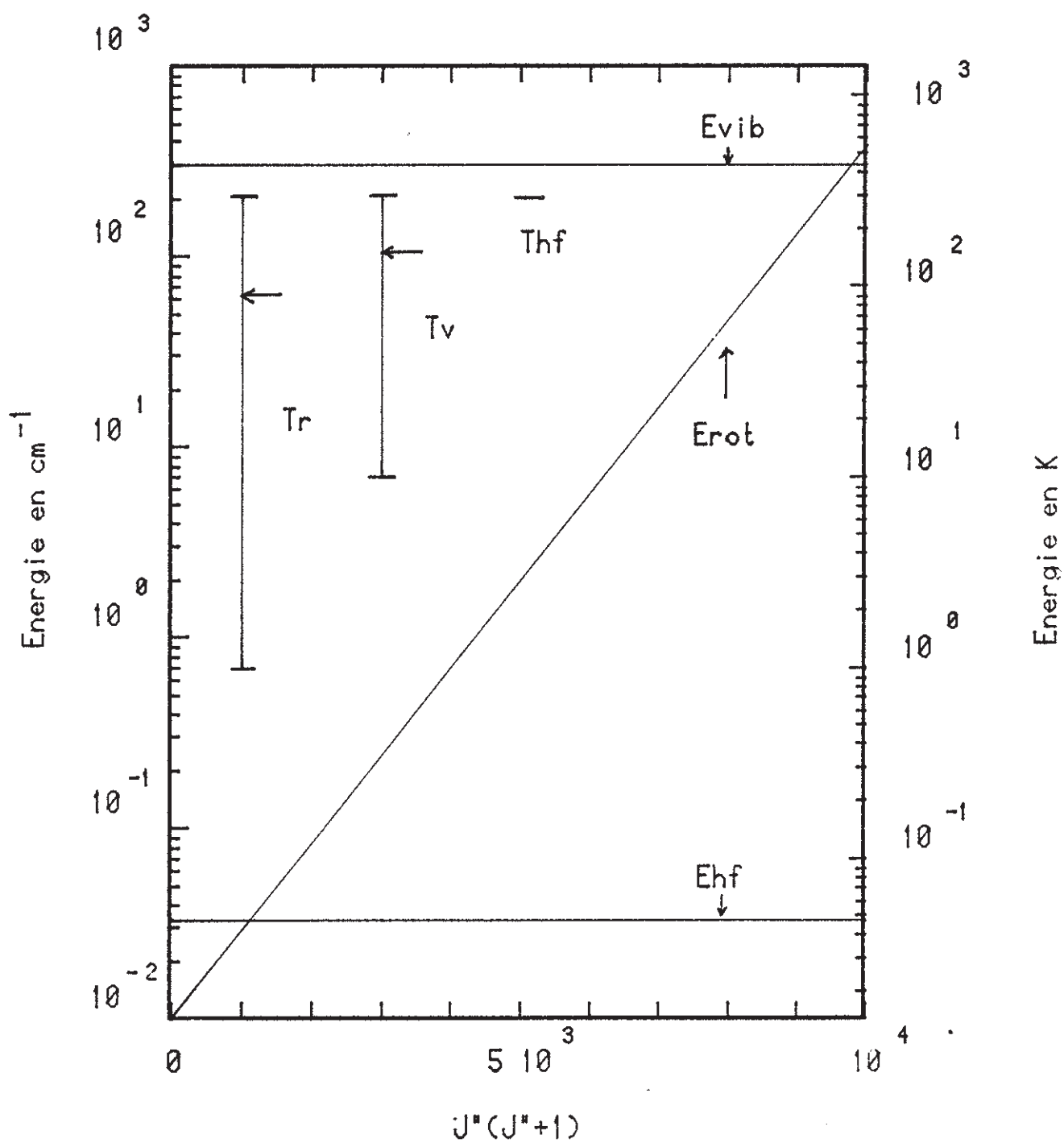


Figure III.6

nucléaire $(2I_a + 1)^2 = 36$ (pour un spin $5/2$) divisée par le nombre de symétrie $\sigma = 2$ du groupe ponctuel $D_{\infty h}$ (table 141 de la référence (4)).
Finalement, la population d'un niveau hyperfin donné s'écrit :

$$n(v, J, I, \epsilon, F) = N \frac{(2F+1)}{18} \left(1 - e^{-\frac{G_v}{\alpha T_r}}\right) \frac{B_v}{\alpha T_r} \quad (\text{III.10})$$

$$\times \exp[-B_v J(J+1) / \alpha T_r]$$

Il reste à évaluer le nombre de molécules total N dans les conditions expérimentales de la figure III.1. Dans le cas de l'absorption saturée pour une pression de 100 mtorrs $N = 3 \times 10^{15} \text{ mol cm}^{-3}$. Dans le cas du jet, la seule donnée expérimentale que nous ayons est la quantité d'iode dépensée : environ 100 g pour 30 mn. Ceci donne, en faisant l'hypothèse que les molécules se répartissent uniformément dans le demi-espace et pour la géométrie donnée en figure III.3, $N = 10^{11} \text{ mol cm}^{-3}$. Les flux effectifs sont alors pour la raie la plus intense des spectres de la figure III.1 correspondant à $F - J = 4$:

Absorption saturée

$$T_r = T_v = 293 \text{ K}$$

$$B_v = 0.037 \text{ cm}^{-1}$$

$$G_v = 215 \text{ cm}^{-1}$$

$$N = 3.10^{15} \text{ mol cm}^{-3}$$

$$\phi_{as} \approx 6 \times 10^{10} \times (2J+9) e^{-J(J+1) 1.8 \times 10^{-4}} \text{ mols}^{-1}$$

$$L \approx 10 \text{ cm}$$

$$U \approx 300 \text{ m s}^{-1}$$

$$\lambda = 5900 \text{ \AA}$$

Jet supersonique

$$T_r \approx 90 \text{ K}$$

$$T_v \approx 150 \text{ K}$$

$$N = 10^{11} \text{ mols}^{-1}$$

$$S = 1 \text{ mm}^2$$

$$v \approx 300 \text{ ms}^{-1}$$

$$\phi_{\text{jet}} = 8.6 \cdot 10^8 (2J+9)e^{-J(J+1)} \times 6 \times 10^{-4} \text{ mols}^{-1}$$

La figure III.7 montre que le flux de molécules utiles au signal est pour le jet environ 100 fois plus faible qu'en cellule pour les rotationnels qui nous ont intéressés ($0 < J < 30$). Nous avons également reporté le flux effectif pour un jet supersonique ensemencé auquel correspond des températures rotationnelles de l'ordre de 1 K ; pour les faibles valeurs de J, ce flux est de l'ordre de grandeur de celui calculé en cellule. Afin de comparer les signaux en absorption saturée et en jet, il convient d'évaluer les efficacités d'excitation.

L'absorption saturée est une technique non linéaire, d'où :

$$\eta_{\text{as}} \sim s^+ s^-$$

où s^+ s^- sont les paramètres de saturation respectivement des faisceaux saturant et sonde. La technique d'excitation en jet supersonique est par contre parfaitement linéaire ; d'où :

$$\eta_{\text{jet}} \sim s$$

La puissance de saturation peut se calculer simplement en disant que le système est saturé lorsque l'émission stimulée devient égale à l'émission spontanée.

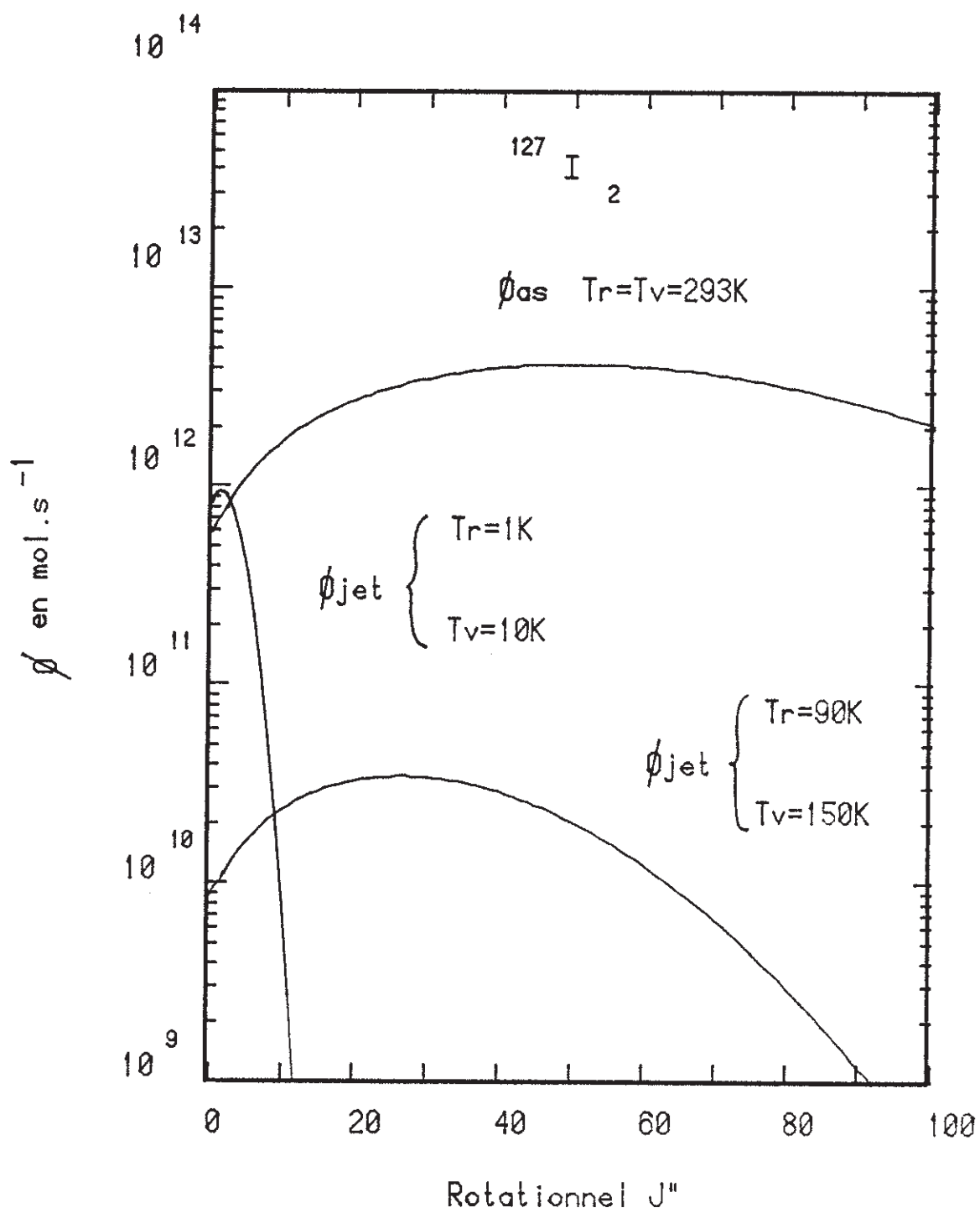
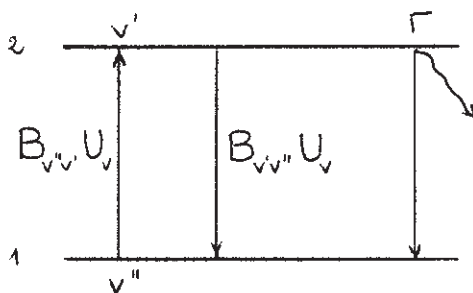


Figure III.7



Supposons qu'on excite des molécules issues du niveau vibrationnel v'' de l'état électronique 1, vers le vibrationnel v' de l'état 2. On a alors :

$$B_{v'v''} U_{\nu} = \Gamma$$

où U_{ν} est la densité de puissance du laser, Γ est la probabilité totale de désexcitation du niveau v' et :

$$B_{v'v''} = \frac{1}{2} \langle v' | v'' \rangle^2 \times B_{12}$$

où B_{12} est le moment de transition électronique.

On a d'autre part (5) :

$$B_{12} = \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \times \Gamma_{\text{rad}}$$

et

$$U_{\nu} = 3 \times \frac{P_0}{c\pi \frac{w^2}{4}} \Delta\nu$$

Le facteur 3 intervenant dans l'expression de la densité de puissance U_{ν} tient compte du fait que le rayonnement d'un faisceau laser polarisé n'est pas isotrope (6). w , $\Delta\nu$ et P_0 sont respectivement la dimension du faisceau, la largeur spectrale et la puissance de saturation du laser.

Pour le cas qui nous intéresse on a :

$$\langle v' | v'' \rangle^2 = 10^{-2}$$

$$\frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma} \approx \frac{1}{3} \quad (\text{à } 100 \text{ mtorr})$$

$$v \approx 5 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$w \approx 500 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$\Delta v \approx 2 \times 10^6 \text{ Hz}$$

ce qui donne :

$$P_0 \approx 2 \text{ mW}$$

Cette puissance de saturation est du même ordre de grandeur que celle que nous avons observée expérimentalement ainsi que celles mesurées par les auteurs des références (7) et (8).

On obtient alors :

$$\frac{\eta_{\text{jet}}}{\eta_{\text{as}}} = \frac{S^+ S^-}{S} = \frac{P^+ P^-}{P} \approx \frac{P^-}{P_0} \approx 1$$

avec :

P^+ = puissance du faisceau saturant ($\approx P$)

P^- = puissance du faisceau sonde ($\approx 1 \text{ mW}$)

P_0 = puissance de saturation exprimée en mW.

Dans les conditions expérimentales décrites plus haut on a pour $J \approx 10$ (figure III.7) :

$$\frac{\phi_{\text{jet}}}{\phi_{\text{as}}} \approx 10^{-2}$$

Donc :

$$\frac{J_{\text{jet}}}{J_{\text{as}}} \approx 10^{-2}$$

On constate expérimentalement que pour la raie R(8) 15-0 (figure III.1), le signal sur bruit en jet supersonique est environ 10 fois meilleur qu'en absorption saturée. Toute la différence est dans le système de détection ;

la détection de la fluorescence en jet supersonique se fait sur fond noir en comptage de photons alors qu'en absorption saturée nous détectons une petite variation sur le fond d'absorption à l'aide de photodiodes. Nous ne chercherons pas à évaluer le rapport du bruit des deux techniques de manière théorique nous nous contenterons du verdict expérimental moins hasardeux décrit par la comparaison des spectres a et b de la figure III.1. Il est possible d'améliorer le rapport signal sur bruit en absorption saturée par des techniques dérivées, comme : la technique de polarisation et la technique de double modulation des faisceaux saturant et sonde (2). Nous ne les avons pas expérimentées car le jet supersonique présente d'autres avantages importants. Les puissances laser dont nous disposons ($<100 \text{ mW. mm}^2$) étant inférieures à la puissance de saturation en jet, les intensités des raies sont parfaitement linéaires donc directement exploitables. De plus, il est possible de faire des mesures de durée de vie de niveaux hyperfines pour la technique traditionnelle d'interruption du faisceau laser. D'autre part, l'absence de collision est indispensable pour l'étude des perturbations hyperfines u-g puisque deux états u et g peuvent être couplés par le collisionneur. On s'affranchit également de la dissociation par collision de niveaux excités très près d'une limite de dissociation. Enfin le refroidissement rotationnel et vibrationnel (en fait faible dans notre cas) entraîne une simplification appréciable des spectres là où la densité de niveaux devient importante. D'autre part, pour la comparaison faite plus haut nous avons choisi une raie rovibrationnelle du système B-X de la molécule d'iode facilement saturable. Or, cette saturation aurait été difficilement atteinte dans la plupart de nos études, que ce soit :

- dans les têtes de bande
- près de la limite de dissociation de l'état $B0_u^+$ de $^{127}\text{I}_2$
- pour l'étude de la molécule Br_2 où la prédissociation gyroscopique a un effet dominant.

Cette technique est restée toutefois la seule possible pour l'étude d'un isotope rare comme l'iode 129 et pour l'étude d'un des premiers états ioniques de $^{127}\text{I}_2$ pour laquelle une technique similaire a été utilisée.

III.2 DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL EN JET SUPERSONIQUE.

Le schéma III.8 de l'expérience fait apparaître 5 parties principales :

- le jet supersonique
- le laser
- Le système d'étalonnage (lambdamètre + Fabry-Pérot)
- la chaîne de mesure de durée de vie
- le système d'acquisition et de prétraitement de données

III.2.1 Le jet supersonique

Le jet de deuxième génération (figure III.9) apporte un certain nombre d'améliorations appréciables par rapport au premier construit également par Serge Churassy pour sa thèse (9). La réserve d'iode (ou de brome) est chauffée à l'aide d'un four spécialement conçu pour une température la plus homogène possible et pouvant varier de l'ambiante à 400 °C correspondant à une pression variant de 0.2 torr à plusieurs atmosphères pour la molécule d'iode. Les molécules se détendent adiabatiquement au travers d'un trou de 0.5 mm de diamètre maintenu à une température supérieure à celle du four pour éviter la condensation des molécules ; elles se propagent à environ 300 ms^{-1} de la chambre 1 vers la chambre 2 où règne un vide de 10^{-6} torr obtenu par pompage secondaire et piégeage cryogénique. Après la buse, les molécules diffusent dans un angle solide proche du demi-espace. Dans la chambre 2, avant la zone d'interaction avec le faisceau laser, une fente, placée à environ 1 m de la buse, autorise le passage des molécules comprises dans un angle solide conduisant à une réduction de la largeur Doppler compatible avec le jitter du laser ($4 \text{ mrad} \approx 1 \text{ MHz}$). La détection de la

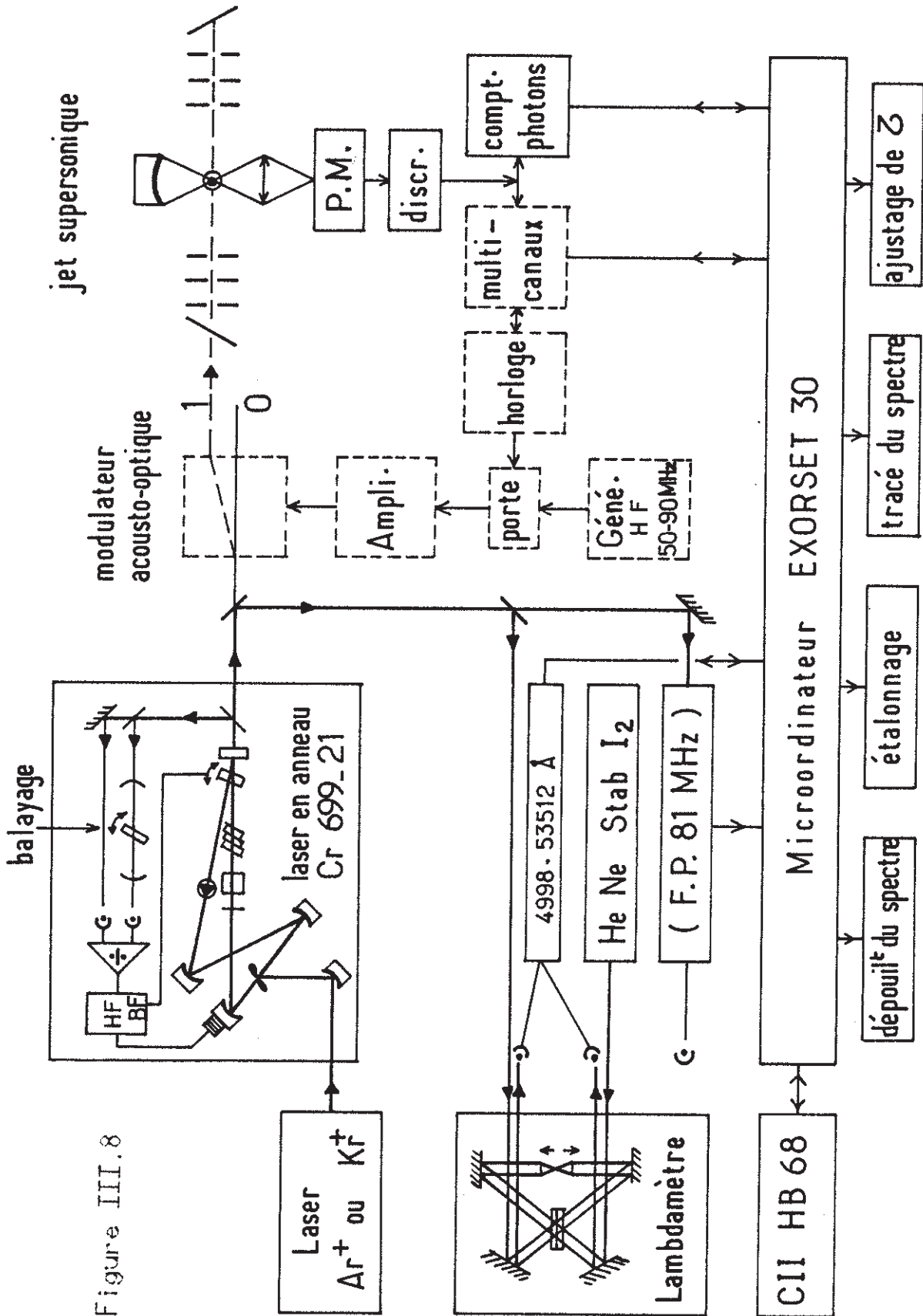
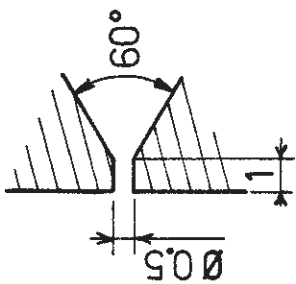
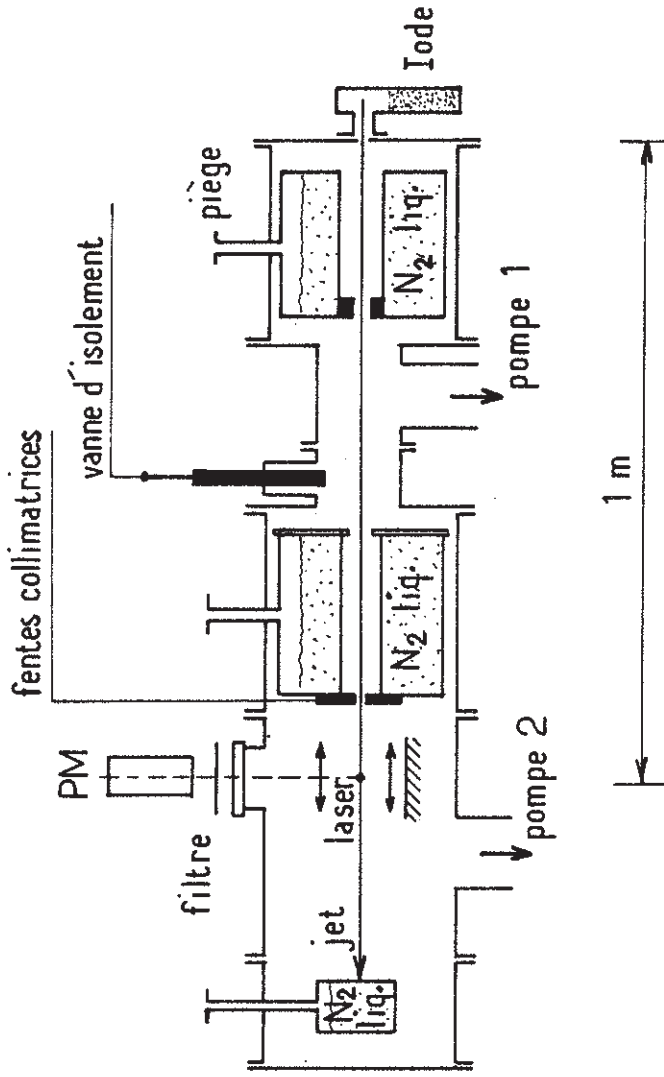
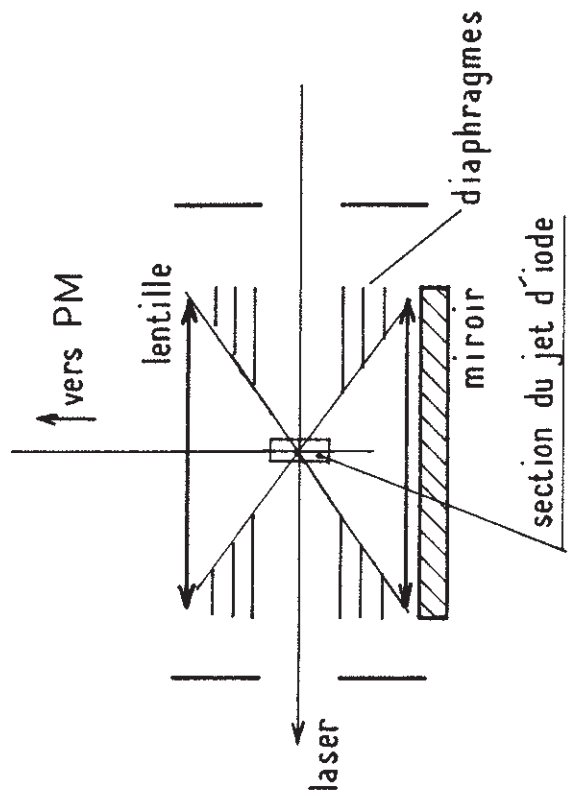


Figure III.8

Source I₂



Interaction laser-jet



JET SUPERSONIQUE D'IODE

fluorescence est faite perpendiculairement au plan matérialisé par le faisceau laser et le jet moléculaire. L'image de la zone d'interaction entre le jet et le laser est faite sur la photocathode du photomultiplicateur (9658A de EMI) à l'aide d'une lentille sphérique : une deuxième lentille et un miroir diamétralement opposés permettent d'augmenter l'angle solide de collection de la fluorescence. La lumière parasite est atténuée au maximum par le système à chicane. Seule la lumière diffusée par le faisceau laser est coupée à l'aide d'un filtre (Kodak) placé devant la photocathode du P.M. Il est à noter au passage que certains filtres en verre sont à proscrire car leur durée de vie de photoluminescence de plusieurs dizaines de minutes est telle que des photons parasites peuvent être émis par ce filtre après une exposition accidentelle à la lumière et ceci pendant l'expérience. Un discriminateur de photons ainsi qu'une chaîne de comptage (SSR) est associé au photomultiplicateur refroidi par effet Peltier. Ainsi, le bruit de photons incluant le bruit de P.M et la lumière laser parasite est inférieur à 100 photons par seconde en dehors d'une transition moléculaire.

Une amélioration également importante est la possibilité d'isoler parfaitement les chambres 1 et 2 par une vanne. La recharge de la réserve se fait alors en cassant uniquement le vide de la chambre 2 dont le volume est suffisamment petit pour que le retour à une pression pour laquelle le jet peut s'établir soit rapide ; ces opérations sont faites en moins d'une heure.

Afin d'obtenir une population acceptable pour des valeurs assez grandes du nombre quantique de rotation J le jet utilisé est un jet d'iode pur, non

ensemencé dans un gaz rare. Ses caractéristiques principales sont les suivantes :

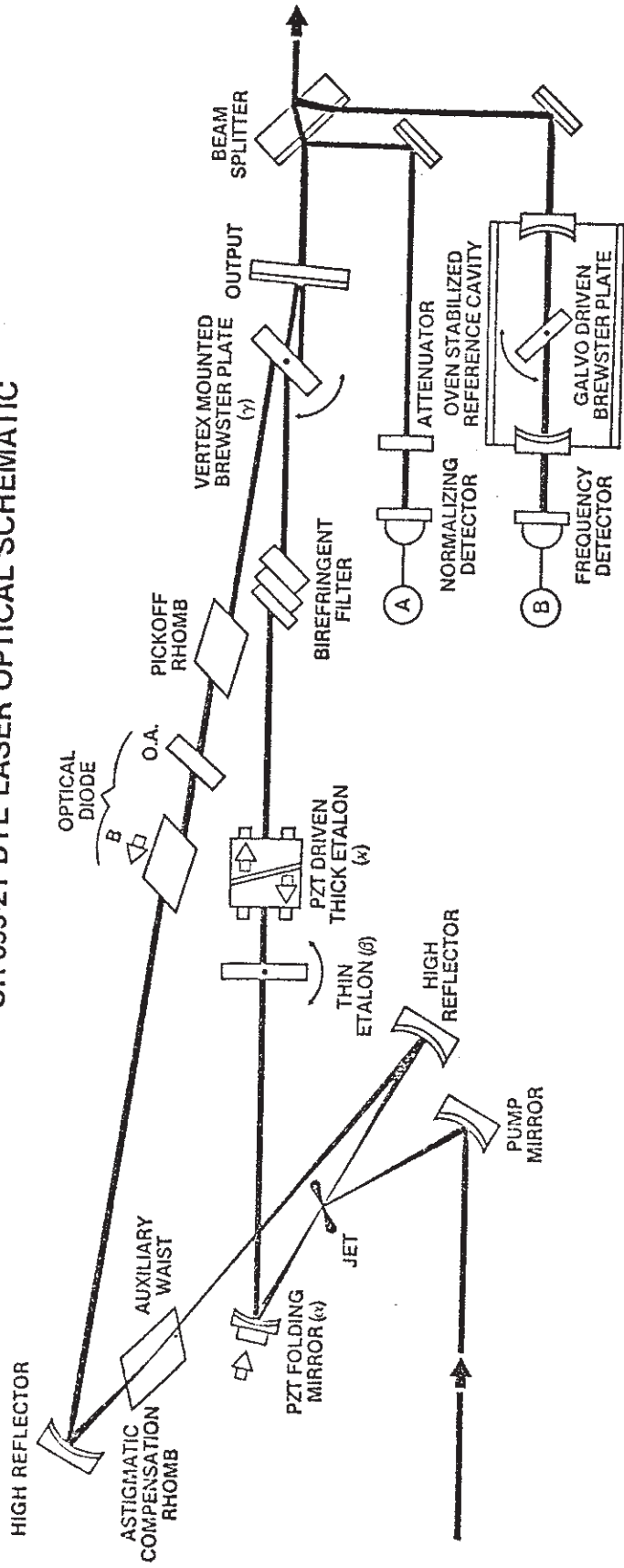
température de rotation :	50 - 90 K (ajustable par T_{four})
température de vibration :	100 - 150 K
flux de molécules :	$\sim 10^{11} \text{mols}^{-1}$
durée d'une recharge :	~ 6 heures
temps de redémarrage :	~ 1 heure
S/B de fluorescence maximum :	> 1000

observé sur I_2

III.2.2 Le laser d'excitation

Nous avons utilisé le laser en anneau commercial CR 699-21 (Coherent Radiation) pompé soit par un laser argon 15 W (Spectra Physics) pour la rhodamine 6G (5900 Å) soit un laser Krypton 15 W (Spectra Physics) pour la coumarine 102 (5000 Å). La figure III.10 représente les éléments et le trajet optique à l'intérieur de la cavité du laser en anneau. La diode optique est constituée d'un rotateur de Faraday suivie d'un cristal biréfringent qui annule la rotation de Faraday pour l'un des sens de propagation et au contraire l'accroît pour l'autre sens ; ceci se traduit, pour le deuxième faisceau, par une perte suffisante pour provoquer son extinction. Le filtre de Lyot, l'étalon fin et l'étalon épais sont les éléments classiques, qu'on retrouve dans un laser à colorant linéaire pour la sélection d'un mode unique de la cavité. La "galvoplate" sert d'une part au balayage de la longueur d'onde et au préasservissement de la longueur optique de la cavité pour le bruit de jitter allant de 0 à 500 Hz ; son positionnement très près du miroir de sortie sur le chemin

CR-699-21 DYE LASER OPTICAL SCHEMATIC



LOGIC DIAGRAM

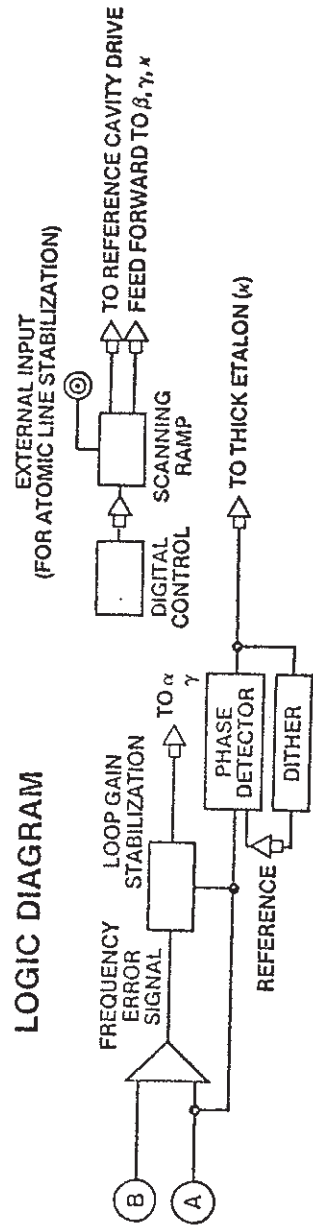


Figure III.10

à la fois des faisceaux incident et réfléchi entraîne une déflexion quasi-nulle du faisceau de sortie lorsqu'on tourne la galvoplate. Le miroir de "folding" est monté sur une céramique piezo-électrique et assure la réduction du bruit de jitter pour des fréquences allant jusqu'à 5 kHz. L'asservissement en longueur de la cavité se fait sur le flanc d'un mode d'un Fabry-Pérot passif. L'avantage de cette structure en anneau est le gain sur la puissance de sortie en régime monomode. En fait, ce genre de laser est facilement maniable en rhodamine 6G avec des caractéristiques proches de celles annoncées par le constructeur. Par contre, avec la coumarine 102 l'ensemble des spécifications étaient au moins dix fois moins bonnes que celles annoncées, à la livraison du laser. Ce genre de difficultés semblent être constatées de manière générale par d'autres expérimentateurs dès que la longueur d'onde souhaitée sort de la courbe de gain de la R6G. Au prix d'efforts importants, tant du côté du constructeur que du nôtre, nous avons obtenu un laser monomode accordable de 5100 à 4900 Å balayable sur 1 cm^{-1} avec une largeur d'environ 2 MHz et une puissance de sortie de l'ordre de 100 mW. Il a fallu pour cela, faire très attention aux pertes introduites par les différents éléments intracavité. Une sélection d'un certain nombre d'entre eux a été nécessaire, d'autre part, la propreté des quelques 21 surfaces rencontrées dans la cavité est très critique à cette longueur d'onde ; ceci nous a conduit à maintenir hors poussière l'intérieur de la cavité en construisant autour d'elle une boîte en plexiglass dans laquelle circule un flux continu d'azote.

III.2.3 Lambdamètre et Fabry-Pérot

Nous ne nous sommes pas intéressés directement à la mesure de la position absolue d'une raie rotationnelle, excepté dans le cas de l'étude des derniers niveaux observables près de la limite de dissociation de l'état $B0_u^+$ de l'iode. Nous avons par contre, fourni quelques unes de ces données à S.Gerstenkorn et ses collaborateurs qui les ont utilisées pour vérifier ou étalonner leurs spectres T.F sur la molécule d'iode 127. Nous avons reçu en échange des constantes spectroscopiques jusqu'au vibrationnel $v' = 79$ (10) dont la précision est telle que le calcul des positions des raies donne une erreur très inférieure à la largeur Doppler (de 1 à qq. mK suivant les zones). Pour la molécule d'iode 129 nous avons fait les corrections isotopiques

(11) en partant du développement de Dunham :

$$E = \sum_{l,m} Y_{l,m} (v + 1/2)^l [J(J+1)]^m$$

en remplaçant $(v + 1/2)$ par $\rho (v + 1/2)$

et $J(J+1)$ par $\rho^2 J(J+1)$

où

$$\rho = (\mu_{127} / \mu_{129})^{1/2}$$

Pour la molécule $^{79}\text{Br}_2$ nous avons utilisé les constantes de la référence (12) et fait les corrections isotopiques pour $^{81}\text{Br}_2$ et la molécule mixte.

Nous avons donc essentiellement utilisé le lambdamètre pour identifier les transitions rotationnelles. Sa précision absolue est de l'ordre de 10 à 30 MHz (13) lorsqu'on utilise un laser He-Ne asservi sur une raie hyperfine de l'iode comme longueur d'onde de référence. Cette valeur est de l'ordre de grandeur des calculs de positions faits avec les meilleures

constantes spectroscopiques obtenues par T.F. Nous ne reprendrons pas ici l'étude du lambdamètre qui est faite en détail dans la référence (13) ; nous signalerons simplement qu'à notre sens la principale source de l'erreur mentionnée plus haut est dû à l'angle résiduel θ entre le faisceau à mesurer et le faisceau de référence. Cette erreur est en $\theta^2/2$. Expérimentalement la superposition des deux faisceaux est obtenue pour un bras de levier de l'ordre du mètre matérialisé par deux trous de l'ordre de grandeur de quelques millimètres; pour que l'erreur induite par désalignement soit inférieure à 30 MHz il faut positionner les faisceaux à mieux que 0.3 mm dans les diaphragmes ; c'est effectivement une limite expérimentale.

La mesure relative du déplacement de la fréquence laser lors d'un balayage a également été obtenue de manière reproductible avec le lambdamètre. A l'origine nous avons utilisé un Fabry-Pérot (F.P.) confocal de 80 MHz d'intervalle spectral libre, monté sur barres d'invar. Ce type d'étalonnage s'est avéré extrêmement sensible aux variations de température de l'atmosphère entourant le F.P. En effet, l'intervalle spectral libre effectif mesuré peut se mettre sous la forme :

$$\nu_{app} = \nu_{réel} + \Delta\nu$$

$$\text{avec } \Delta\nu = \pm \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \left(\frac{\partial \nu}{\partial t} \right)^{-1} \nu_{réel}$$

où $\frac{\partial \nu}{\partial T}$ est le déplacement absolu d'un mode de F.P. par degré

$\frac{\partial T}{\partial t}$ est la dérivée en température du F.P.

$\frac{\partial \nu}{\partial t}$ est la vitesse de balayage du laser.

On trouve pour :

$$\frac{\partial \nu}{\partial T} \approx 500 \text{ MHz K}^{-1} \text{ (cas de l'invar)}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} \approx 1/2 \text{ K/heure (cas réaliste dans la pièce de travail)}$$

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} \approx 3 \text{ MHz s}^{-1}$$

$$\nu_{\text{réel}} = 80 \text{ MHz}$$

$$\Delta \nu \approx \pm 2 \text{ MHz}$$

Donc l'intervalle spectral libre apparent n'est pas connu dans ce cas à mieux que 2 MHz ; ceci correspond pour une structure hyperfine de l'ordre de 1 GHz à une erreur de 25 MHz. Nous avons effectivement constaté, lors de l'enregistrement consécutif de deux spectres identiques, un décalage systématique des modes du F.P. par rapport au spectre hyperfin. L'importance et le sens de ce décalage sont parfaitement corrélés à l'heure à laquelle est effectuée la mesure et donc à la façon dont la température de la pièce évolue.

Nous avons également constaté le défilement "en accordéon" du peigne du F.P. lors d'un balayage laser dû à des fluctuations rapides de l'indice de l'air qui se traduisent par une modification de l'injection du faisceau laser dans le F.P. et donc de l'intervalle spectral libre apparent.

Ceci nous a conduit à abandonner l'étalonnage relatif avec le F.P. au profit de celui réalisé grâce au λ mètre, et au système d'acquisition et de traitement des données que nous décrivons dans le paragraphe suivant.

III. 2.4 L'acquisition et le prétraitement des données

Nous avons utilisé un EXORSET 30 de Motorola dont le microprocesseur de base est un 6809 (Motorola) comportant des registres 16 bits ; la capacité de la mémoire vive centrale est de 64 kilooctets dont huit occupés par le moniteur EXORBUG ; deux unités de disquette cinq pouces permettent le stockage des données en simple face et simple densité (80 kilooctets), ce qui assure en théorie une meilleure fiabilité ; le système de base comporte également un écran graphique (320 x 256 points), une interface RS232, une interface parallèle type Centronics et une interface cassette. Les logiciels dont nous disposons sont : XDOS, un éditeur de texte sur écran, l'Assembleur, le BASIC...

Afin d'assurer leur transportabilité, nous avons écrit en général les logiciels en BASIC. Cela n'a pas été possible pour l'acquisition proprement dite des spectres hyperfins, qui nécessitaient à la fois de la place en mémoire centrale et de la rapidité.

Les données telles que la vitesse d'échantillonnage, la longueur d'onde de départ, les conditions expérimentales, la date etc... sont acquises et stockées en début de cycle de balayage une fois pour toutes ; la partie du programme qui gère ceci est ensuite écrasée (figure III.11).

Les données indispensables à acquérir en permanence sont le signal de fluorescence mesuré à l'aide d'une chaîne de comptage de photons (SSR), la valeur de l'indication du lambda-mètre et le signal de transmission du F.P. (figure III.12). Tout ceci se fait sur trois octets par canal ; en

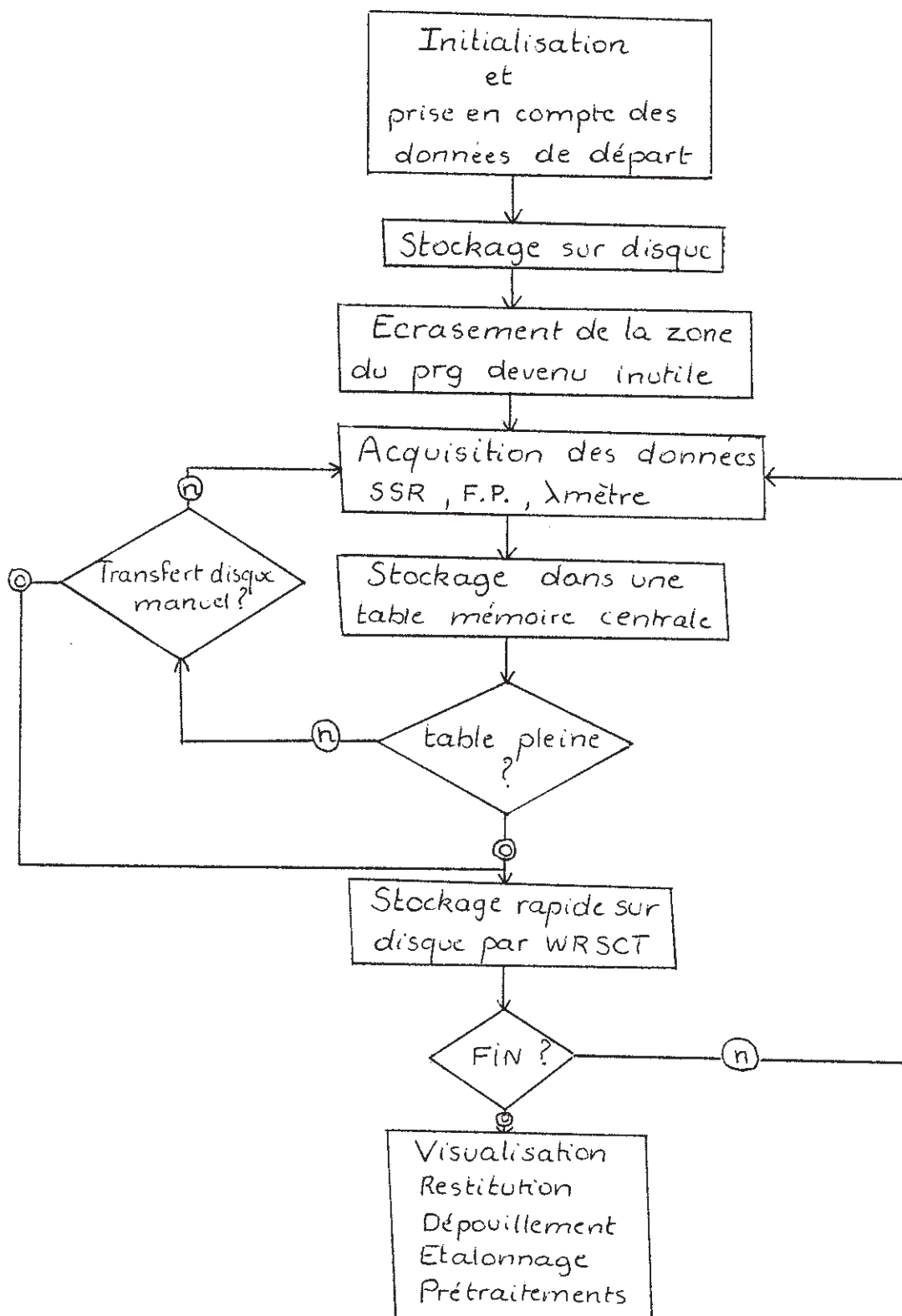


Figure III.11

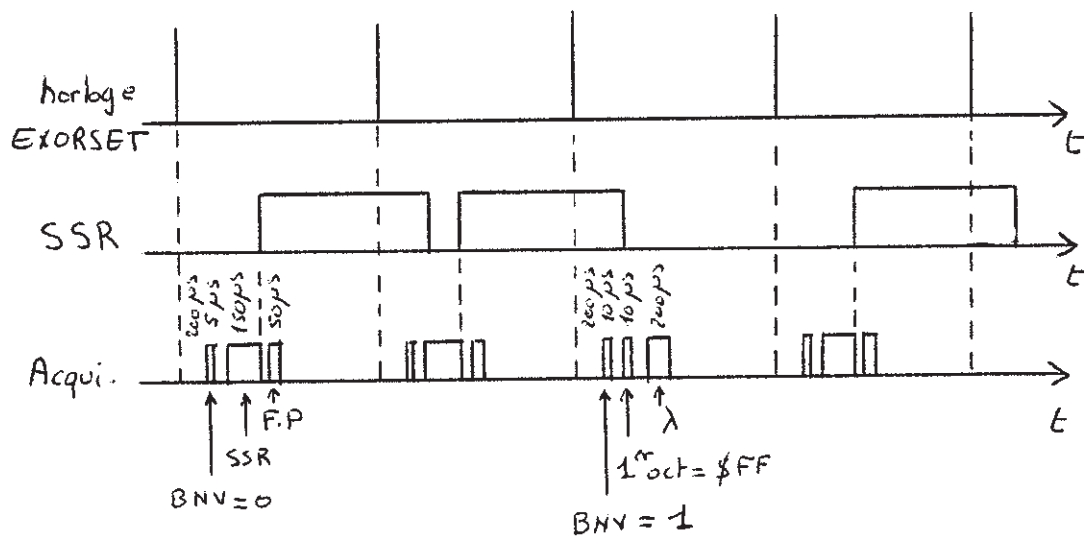
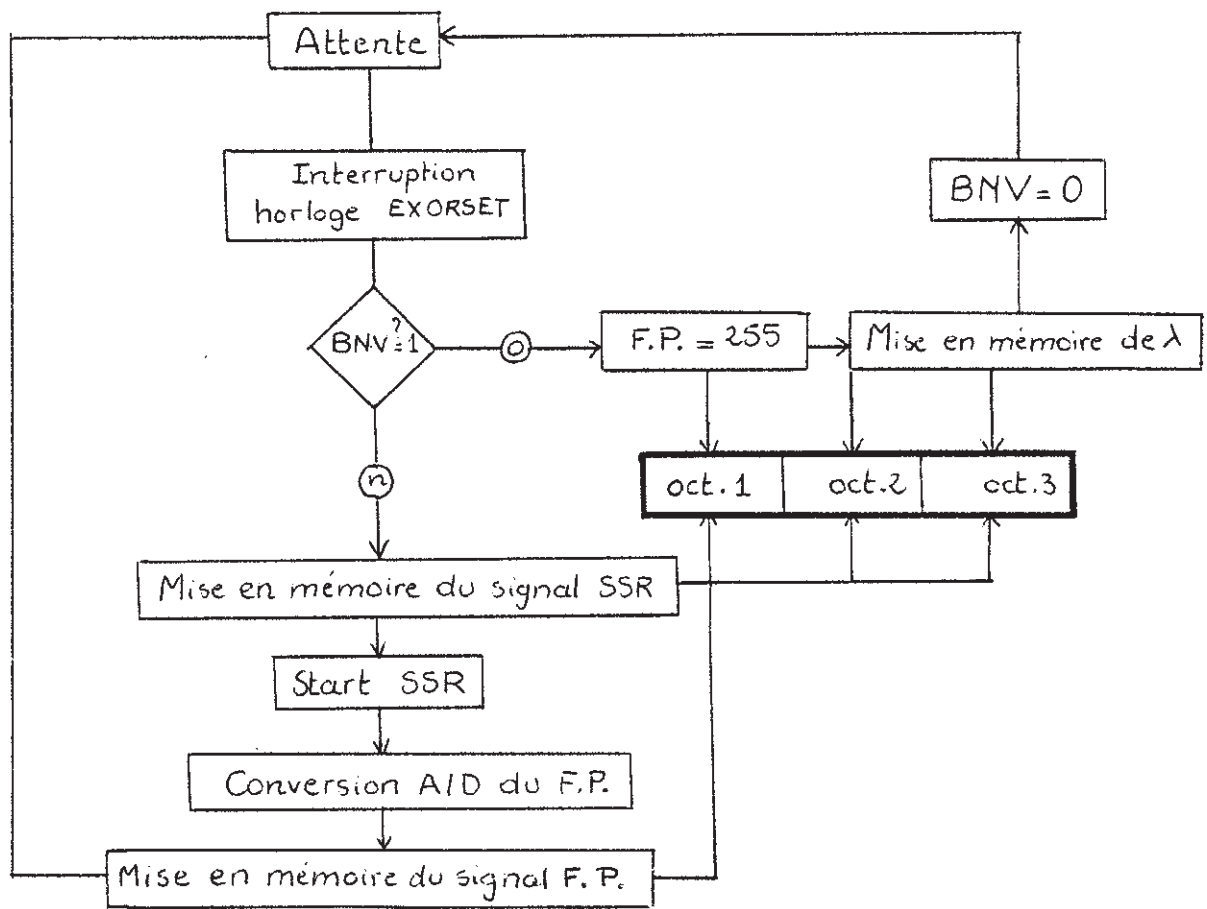


Figure III.12

effet, la SSR fournit trois chiffres significatifs plus une puissance de 10 comprise entre 0 et 7, ce qui assure une précision comprise entre 1 % et 1 %³ et un nombre de photons compris entre 0 et 10^8 ; l'acquisition en BCD de ces quatre digits se fait sur deux octets (octets 2 et 3). Un seul octet suffit pour le F.P (octet 1) car il assure une précision de $\frac{1}{255}$. Enfin la vitesse de comptage du lambda_mètre étant nettement supérieure à la vitesse d'échantillonnage, la valeur qu'il indique prend sans affecter le spectre et de manière prioritaire, la place d'un point (SSR + FP) dès l'affichage de la valeur de λ ; un identificateur est positionné sur l'octet numéro un ; les deux autres permettent d'acquérir les quatre derniers digits de λ ; l'identificateur est 255 (FF en hexadécimal) et correspondrait à une saturation du signal du F.P que nous évitons d'atteindre.

Les interfaces nécessaires ont été réalisées dans notre laboratoire. Une horloge interne à l'EXORSET permet par programmation de faire varier le temps d'échantillonnage t_e de 1 à 255 ms (figure III.12). Lorsque l'horloge envoie une interruption, le microprocesseur scrute ses tables pendant 200 μ s. Dès que le contrôle est redonné au programme le bit de nouvelle valeur (BNV) du lambda_mètre est testé. S'il est égal à 1 le lambda_mètre devient prioritaire ; le premier octet est mis à 255 ; la valeur affichée de λ est lue et le BNV est remis à zéro ; ceci se fait en 200 μ s environ. On attend ensuite une nouvelle interruption d'horloge. Si le BNV est à zéro, la valeur affichée par la SSR est lue, mise en mémoire, et le comptage sur la SSR est relancé. Puis la conversion analogique-digitale du signal du F.P est lancée et le résultat est mis en mémoire en 50 μ s ; on attend ensuite une nouvelle interruption d'horloge.

L'avantage essentiel du langage assembleur est de réduire le programme d'acquisition proprement dit à quelques centaines d'octets et de réserver la quasi totalité de la mémoire centrale utile (56 kocts) pour un stockage rapide des données ; si on impose un échantillonnage de cinq points par MHz, compatible avec la résolution du laser, nous pouvons mettre un spectre continu d'environ 4 GHz en mémoire centrale ; ceci est largement suffisant dans notre cas où la shf est de l'ordre du giga-hertz. Lorsque la table mémoire centrale (voir figure III.11) est pleine, le stockage sur disque s'amorce ; ce stockage peut être déclenché par l'expérimentateur à tout moment. Afin de diminuer les temps d'accès sur disque nous n'avons pas utilisé le logiciel utilisé par BASIC qui compte-tenu de sa structure et des diverses vérifications d'écriture-lecture porterait le temps d'écriture d'une table complète (56 kocts \approx 20 000 points) à plusieurs minutes ; nous avons utilisé un programme écrit en assembleur sous le moniteur sans aucune vérification ; l'expérience montre que les erreurs d'écriture sont extrêmement rares à condition de vérifier périodiquement l'alignement des lecteurs de disque. Le stockage d'une table complète se fait alors en quinze secondes, environ ; ceci correspond, aux vitesses moyennes de balayage du laser, à une perte sur le spectre, inférieure à un mode du F.P ; il suffit donc de faire le transfert sur disque dans une zone hors raies et de recoller le spectre grâce au F.P et au λ damètre. La technologie des microprocesseurs avançant à pas de géant, on trouve maintenant sur le marché des machines qui transfèrent les données sur disque en DMA (direct memory access) par vol de cycle, de sorte que ce transfert est complètement transparent pour le microprocesseur qui peut continuer sans interruption son travail d'acquisition.

Comme nous l'avons déjà annoncé dans l'introduction, l'acquisition des données sur l'EXORSET 30 nous a permis d'étalonner nos spectres grâce au lambdamètre et de dépouiller les résultats automatiquement.

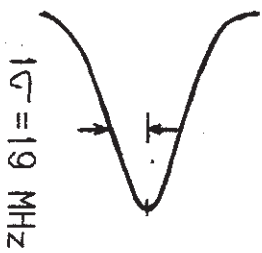
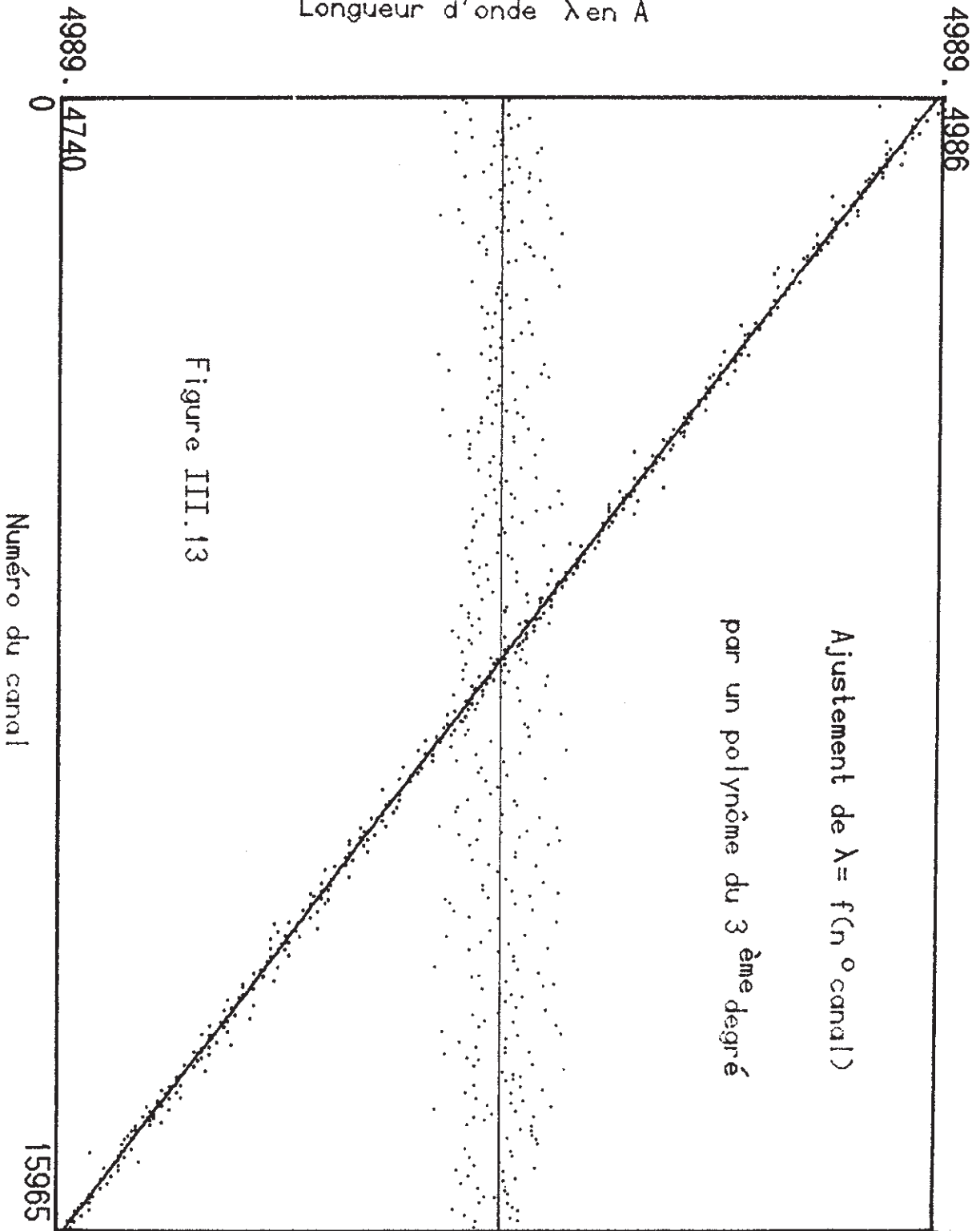
III.2.4.1 Etalonnage des shf avec le lambdamètre

La figure III.13 montre la répartition des valeurs de λ lors d'un balayage de la fréquence du laser ; chaque point est espacé d'environ trois secondes pour une résolution de 10^{-4} \AA et la vitesse de balayage était de 3 MHz s^{-1} ; la valeur affichée par le lambdamètre est donc une moyenne de λ qui a évoluée de 10 MHz entre le début du comptage et la fin. Ce fait n'est pas gênant dans la mesure où cette moyenne se fait toujours de la même manière et que le sens de balayage de λ est toujours le même.

Nous voyons que les valeurs de λ se répartissent de manière aléatoire autour d'une courbe moyenne dont la forme est liée à la façon dont est balayé le laser.

Une lame de verre inclinée à l'angle de Brewster, montée sur un galvanomètre mobile assure la modification du chemin optique de la cavité laser. La loi d'évolution est donc un cosinus. Une fonction racine carrée sur la tension appliquée au borne du galvanomètre permet une quasi-linéarité du balayage. A l'échelle du MHz il a été nécessaire d'ajuster les points expérimentaux par un polynôme du troisième degré. A partir d'un jeu de paramètres initiaux une seule inversion de matrice suffit pour trouver les paramètres qui donnent le meilleur ajustement (voir chapitre précédent) ; le BASIC dont nous disposons comportant l'inversion de matrice nous a permis de faire ce calcul en un temps très court.

Longueur d'onde λ en Å



Le résultat représenté sur la figure III.13 montre que l'écart quadratique moyen est de l'ordre de 19 MHz et que donc la courbe théorique donne l'indication de la longueur d'onde à mieux que 1 MHz. Des essais de reproductibilité permettent d'affirmer un étalonnage relatif pour cette méthode de l'ordre du MHz.

III.2.4.2 Restitution et dépouillement des spectres

Nous avons écrit un logiciel en BASIC dont les fonctions sont les suivantes :

1) pilotage d'une table traçante TEKTRONIK 4662 par les sous programmes suivants :

- * TRCAR : transfert des caractères ASCII de commande par une ligne R_s 232
- * INIT : initiation du TIMER, de l'ACIA et de la TABLE
- * POSTEK : positionnement de la plume
- * VECTEK : tracé d'un vecteur
- * ALPHA : écriture d'une chaîne de caractères avec choix des dimensions en x et y, choix de l'angle d'écriture par rapport à l'horizontale et différents choix de styles de caractères
- * PLUME : choix des huit plumes du panier par son numéro
- * DIGIT : recherche des coordonnées de la plume pour la digitalisation de courbe.

Ces sous-programmes très simples sont largement suffisants pour des tracés de courbes ou pour l'écriture de logiciels plus spécialisés.

2) restitution des spectres hyperfins et du signal F.P en mémoire sur disque avec possibilité de lissage et du choix de la fenêtre spectrale.

3) Etalonnage du spectre suivant la méthode décrite plus haut.

4) Le pointé des raies et de leur intensité est fait automatiquement.

La figure III.14 résume le résultat obtenu ; elle représente une partie de l'avant dernière tête de bande observable (81-0) de la transition $X \longrightarrow B$ de l'iode pour laquelle le signal sur bruit est inférieur à 10. Les raies qui ont un signal sur bruit au moins égal à 2 sont bien détectées. Le listing du programme correspondant est donné en annexe 2.

Seul le point n° 4 mentionné plus haut mérite quelques explications.

La recherche des raies se fait par effet de seuil. En moyenne, 90 % des raies observées sont totalement résolues ; leur symétrie parfaite (observée sur des raies ayant un très bon S/B) permet de les pointer en déterminant simplement leur centre de gravité. Les 10 % autres peuvent être traitées séparément à la main, de manière graphique ou par ajustement. La numérotation automatique des raies permet de retrouver rapidement dans un listing leur position et leur intensité.

4 GHz sont dépouillés en moins d'une demi-heure suivant la densité du spectre. Non seulement le gain en temps est considérable, mais en plus les risques d'erreurs sont minimisés par une procédure systématique indépendante de l'expérimentateur .

Ces données sont ensuite transférées sur l'ordinateur HB 68 CII pour le traitement des shf.

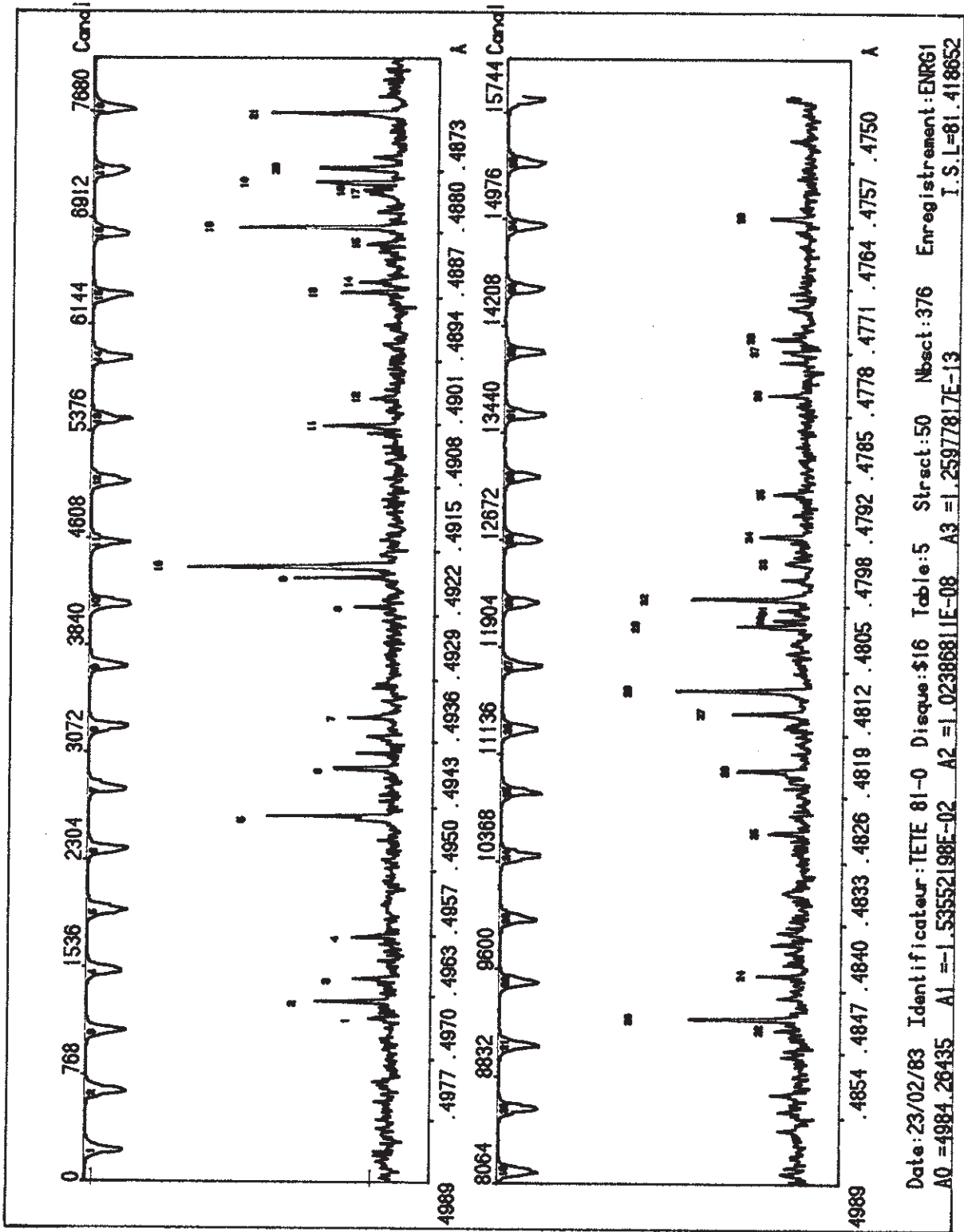


Figure III.14

III.3 MESURES DE DUREES DE VIE HYPERFINE.

Comme nous l'avons déjà annoncé, la technique du jet supersonique permet la mesure de durée de vie d'un niveau hyperfin donné par la technique standard (14) qui consiste à suivre la décroissance temporelle de la fluorescence issue de ce niveau excité par un pulse laser (voir figure III.15). Cette excitation doit se faire avec un front d'extinction bien meilleur que la durée de vie à mesurer ($\sim 1 \mu s$). Un modulateur acousto-optique (AO) a été préféré à un modulateur électrooptique dont le fonctionnement devient très délicat à cause des gradients de température induits par des faisceaux lasers de puissance de l'ordre de 100 mW. L'A.O utilisé (SORO 70 MHz) a permis un temps de réponse de 200 nS avec un taux d'extinction de 1/5000 lorsqu'on travaille sur l'ordre 1 de la lumière diffractée. La fréquence de la lumière sur l'ordre 1 est déplacée d'une quantité égale à la porteuse de modulation. La fréquence du laser est calée avant l'A.O sur une raie hyperfine donnée par la technique d'A.S dans une cellule ; il a été possible de balayer la fréquence sur l'ordre 1 afin d'exciter les raies hyperfines voisines sur le jet supersonique en ajustant la fréquence de la porteuse de A.O de 50 à 90 MHz grâce à un générateur Boonton associé à un amplificateur haute fréquence (10 W). La lumière de fluorescence est collectée par un photomultiplicateur suivi d'un amplificateur-discriminateur (50 MHz) et d'un analyseur multicanaux fabriqués dans notre laboratoire. Le modèle développé possède 1024 canaux avec une dynamique de 24 bits ($\sim 10^7$). Le temps entre chaque canal est réglable à partir de 500 nS. Une horloge produit la synchronisation nécessaire entre l'avance canal et l'ouverture ou la fermeture de l'interrupteur RF (ANZAC MD-143 5-500 MHz) qui pilote la

lumière sur l'ordre 1 de l'A.O. Afin d'augmenter le signal sur bruit, on peut accumuler dans l'analyseur multicanaux de l'ordre de 10^6 balayages des canaux. Les données sont ensuite transférées dans la mémoire du microordinateur EXORSET 30 sur lequel nous avons implanté une interface et un programme qui archive les données sur disque, visualise la courbe de décroissance et fait l'ajustement de la durée de vie.

III.4 SPECTROSCOPIE SUBDOPPLER EN CELLULE.

Les différentes techniques qui permettent de s'affranchir de l'effet Doppler lorsque les molécules à étudier sont dans une cellule, sont décrites en détail dans le livre de Demtröder (p 484 - 545). Comme nous l'avons déjà dit, l'essentiel de nos expériences ont été réalisées en jet supersonique ; nous avons néanmoins utilisé les techniques d'absorption saturée classique et de double résonance optique sans effet Doppler ; leur principe est fondamentalement identique : dans le premier cas, on crée à l'aide d'un faisceau laser de fréquence ν_1 une anomalie dans la distribution des populations des états étudiés pour les différentes classes de vitesse correspondant aux différentes transitions hyperfines ; ces anomalies sont sondées par un deuxième laser de fréquence ν_2 égale à ν_1 dans nos expériences. Dans la deuxième technique, on peuple les différents sous-niveaux hyperfins de l'état supérieur qui correspondent à différentes classes de vitesse ; une transition vers un troisième état est alors possible avec un deuxième laser (ν_2).

Soient deux transitions hyperfines de fréquence ν_{01} et ν_{02} . A la résonance l'effet Doppler s'écrit pour deux faisceaux laser de fréquence 1 et 2 confondus et de sens opposé :

$$\begin{cases} \nu_{01} = \nu_1 (1 - v_z / c) \\ \nu_{02} = \nu_2 (1 + v'_z / c) \end{cases}$$

où v_z et v'_z sont les projections des vitesses des molécules sur l'axe de faisceaux.

Dans le cas de l'absorption saturée on a :

$$\nu_{01} = \nu_{02}$$

donc si les deux lasers ont même fréquence, on s'intéresse aux molécules voyageant perpendiculairement aux faisceaux et dans le cas contraire, à celles qui font un angle donné avec le même axe.

Dans le cas des doubles résonances subdoppler on a :

$$v_z = v_z'$$

D'où la relation, si on s'intéresse à la shf de la deuxième transition :

$$\nu_{02} = \nu_2 + (\nu_1 - \nu_{01}) \nu_2 / \nu_1$$

On enregistre alors la shf en laissant fixe la fréquence d'un des lasers et en balayant l'autre.

Nous ne nous sommes pas intéressés à l'interprétation des intensités des transitions pour ces techniques ; elle est difficile en absorption saturée car le phénomène est non linéaire et en double résonance, bien que le phénomène soit bi linéaire, les différentes classes de vitesses des molécules peuplées par le premier laser sont modulées par le profil Doppler.

Nous n'insisterons pas plus sur le montage expérimental correspondant, il est détaillé dans les publications jointes au chapitre IV.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- (1) C.J. BORDE
Revue du CETHEDC - Nouvelles sources laser et applications à
la spectroscopie (2ème trimestre 83)
- (2) W. DEMTRÖDER
Laser Spectroscopy - Spinger-Verlag Berlin Heidelberg New York (1981)
- (3) J. DEROUARD and N. SADEGHI
(Soumis pour publication à J. Chem. Phys.)
- (4) G. HERZBERG
"Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules"
Van Nostrand Rheinhold, Princeton, New Jersey (1945)
- (5) B. CAGNAC et J.C. PEBAY-PEYPOULA
Phys. Atom. Dunod (Paris 1975)
- (6) J. DEROUARD
(Communication privée)
- (7) M.D. LEVENSON et A.L. SCHAWLOW
Phys. Rev. A6, 10 (1972)
- (8) B. COUILLAUD et A. DUCASSE
Thèse Bordeaux (1978)
- (9) S. CHURASSY
Thèse d'Etat Lyon (1979)
- (10) S. GERSTENKORN, P. LUC and C. AMIOT
(à paraître)
- (11) M. MONDAT
Stage Grenoble (1979)
- (12) R.F. BARROW, T.C. CLARK, J.A. COXON and K.K. YEE
J. Mol. Spectro. 51, 428 (1974)
- (13) J. CACHENAUT, C. MAN, P. CEREZ, A. BRILLET, F. STOECKEL,
A. JOURDAN and F. HARTMANN
Rev. Phys. Appl. 14, 685 (1979)
- (14) J. KOO, G. NEWTON, K.F. SMITH and D.A. ANDREWS
Phys. Lett. 58A, 449 (1976)

C H A P I T R E I V

QUELQUES APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE SUB-DOPPLER EN CELLULE.

Nous avons décrit les expériences sub-Doppler en cellule au chapitre précédent. Ces techniques sont bien adaptées à l'étude de l'état $B O_u^+$ de l'isotope rare d'iode 129 et pour l'étude des premiers états ioniques de l'iode 127 par double résonance. Dans ces deux cas, les techniques sont très voisines puisqu'elles utilisent deux faisceaux laser, l'un étant la pompe et l'autre la sonde : dans la première technique, on sonde une anomalie d'absorption à partir de l'état fondamental, dans la deuxième, on sonde un deuxième état excité.

La première expérience sur l'iode 129 nous a permis d'abord d'étudier la shf de cet isotope de spin nucléaire $7/2$ et d'autre part de déterminer le rapport Q_{129}/Q_{127} des moments quadrupolaires des noyaux des deux isotopes 129 et 127, dans une configuration de gradient de champ électrique différente de celle de l'état fondamental. La valeur de Q_{129}/Q_{127} est en très bon accord avec les valeurs beaucoup plus précises obtenues par résonance nucléaire dans l'état fondamental. Les détails de ce travail se trouvent dans la première publication jointe à ce chapitre.

La deuxième expérience nous a permis de mesurer pour la première fois la shf d'un état ionique de l'iode 127, et d'en déterminer les paramètres hyperfins eq^* Q et c^* . Un calcul théorique dont les bases sont données au chapitre I et le détail dans la deuxième publication jointe à ce chapitre, nous a permis d'affecter sans ambiguïté l'origine atomique $I^+(^3P_2) + I^-(^1S)$ pour cet état E parmi deux possibilités. L'expérience et son interprétation sont données dans la troisième publication jointe.

En conclusion, nous dirons que certaines expériences sub-Doppler ne sont possibles qu'en cellule mais que, en régime de vol libre, (c'est-à-dire si on ne s'intéresse pas aux phénomènes de collision) leur exploitation simple reste quasiment limitée à des études de positions de raies.

HYPERFINE STRUCTURE OF $^{127}\text{I}_2$ AND $^{129}\text{I}_2$ OPTICAL ABSORPTION LINES *

J.P. PIQUE, F. STOECKEL and F. HARTMANN

Laboratoire de Spectrométrie Physique[‡], Université Scientifique et Médicale de Grenoble, B.P. 53 X, 38041 Grenoble cedex, France

Received 18 December 1979

The hyperfine structure of $^{127}\text{I}_2$ and $^{129}\text{I}_2$ rovibronic absorption lines was investigated using either laser induced fluorescence of a collimated molecular beam or saturated absorption in a cell. From the measurements a value for the quadrupole moment ratio $^{129}\text{Q}/^{127}\text{Q} = 0.699$ is deduced, in good agreement with the result obtained from pure quadrupole spectra in the rf range.

The study of the hyperfine structure of $^{129}\text{I}_2$ optical absorption lines is of great interest not only because of its implication in laser frequency stabilization [1] but also because of the information on such parameters as the nuclear quadrupole moment which can be deduced from a comparison with a similar study on the natural isotopic variety $^{127}\text{I}_2$.

As is well known, the $\text{B} \leftarrow \text{X}$ transition in the iodine molecule gives rise to a very rich rovibronic absorption spectrum throughout the visible region, with a density of some five lines per cm^{-1} [2]. Observation of hyperfine structure splittings, narrower than the Doppler width, calls for some kind of sub-Doppler technique. Two of them were used in the present study. The results for $^{127}\text{I}_2$ were deduced from experiments on laser induced fluorescence of a collimated supersonic molecular beam, performed in collaboration with Churassy et al. [3] on the beam machine developed by them [4]. The high iodine consumption inherent to this method precludes its use with the rare weakly radioactive $^{129}\text{I}_2$ isotopic variety; the corresponding experiments were accordingly performed by the saturated absorption technique in a cell [5]. The same laser was used in both cases, namely a commercial R6G single frequency dye laser (Spectra Physics 580 A)

pumped by an Ar^+ laser and stabilized, through a homemade servo system, to a passive external cavity [6]. The power (50 mW), linewidth (2 MHz fwhm) and scan range (3 GHz) were adequate for our aims. Our recently developed version of a lambda-meter [7] was used both for adjusting the laser wavelength to the chosen transition and for calibrating the high resolution frequency scanning; a 100 MHz free spectral range confocal interferometer was also employed in some instances for this last purpose.

The $^{129}\text{I}_2$ transition wavelengths were calculated using the highly accurate molecular constants now available for $^{127}\text{I}_2$ [8] together with the application of an empirical extrapolation of standard isotopic formulas [9]. This consists in replacing $(v+1/2)$ and $J(J+1)$ by $\rho(v+1/2)$ and $\rho^2 J(J+1)$ respectively, where $\rho \equiv (^{127}\mu/^{129}\mu)^{1/2} = 0.99221$, the electronic energy term being taken as identical for both molecules. We have verified experimentally that the corresponding frequency location of a $^{129}\text{I}_2$ transition is as accurate as for $^{127}\text{I}_2$.

Three lines of the $15'-1''$ band: R(30), R(64) and R(65) ($\lambda \approx 582$ nm), the same for both molecules, were studied. As an example of our results, the hyperfine structure of the $^{129}\text{I}_2$ R(64) $15-1$ line is shown on fig. 1. It displays the 29 components expected from an even value of J'' and a nuclear spin of $7/2$, taking into account the $\Delta F = \Delta J$ selection rule which prevails in the high- J case (the 7th, 23rd and 24th peaks are actually unresolved doublets with a splitting of 2 MHz or less).

* A preliminary report on this work was presented at the 6th colloquium on high resolution molecular spectroscopy, Tours, 1979.

[‡] Associated with C.N.R.S.

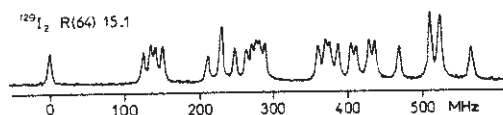


Fig. 1. Hyperfine spectrum of the $^{129}\text{I}_2$ R(64) 15-1 line, obtained by saturated absorption. Absorption pathlength: 5 cm; iodine pressure: 100 millitorrs; scan rate: 1.2 MHz/s.

The corresponding theoretical spectrum, obtained with a computer program developed by one of us (J.P.P.), is indicated on fig. 2. As expected for the levels under study which suffer almost no predissociation [10], the agreement between theoretical and experimental hyperfine component amplitudes is reasonably good, taking into account the pitfalls of the saturated absorption technique and the amplitude instability of the dye laser. Within our experimental accuracy, the hamiltonian describing the hyperfine interactions in each level has the form [5]:

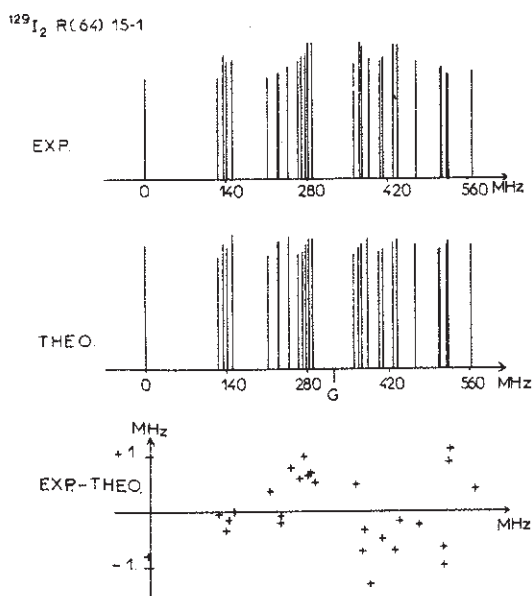


Fig. 2. Interpretation of the observed structure. First line: experimental spectrum. Second line: theoretical spectrum. Third line: fit residuals.

$$H_{\text{hf}} = H_{\text{EQ}} + H_{\text{MD}}$$

$$= \sum_{i=1}^2 \left\{ eq' Q \frac{3(I_i \cdot J)^2 + \frac{3}{2} I_i \cdot J - (I_i)^2 (J)^2}{2J(2J-1) I_i (2I_i-1)} + c I_i \cdot J \right\}.$$

The usual quadrupolar and magnetic hyperfine constants ($eq' Q$, $eq'' Q$, c' , c'') were obtained from the experimentally determined splittings by a gradient, least square fit technique. As is well known [5], the study of high- J lines gives access only to the difference of these constants between the upper and lower levels. For $^{127}\text{I}_2$, the value of $eq'' Q$ was obtained from a global fit on the hyperfine components of several bandhead lines (R(0) ... R(8), P(1) ... P(3)) [3], where the observability of $\Delta F = 0$ and $\Delta F = -\Delta J$ transitions reduces the correlation between $eq'' Q$ and $eq' Q$ [4] and thus permits to have these constants fitted separately; this procedure is valid since no significant variation of hyperfine constants with J is expected within our present experimental accuracy. For $^{129}\text{I}_2$, the very poor S/N ratio observed in the saturated absorption study of low- J lines precluded the use of the same method. In the fitting procedure starting from the observed structure of the three above mentioned lines, $eq''(^{129}Q)$ was therefore given a fixed approximative value (-1700 MHz) deduced from $eq''(^{127}Q)$ and the previously known nuclear quadrupole moment ratio [11]; it is pleasant to note that this value is found to correspond to a minimum in the fit standard deviation when $eq''(^{129}Q)$ is varied step by step. As usual, the ground state magnetic hyperfine constant c'' was assumed to vanish. Our measurements then enable us to determine $e(q' - q'')Q$ (from which $eq' Q$ can be deduced) and c' ; the values obtained are gathered in table 1. From these results and neglecting the slight isotopic variation of q for the same v, J values [12] we get a new determination for the ratio of the nuclear quadrupole moments:

$$^{129}Q/^{127}Q = e(q' - q'')^{129}Q/e(q' - q'')^{127}Q = 0.699.$$

This value is in good agreement with the more precise result (0.701213) obtained from pure quadrupole spectra of solid SnI_4 in the rf region [11] and with a previous intracavity saturated absorption experiment using a He-Ne laser at 633 nm (0.708) [13]. A third value for this quantity (0.7353), obtained from microwave spectroscopy [14], seems less accurate. The agreement be-

Table 1
Quadrupolar (eqQ) and magnetic (c) coupling constants for the ($B, v' = 15$) and ($X, v' = 1$) levels of the $^{127}\text{I}_2$ and $^{129}\text{I}_2$ molecules

Mole- cule	$eq''Q$ MHz	$e(q' - q'')Q$ MHz	$eq'Q$ MHz	c'' MHz	c' MHz
$^{127}\text{I}_2$	-2443	1928	-515	0	0.05
$^{129}\text{I}_2$	-1700	1348	-352	0	0.02

tween measurements performed under so widely different conditions is already rewarding. The most important source of error in our results comes from systematic thermal and pressure drifts of our frequency calibration systems (the confocal interferometer or the presently unstabilized He-Ne laser used with our lambda-meter). The corresponding uncertainty for the hyperfine constants is difficult to evaluate, but certainly larger than the standard deviation of the fit. This situation could be improved by locking the interferometer to a He-Ne (I_2) optical frequency standard [15] or by using the same standard with our lambda-meter; both possibilities are currently being investigated. Let us also note that a more sophisticated saturated absorption setup using an external cavity can provide a much higher sensitivity, enabling the observation of the weak $\Delta F = 0$ hyperfine components and associated crossovers even for high- J lines [16] or the study of weakly absorbing molecules; the construction of such an apparatus has therefore been undertaken in our laboratory.

We are deeply indebted to Dr. J.M. Chartier, from the B.I.P.M., for the loan of the $^{129}\text{I}_2$ cell.

References

- [1] T.W. Hänsch, M.H. Nayfeh, S.A. Lee, S.M. Curry and I.S. Shahin, *Phys. Rev. Lett.* 32 (1974) 1336; W.G. Schweitzer, E.G. Kessler, R.D. Deslattes, H.P. Layer and J.R. Whetstone, *Appl. Optics* 12 (1973) 2927.
- [2] S. Gerstenkron and P. Luc, *Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode*, Editions du C.N.R.S., Paris, 1978.
- [3] S. Churassy, J.P. Pique, F. Stoeckel, G. Grenet, R. Bacis, M.L. Gaillard and F. Hartmann, paper presented at the 6th Colloquium on high resolution molecular spectroscopy, Tours, 1979.
- [4] S. Churassy, Thesis, University of Lyon, 1979 (unpublished); S. Churassy, G. Grenet, M.L. Gaillard and R. Bacis, *Optics Comm.* 30 (1979) 41.
- [5] M.D. Levenson and A.L. Schawlow, *Phys. Rev. A6* (1972) 10.
- [6] R.L. Barger, M.S. Sorem and J.L. Hall, *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 573.
- [7] J. Cachenaud, C. Man, P. Cerez, A. Brillet, F. Stoeckel, A. Jourdan and F. Hartmann, *Rev. Phys. Appl.* 14 (1979) 685.
- [8] P. Luc, *J. Mol. Spectrosc.*, to be published.
- [9] G. Herzberg, *Spectra of diatomic molecules* (Van Nostrand, New York, 1950).
- [10] J. Vigué, M. Broyer and J.C. Lehmann, *J. Phys. B10* (1977) L-379.
- [11] R. Livingston and H. Zeldes, *Phys. Rev.* 90 (1953) 609.
- [12] H.J. Zeiger and D.I. Bolef, *Phys. Rev.* 85 (1952) 788.
- [13] M. Tesic and Y.H. Pao, *J. Mol. Spectrosc.* 57 (1975) 75.
- [14] R. Livingston, O.R. Gilliam and W. Gordy, *Phys. Rev.* 76 (1949) 149.
- [15] C.N. Man, P. Cerez, A. Brillet and F. Hartmann, *J. Phys. (Paris)* 38 (1977) L-287.
- [16] A. Brillet and P. Cerez, private communication.

Calculation of the magnetic hyperfine interaction in the E and X states of iodine with the separated-atom theory

J. P. Pique

Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, B. P. 53X, 38041 Grenoble Cedex, France

R. Bacis, M. Broyer, S. Churassy, and J. B. Koffend

Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, Université Lyon I, 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France

(Received 21 April 1982; accepted 6 October 1983)

Using the separated-atom representation of a molecular state, simple analytic calculations of the magnetic hyperfine interaction in the E and X states of I_2 are given. The value of the magnetic hyperfine constant C in the ion-pair state E was found to be strongly dependent on the assumed dissociation asymptote for this state. Comparison with the experimental result clearly shows the correlation of the E state to the 3P_2 state of I^+ . In the ground state X our predicted value for the C constant in the $v^* = 83$ level, $C_{83} = 51$ kHz is in good agreement with the measured value $C_{83} = 59 \pm 5$ kHz. Thus, the separated-atom theory provides a simple way of evaluating the hyperfine structure of molecular states with respect to their dissociation limits, giving an excellent test of their atomic origin.

I. INTRODUCTION

From a cw optical-optical double resonance experiment, we have recently measured the hyperfine structure of the $E(0_2^+)$ state of I_2 .¹ The E state is one of the 18 case c low-lying charge-transfer states, which are correlated to the $I(^1S)$ and $I(^3P, \text{ or } ^1D)$ ions. According to the separations between the I^+ atomic states, these 18 molecular states are divided into three groups of six states, separated by about 7000 cm^{-1} . The lowest group is correlated to the $^3P_2 I^+$ state, the second to $^3P_1 + ^3P_0$ and the higher to 1D_2 .² Several ion-pair states of I_2 have been recently studied and their ionic parentage discussed.³⁻⁶ Knowledge of the E state origin is of importance for locating the lowest group associated with the 3P_2 limit. In order to distinguish between these three possible asymptotes for the E state, the hyperfine structure is an important key since through the separated-atom theory, the molecular hyperfine structure can be related to its atomic character.⁷

Such calculations for the hyperfine electric quadrupole constant aQq confirm the ionic origin of the E state and greatly favor its correlation to the 3P_2 state of I^+ .¹ The nuclear spin-rotation hyperfine constant C is not so easily calculated and was only estimated roughly in Ref. 1.

In this paper, we give the complete calculation of this hyperfine constant C with the separated-atom theory. The results definitively show that the E state has predominant 3P_2 character.

The method used for calculation of C is general and can be applied to others states of I_2 or other molecules. We give, as an example, the study of the X state of I_2 , for which some experimental results are available.⁸ These results are in good agreement with our theoretical estimates.

II. THEORETICAL CALCULATIONS IN THE E STATE

The C constant is mainly due to the second-order interaction of the $E(0_2^+)$ state with a nearby 1_x state.

The perturbing Hamiltonian is¹ $V = V_1 + V_2$, where V_1 is the off-diagonal part of the rotational Hamiltonian

$$V_1 = -\frac{\hbar^2}{\mu r^2} \mathbf{J} \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{S})$$

and V_2 is the magnetic dipole hyperfine interaction

$$V_2 = \sum_{x=a,b} \sum_q (-1)^q Q_q^1(I_x) V_q^1(I_x).$$

The indices a, b designate the two atoms with nuclear spins I_a and I_b ; $Q_q^1(I_x)$ and $V_q^1(I_x)$ are first rank spherical tensorial operators acting on nuclear spin and electronic coordinates, respectively. With the use of second-order perturbation theory, C can be written⁷

$$C = \langle 0_2^+ | V_1^1(a) | 1_x \rangle \langle 1_x | L_x + S_x | 0_2^+ \rangle f(v), \quad (1)$$

with

$$f(v) = -\sum_{v'} \frac{\langle v | v' \rangle \langle v' | \hbar^2 / \sqrt{2} \mu r^2 | v \rangle}{E(0_2^+(v, J) - E(1_x(v', J))},$$

the summation running over all vibrational levels of the 1_x perturbing state.

The separated-atom representation of a molecular state is constructed from symmetrized products of atomic wave functions, $| (LS)JM_J \rangle$ and $| ^1S_0 \rangle$, for the I^+ and I^- ions, respectively. We have

$$| 0_2^+ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [| (LS)J, M_J = 0 \rangle_a | ^1S_0 \rangle_b - | ^1S_0 \rangle_a | (LS)J, M_J = 0 \rangle_b]$$

and

$$| 1_x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [| (L'S')J', M_{J'} = 1 \rangle_a | ^1S_0 \rangle_b - | ^1S_0 \rangle_a | (L'S')J', M_{J'} = 1 \rangle_b]. \quad (2)$$

As the 0_2^+ and 1_x states lie very close together,⁵ they belong to the group of six states correlating with the same atomic limit, namely, 1D_2 , 3P_2 , or $^3P_0 + ^3P_1$ group. For the first two cases, this implies that the atomic wave functions describing the 0_2^+ and 1_x states are identical except for their M_J projections. For the last group,

the two molecular wave functions would be completely different, since the 0_2^+ and 1_2 states correlate with the 3P_0 and 3P_1 atomic states, respectively. This leads to two different calculations of the C constant by relation (1).

A. Correlation to the 1D_2 and 3P_2 groups

We have for each case $L' = L$, $S' = S$, and $J' = J$ in relation (2).

The first term in Eq. (1) is

$$\begin{aligned} \langle 0_2^+ | V^1(a) | 1_2 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle (LS)J, M_J = 0 | V^1(a) | (LS)J, M_J = 1 \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-1)^J \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \langle J || V^1(a) || J \rangle. \end{aligned} \quad (3)$$

The hyperfine structure of the I^+ ion is unknown. However, the reduced matrix element of Eq. (3) can be calculated if we consider the $5p^4$ configuration of the I^+ ion as equivalent to a $5p^2$ configuration through the Racah theorem.³ With the assumption

$$V^1(a) = V^1(a, e_1) + V^1(a, e_2), \quad (4)$$

e_1 and e_2 stand for the two electrons of the $5p^2$ configuration, the problem is reduced to calculations for a $5p$ electron, equivalent to the known $5p^5$ configuration of the $^2P_{1/2}$ and $^2P_{3/2}$ states of neutral iodine.

In a p^2 configuration, the $|(LS)J\rangle$ atomic state can be written as

$$|(LS)J\rangle = \sum_{j_1, j_2} C(j_1, j_2) |j_1 j_2 J\rangle, \quad j_1 + j_2 \geq J \quad (5)$$

in the j - j coupling scheme, j_1 and j_2 stand for the two electrons e_1 and e_2 , and

$$C(j_1, j_2) = [(2L+1)(2S+1)(2j_1+1)(2j_2+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ s_1 & s_2 & S \\ j_1 & j_2 & J \end{Bmatrix}.$$

Equations (4) and (5) lead to

$$\begin{aligned} \langle J || V^1(a) || J \rangle &= 2 \sum_{j_1, j_2} C(j_1, j_2) \\ &\times C(j_1, j_2) \langle j_1 j_2 J || V^1(a, e_1) || j_1 j_2 J \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

with

$$\begin{aligned} \langle j_1 j_2 J || V^1(a, e_1) || j_1 j_2 J \rangle \\ = (-1)^{j_1+j_2+1} (2J+1) \begin{Bmatrix} j_1 & J & j_2 \\ J & j_1 & 1 \end{Bmatrix} \langle j_1 || V^1 || j_1 \rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

The four reduced matrix elements $\langle j_1 || V^1 || j_1 \rangle$ with the values $\frac{1}{2}$ and $\frac{3}{2}$ for j_1 and j_1 , can be related to the known atomic hyperfine parameters a_j for the $^2P_{1/2}$ and $^2P_{3/2}$ states (see the Appendix for these calculations).

We can now calculate the first and second terms of Eq. (1). As the 1_2 perturbing state is known⁵ the last term $f(v)$ can be evaluated. This gives an expected theoretical value of the C constant for each plausible asymptote for the E state.

1. Correlation to $I^-(^1S_0) + I^*(^1D_2)$

We have, for the I^+ ion, $S=0$, $L=2$, and $J=2$. Equation (5) gives

$$|^1D\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} [|\frac{1}{2} \frac{3}{2} 2\rangle + |\frac{3}{2} \frac{1}{2} 2\rangle - |\frac{1}{2} \frac{1}{2} 2\rangle].$$

From Eqs. (6) and (7) we have

$$\langle ^1D || V^1(a) || ^1D \rangle = \frac{1}{3} \left[\frac{15}{4\sqrt{2}} \langle \frac{3}{2} || V^1 || \frac{3}{2} \rangle + \sqrt{5} \langle \frac{1}{2} || V^1 || \frac{1}{2} \rangle \right].$$

Using values for the reduced matrix elements evaluated in the Appendix:

$$\langle \frac{3}{2} || V^1 || \frac{3}{2} \rangle = \sqrt{15} a_{3/2}$$

and

$$\langle \frac{1}{2} || V^1 || \frac{1}{2} \rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} a_{1/2},$$

and the known values of the $a_{3/2}$ and $a_{1/2}$ parameters,¹⁴ we have

$$\langle ^1D || V^1(a) || ^1D \rangle = 13.415 \text{ GHz}.$$

Standard algebra gives the second term of Eq. (1):

$$\langle 1_2 | L_+ + S_+ | 0_2^+ \rangle = \sqrt{12}.$$

For the two levels studied in the E state, $v=8$ and $v=11$, the average value of $f(v)$ is $f(v) = -4.85 \times 10^{-5}$.¹ This leads to

$$C_v = -0.504 \text{ MHz}.$$

2. Correlation to $I^-(^1S_0) + I^*(^3P_2)$

For the 3P_2 state, we have $S=1$, $L=1$, and $J=2$:

$$|^3P_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} [2|\frac{3}{2} \frac{3}{2} 2\rangle - |\frac{3}{2} \frac{1}{2} 2\rangle + |\frac{1}{2} \frac{3}{2} 2\rangle],$$

$$\begin{aligned} \langle ^3P_2 || V^1(a) || ^3P_2 \rangle &= \left(\frac{2}{3\sqrt{2}} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \right) \langle \frac{3}{2} || V^1 || \frac{3}{2} \rangle + \frac{\sqrt{5}}{6} \langle \frac{1}{2} || V^1 || \frac{1}{2} \rangle \\ &+ \frac{1}{3} \sqrt{\frac{5}{2}} [\langle \frac{1}{2} || V^1 || \frac{3}{2} \rangle - \langle \frac{3}{2} || V^1 || \frac{1}{2} \rangle]. \end{aligned}$$

With

$$\langle \frac{1}{2} || V^1 || \frac{3}{2} \rangle = -\langle \frac{3}{2} || V^1 || \frac{1}{2} \rangle = \frac{5\sqrt{3}}{8} a_{1/2},$$

we have

$$C_v = -0.304 \text{ MHz}.$$

B. Correlation to the $^3P_0 + ^3P_1$ group

The 0_2^+ state correlates with $I^*(^3P_0)$ (because no 0_2^+ state arises from $^3P_1 + ^1S$) so that its wave function is

$$|0_2^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|^3P_0\rangle_a |^1S\rangle_b - |^1S\rangle_a |^3P_0\rangle_b].$$

For the 1_2 state, derived from $I^*(^3P_1)$ we have

$$|1_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|^3P_1\rangle_a |^1S\rangle_b - |^1S\rangle_a |^3P_1\rangle_b].$$

As the two states have different atomic J values for the I^+ ion state, the matrix element $\langle 1_2 | L_+ + S_+ | 0_2^+ \rangle$ of the relation (1) is zero. Thus, the magnetic hyperfine constant vanishes for the $^3P_0 + ^3P_1$ asymptote.

C. The E state character

Comparison with the experimental values, $C_8 = -205 \pm 3$ kHz and $C_{11} = -210 \pm 3$ kHz, clearly shows that among the three possible dissociation limits, only the second one is acceptable. Considering the severity of the theoretical approximations, the result is in satisfactory agreement with experiment. This confirms the conclusions of the eQq study,¹ and assigns the E state to the 3P_2 asymptote. The E state is therefore the lowest 0_2^+ ion-pair state of I_2 . This result confirms the location of the lowest group of the low-lying charge-transfer states as discussed by Tellinghuisen.³

III. THE MAGNETIC HYPERFINE INTERACTION IN THE X STATE

The magnetic hyperfine constant C in the X state probably arises from interaction of the $X 0_2^+$ state with a 1_g state sharing the same dissociation limit of two $^2P_{3/2}$ atoms. This 1_g state is known¹⁰ together with an experimental C value for the $\nu'' = 83$ level of the X state⁸ so that similar calculations as for the E state can be performed, in order to check the validity of our method.

There are two 0_2^+ states dissociating into two $^2P_{3/2}$ atoms. As the $\nu'' = 83$ level of the X state studied here is about 300 cm^{-1} below the bottom of the second 0_2^+ state¹¹ the mixing between these two states is negligible¹⁵ and the basis set for the $\nu'' = 83$ level can be taken as

$$|X\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)_a \left| \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle_b - \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right)_a \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle_b \right] \quad (9)$$

in the $|JM_J\rangle$ notation for the atomic states.

The separated-atom basis set for the 1_g state is¹⁰

$$|1_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)_a \left| \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle_b - \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right)_a \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle_b \right]. \quad (10)$$

From Eqs. (9) and (10), we have

$$\begin{aligned} \langle 0_2^+ | V^1(a, e) | 1_g \rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2} \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | V^1(a, e) | \frac{3}{2} \frac{3}{2} \rangle \\ &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 3/2 & 1 & 3/2 \\ -1/2 & -1 & 3/2 \end{pmatrix} \langle \frac{3}{2} | V^1 | \frac{3}{2} \rangle \\ &= \frac{\sqrt{3}}{2} a_{3/2}. \end{aligned}$$

From the potential curves of Refs. (10) and (11) we find $\langle r^{-2} \rangle = 2.623 \times 10^{-5}$ for the $\nu = 83$ level of the X state. With

$$\langle 1_g | L_z + S_z | 0_2^+ \rangle = \sqrt{\frac{15}{2}},$$

we have

$$C_{11} = 51 \text{ kHz}.$$

The experimental result is $C_{33} = 59 \pm 5$ kHz.⁸ Considering the approximation involved in the separated-atom expansion (9) and (10) of the molecular states, our theoretical value is in satisfactory agreement with the experimental one, and proves the 1_g origin of the magnetic hyperfine interaction in the X state. It also shows that

at moderate internuclear distances (here the outer turning point R_{max} for $\nu = 83$ is 4.5 \AA) the separated-atom theory is still applicable to the ground state of I_2 . This confirms recent calculations in the $R_{\text{max}} \geq 5 \text{ \AA}$ range.¹⁵

IV. CONCLUSION

In conclusion, it has been shown that the separated-atom theory provides a simple method for evaluation of the magnetic hyperfine interaction. The rather good predictions derived for the three iodine states where the nuclear spin-rotation hyperfine constant C is known, namely, the X , E , and B^T states, indicate that the procedure is general and can be applied to other iodine molecular states as well as to other molecules. As the results obtained for the quadrupolar hyperfine interaction lead to the same conclusions (Refs. 1 and 12), the separated-atom theory is therefore a simple way of evaluating the hyperfine structure of molecular states at large and moderate internuclear distance and thus inferring their atomic electronic character.

APPENDIX: CALCULATION OF THE REDUCED MATRIX ELEMENTS $\langle j_1 || V^1 || j_1 \rangle$

If we consider the V^1 operator as the scalar product of $V^1(e)$ acting on the electronic part and $V^1(n)$ acting on the nuclear part of the atomic wave function, the diagonal matrix element of V^1 is

$$\begin{aligned} \langle IJF | V^1 | IJF \rangle &= \frac{F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)}{2[J(J+1)(2J+1)]^{1/2}} \langle J || V^1(e) || J \rangle, \quad (A1) \end{aligned}$$

and the off-diagonal element is

$$\begin{aligned} \langle IJF | V^1 | IJ-1F \rangle &= \frac{1}{2} \left[\frac{(F+I+J+1)(I+J-F)(F+J-I)(F+I-J+1)}{J(2J-1)(2J+1)} \right]^{1/2} \\ &\quad \times \langle J || V^1(e) || J-1 \rangle. \quad (A2) \end{aligned}$$

From Ref. 12, we have for the diagonal term

$$\langle IJF | V^1 | IJF \rangle = \frac{aJ}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]. \quad (A3)$$

Relations (1) and (3) give

$$\langle \frac{1}{2} || V^1 || \frac{1}{2} \rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} a_{1/2}$$

and

$$\langle \frac{3}{2} || V^1 || \frac{3}{2} \rangle = \sqrt{15} a_{3/2}.$$

Following the notation of Ref. 13, the off-diagonal term is written as

$$\begin{aligned} \langle IJF | V^1 | IJ-1F \rangle &= \frac{-eM_1}{4JJ} \int_0^\infty r^{-2} (f'g' + g'f') dr \\ &\quad \times [(I+J-F)(J-I+F)(I-J+F+1)(I+J+F+1)]^{1/2}. \end{aligned}$$

The radial integral can be calculated in the case of ¹²⁷I in a P state. We have

$$\int_0^\infty r^{-2} (f'g' + g'f') dr = - \int_0^\infty r^{-2} f'g' dr = \frac{5}{8} \frac{IJ}{eM_1} a_{3/2}.$$

This leads to

Pique *et al.*: Hyperfine interaction of iodine

$$\begin{aligned} \langle I \frac{1}{2} F \uparrow V^1 | I \frac{1}{2} F \rangle \\ = -\frac{5}{32} a_{3/2} [(I+J-F)(J-I+F) \\ \times (I-J+F+1)(I+J+F+1)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (A4)$$

By comparison with Eq. (2), we have

$$\langle \frac{1}{2} || V^1 || \frac{1}{2} \rangle = -a_{3/2} \frac{5\sqrt{3}}{8}$$

and

$$\langle \frac{1}{2} || V^1 || \frac{3}{2} \rangle = a_{3/2} \frac{5\sqrt{3}}{8}.$$

The atomic hyperfine parameters a_i are known.¹⁴ We have

$$a_{3/2} = 827 \text{ MHz and } a_{1/2} = 6591 \text{ MHz}.$$

¹J. B. Koffend, R. Bacis, M. Broyer, J. P. Pique, and S. Churassy, *Laser Chem.* (1, 343 (1983))

- ²R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **55**, 288 (1971).
³A. L. Guy, K. S. Viswanathan, A. Sur, and J. Tellinghuisen, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 582 (1980).
⁴J. C. D. Brand and A. R. Hoy, *J. Mol. Spectrosc.* **97**, 379 (1983).
⁵J. P. Perrot, M. Broyer, J. Chvaleyre, and B. Femelat, *J. Mol. Spectrosc.* **98**, 161 (1983).
⁶G. W. King, I. M. Littlewood, and J. R. Robins, *Chem. Phys.* **56**, 145 (1981).
⁷J. Vigue, M. Broyer, and J. C. Lehmann, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 883 (1979).
⁸J. B. Koffend, S. Goldstein, R. Bacis, R. W. Field, and S. Ezekiel, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1040 (1978).
⁹B. Decomps, Thèse, Paris, 1969.
¹⁰S. Churassy, F. Martin, R. Bacis, J. Vergés, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **75**, 4863 (1981).
¹¹F. Martin, R. Bacis, S. Churassy, and J. Vergés, *J. Mol. Spectrosc.* (submitted).
¹²R. Bacis, M. Broyer, S. Churassy, J. Vergés, and J. Vigué, *J. Chem. Phys.* **73**, 2641 (1980).
¹³C. Schwartz, *Phys. Rev.* **97**, 380 (1955).
¹⁴E. Luc-Koenig, C. Morillon, and J. Vergés, *Physica* **70**, 175 (1973).
¹⁵F. Martin, R. Bacis, S. Churassy, R. W. Field, and J. Vergés, *J. Chem. Phys.* (79, 3725 (1983))

Laser Chem. 1983, Vol. 1, pp. 343-355
 0278-6273/83/0106-0343\$12.00/0
 © harwood academic publishers gmbh
 Printed in Great Britain

C.W. Optical–Optical Double Resonance in I_2 : Hyperfine Structure in the $E\ 0_{-g}^+ - B\ 0_u^+$ System

J. B. KOFFEND,[†] R. BACIS,[†] M. BROYER,[†] J. P. PIQUE[‡]
 and S. CHURASSY[†]

[†] *Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, Université Lyon I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France.* [‡] *Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, BP 53X, 38041 Grenoble Cedex, France*

Hyperfine structure for several $E(0_{-g}^+) - B(0_u^+)$ rovibrational transitions has been measured for the first time. Two single frequency lasers were used to excite $E(0_{-g}^+)(v^*, J^*) - B(0_u^+)(v', J')$ transitions which result in Doppler-free $E(0_{-g}^+)(v^*, J^*) - B(0_u^+)(v', J')$ fluorescence excitation spectra. Hyperfine parameters are obtained for $E(0_{-g}^+)v = 11$ ($eQq = +483 \pm 4$ MHz, $C = -210 \pm 3$ kHz) and $E(0_{-g}^+)v = 8$ ($eQq = +492.3 \pm 2.5$ MHz, $C = -205 \pm 3$ kHz). The non-zero C constant is shown to arise from mixing with a nearby $1g$ state and the eQq constant shows the $^3P_2(I^+)$ origin of the $E(0_{-g}^+)$ state.

1. INTRODUCTION

In recent years there has been a wealth of spectroscopic studies related to the ion-pair states of molecular iodine. One important question concerns the identification of the 18 case c low-lying ion-pair states predicted by Mulliken.¹ The first two groups correlate to the $I^+(^3P_2) + I^-(^1S)$ and $I^+(^3P_{1,0}) + I^-(^1S)$ ions. Mulliken estimated the first group to have the minimum of the potential at $T_2 \sim 35\ 000\ \text{cm}^{-1}$ and the second to have $T_e \sim 41\ 000\ \text{cm}^{-1}$. Although a number of multiphoton absorption spectra^{2,3,4} seem to confirm these estimates a detailed analysis of the emission spectrum of I_2 ⁵ predicts these two groups at $40\ 000\ \text{cm}^{-1}$ and $47\ 000\ \text{cm}^{-1}$. A recent analysis⁶ has located the

lowest expected $D'(2g)$ state at $T_e = 40\,386.2\text{ cm}^{-1}$ but further spectroscopic studies are needed in order to assign the atomic origin of these states.

An important tool in the understanding of the structure of an electronic state is its hyperfine structure. In particular, it has been shown⁷ that the hyperfine structure of an I_2 molecular state is related to its atomic character. As recent C.W. double resonance studies⁶ have shown that the $E(0_g^+)$ state may be easily excited, we have undertaken the study of its hyperfine structure. This state is the best known of the I_2 charge transfer states and has been studied by conventional^{8,9} or double resonance techniques.^{10,11,12,13,14,15} However, hyperfine structure has not been measured for any of the ion-pair states of I_2 .

In this paper we report sub-Doppler C.W. optical optical double resonance in I_2 . This has allowed the analysis and interpretation of hyperfine structure of some rovibrational levels of the $I_2 E(0_g^+)$ state.

2. EXPERIMENT

Figure 1 shows a diagram of the experimental set up. The beam of a Spectra Physics model 171 krypton laser oscillating at 413.1 or 406.7 nm was directed into an I_2 cell. The krypton laser was equipped with a temperature stabilized solid intracavity etalon (Spectra Physics model 583) and the end mirror was mounted on a piezo-electric transducer. A portion of the krypton laser beam was directed into a 30 cm confocal reference cavity and onto a photodiode using quartz flats. The krypton laser frequency was stabilized to the external cavity using a feedback loop, which reduced the linewidth to a few MHz. The mirrors of the krypton laser were mounted on holders fixed to the laser table in order to insulate them from vibrations caused by the flow of cooling water circulating in the plasma tube. Typical power densities were 0.24 W cm^{-2} for 413.1 nm and 0.20 W cm^{-2} for 406.7 nm in the I_2 cell.

The beam from a Spectra Physics model 380-D dye laser operating with Rhodamine 6-G was directed into the I_2 cell in a direction opposite to the krypton laser. A beam splitter was inserted in the beam to direct 50% of the dye laser intensity into a supersonic molecular beam of I_2 . The molecular beam is described in detail

DOUBLE RESONANCE IN I_2

345

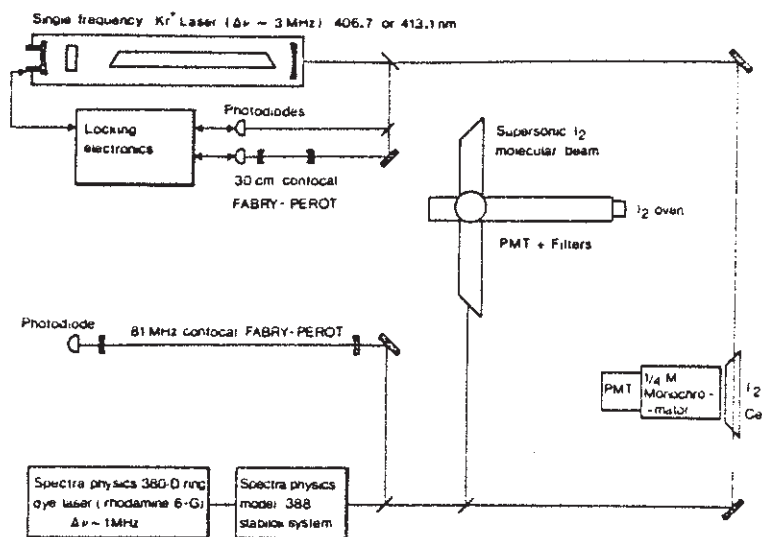


FIGURE 1 Experimental set-up.

elsewhere.¹⁶ The dye laser frequency was actively stabilized using a Spectra Physics model 388 stabilok system resulting in a 1 MHz linewidth. Typical dye laser power densities were 3 W cm^{-2} in the I_2 cell.

$E 0_g^+ - B 0_u^+$ double resonance excitation spectra were recorded in the following manner. The krypton laser frequency was held fixed at a value that excited an $E 0_g^+(v^*, J^*) - B 0_u^+(v', J')$ transition and the dye laser was scanned over the corresponding $B 0_u^+(v', J') - X^1\Sigma_g^+(v'', J'')$ line. The resulting $E-B$ fluorescence from the I_2 cell along with the $B-X$ fluorescence from the molecular beam (crossing angle $\pi/2 \pm \Delta\theta$, with $\Delta\theta < 0.01 \text{ rd}$) were simultaneously recorded on a chart recorder. A portion of the dye laser was directed into an 81 MHz confocal Fabry-Perot and the resulting fringes were also recorded. These fringes give a relative frequency scale of good linearity, at least between two successive peaks, due to pressure scanning of the Fabry-Perot cavity of the stabilok system in the ring laser. The $E-B$ fluorescence was detected using a 0.20 meter monochromator (Jobin-Yvon model H-20) and an RCA IP-28 photomulti-

plier. For Kr^{++} wavelengths of 406.7 and 413.1 nm the monochromator was set a 427 and 430 nm, respectively (Bandwidth ~ 10 nm). The sidearm of the cell was immersed in an ice bath resulting in an I_2 pressure of 37×10^{-3} torr.

With a reduction of laser power density and I_2 pressure we obtained a minimum linewidth (FWHM) of 8.5 MHz. Radiative lifetime measurements have been performed for the $E(0_g^+)$ state by Rousseau¹⁷ ($v \sim 46$, $\tau = 27 \pm 2$ ns) and by Chevalerey *et al.*¹⁴ ($v = 0-40$, $\tau = 28 \pm 1$ ns). A lifetime of 28 ns corresponds with a FWHM of 5.7 MHz. However, in our experiments the extra 3 MHz are due to the combined frequency jitter of the Kr^{++} and ring dye lasers. We have noted that the cell must be very carefully prepared in order to obtain this 8.5 MHz linewidth.³⁰ If sufficient care is not taken in cell preparation typical linewidths of the order of 18-20 MHz are observed (apparent lifetimes ~ 10 ns). Very efficient collisional transfer occurs in this case as discussed in Ref. 6. Such effects could explain disagreement of the previous lifetime measurements^{14,17} with the recent results of King *et al.* ($\tau \sim 11$ ns).¹⁸

The E - B double resonance excitation spectra (Figure 2) were obtained by fixing the Kr^{++} laser frequency and scanning the frequency of the dye laser over the corresponding B - X line. This figure displays a spectrum recorded for the $E 0_g^+(v^* = 8, J^* = 98)$ - $B 0_u^+(v' = 20, J' = 99)$ - $X \ ^1\Sigma_g^+(v'' = 1, J'' = 100)$ double resonance. Also visible in Figure 2 are the fringes from the 81 MHz free spectral range interferometer.

3. RESULTS

The E - B spectra involve molecules having non-zero velocities along the direction defined by the two lasers. In order to obtain rest frequency separations of the E - B hyperfine lines, the experimental spectra must be deconvoluted. It may be easily shown that:

$$\nu_{EB} = (\nu_{\text{Kr}^{++}}) + (\nu' - \nu_{BX}) \frac{\nu_{EB}}{\nu_{BX}} \quad (1)$$

where ν_{EB} is the rest frequency of an $E(v^*, J^*, I^*, F^*)$ - $B(v', J', I', F')$ transition, ν_{BX} is the rest frequency of the corresponding $B(v', J', I', F')$ - $X(v'', J'', I'', F'')$ line, $\nu_{\text{Kr}^{++}}$ is the Kr^{++} laser

DOUBLE RESONANCE IN I_2

347

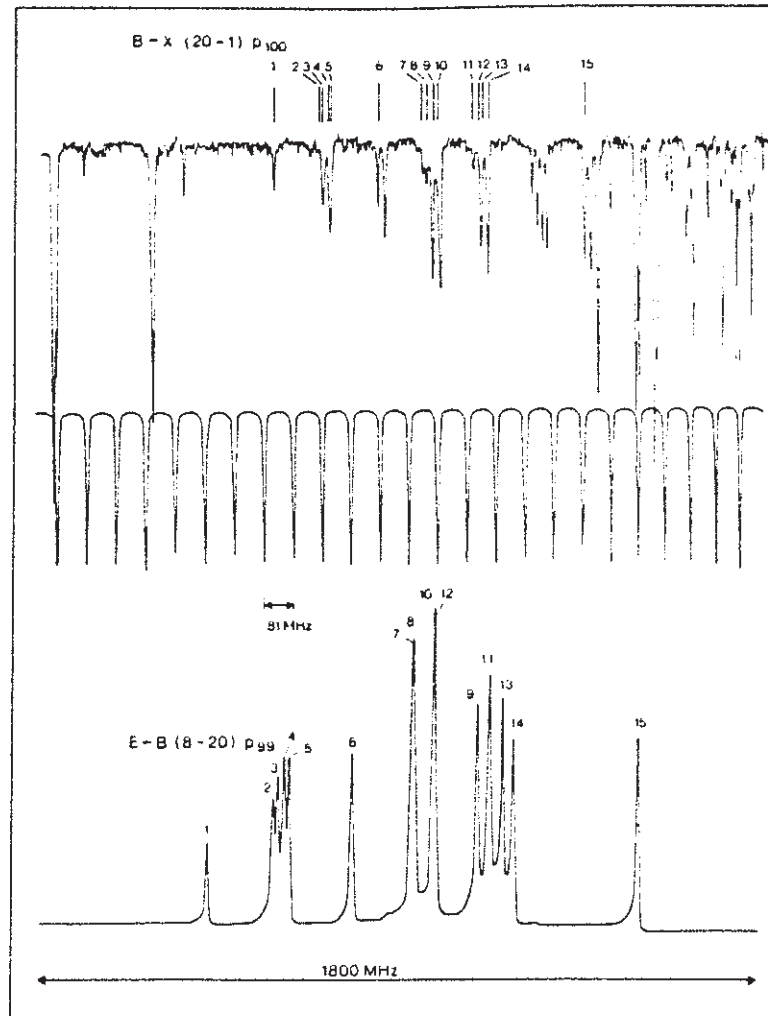


FIGURE 2 A typical double resonance excitation spectrum. The upper part shows the $B-X$ excitation spectrum from the supersonic molecular beam. The P (100) line is rather weak with respect to low J lines appearing on the right or left part of the scan due to the low rotational temperature of the molecular beam.

The lower trace shows the $E-B$ double resonance excitation spectrum.

frequency and ν' is the dye laser frequency when the E - B hyperfine line is excited in the I_2 cell.

Hyperfine constants for the E state were determined using a two-step process. B - X excitation spectra obtained from the I_2 molecular beam provide values of ν_{BX} . To obtain homogeneous data sets, the measured values of ν_{BX} were least squares fit using a Hamiltonian that included nuclear electric quadrupole and spin-rotation hyperfine coupling constants. The hyperfine constant for the X $^1\Sigma_g^+$ state have been measured accurately.^{19,20,21} They were held fixed in the fits at their value taken from Ref. 21, namely $eQq'' = -2452.6$ MHz and $C'' = 3$ kHz. The calculated values of ν_{BX} from the fits were used along with the measured values of ν' from the E - B double resonance excitation spectra to determine ν_{EB} using Eq. (1). The ratio ν_{EB}/ν_{BX} appearing in Eq. (1) was treated as a constant† for each B - X rotational line used as the first step in the double resonance. The Kr^{++} laser frequencies were taken from Ref. 22 ($\nu_{Kr^{++}}$ (413.1 nm) = $24\,198.46$ cm^{-1} and $\nu_{Kr^{++}}$ (406.7 nm) = $24\,578.97$ cm^{-1}) while the frequencies of the various B - X lines were calculated using the constants of Gerstenkorn and Luc.^{23,24}

The experimentally determined values of ν_{EB} from Eq. 1 were then least squares fit using the same Hamiltonian as in the treatment of the B - X data to obtain the E 0_g^+ state hyperfine constants. In these fits the hyperfine constants for the B state were held fixed at their values determined in the first step. It should be mentioned that the hyperfine coupling constants depend only upon the line separations and not the absolute frequencies. In our measurements the origin was chosen to coincide with the highest frequency component in the $B(v', J') - X(v'', J'')$ rotational line.

Figure 3 shows the rest frequency E $0_g^+(v^* = 8, J^* = 98) - B$ $0_u^+(v' = 20, J' = 99)$ stick spectrum. This spectrum was calculated using the hyperfine constants of the B and E states determined from the least squares fits. Since the E - B double resonance spectra recorded involve molecules having non-zero velocities there is little

† The ratio ν_{EB}/ν_{BX} is not really constant for each hyperfine component in a particular E - B line since ν_{EB} changes slightly for each B - X component pumped in the first step. However, the change is at the maximum of the order of 0.03 cm^{-1} (the splitting of the B - X rotational line due to hyperfine structure) whereas ν_{BX} is of the order of $17\,500$ cm^{-1} . With the same precision $\nu_{EB} = \nu_{Kr^{++}}$. Thus ν_{EB}/ν_{BX} may be treated as a constant with no loss in precision for each B - X rotational line.

DOUBLE RESONANCE IN I_2

349

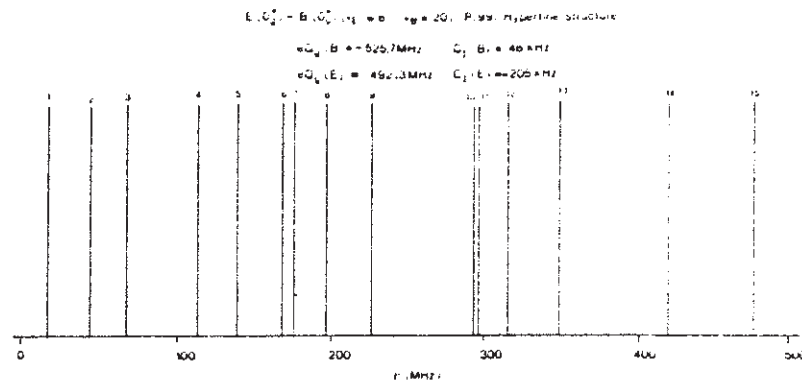


FIGURE 3 Calculated relative positions of the hyperfine components in the $E'-B(v^* = 8, v' = 20)$ $P(99)$ transition (rest frequencies). They correspond to the last column (ν_{EB} (calc)) in Table II except for a change in origin.

Since J is large the relative intensities of the 15 lines are nearly the same and have not been indicated in the figure.

resemblance with the rest frequency spectrum, as can be seen by comparing Figures 2 and 3. Furthermore, the assignment of the $E-B$ spectra recorded is not obvious. In Figure 2, for example, the lines 2, 3, 4 and 5 in the $B-X$ spectrum correspond respectively with the lines 5, 4, 3 and 2 in the $E-B$ spectrum. Other correspondences can be obtained upon examination of Tables I and II.

In this work, three E state levels were studied, having $v^* = 8$, $J^* = 98$, $v^* = 8$, $J^* = 105$, and $v^* = 11$, $J^* = 104$. Each $E-B-X$ double resonance was recorded four times, each time with a slightly different Kr^{++} laser frequency, obtained by tilting the intracavity etalon. Thus a total of 12 spectra were measured for the three E state levels studied. The results of the least squares fits for a typical spectrum are listed in Table I and II. Table III displays the hyperfine constants obtained in this work. The results given are the weighted average of four determinations for each level studied.

4. INTERPRETATION OF THE $E(0_0^+)$ HYPERFINE STRUCTURE

The hyperfine quadrupole constant eQq

To theoretically calculate $eQq(E)$, we must know the eigen function of the E state. As this state has a strong ionic character, it seems

TABLE I
 Hyperfine structure of the $B\ 0_u^+(v'=20, J'=99) \leftarrow X\ 1\Sigma_g^+(v''=1, J''=100)$ line

Line No.	I'	F'	I''	F''	ν_{BX}^a (obs)	ν_{BX}^b (calc)
1	0	99	0	100	0.0	0.0
2	2	101	2	102	-131.2	-131.8
3	4	100	4	101	-136.7	-136.7
4	4	98	4	99	-153.1	-153.0
5	2	97	2	98	-157.8	-157.2
6	4	99	4	100	-289.1	-289.4
7	4	102	4	103	-414.2	-413.7
8	4	101	4	102	-424.3	-424.1
9	4	97	4	98	-444.2	-443.9
10	4	96	4	97	-454.4	-454.1
11	4	103	4	104	-556.5	-557.1
12	2	100	2	101	-577.0	-576.7
13	2	98	2	99	-580.2	-580.1
14	4	95	4	96	-598.5	-599.5
15	2	99	2	100	-867.8	-867.5

All frequencies given in MHz.

^a Estimated relative experimental uncertainties are ± 2 MHz for unblended lines.

^b Calculated using $eQq' = -521.7$ MHz, $eQq'' = -2452.6$ MHz, $C' = 48$ kHz and $C'' = 3.0$ KHz. RMS deviation of the fit 0.47 MHz.

reasonable to consider a symmetrized product of the eigenfunctions of the two ions I^+ and I^- . If we assume that the $E(0_g^+)$ state is correlated to the $I^+(^3P_2) + I^-(^1S)$ ions, its eigenfunction may be written as:

$$\psi_E = \frac{1}{\sqrt{2}} [|^3P_2M_J = 0\rangle_a |^1S\rangle_b - |^1S\rangle_a |^3P_2M_J = 0\rangle_b] \quad (2)$$

where a and b represent the two iodine atoms.

Following the method and notations used in Ref. 7, we obtain:

$$\begin{aligned} q_E &= \langle {}^3P_2M_J = 0 | V_0^2(e, a) | {}^3P_2M_J = 0 \rangle_a \\ &= (-1)^2 \begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle {}^3P_2 || V^2(e, a) || {}^3P_2 \rangle_a \end{aligned} \quad (3)$$

The reduced matrix element $\langle {}^3P_2 || V^2(e, a) || {}^3P_2 \rangle_a$ can be related by standard methods to the q values in the 3P_2 level of the I^+ ion. Unfortunately the hyperfine structure of this ion is not known. To avoid this difficulty, we consider the $5p^4$ electronic configuration of

DOUBLE RESONANCE IN I_2

351

TABLE II
 Hyperfine structure of the EO_g^+ ($v^* = 8, J^* = 98$) \leftarrow BO_g^+ ($v' = 20, J' = 99$) line

Line No.	J^*	F^*	I'	F'	ν'^a (obs)	ν'^c (calc)	ν_{EB}^b (obs)	ν_{EB}^d (calc)
1	0	98	0	99	66.7	66.7	92.0	92.0
2	2	96	2	97	-112.7	-111.0	61.4	63.7
3	4	97	4	98	-125.8	-124.1	37.5	39.8
4	4	99	4	100	-143.5	-141.0	-9.4	-6.0
5	2	100	2	101	-157.7	-154.7	-35.7	-31.7
6	4	98	4	99	-333.2	-332.3	-60.4	-59.2
7	4	95	4	96	-500.0	-500.8	-63.3	-64.3
8	4	96	4	97	-507.1	-506.3	-87.1	-86.1
9	4	94	4	95	-681.0	-682.5	-112.3	-114.3
10	4	100	4	101	-556.1	-558.1	-181.9	-184.7
11	2	97	2	98	-714.2	-714.4	-184.8	-185.1
12	4	101	4	102	-562.5	-563.4	-205.1	-206.4
13	2	99	2	100	-749.6	-749.3	-238.3	-237.9
14	4	102	4	103	-780.9	-782.0	-308.5	-310.0
15	2	98	2	99	-1133.2	-1131.4	-366.2	-363.8

All frequencies given in MHz.

^a Estimated relative experimental uncertainties are ± 2 MHz for unblended lines. ν' defined in Eq. 1.

^b Calculated with equation 1 using observed values of ν' and calculated values of ν_{BX} from Table I. Then these relative frequencies corresponds to the rest frequencies. Value of ν_{EB}/ν_{BX} used is 1.3785.

^c Calculated using Eq. 1 with fitted values of ν_{EB} and ν_{BX} from Table I.

^d Calculated values from the least squares fit of ν_{EB} (obs) with $eQq(B) = -525.7$ MHz, $eQq^*(E) = 488.1$ MHz, $C^*(B) = -48$ kHz, and $C^*(E) = -204$ kHz. RMS deviation of the fit 2.5 MHz.

the 3P_2 I^+ ion as equivalent to the $5p^2$ configuration through the Racah theorem. With this hypothesis, the reduced matrix element $\langle {}_a S l_1 l_2 L J \| V^2(e, a) \| S l_1 l_2 L J \rangle_a$ may be calculated using standard Racah algebra and the fact that:

$$V_q^2(e, a) = V_q^2(e_1, a) + V_q^2(e_2, a) \quad (4)$$

the symbols e_1 and e_2 representing the two electrons. We obtain:

$$\begin{aligned} & \langle {}_a S l_1 l_2 L J \| V^2(e_1, a) \| S l_1 l_2 L J \rangle_a \\ &= (-1)^{L+S+J+2} (2J+1) \begin{pmatrix} L & J & S \\ J & L & 2 \end{pmatrix} \\ & \times (-1)^{l_1+l_2+L+2} (2L+1) \begin{pmatrix} l_1 & L & l_2 \\ L & l_1 & 2 \end{pmatrix} \\ & \langle {}_a l_1 \| V^2(e_1, a) \| l_1 \rangle_a \end{aligned} \quad (5)$$

TABLE III
 $E0_g^-$ and $B0_g^-$ hyperfine constants

	J_B	ν_B	$eQq(B)$	$C(B)$	J_E	ν_E	$eQq(E)$	$C(E)$
(a)	99	20	-525.7 (10)	48 (2)	98	8	492.3 (25)	-205 (3)
(b)	106	20	-523.7 (13)	48 (2)	105	8	490.1 (46)	-204 (3)
(c)	105	19	-522.7 (10)	46 (2)	106	11	483.1 (40)	-210 (3)

eQq is given in MHz while units of C are kHz. Estimated values of two standard deviations are given in parentheses. Ground state hyperfine constants were fixed at their values from Ref. 19 [$eQq(X^1\Sigma_g^+) = -2452.6$ MHz and $C(X^1\Sigma_g^+) = 3.0$ kHz].

(a) Excitation scheme: $P(100)$ or $R(98)$ (20, 1) $B-X$ (dye laser) followed by $P(99)$ (8, 20) $E-B$ (Kr^{++} $\lambda = 413.1$ nm).

(b) Excitation scheme: $P(107)$ or $R(105)$ (20, 1) $B-X$ (dye laser) followed by $P(106)$ (8, 20) $E-B$ (Kr^{++} $\lambda = 413.1$ nm).

(c) Excitation scheme: $P(106)$ or $R(104)$ (19, 1) $B-X$ (dye laser) followed by $R(105)$ (11, 19) $E-B$ (Kr^{++} $\lambda = 406.7$ nm).

The reduced matrix element $\langle a1_1 || V^2(e_1, a) || l1_1 \rangle_a$ may be easily related to the q_{510} constant in the $5p$ orbital of the iodine atom

$$q_{510} = 2 \langle m = 51_1 = 1m_{1_1} = 0 | V_0^2(a, e) | m = 51_1 = 1m_{1_1} = 0 \rangle \quad (6)$$

the constant eQq_{510} is for example given in Refs. 25 or 26.

Taking into account the minus sign arising from the Racah theorem, we finally obtain:

$$eQq_{(E)} = \frac{eQq_{510}}{4} = +573 \text{ MHz} \quad (7)$$

This result is in rather good agreement with the experimental one ($eQq_{(E)} \approx 490$ MHz).

 TABLE IV
 eQq estimations in $E(0_g^-)$ states

Configuration	State	eQq
2242	$^3\Sigma_g^-(0^+)$ or $^1\Sigma_g^+$	+1150 MHz
1432	$^3\Pi(0_g^-)$	-575 MHz
0442	$^1\Sigma_g^+$	-2300 MHz

eQq estimation in $E(0_g^-)$ state were calculated from LCAO eigenfunctions of Ref. 1 using $eQq_{510} = 2300$ MHz for the ^{127}I atom.

The same calculation can be performed if we assume a correlation of the $E(0_g^+)$ state with the 3P_1 state of I^+ , the result is $eQq = -573$ MHz, in total disagreement with the experimental value.

It is also possible to use the usual LCAO eigenfunctions¹ as in Refs. 25 or 7. The results are given in Table IV, they show that no eQq value obtained by this method is in agreement with the experimental values.

In conclusion it seems that the $E(0_g^+)$ state has a strong ionic character. Moreover, our hyperfine structure measurements are greatly in favour of a correlation of the $E(0_g^+)$ state with the 3P_2 state of I^+ , in agreement with the observation of the $2g(^2P_2)$ ionic state at $40\,386.2\text{ cm}^{-1}$ ⁶ and with Tellinghuisen's hypothesis.⁵

The nuclear spin-rotation hyperfine constant C

In a $\Omega = 0$ state the C constant may be written as the summation of two terms^{27,28} $C = C_D + C_E$. C_D is the direct interaction between the magnetic moment of one nucleus and the orbital angular momentum of the other nucleus. C_E results from second order interaction with $\Omega \neq 0$ electronic states through the rotational hamiltonian. In molecular iodine C_D is very small (≈ 0.15 kHz) and the measured value of C in the E state ($C \approx -200$ kHz) is therefore mainly due to second order effects.

A $1g$ ion pair is known^{14,15} to lie very close to the $E(0_g^+)$ state, and it seems reasonable to consider that C in the E state arises mainly from the interaction with this $1g$ state. With this hypothesis, C may be calculated.²⁹ We obtain:

$$C \approx C_E = \sum_{v'} \frac{\langle 0_g^+, v | V_{-1}^1(a) | 1g, v' \rangle \langle 1g, v' | \frac{\hbar^2}{\sqrt{2} \mu r^2} (L_+ + S_+) | 0_g^+, v \rangle}{E_{0_g^+, v, J} - E_{1g, v', J}} \quad (8)$$

If we assume that the electronic matrix elements are independent of the internuclear distance, formula (8) becomes:

$$C \approx \langle 0_g^+ | V_{-1}^1(a) | 1g \rangle \langle 1g | L_+ + S_+ | 0_g^+ \rangle f(v) \quad (9)$$

where

$$f(v) = \sum_{v'} \frac{\langle v|v'\rangle \left\langle \frac{v'\hbar^2}{\sqrt{2}\mu r^2} \middle| v \right\rangle}{E_{0_g^+ v'} - E_{1_g v' J}} \quad (10)$$

As the RKR potential curve of the $1g$ state is known,¹⁵ $f(v)$ may be calculated. The result is given in Table V. The slight variation with v of C is well represented by the theory. Moreover the order of magnitude of $\langle 0_g^+ | V_{-1}^1(a) | 1g \rangle \langle 1g | L_+ + S_+ | 0_g^+ \rangle$ may be estimated. Indeed if $\psi_E(0_g^+)$ is given by (2) and $\psi(1g)$ by the same formula with $M_J = 1$,

$$\langle 1g | L_+ + S_+ | 0_g^+ \rangle = \sqrt{6} \times \sqrt{2}.$$

but $\langle 0_g^+ | V_{-1}^1(a) | 1g \rangle$ is more difficult to evaluate.

It is in principle possible to perform the calculation of this matrix element by the method used for calculating eQq value. The magnetic dipole matrix element inside the $^2P_{1/2}$ I atom ($a_{1/2} = 6.6$ GHz) is involved in this calculation. This permits to estimate $\langle 0_g^+ | V_{-1}^1(a) | 1g \rangle$ of the order of a few GHz (< 6.6 GHz) in rough agreement with the value which can be inferred from the experimental value of C through this interpretation.

CONCLUSION

The high resolution of a C.W. optical-optical double resonance in iodine has allowed for the first time the determination of the hyperfine structure in some levels of an ion-pair state in iodine ($E(0_g^+)$). The

TABLE V
 $f(v)$ value (Expression (10) in text) for two vibrational levels of the $E(0_g^+)$ state

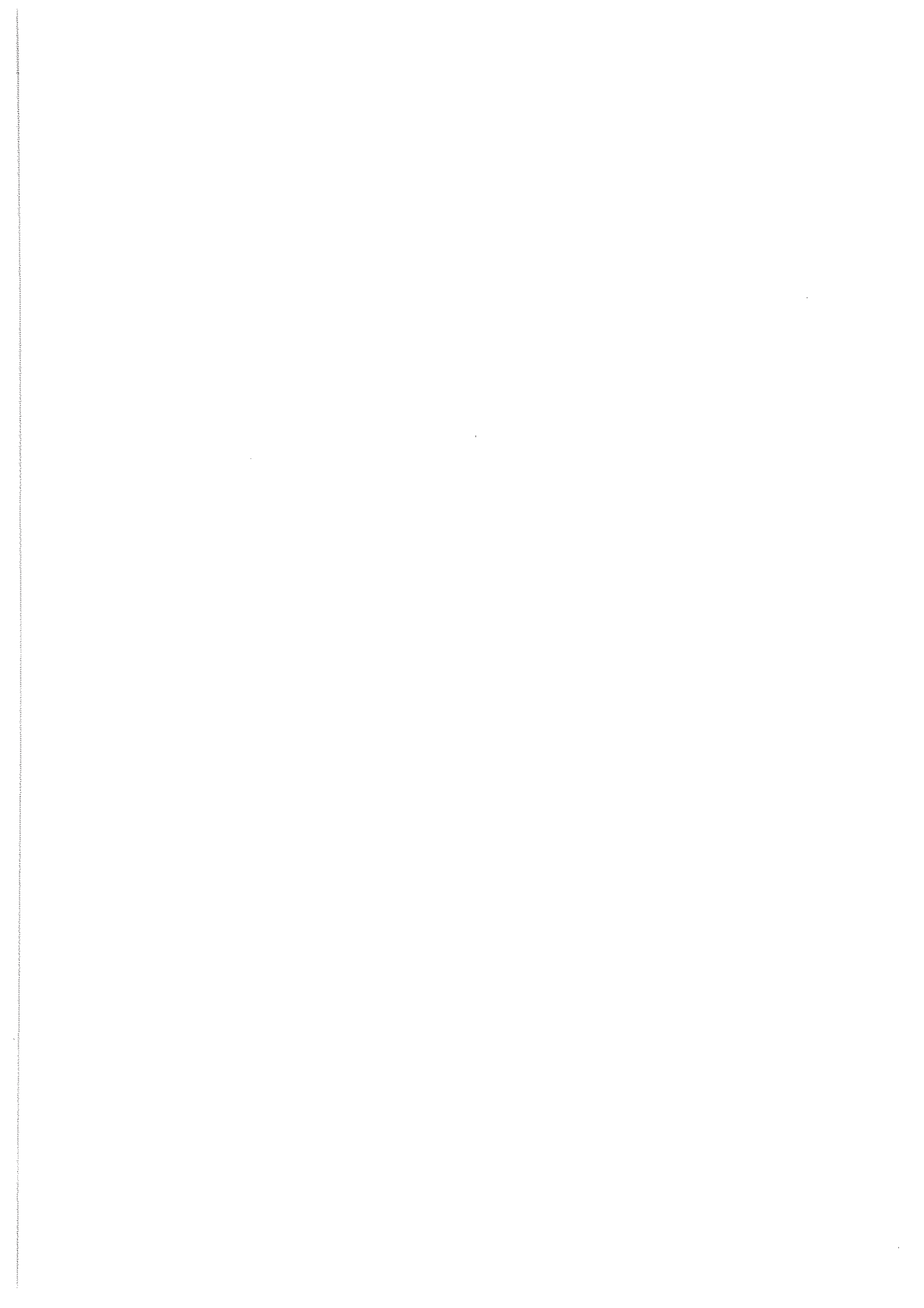
$v(E(0_g^+)$ state)	$f(v)$	C (kHz)	$C/f(v)$ (GHz)
8	-4.790×10^{-5}	-205	4.28
11	-4.893×10^{-5}	-210	4.29

The summation on vibrational levels of the $1g$ state extends from 0 to 29. The main contribution is due to $1g$ v levels under the $E(0_g^+)$ ($v = 8$ or 11) states. The RKR curve needed for the calculation of $f(v)$ were calculated for $J_E = 100$ and $J_{1g} = 100$.

theoretical estimates of the hyperfine parameters confirm the $^3P_2(I^+)$ origin of the $E(0_g^+)$ state and shows that the high value of the nuclear spin rotation parameter is due to the nearby $1g$ ion-pair state.

References

1. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **55**, 288 (1971).
2. K. K. Lehmann, J. Smolarek and L. Goodman, *J. Chem. Phys.* **69**, 1569 (1978).
3. C. Tai, F. W. Dalby and G. L. Giles, *Phys. Rev. A* **20**, 233 (1979).
4. M. Kawasaki, K. Tsukiyama, M. Kuwana, K. Obi, and I. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* **67**, 365 (1979).
5. A. L. Guy, K. S. Viswanathan, A. Sur and J. Tellinghuisen, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 582 (1980).
6. J. B. Koffend, A. Sibaï and R. Bacis, *Le Journal de Physique* to be published.
7. B. Bacis, M. Broyer, S. Churassy, J. Vergès and J. Vigué, *J. Chem. Phys.* **73**, 2641 (1980).
8. G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules* (D. Van Nostrand Company, Princeton, New Jersey, 1961).
9. K. Wieland, J. B. Tellinghuisen and A. Nobs, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 69 (1972).
10. A. D. Williamson, *Chem. Phys. Lett.* **60**, 451 (1979).
11. S. L. Cunha, J. A. Lisboa, R. E. Francke and H. P. Grieneisen, *Opt. Com.* **28**, 321 (1979).
12. G. W. King, I. M. Littlewood and J. R. Robins, *Chem. Phys.* **56**, 145 (1981).
13. J. C. D. Brand, A. K. Kalukar and A. B. Yamashita, *Opt. Com.* **39**, 235 (1981).
14. J. Chevaleyre, J. P. Perrot, J. M. Chastan, S. Valignat and M. Broyer, *Chem. Phys.* **67**, 59 (1982).
15. J. Chevaleyre, J. P. Perrot, B. Femelat and M. Broyer, *J. Mol. Spectrosc.*, **98** (1983) to be published.
16. S. Churassy, Thèse d'Etat, Lyon, 1979.
17. D. L. Bousseau, *J. Mol. Spectrosc.* **58**, 481 (1975).
18. G. W. King, I. M. Littlewood and J. R. Robins, *Chem. Phys.* **68**, 129 (1982).
19. (a) L. A. Hackel, K. H. Coselton, S. G. Kukolich and S. Ezekiel, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 568 (1973); (b) R. P. Hackel, L. A. Hackel and S. Ezekiel, *Phys. Rev. A* **21**, 1342 (1980).
20. A. Yokozeke and J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.* **72**, 3796 (1980).
21. Ch. J. Bordé, G. Camy, B. Decomps, J. P. Descoubes and J. Vigué, *Le Journal de Physique* **42**, 1393 (1981).
22. W. B. Bridges and A. N. Chester, *Appl. Opt.* **4**, 573 (1965).
23. S. Gerstenkorn, P. Luc and A. Perrin, *J. Mol. Spectrosc.* **64**, 56 (1977).
24. (a) P. Luc, *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 41 (1980); (b) S. Gerstenkorn, P. Luc and J. Sinzelle, *Le Journal de Physique* **41**, 1419 (1980).
25. C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (McGraw Hill, 1955) p. 231.
26. W. Gordy and R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra* (Interscience Publishers, 1970) p. 561.
27. M. Broyer, Thèse de doctorat d'Etat, Paris, 1977.
28. M. Broyer, J. Vigué and J. C. Lehmann, *Le Journal de Physique* **39**, 591 (1978).
29. J. Vigué, M. Broyer and J. C. Lehmann, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 883 (1979).
30. M. Broyer, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, p. 40, Paris, 1973 (unpublished).



CHAPITRE V

Prédissociation hyperfine

Le phénomène de prédissociation des molécules a été mis en évidence il y a bien longtemps (Henri et al, 1923) par une observation sur le spectre d'un niveau électroniquement excité de S_2 . La théorie de ce phénomène qui a débuté par les premières interprétations de Kroenig puis Herzberg, est maintenant bien établie. Pour qu'une molécule prédissocie deux conditions sont à remplir : d'une part, le niveau discret étudié doit être en coïncidence d'énergie avec un continuum du même ou d'un autre état électronique ; d'autre part, les deux états doivent être couplés par un terme de l'hamiltonien. Cette perturbation se traduit par des raies diffuses de largeur anormalement grande.

Nous nous plaçons dans ce travail dans le cas de prédissociation intramoléculaire par opposition aux prédissociations induites par un champ externe comme un champ magnétique (1), un champ électrique (2), une collision (3) etc... L'hamiltonien de couplage est un élément de l'hamiltonien moléculaire décrit au chapitre I. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'élément de matrice s'écrit :

$$\langle H \rangle = \langle \psi_{el} | H | \psi'_{el} \rangle \langle \psi_{vJ} | \psi'_E \rangle$$

où $|\langle \psi_{vJ} | \psi'_E \rangle|^2$ est le facteur de Franck-Condon qui dépend de la forme du potentiel du continuum et du point de croisement avec l'état lié (chapitre I).

Les prédissociations observables peuvent donc être de type : électrostatique, spin-orbite, vibrationnelle, gyroscopique, hyperfine... et tous

les termes d'interférences. Les prédissociations électrostatique et spin-orbite ont été mises en évidence dans OH où l'état $A^2\Sigma^+$ est prédissocié par l'état $4\Sigma^-$ (2cm^{-1} pour la partie électrostatique !). Les exemples de prédissociation gyroscopique sont trop nombreux pour les énumérer ici. La prédissociation hyperfine a été étudiée théoriquement et mise en évidence expérimentalement pour la première fois par Broyer et al (4) (voir aussi chapitre I) dans I_2 où l'état BO_u^+ est prédissocié par un état $1u$.

Broyer et al ont montré que si on effectue la moyenne arithmétique des probabilités de prédissociation des différents niveaux hyperfins pour un niveau rotationnellement excité ($J > 30$), on trouve que les états ortho sont plus fortement prédissociés que les états para avec le rapport :

$$\Gamma_{\text{hf}}(\text{ortho})/\Gamma_{\text{hf}}(\text{para}) \sim 1.45$$

C'est cet effet qui leur a permis la première mise en évidence de la prédissociation hyperfine en analysant la décroissance globale de la fluorescence d'un niveau rotationnel.

La conséquence importante de la prédissociation hyperfine est que les durées de vie des différents sous-niveaux hyperfins ne sont pas identiques. Vigué (5) a mis en évidence ce phénomène pour $v' = 19$ et $J' = 84$ en mesurant des durées de vie hyperfines par la méthode du déphasage. Cette méthode indirecte est à l'origine selon l'auteur de l'incertitude considérable sur les résultats qui restent tout de même cohérents avec la théorie.

V.1. MESURE DIRECTE DE DUREES DE VIE DE NIVEAUX HYPERFINS : CAS DE I_2 .

Afin de tester finement la théorie nous avons mesuré les durées de vie

hyperfines de l'état BO_u^+ de la molécule d'iode pour $v' = 43$ directement par la technique standard qui consiste à observer la décroissance temporelle de la fluorescence issue d'un seul niveau hyperfin excité par un pulse laser. La technique du jet supersonique est bien adaptée pour une telle étude parce que le signal est linéaire et sur fond noir. Le dispositif expérimental est décrit au chapitre III. Les résultats sont développés dans la publication correspondante à la fin de ce chapitre. Nous n'en donnerons ici que les résultats essentiels.

Compte tenu des durées de vie mesurées ($\sim 2\mu s$) et de l'intensité des raies hyperfines ($\sim 10^6$ photons s^{-1} pour une puissance laser proche de la saturation) le nombre de photons de fluorescence recueilli par pulse laser est de l'ordre de l'unité. L'avantage considérable du laser continu pour ce genre d'expérience est la possibilité d'obtenir un taux de répétition des pulses aussi grand que le permet la durée de vie à observer. Typiquement, pour l'expérience considérée, un taux de répétition de 20 kHz nous a permis de suivre la décroissance exponentielle sur environ 10 durées de vie avec un temps d'accumulation de 50 secondes seulement. La plus courte durée de l'expérience est fortement recherchée lorsqu'on doit maintenir le laser sur une raie hyperfine à mieux que le MHz !

Nous avons choisi pour cette étude les raies P(13), R(15) 43-0 pour plusieurs raisons : d'abord ces raies sont en coïncidence avec la raie du laser Ar^+ et ont un intérêt métrologique, d'autre part la durée de vie qui augmente avec v' , est pour le vibrationnel 43 compatible avec notre appareillage, et enfin les fortes anomalies d'intensité des composantes hyperfines ont été suspectées comme induites par une prédissociation

hyperfine (4).

Les décroissances mesurées sont parfaitement exponentielles. Les anomalies d'intensités des différentes composantes hyperfines des raies P(13), R(15) 43-0 sont effectivement corrélées à des durées de vie hyperfines qui varient d'un facteur presque deux d'un niveau à l'autre (voir figure 2b de la publication jointe). Un ajustement sur ordinateur (chapitre II) de l'ensemble de nos mesures a permis de vérifier finement la théorie de la prédissociation hyperfine et de déterminer à mieux que 10 % la durée de vie purement radiative et les constantes associées à la prédissociation gyroscopique et hyperfine :

$$\Gamma_{\text{rad}} = (0.314 \pm 0.018) 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$C_{43} = (5.85 \pm 0.65) \text{ s}^{-1/2}$$

$$a_{43} = (-142 \pm 5) \text{ s}^{-1/2}$$

Enfin, il est intéressant de noter que bien que la probabilité de prédissociation hyperfine évolue d'une composante hyperfine à l'autre d'environ 0 à Γ_{rad} , la décroissance globale de la fluorescence du niveau rotationnel est parfaitement exponentielle : la somme de 21 exponentielles de constante de décroissance répartie est encore une exponentielle.

V.2 STRUCTURE ET PREDISSOCIATION HYPERFINES DE LA MOLECULE Br₂.

La prédissociation gyroscopique de l'état B de l'iode est accidentellement petite. Ceci est dû à la compensation de deux termes électroniques dont l'origine vient du fort mélange spin-orbite (7500 cm⁻¹) dans cette molécule lourde ; les états propres "BO_u⁺" et "1u" sont en fait les mélanges suivants :

$$"BO_u^+" = \alpha BO_u^+ + \beta^1 \Sigma_u^+$$

$$"1u" = \alpha'_1 \pi_{1u} + \beta'^3 \pi_{1u}$$

on a alors (4)

$$\langle "BO_u^+" | -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \vec{J} \cdot (\vec{L} + \vec{S}) | "1u" \rangle \propto \sqrt{2} (\beta + \beta')$$

étant donnée la disposition des niveaux perturbateurs, β et β' sont respectivement négatif et positif.

Pour l'iode, β et β' se compensent : il n'en est pas de même pour le brome plus léger dont l'interaction spin-orbite est de l'ordre de 3600 cm⁻¹.

L'étude de la prédissociation gyroscopique de Br₂ a été faite en détail par Clyne (6) ; le paramètre C_v² est pour cette molécule effectivement 100 fois plus grand que pour l'iode. Dans une publication récente (7), Clyne et al mentionnent qu'une analyse fine des durées de vie de l'état BO_u⁺ de Br₂ ne fait apparaître aucune différence entre les niveaux para et orthorotationnels, comme celle que Broyer et al ont mis en évidence pour l'état BO_u⁺ de I₂. Pourtant il n'y a aucune raison pour que la prédissociation hyperfine de Br₂ soit très différente de celle de I₂ ; de plus, le terme d'interférence entre prédissociation gyroscopique et hyperfine, proportionnel à a_v C_v doit au moins être dix fois plus grand que dans l'iode. L'absence d'anomalie ortho-para dans Br₂ est assez sur-

prenante d'autant plus que les expériences de Clyne et al semblent très soignées. La prédissociation hyperfine de Br_2 serait-elle négligeable ?

Pour vérifier ceci, il fallait enregistrer des spectres h.f de Br_2 . La première shf de Br_2 a été mise en évidence par absorption saturée à l'intérieur de la cavité d'un laser He-Ne (8) en 1974. Depuis une seule autre expérience a été réalisée (9) en jet supersonique. Nos essais d'absorption saturée par la technique classique décrite plus haut ont été un échec. La raison est liée à la forte prédissociation gyroscopique de l'état BO_u^+ de cette molécule. Clyne conclut dans l'une de ses publications (7), que dans la région comprise entre 450 et 600nm, plus de 95 % des molécules de Br_2 excitées seront prédissociées. On comprend ainsi la difficulté rencontrée pour saturer la transition avec les puissances laser disponibles (chapitre III).

Grâce à la très grande luminosité du jet supersonique (chapitre III) et au refroidissement rotationnel obtenu pour Br_2 , nous avons observé la shf de plusieurs raies rotationnelles de la bande 11-0 et plus particulièrement de la tête de bande. Bien que la partie préliminaire de ce travail soit publiée (10), nous exposerons des résultats nouveaux qui en permettent une réanalyse.

Avant de passer à l'étude de la prédissociation hyperfine, il est nécessaire d'ajuster les paramètres de l'hamiltonien hyperfin, d'une part parce qu'ils sont mal connus et d'autre part pour obtenir les coefficients de mélange.

V. 2.1 Structures hyperfines de la bande 11-0

Nous avons utilisé le brome naturel qui comporte les trois molécules isotopiques suivantes $^{79}\text{Br}_2$, $^{81}\text{Br}_2$ et $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$. La connaissance des constantes spectroscopiques de l'isotope 79 et les corrections qu'on peut leur apporter pour calculer la position des raies rovibrationnelles des trois molécules, nous ont permis de mesurer la shf de raies bien isolées de la molécule $^{79}\text{Br}_2$, identifiées à l'aide du lambdamètre.

Pour les grandes valeurs de J les composantes hyperfines d'une raie rotationnelle sont au nombre de 10 ou 6 selon que la molécule est dans un état ortho ou para, puisque le spin nucléaire est 3/2.

L'hamiltonien hyperfin effectif utilisé pour l'ajustement des shf est tout à fait similaire à celui de l'iode.

Les résultats sont donnés dans la table V.1.

Les valeurs obtenues permettent de calculer précisément les intensités de chaque composante. Les résultats sont en complet désaccord avec les intensités observées. Nous verrons des exemples plus loin. Nous avons interprété ce fait par la prédissociation hyperfine.

V.2.2 Prédissociation hyperfine de l'état $\text{B}0_u^+$ de Br_2

Si la prédissociation hyperfine est induite par le même état u que celui qui crée la prédissociation gyroscopique alors elle évolue de manière

TABLE V.1

Paramètres hyperfins (en MHz) de la bande 11-0 de la molécule 79Br_2 .
 σ est l'écart quadratique moyen entre les positions de raies calculées et expérimentales.

	R(3)	R(4)	P(5)	P(9)	P(17)
eq"Q	808.7 ± 0.9	808.5 ± 2	808.3 ± 1	808.5	808.5
eq'Q	176.7 ± 1.0	175.4 ± 3.3	175.4 ± 0.9	176.5 ± 1	177.9 ± 1.1
Δ_{eqQ}	631.96	633.13	633.02		
c'	0.043 ± 0.017	0.06	0.078 ± 0.020	0.062 ± 0.010	0.06 ± 0.008
σ	0.43	1.2	0.54	0.56	0.55
Nombre de raies	18	8	18	13	10

homothétique à cette dernière lorsque v' varie. La figure V.1 montre qu'alors le vibrationnel $v' = 11$ est un bon exemple pour sa mise en évidence .

Une difficulté expérimentale est apparue pour cette étude : le signal de fluorescence de l'état B du brome est environ inférieur de deux ordres de grandeur à celui de l'iode ; les causes sont multiples et cumulatives ; citons :

- 1) la forte prédissociation gyroscopique
- 2) une force d'oscillateur trois fois plus faible que pour I_2
- 3) de faibles facteurs de Franck-Condon
- 4) la densité moléculaire du jet difficile à optimiser.

Aussi, nous n'avons pas tenté de mesurer directement la durée de vie de chaque niveau hyperfin par la technique décrite plus haut. Nous avons par contre mesuré soigneusement les intensités relatives des raies hyperfines en ajustant leur profil à une lorentzienne et en faisant des moyennes sur plusieurs enregistrements différents.

V.2.2.1 Prédissociation du niveau $J' = 0$

L'observation dans la littérature des différents tracés de courbes de potentiel de Br_2 (7,11) et l'analogie avec I_2 révèle qu'un état dissociatif $1g$ peut également couper l'état BO_u^+ . Nous avons vu au chapitre I que l'analyse des anomalies d'intensité des raies P(1) permet de discriminer sans ambiguïté la prédissociation hyperfine induite par un état $1g$ de celle induite par un état $1u$; en effet, dans le premier cas les niveaux de faible valeur de spin nucléaire J' sont les plus prédissociés tandis que c'est l'inverse pour un état $1u$. La figure V.2 montre clairement que l'état perturbateur est l'état $1u$.

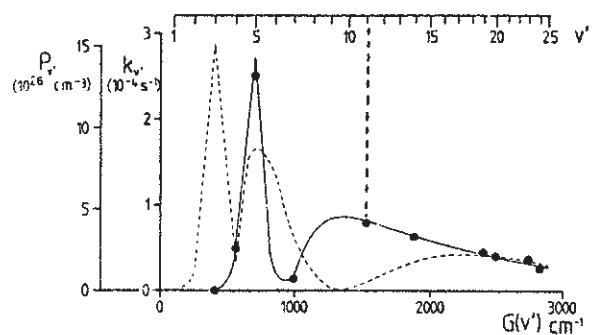


FIG. 2. Predissociation rate coefficients $k_{v'}$, and calculated $P_{v'}$ values as a function of the vibrational energy $G(v')$. Solid circles (\bullet) are the experimental data points. The broken curve illustrates $P_{v'}$ values calculated using Eq. (8) to represent the ${}^1\Pi_u$ state. The solid curve represents $P_{v'}$ values calculated using Eq. (9). Determination of the constant of proportionality relating $P_{v'}$ to $k_{v'}$ is described in the text below.

issue de la référence (7)

Figure V.1

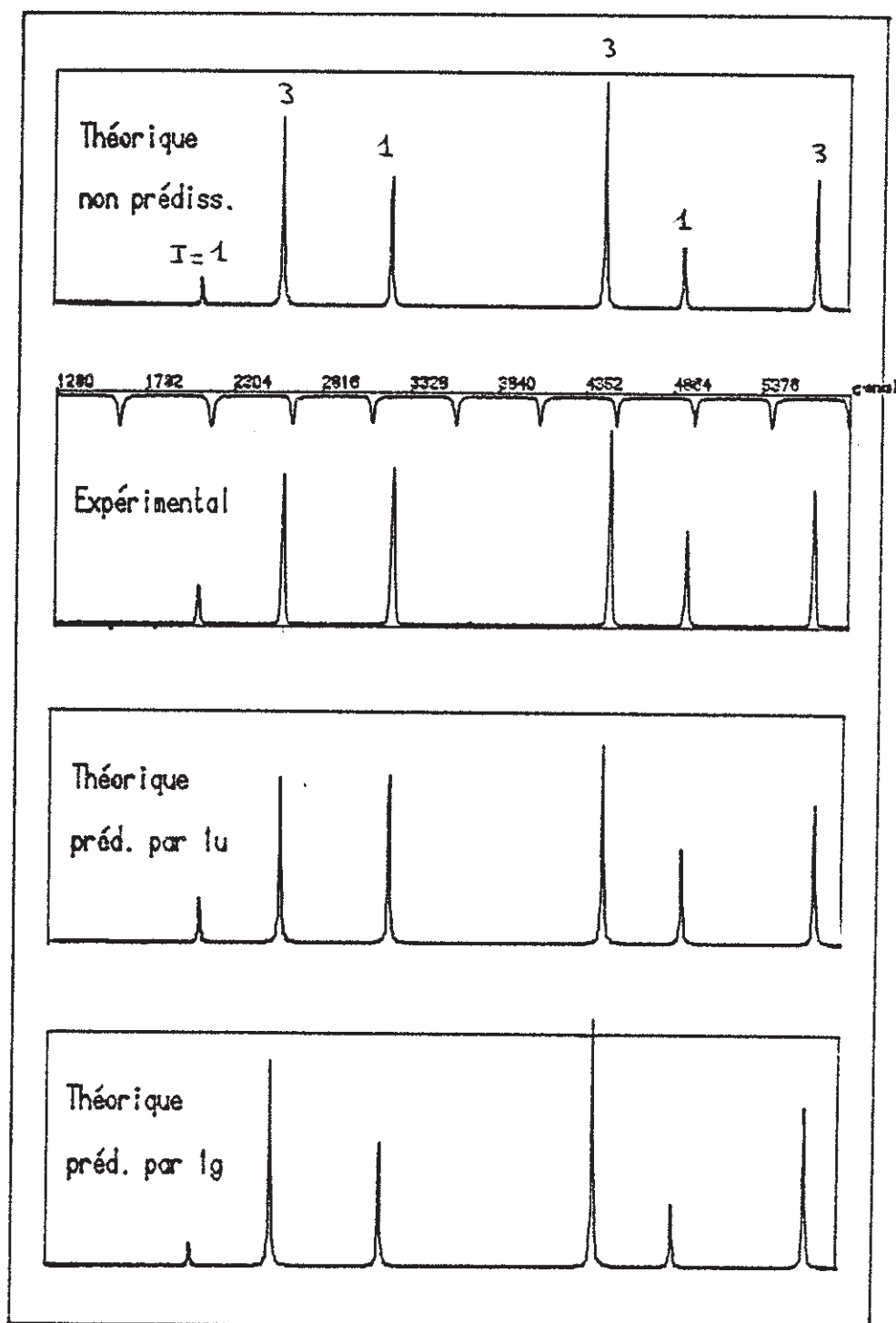
Br₂ P(1)11-0

Figure V.2

Dans ce cas, la théorie de la prédissociation hyperfine (chapitre I) a été clairement établie par Vigué et al (1). Ils ont montré que l'inverse de la durée de vie τ_F d'un niveau hyperfin peut s'écrire :

$$\frac{1}{\tau_F} = \Gamma_F = \Gamma_{\text{rad}} + c_v^2 J'(J'+1) + \Gamma_{\text{hf}}(v', J', \tilde{I}', F') \quad (\text{X.1})$$

$$\Gamma_{\text{hf}}(v', J', \tilde{I}', F') = \sum_{I'} |\alpha(\tilde{I}', J', F')|^2$$

$$\left[\frac{a_v^2}{3} (\vec{I}'^2 + \frac{3(\vec{I}' \cdot \vec{J}')^2 + \frac{3}{2}(\vec{I}' \cdot \vec{J}') - \vec{I}'^2 \vec{J}'^2}{(2J'-1)(2J'+3)}) - a_v c_v \sqrt{2} \vec{I}' \cdot \vec{J}' \right]$$

et

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

$$\vec{I}'^2 = I'(I'+1)$$

$$\vec{J}'^2 = J'(J'+1)$$

L'intensité d'une transition hyperfine s'écrit :

$$I_F = N I_{F(\text{th})} \frac{\Gamma_{\text{rad}}}{(\Gamma_{\text{rad}} + c_v^2 J'(J'+1) + \Gamma_{\text{hf}})}$$

où $I_{F(\text{th})}$ est l'intensité calculée en l'absence de prédissociation à partir de la détermination des paramètres hyperfins et N est un facteur de normalisation.

Dans le cas de Br_2 la shf du niveau $J' = 0$ se simplifie beaucoup car la constante rotationnelle $B_v' \sim 0.05304 \text{ cm}^{-1}$ pour $v' = 11$ (12) est trois fois plus grande que pour I_2 ($v'=43$). Aussi le mélange avec le niveau $J' = 2$ couplé par l'hamiltonien quadrupolaire électrique H_{EQ} (chapitre I) est ici parfaitement négligeable. En effet, la séparation des deux seuls niveaux hyperfins du rotationnel $J' = 0$ correspondant à $F' - J' = I' = 3$ ou 1 (spin $I_A = 3/2$) consécutif à ce couplage n'est que de 20 Hz ; I' est donc un bon nombre quantique dans ce cas.

L'inverse de la durée de vie s'écrit alors :

$$\text{Soit } \Gamma_F = \Gamma_{\text{rad}} + \frac{a_v^2}{3} I'(I'+1) \quad (\text{V.3})$$

$$\Gamma_F = \Gamma_{\text{rad}} + \frac{2}{3} a_v^2 \quad \text{pour le niveau hyperfin } I' = 1$$

$$\Gamma_F = \Gamma_{\text{rad}} + 4 a_v^2 \quad \text{" " " " } I' = 3$$

D'où la formule des intensités des transitions hyperfines :

$$I_F = N I_F(\text{th}) \frac{1}{1 + \frac{I'(I'+1)}{3} \frac{a_v^2}{\Gamma_{\text{rad}}}} \quad (\text{V.4})$$

Nous avons alors ajusté le spectre théorique au spectre expérimental par trois méthodes (simplex, gradient et Monte-Carlo) qui conduisent au même résultat.

On en déduit :

$$\frac{|a_v|}{\sqrt{\Gamma_{\text{rad}}}} = 0.445 \pm 0.017$$

L'ajustement des intensités ne permet de déterminer que le rapport $\frac{a_v^2}{\Gamma_{\text{rad}}}$ alors qu'une mesure de durée de vie permettrait à priori de définir séparément Γ_{rad} et a_v^2 .

V.2.2.2 Prédissociation hyperfine des niveaux rotationnellement excités

Limité par la prédissociation gyroscopique, $J' = 16$ est le dernier niveau rotationnel que nous ayons pu observer avec un signal sur bruit permettant une mesure d'intensité. La figure V.3 montre des anomalies d'intensité de la raie P(17) 11-0.

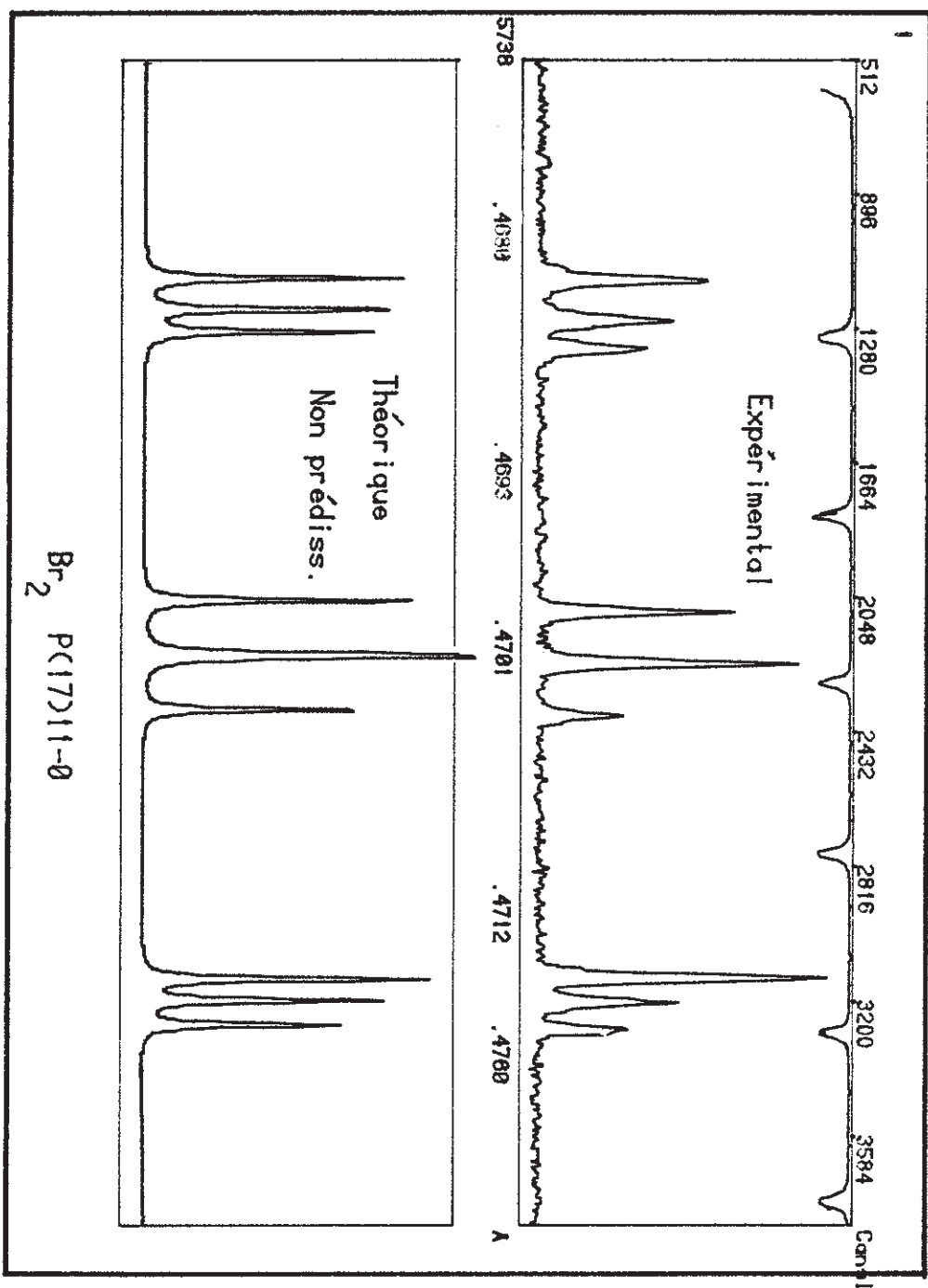


Figure V.3

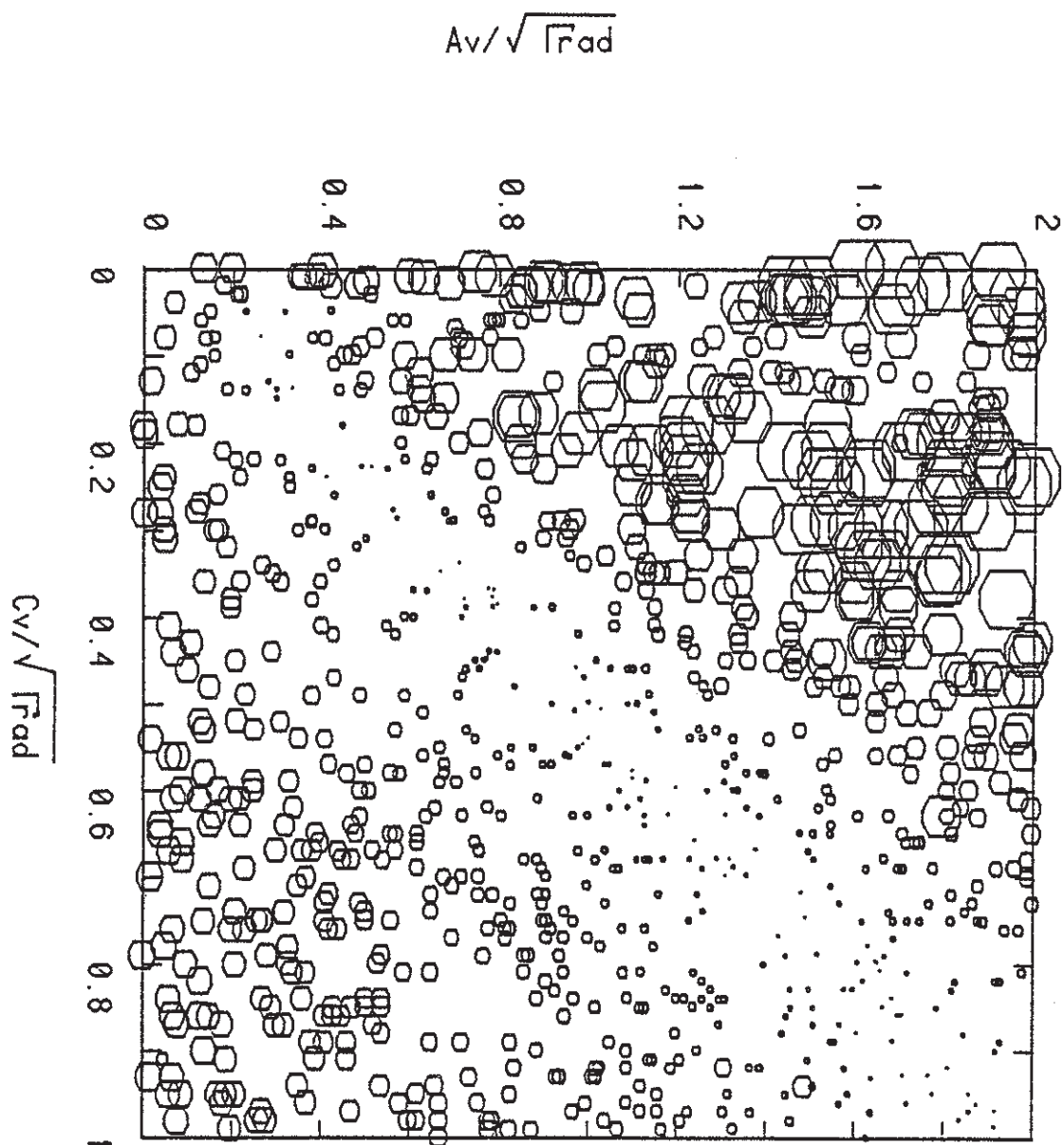
L'ajustement des spectres présente une difficulté majeure dès que $J' \neq 0$; elle nous a conduit à réanalyser les résultats que nous avons publiés (10). Nous allons essayer d'expliquer ce qui se passe de manière simple et imagée. La figure V.4 représente l'écart quadratique moyen entre les spectres expérimentaux et théoriques calculés à partir de tirs au hasard dans l'espace des paramètres : nous avons représenté en X, $\frac{C_v}{\sqrt{\Gamma_{\text{rad}}}}$ et en Y, $\frac{a_v}{\sqrt{\Gamma_{\text{rad}}}}$; la taille des points est proportionnelle à l'écart quadratique moyen. On voit apparaître une très nette vallée parfaitement linéaire et dont le fond, horizontal en moyenne, est en fait légèrement ondulé. Ceci explique que dans la méthode d'ajustement par le gradient, partant d'un jeu de paramètres quelconque le système converge parfaitement dans un creux ou un autre appartenant à la vallée. La matrice de corrélation ne révèle alors aucune anomalie, bien que le résultat soit erroné.

Dans le cas d'un niveau rotationnel intermédiaire ($J' = 6$ pour la figure V.5) la vallée n'est plus linéaire ; nous ne pouvons tirer alors aucune conclusion. Pour $J' = 16$, on détermine :

$$\frac{a_v}{C_v} = 2 \pm 0.1$$

Ceci s'explique simplement. Posons, en négligeant la prédissociation purement hyperfine et Γ_{rad} devant la prédissociation gyroscopique et d'interférence (cette hypothèse sera vérifiée plus bas) :

$$\Gamma_F = C_v^2 J'(J'+1) - a_v C_v \sqrt{2} \vec{I}' \cdot \vec{J}'$$



Br 2

P(17)11-0

Figure V.4

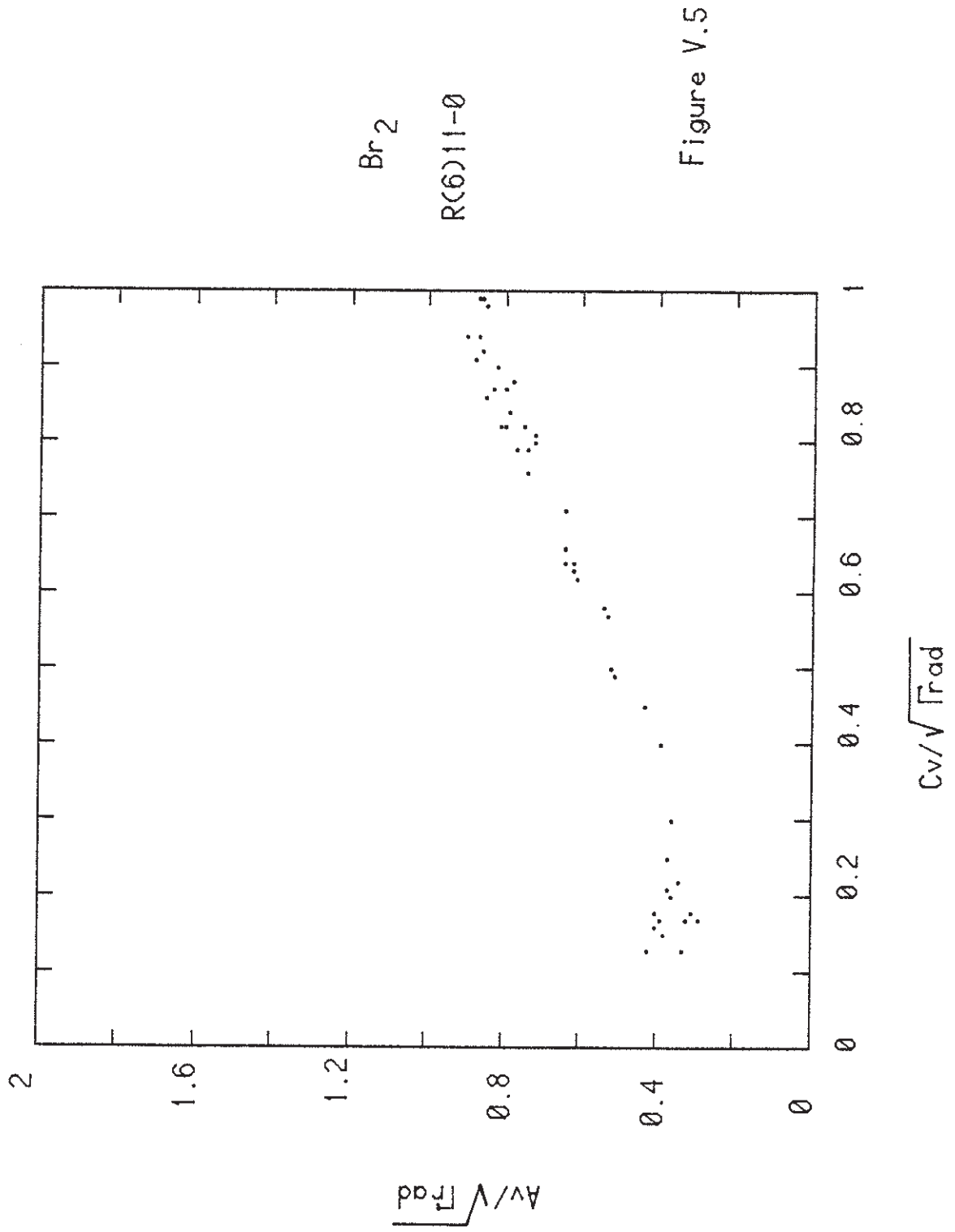


Figure V.5

L'intensité d'une transition hyperfine s'écrit alors :

$$I_F = \frac{N \times \Gamma_{\text{rad}}}{C_V^2 J'(J'+1)} I_F(\text{th}) \frac{1}{1 - \frac{a_V}{C_V} \sqrt{2} \vec{I}' \cdot \vec{J}'} \quad (\text{V.5})$$

La quantité $N' = \frac{N \Gamma_{\text{rad}}}{C_V^2 J'(J'+1)}$ joue le rôle de nouvelle norme indépendante

de I' et F' . Nous voyons bien que dans ce cas seul $\frac{a_V}{C_V}$ peut être ajusté

en valeur et signe.

V.2.2.3 Discussion

Dans leurs expériences Clyne et al (6,7) ne pouvaient pas mesurer Γ_{rad} avec précision ; l'erreur est de l'ordre de grandeur de la prédissociation hyperfine. Par contre, ils ont fait une étude très soignée des durées de vie globales en les extrapolant à pression nulle et en les mesurant pour diverses valeurs de J' pour une même bande (voir figure V.6) ; nous prendrons leur détermination de C_V^2 . Les résultats des paragraphes précédents permettent alors de donner pour $v' = 11$:

$$C_V^2 = (7.0 \pm 0.4) \times 10^3 \text{ s}^{-1} \quad (7)$$

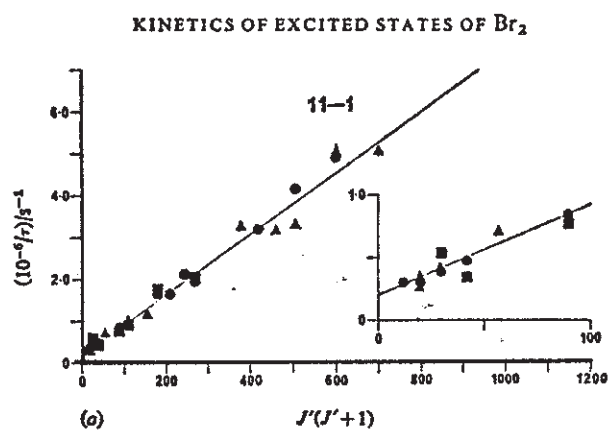
$$a_V^2 = (28 \pm 0.6) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$$\Gamma_{\text{rad}} = (1.41 \pm 0.08) 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$a_V C_V = 251 \pm 20 \text{ s}^{-1}$$

Clyne et al ont mesuré :

$$" \Gamma_{\text{rad}} " = (1.95 \pm 0.35) \times 10^5 \text{ s}^{-1} \quad (\text{table 3 de la référence (6)})$$



issue de la référence (6)

Figure V.6

Comme nous l'avons dit cette valeur est entachée de la prédissociation hyperfine pure. En effet, la probabilité de prédissociation du niveau $v' = 11, J' = 0$ et $I' = 3$ est du même ordre de grandeur que Γ_{rad} :

$$\Gamma_{\text{hf}}(11,0,3) = 4 a_{\text{v}}^2 \approx 1.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

par contre, celle du niveau $v' = 11, J' = 0$ et $I' = 1$ est négligeable.

$$\Gamma_{\text{hf}}(11,0,1) = \frac{2}{3} a_{\text{v}}^2 \approx 1.9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

Nous reportons dans la table V.2 suivante les différentes contributions à l'inverse de la durée de vie des composantes hyperfines de la raie P(17) 11 - 0.

On voit clairement que la prédissociation hyperfine ne peut pas être négligée.

Ceci nous amène pour finir à nous poser deux questions : pourquoi Clyne et al n'ont-ils pas vu de décroissance non exponentielle de la fluorescence et pourquoi n'ont-ils pas vu d'alternance ortho-para comme Vigüé et al dans I_2 ?

La réponse à la première question se trouve sur la figure V.7. Nous avons reconstitué à partir de nos mesures la décroissance globale de la fluorescence des raies P(17) 11 - 0 et P(1) 11 - 0 en utilisant la relation :

$$J(t) = \frac{\sum_{\text{F}} I_{\text{F}} e^{-\Gamma_{\text{F}} t}}{\sum_{\text{F}} I_{\text{F}}}$$

Dans le cas de la P(17) 11 - 0 on fait la somme de dix exponentielles de temps de décroissance régulièrement répartis avec des poids semblables ;

TABLE V.2

Probabilité de prédissociation hyperfine (Γ_{hf}), d'interférence (Γ_{int}) et durée de vie τ_F des transitions hyperfines de la raie P(17)11-0. La probabilité de prédissociation gyroscopique est : $\Gamma_J = 19.04 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Les valeurs de ce tableau sont à comparer également à l'inverse de la durée de vie radiative du niveau $v' = 11$: $\Gamma_{rad} = 1.41 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

n°raie	F''-J''	F'-J'	$10^{-5} \times \Gamma_{hf} (\text{s}^{-1})$	$10^{-5} \times \Gamma_{int} (\text{s}^{-1})$	$10^{-5} \times \Gamma_F (\text{s}^{-1})$	$\tau_F (\mu\text{s})$
1	1	1	0.642	- 2.521	18.57	0.539
2	0	0	0.775	1.086	22.31	0.448
3	-1	-1	0.590	3.864	23.49	0.426
4	2	2	1.060	5.742	14.36	0.696
7	-2	-2	1.188	7.325	27.55	0.363
8	3	3	1.440	-9.503	10.98	0.910
9	0	0	0.212	0.299	19.55	0.511
10	-3	-3	1.504	10.09	30.64	0.326

LOG(C)

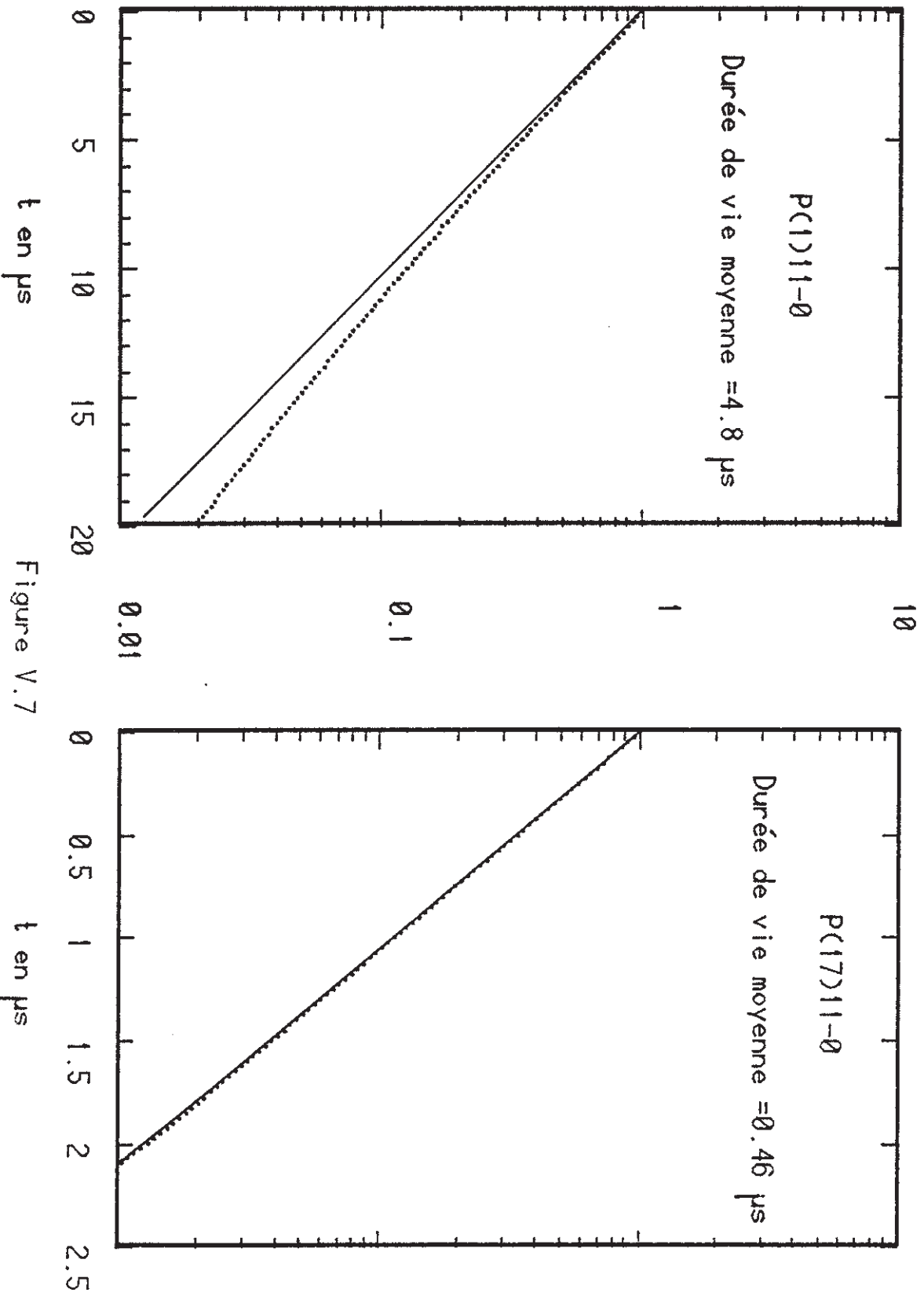


Figure V.7

le résultat est alors une exponentielle ; il faudrait un signal sur bruit énorme pour voir un écart à cette loi pour les temps longs.

La P(1) 11 - 0 n'a que deux niveaux hyperfins de durée de vie différente :

$$I' = 1 \quad \tau = \frac{1}{\Gamma_{\text{rad}} + \frac{2}{3}a_v^2} = 6,25 \mu\text{s}$$

$$I' = 3 \quad \tau = \frac{1}{\Gamma_{\text{rad}} + 4a_v^2} = 3,98 \mu\text{s}$$

On peut alors mettre en évidence cette double exponentielle dans les têtes de bandes. Mais alors le laser de Clyne et al n'était pas assez fin pour résoudre les têtes de bandes.

Quant à l'alternance ortho para elle est directement liée au phénomène précédent. Nous avons reporté sur la figure V.8 les contributions des Γ_{rad} , Γ_J (gyroscopique), Γ_{hf} (hyperfins pur), Γ_{int} (interférence) pour les molécules Br_2 ($v' = 11, J' = 16$) et I_2 ($v' = 7, J' = 88$) (4). Pour qu'une telle alternance se produise il faut en gros que la quantité

$$\gamma = \Delta \frac{(\Gamma_{\text{hf}} + \Gamma_{\text{int}})}{(\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_J)} \gg 1 \quad (\text{V.6})$$

où Δ exprime l'amplitude maximum de la partie dépendante de F de la probabilité de prédissociation.

Dans le cas a) de la figure :

$$\gamma \approx \frac{\Delta(\Gamma_{\text{int}})}{\Gamma_J} \approx 1$$

Dans le cas b) de la figure

$$\gamma \approx \frac{\Delta(\Gamma_{\text{hf}})}{\Gamma_{\text{rad}}} \approx 10$$

On comprend maintenant pourquoi une anomalie ortho-para est mesurable dans I_2 et pas dans Br_2 .

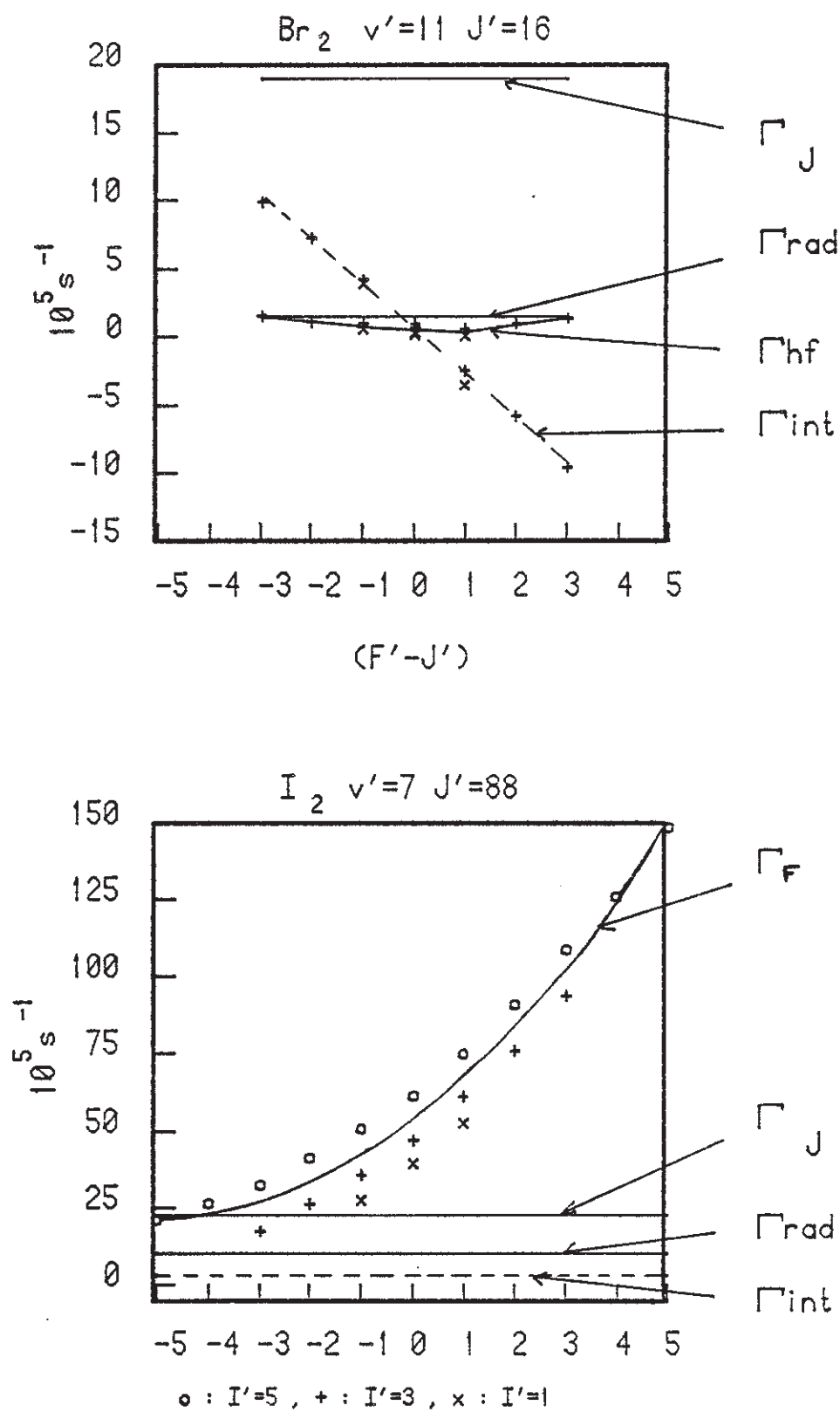


Figure V.8

Dans le cas de I_2 on peut toujours trouver un vibrationnel tel que la condition V.6 soit remplie car Γ_{rad} évolue peu avec v' . Par contre, dans le cas de Br_2 , puisque l'état perturbateur à l'origine des deux prédissociations (Γ_{int} et Γ_J) est le même γ restera de même ordre de grandeur quelque soit v' .

L'iode est un cas rare dans la mesure où la prédissociation gyroscopique est accidentellement faible.

Par contre, le cas de Br_2 est celui plus général des molécules comme Cl_2 qui présentent une forte prédissociation. La mesure de durée de vie globale ne permet pas alors de remonter à la durée de vie radiative en présence de structure hyperfine.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V
=====

- (1) J. VIGUE, M. BROYER et J.C. LEHMANN
J. Phys. 42, 937 (1981)
J. VIGUE, M. BROYER et J.C. LEHMANN
J. Phys. 42, 949 (1981)
J. VIGUE, M. BROYER et J.C. LEHMANN
J. Phys. 42, 961 (1981)
- (2) B.J. SULLIVAN et D.A. DOWS
Chem. Phys. 46, 231 (1980)
- (3) B. GARETZ, M. RUBINSON et J.I. STEINFELD
Chem. Phys. Lett. 28, 120 (1974)
- (4) M. BROYER, J. VIGUE et J.C. LEHMANN
J. Chem. Phys. 64, 4794 (1976)
M. BROYER
Thèse Paris VI (1977)
- (5) J. VIGUE
Thèse Paris VI (1978)
- (6) M.A.A. CLYNE et M.C. HEAVEN
J. Chem. Soc. far.Trans,II(GB) 74, 1992 (1978)
- (7) M.A.A. CLYNE, M.C. HEAVEN et J. TELLINGHUISEN
J. Chem. Phys. 76, 5341 (1982)
- (8) R.S. ENG and J.T. LA TOURRETTE
J. Mol. Spec. 52, 269 (1974)
- (9) N. BETTIN, H. KNÖCKEL et E. TIEMANN
Chem. Phys. Lett. 80, 386 (1981)
- (10) J.B. KOFFEND, R. BACIS, S. CHURASSY, M.L. GAILLARD, J.P. PIQUE et
F. HARTMANN
Laser Chem. 1, 185 (1983)

- (11) R.M. LUM and K.B. Mc AFEE
J. Chem. Phys. 63, 5030 (1975)
- (12) R.F. BARROW, T.C. CLARK, J.A. COXON et K.K. YEE
J. Mol. Spec. 51, 428 (1974)

Classification
 Physics Abstracts
 33.80G — 35.20S

Hyperfine predissociation in the B state of iodine investigated through lifetime measurements of individual hyperfine sublevels

J. P. Pique (*), R. Bacis (**), F. Hartmann (*), N. Sadeghi (*) and S. Churassy (**)

(*) Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, BP 53X, 38041 Grenoble Cedex, France

(**) Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, Université Lyon I, 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

(Reçu le 18 octobre 1982, accepté le 9 novembre 1982)

Résumé. — L'iode présente le phénomène de prédissociation hyperfine à la suite duquel les différents sous-niveaux hyperfins d'un même niveau rovibrationnel doivent avoir des durées de vie différentes. Ceci a été vérifié directement pour la première fois par des mesures de durée de vie par niveau hyperfin. On a ainsi déterminé :

$$\Gamma_{\text{rad}} = (0,314 \pm 0,018) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1},$$

ainsi que les paramètres de prédissociation rotationnelle et hyperfine $C_v = (5,85 \pm 0,65) \text{ s}^{-1/2}$ et $a_v = (-142 \pm 5) \text{ s}^{-1/2}$, pour le niveau $v = 43$ de l'état $B0_v^+$.

Abstract. — Iodine exhibits the phenomenon of hyperfine predissociation, by which the different hyperfine sublevels of the same rovibronic level are given different lifetimes. This has been verified for the first time by the direct lifetime measurement technique. We determined $\Gamma_{\text{rad}} = (0.314 \pm 0.018) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ and the rotational and hyperfine predissociation parameters $C_v = (5.85 \pm 0.65) \text{ s}^{-1/2}$ and $a_v = (-142 \pm 5) \text{ s}^{-1/2}$ for the $v = 43$ level of the $B0_v^+$ state.

1. Introduction. — The dynamics of molecular excited states is an important chapter of present-day molecular physics. In this respect, studies of predissociation phenomena are of special interest. The case of the iodine B state is a particularly good example of such investigations. In addition to the already known magnetic [1] and gyroscopic [2] predissociation, a third mechanism, hyperfine predissociation [3] was recently discovered. The theory of these processes, all due to the coupling of the $B^3\Pi_{0_v^+}$ state with the same $^1\Pi_v$ dissociative state, has been completely worked out [4].

The hyperfine structure of rovibronic levels of the B state is now well known. For not too low values of the rotational quantum number J , each rotational level J'' (J') is split into 21 or 15 hyperfine sublevels according to whether J'' (J') is odd (even) or even (odd). The combination rules prevailing in this case give rise to 21 (15) main hyperfine components for each rotational transition. Due to the hyperfine

relaxation mechanism, the different hyperfine sublevels will have different lifetimes, with the following consequences :

— The overall decay of the population of a given rovibronic level J' of the B state will be non-exponential and its apparent lifetime will depend on whether J' is even or odd [3];

— the different hyperfine components of a given rovibronic transition will have anomalous intensities [5], and different linewidths [6].

These three consequences have been borne out by three series of experiments [3, 5, 6] which already verified the essential correctness of the theory of hyperfine predissociation [4]. The most direct consequence of this theory, namely the difference in lifetimes between different hyperfine sublevels had, however, never been verified in some detail. In this paper, we describe the experiments we have performed on this point and their comparison with theory.

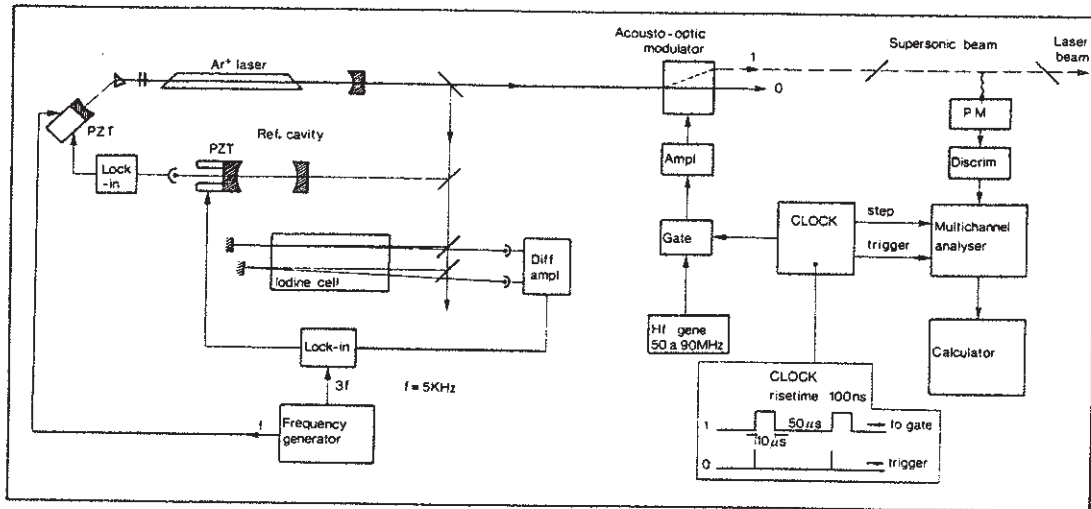


Fig. 1. — Schematics of the experimental set-up.

2. Experimental. — Lifetime measurements were obtained by the standard technique of monitoring the decay of the fluorescence light originating from the level under investigation following a pulsed excitation of this level. Our laser-excited collimated supersonic beam apparatus [7] had many desirable features for such experiments and had only to be modified in order to give it time-resolved capabilities. As the P(13) and R(15) 43-0 iodine lines were well suited to this study, we chose as an excitation source the 514.5 nm radiation of a single-mode Ar⁺ laser (Fig. 1). Its output frequency was stabilized by two successive servo-loops. The first one (pre-stabilization) locked the Ar⁺ laser frequency to a high quality stable reference cavity. The residual frequency jitter, already reduced by precautions such as mechanical decoupling of the laser structure from the vibrations due to cooling water around the discharge tube, was narrowed down to a few megahertz. The remaining thermal drifts of the reference cavity were then suppressed by locking it, through the standard third derivative technique, to the saturated absorption peaks produced in an iodine reference cell.

The fluorescence decay technique calls for an exciting light pulse with fall time much shorter than the $\sim 1 \mu\text{s}$ expected decay times and a reasonably good extinction ratio. An acousto-optic modulator is well suited for this purpose. Such a device, quite adequate as concerns the response time (200 ns), unfortunately presents a correct extinction ratio (1/5 000) only on the first order diffracted light beam, whose frequency is shifted from the incident light frequency by an amount equal to the acoustic driving frequency N . Such a light beam, crossing the iodine beam, was accordingly completely out of resonance with respect to a given hyperfine component, when the Ar⁺ laser was locked on the same component of the iodine reference cell. However, as the selected tuning range of driving frequency N ($50 < N < 90 \text{ MHz}$) is greater

than the frequency differences between the hyperfine components of interest, it was possible to lock the laser frequency to one hyperfine component in the cell and to excite the neighbouring one in the jet by adjusting the acoustical frequency N .

The exciting laser beam ($\sim 500 \text{ mW}$) was sent perpendicularly to the iodine supersonic beam. The resulting fluorescence light was collected by a photomultiplier followed by a fast amplifier-discriminator (50 MHz) and a multichannel analyser. The model used was developed in our laboratory and had 1 024 channels with a dynamic range of 24 bits each. The time interval between two successive channels was 500 ns. A clock provided the necessary synchronizing pulses between the channel scan and the operation of the RF gate acting on the light modulator. In order to get a good signal to noise ratio, as many as 10^6 scans were accumulated in the multichannel analyser. The data were then transferred to a mini-computer (Exorset 30) which enabled the visualization of the obtained curves and the calculation of the corresponding time constants.

3. Results. — The hyperfine sublevels belonging to the $v' = 43, J' = 12$ and 16 rotational levels of the

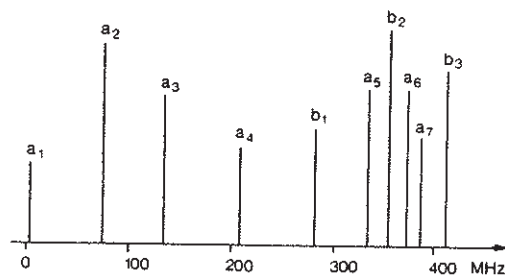


Fig. 2a. — First hyperfine lines of the P(13) and R(15) 43-0 iodine transitions (from Ref [8]).

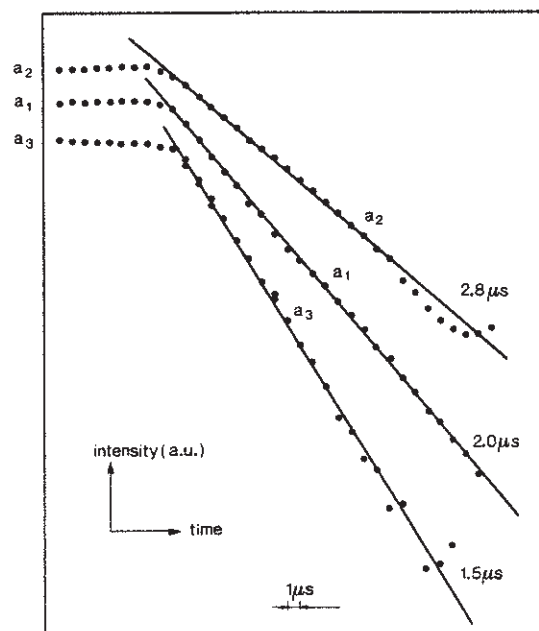


Fig. 2b. — Fluorescence decays of the $F - J = -J, 0, +J$ hyperfine levels.

$B0_v^+$ state have been analysed. The relevant transitions in the excitation spectrum are displayed on figure 2a. Figure 2b shows the decays observed for three hyperfine sublevels. From these curves, one deduces the corresponding lifetimes: results obtained for all the levels studied are gathered in table I. The existence of hyperfine predissociation is made imme-

Table I. — Experimental and theoretical lifetimes of some hyperfine sublevels of the $v' = 43, J' = 12$ and 16 levels.

Component	$F' - J'$	\tilde{I}'	Lifetimes (meas.) $\mu\text{s} \pm 5\%$	Calculated lifetimes (μs)
a ₁	- 5	5	1.98	1.89
b ₁	- 5	5	1.97	1.97
a ₂	0	1	2.90	2.92
b ₂	0	1	2.73	2.62
a ₃	5	5	1.47	1.51
b ₃	5	5	1.49	1.45
a ₄	- 4	5	1.86	1.96
a ₅	1	3	2.75	2.63
a ₇	- 3	5	2.3	2.08
b ₂₀	0	5	2.32	2.40

diately apparent by the large variation of observed lifetimes between different hyperfine sublevels.

The iodine molecules in our supersonic molecular beam experience essentially no collisions. On the other hand, no magnetic predissociation takes place in the absence of any magnetic field. As a result, the decay rate Γ of a given hyperfine sublevel is given by the relation (4):

$$\Gamma = \Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{rot}} + \Gamma_{\text{hf}} + \Gamma_{\text{int}} \quad (1)$$

where Γ_{rad} is the radiative decay rate, Γ_{rot} is the gyroscopic predissociation rate, Γ_{hf} is the hyperfine predissociation rate, and Γ_{int} takes into account the interference effect between the two later mechanisms.

The different rate constants are given by the following formulas:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{rot}} &= c_v^2 [1 + p_v J(J+1) + \dots] J(J+1) \\ \Gamma_{\text{hf}} &= \frac{1}{3} a_v^2 [1 + p_v J(J+1) + \dots] \left[\sum_I \alpha^2(I, \varepsilon, J, F) \left(I^2 + \frac{3(I \cdot J)^2 + \frac{3}{2}(I \cdot J) - I^2 J^2}{(2J-1)(2J+3)} \right) \right] \\ \Gamma_{\text{int}} &= -\sqrt{2} a_v c_v [1 + p_v J(J+1) + \dots] \left[\sum_I \alpha^2(I, \varepsilon, J, F) I \cdot J \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

The coefficients a_v and c_v are essentially under the dependence of the Franck-Condon overlap between the $B0_v^+$ v level of interest and the $^1\Pi_{1u}$ state responsible for the predissociation; the $[1 + p_v J(J+1) + \dots]$ factor takes into account a possible J dependence of this overlap. On the other hand the coefficients α come from the fact that, due to quadrupolar hyperfine interaction, I' is not a good quantum number. These coefficients are obtained by diagonalizing the hyperfine Hamiltonian.

In the present case (low J value) the p_v influence is negligible. We are thus left with the three constants

Γ_{rad} , a_v and c_v to account for the observed lifetimes. Every hyperfine sublevel measurement was repeated several times. The parameters are directly determined from the whole set of measurements with a non-linear least-squares fit by a gradient method.

We obtain:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{rad}} &= (0.314 \pm 0.018) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \\ c_v &= (5.85 \pm 0.65) \text{ s}^{-1/2} \\ a_v &= (-142 \pm 5) \text{ s}^{-1/2} \end{aligned}$$

Table II. — Calculated contributions to Γ_F of Γ_{int} and Γ_{hf} (Eq. (1)) for the hyperfine components of the P(13) 43-0 line, with $\Gamma_{\text{rot}} = 0.535 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, and $\Gamma_{\text{rad}} = 31.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.

Component	Γ_{hf} (10^4 s^{-1})	Γ_{int} (10^4 s^{-1})	Γ_F (10^4 s^{-1})
a ₁	28.8	- 7.65	53.0
a ₂	2.55	- 0.29	34.2
a ₃	26.9	7.06	65.9
a ₄	25.6	- 6.71	50.8
a ₅	5.11	0.97	38.0
a ₆	6.47	- 2.05	36.3
a ₇	21.6	- 5.57	48.0
a ₈	13.5	- 3.87	41.5
a ₉	8.45	2.35	42.7
a ₁₀	11.5	4.06	47.5
a ₁₁	11.9	- 4.68	39.1
a ₁₂	7.25	- 0.82	38.3
a ₁₃	15.1	- 4.02	42.9
a ₁₄	13.6	- 2.78	42.8
a ₁₅	16.3	3.36	51.6
a ₁₆	7.35	0.70	40.0
a ₁₇	14.7	1.53	48.1
a ₁₈	5.95	- 1.99	35.9
a ₁₉	13.2	- 1.48	43.6
a ₂₀	10.4	0.33	42.6
a ₂₁	21.2	5.06	58.2

where the quoted error corresponds to two standard deviations. Two standard deviations between observed and calculated decay rates are $0.013 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

The calculated lifetimes (Table I) are in agreement with the measured ones within the estimated experimental error ($\pm 5\%$).

The determination of the three parameters allow to calculate the contributions to individual Γ_F decay rate according to equation (1). The results are shown in table II for the P(13) 43-0 line. We can see that the Γ_{hf} and Γ_{int} terms are an order of magnitude higher than the pure rotational Γ_{rot} decay rate, due to the low J value. This leads to a variation of about a factor 2 between the individual lifetimes. We can remark that the lowest hyperfine predissociation influence corresponds to the line a₂ ($F - J = 0$), so for this line Γ_F is close to $\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{rot}} \simeq \Gamma_{\text{rad}}$. On the other hand, the

largest hyperfine effects are observed for a₁ ($F - J = -5$) and a₃ ($F - J = +5$). This was pointed out [5] from intensity measurements.

Precise global lifetime measurements of the same levels were made by Paisner and Wallenstein [9] : $\tau_{\text{eff}} = 2.28 \pm 0.08 \mu\text{s}$, and Sakurai *et al.* [10] : $\tau_{\text{eff}} = 2.13 \pm 0.15 \mu\text{s}$. Our determinations permit the calculation of the same quantity using the approximation :

$$e^{-\Gamma_{\text{eff}} t} = \frac{\sum_F I_F e^{-\Gamma_F t}}{\sum_F I_F} \quad (3)$$

where $\Gamma_{\text{eff}} = \frac{1}{\tau_{\text{eff}}}$ is the global effective radiative decay rate. I_F is the calculated hyperfine intensities following the relation :

$$I_F = I_{0F} \frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma_F}$$

I_{0F} being the hyperfine intensity expected without predissociation.

The approximation (3) appears to be valid for time intervals of more than $10 \tau_{\text{eff}}$ within less than 0.3 % (relative deviation from a single exponential law). Finally, we obtain : $\tau_{\text{eff}} = (2.32 \pm 0.03) \cdot 10^{-6} \text{ s}$ in agreement with the results of references [9] and [10].

It is also remarkable that the indirect determination of a_v^2 ($a_v^2 = (12 \pm 5) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$) from intensity measurements [8] by Vigue *et al.* [4] is in agreement with $a_v^2 = (10.2 \pm 1.5) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ deduced from our direct measurements.

Let us finally notice that our technique is the only precise way of determining the pure radiative decay rate Γ_{rad} in the presence of hyperfine predissociation.

4. Conclusion. — The most direct method for lifetime measurement, the fluorescence decay technique, has been applied for the first time to the case of hyperfine sublevels. The results show the importance of hyperfine predissociation and provide the most straightforward verification of the corresponding theory [4]. It should be interesting to perform such experiments on other iodine levels, in particular near the dissociation limit of the B state [7], or on other molecules such as Bromine.

References

- [1] VAN VLECK, J. H., *Phys. Rev.* **40** (1932) 544.
- [2] TELLINGHUISEN, J., *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 2397.
- [3] BROYER, M., VIGUE, J. and LEHMANN, J. C., *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 4793.
- [4] VIGUE, J., BROYER, M. and LEHMANN, J. C., *J. Physique* **42** (1981) 937 ; **42** (1981) 949 ; **42** (1981) 961.
- [5] VIGUE, J., BROYER, M. and LEHMANN, J. C., *J. Phys. B* **10** (1977) L-379 ;
COULLAUD, B., DUCASSE, A., *Opt. Commun.* **21** (1977) 199.
- [6] MAN, C., CEREZ, P. and BRILLET, A., Paper presented at the 11th EGAS Conference, Paris, 1979.

- [7] CHURASSY, S., GRENET, G., GAILLARD, M. L. and BACIS, R., *Opt. Commun.* **30** (1979) 41;
CHURASSY, S., Thesis, Université de Lyon, 1979, unpublished;
PIQUE, J. P., HARTMANN, F., BACIS, R. and CHURASSY, S., *Opt. Commun.* **36** (1981) 354.
- [8] HACKEL, L. A., CASLETON, K. H., KUKOLICH, S. G. and EZEKIEL, S., *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 568;
HACKEL, R. P., HACKEL, L. A. and EZEKIEL, S., *Phys. Rev. A* **21** (1980) 1342.
- [9] PAISNER, J. A. and WALLENSTEIN, R., *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 4317.
- [10] SAKURAI, K., TAIEB, G. and BROIDA, H. P., *Chem. Phys. Lett.* **41** (1976) 39.
-

C H A P I T R E VI

LES PERTURBATIONS HYPERFINES PRES DE LA LIMITE DE DISSOCIATION ${}^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$
DE LA MOLECULE D'IODE

Nous avons mis en évidence pour la première fois de manière directe la brisure de la symétrie u-g induite par les interactions hyperfines internes dans la molécule diatomique homonucléaire ${}^{127}\text{I}_2$ excitée près de sa limite de dissociation ${}^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$. La publication (1) jointe à la fin de ce chapitre résume les principaux résultats correspondants.

Nous reprenons ici l'ensemble des études faites très près de cette limite de dissociation. Les paragraphes qui suivent sont organisés dans l'ordre croissant des perturbations hyperfines étudiées : dans le premier, nous interprétons les paramètres du 2ème ordre de l'hamiltonien effectif hyperfin induit par d'autres états électroniques ; dans le deuxième, nous mettons en évidence les structures super hyperfines des origines de bande dues aux interactions quadrupolaires électriques et spin-spin tensorielles à l'intérieur de l'état $B O_u^+$; enfin, le troisième paragraphe est consacré à l'étude de la perturbation "1'g" - $B O_u^+$.

L'aspect théorique correspondant a déjà été abordé en détail au chapitre I

où nous montrons que les modèles utilisés à longue distance internucléaire sont simples et physiquement très compréhensibles. Il n'en est pas de même pour l'expérience qui doit être réalisée dans une zone où les transitions optiques sont faibles et la densité de niveaux est élevée. Nous avons décrit en détail le montage expérimental au chapitre III ainsi que les traitements numériques au chapitre II qui nous ont permis d'interpréter les résultats qui suivent.

VI.1. INTERPRETATION DES PARAMETRES HYPERFINS EFFECTIFS $eq'Q$, c' , δ' ET d'
DES NIVEAUX VIBRATIONNELS $v' \gtrsim 60$ DE L'ETAT $B O_u^+$

VI.1.1. Calculs ab-initio des paramètres hyperfins

L'étude de la structure hyperfine de l'état $B O_u^+$ de l'iode a été entreprise par de nombreux auteurs soit en absorption saturée soit en jet supersonique. Nous avons reporté dans la table VI.1 les niveaux rovibrationnels excités dans ces études par les raies des lasers He-Ne, Ar^+ , Kr^+ et colorant R6G. A notre connaissance, aucune mesure n'a été faite pour les niveaux $v' > 62$ et $43 < v' < 58$. L'ensemble de ces expériences, même les plus précises, ont été interprétées à l'aide des 4 constantes de l'hamiltonien hyperfin effectif du 2ème ordre (chapitre I) : $eq'Q$, c' , δ' et d' . L'état $B O_u^+$ étudié étant diamagnétique ($\Omega = 0$), au premier ordre c' , δ' et d' sont nuls.

Levenson et Schawlow ont montré les premiers en 1972 (9) que l'évolution du paramètre magnétique dipolaire c' s'interprétait par la perturbation due à deux niveaux paramagnétiques $1u$ considérés à l'époque comme dissociatifs et ayant même limite de dissociation que l'état $B O_u^+$. La mesure des paramètres δ' et d' pour $v' = 43, 58$ et 62 n'a été possible qu'au prix d'une très haute résolution (~ 1 kHz) (10,12). Le signe respectif de ces deux paramètres pour $v' = 58$ et 62 a laissé les auteurs penser à une perturbation dominée par l'état O_g^- compte tenu de la théorie développée par Broyer et al (14). Nous verrons en fait que le résultat obtenu pour δ' et d' n'est qu'une coïncidence :

Plusieurs états gerade et ungerade ayant même limite de dissociation con-

TABLE VI.1

Niveaux vibrationnels étudiés jusqu'à ce travail.

v'	raie	laser d'excitation	Références
6	P(33) 6-3	He - Ne	(2)
9	R(47) 9-2	He - Ne	(3)
11	R(127) 11-5	He - Ne	(4) par exemple
12	bande 12-0	R 6G	(5)
13	R(83)R(86) 13-2	R 6G	(6)
14	bande 14-0	R 6G	(5)
15	bande 15-1	R 6G	(7)
18	R(29) R(53) P(86) P(98) 18-0		(8)
21	P(117) 21-1	Kr ⁺	(9)
32	P(10) 32-0	Kr ⁺	(9)
40	R(78) 40-0	Kr ⁺	(9)
43	P(13)R(15) 43-0	Ar ⁺	(9)(10)(11)
58	R(98) 58-1	Ar ⁺	(12)
61	P(12)R(13) 61-0	Ar ⁺	(13)
62	R(26) 62-0	Ar ⁺	(9)(10)(13)

tribuent à la valeur de δ' et d' avec une dominante de l'état "1'g" (chapitre I, table I.9 et figure I.11).

Nous avons entrepris l'étude des shf de l'état $B O_u^+$ de I_2 pour $v' > 62$. La première expérience a été réalisée avec un laser à Ar^+ . L'expérience, fondamentalement identique à celle décrite au chapitre III, est détaillée dans la 2ème publication jointe à la fin de ce chapitre (13). Les raies de I_2 en coïncidence avec la raie laser Ar^+ à 5017 Å sont : R(13)61-0, P(12)61-0, R(49)67-0, R(39)64-0, R(26)62-0, P(56)73-0, R(54)70-0, R(55)71-0 et R(51)68-0 (figure VI.1). Il est intéressant de noter que le niveau rotationnel de $B O_u^+$ correspondant à la raie P(56)73-0 est située à environ 2 cm^{-1} au-dessus de la limite de dissociation dans la bosse rotationnelle. Nous avons enregistré plus de 220 composantes hyperfines dont près du tiers correspondent à $\Delta F' = 0$. Pour que la coïncidence avec la raie 5017 Å soit satisfaite, lorsque v' croît le nombre quantique de rotation J' doit également croître (voir table 2 de la publication). Aussi les structures hyperfines des raies mentionnées plus haut sont dominées par le terme magnétique dipolaire

$$c' \vec{I}' \cdot \vec{J}'$$

Compte tenu également de la précision de pointé de l'ordre de quelques MHz, pour cette expérience, l'ajustement de ces structures hyperfines ne nous a permis de déterminer que les paramètres $eq'Q$ et c' : leur corrélation avec respectivement d' et δ' ne permet pas de déterminer ces derniers de manière significative.

Nous avons alors entrepris une étude systématique des niveaux accessibles près de la limite ${}^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ compris dans les 30 derniers cm^{-1}

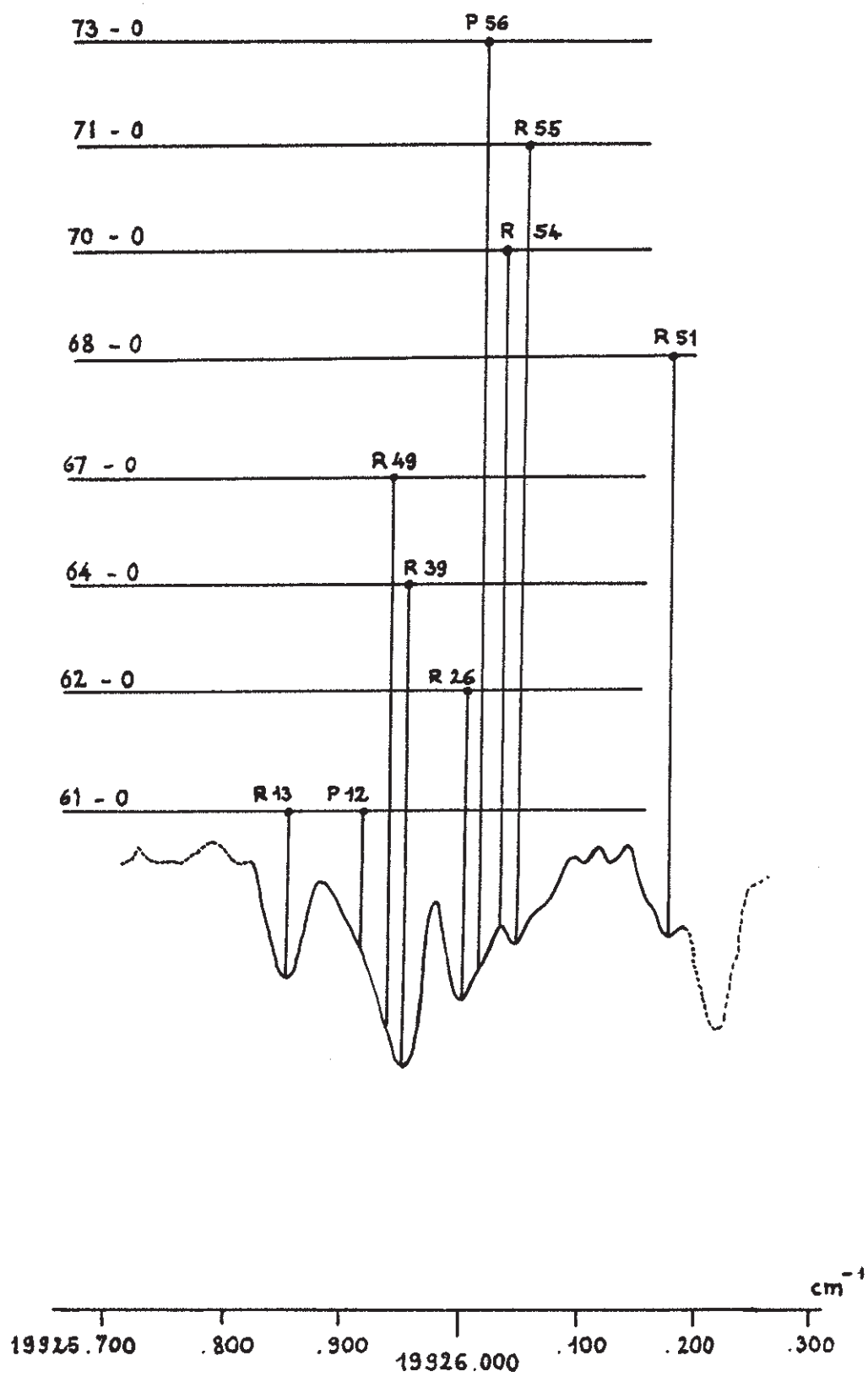


Figure VI.1

($70 \leq v' \leq 87$) en enregistrant près de 10.000 transitions hyperfines dans la région de 5000 Å.

L'expérience et le traitement automatique des données sont décrits au chapitre III.

Les différentes méthodes informatiques d'analyse des shf que nous avons développées conduisent à l'ajustement des paramètres effectifs $eq'Q$, c' , δ' et d' . Pour le niveau $v'' = 0$ de l'état fondamental, $eq''Q$ et c'' sont fixés aux valeurs bien établies : 2452.58 MHz et 3 kHz (10). L'hamiltonien effectif nous a permis d'ajuster les shf pour $70 \leq v' \leq 76$ ($J \leq 15$) et $79 \leq v' \leq 82$.

Par contre, la théorie des perturbations au 2ème ordre ne suffit plus pour interpréter les shf des niveaux $v' = 76$ ($J' > 15$), 77 et 78.

Nous avons reporté sur la figure VI.2 et VI.3 l'évolution avec v' de c' , δ' , $eq'Q$ et d' . Sauf pour $v' = 76$, les valeurs expérimentales reportées sont la moyenne résultant de l'ajustement des shf pour plusieurs niveaux rotationnels du même vibrationnel. Etant donné le nombre important de shf ajustées, il n'est pas possible de donner ici les spectres expérimentaux et théoriques correspondant à ce travail. Contrairement aux shf classiques des bas niveaux vibrationnels, celles-ci se modifient considérablement d'un niveau vibrationnel à l'autre et même d'un niveau rotationnel à l'autre à cause de l'évolution rapide des paramètres hyperfins et des contributions relatives des termes quadrupolaire électrique, magnétique dipolaire, scalaire spin-spin et tensoriel spin-spin qui évoluent avec J' ; ceci explique les difficultés mentionnées au chapitre II pour initialiser les paramètres

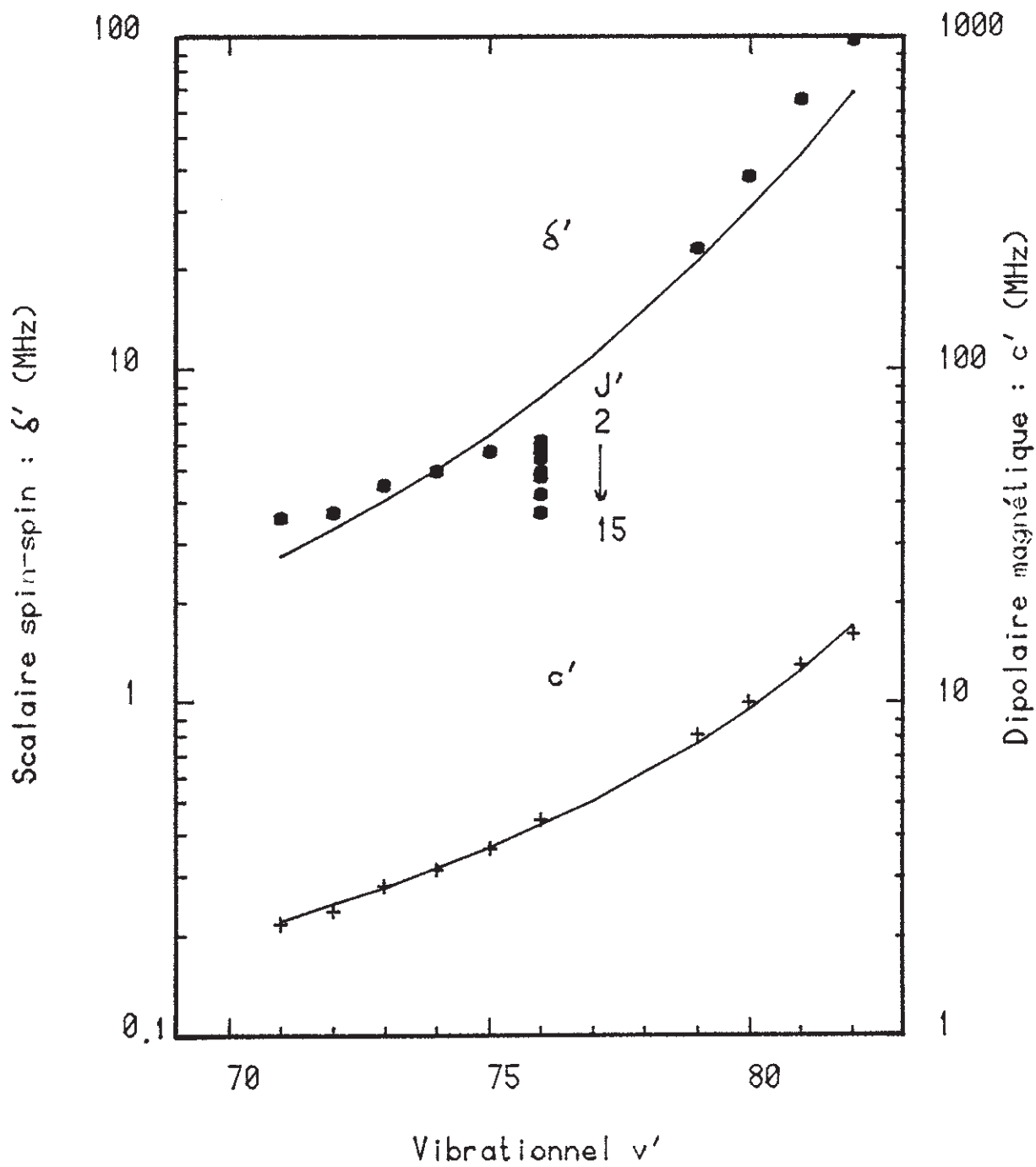


Figure VI.2

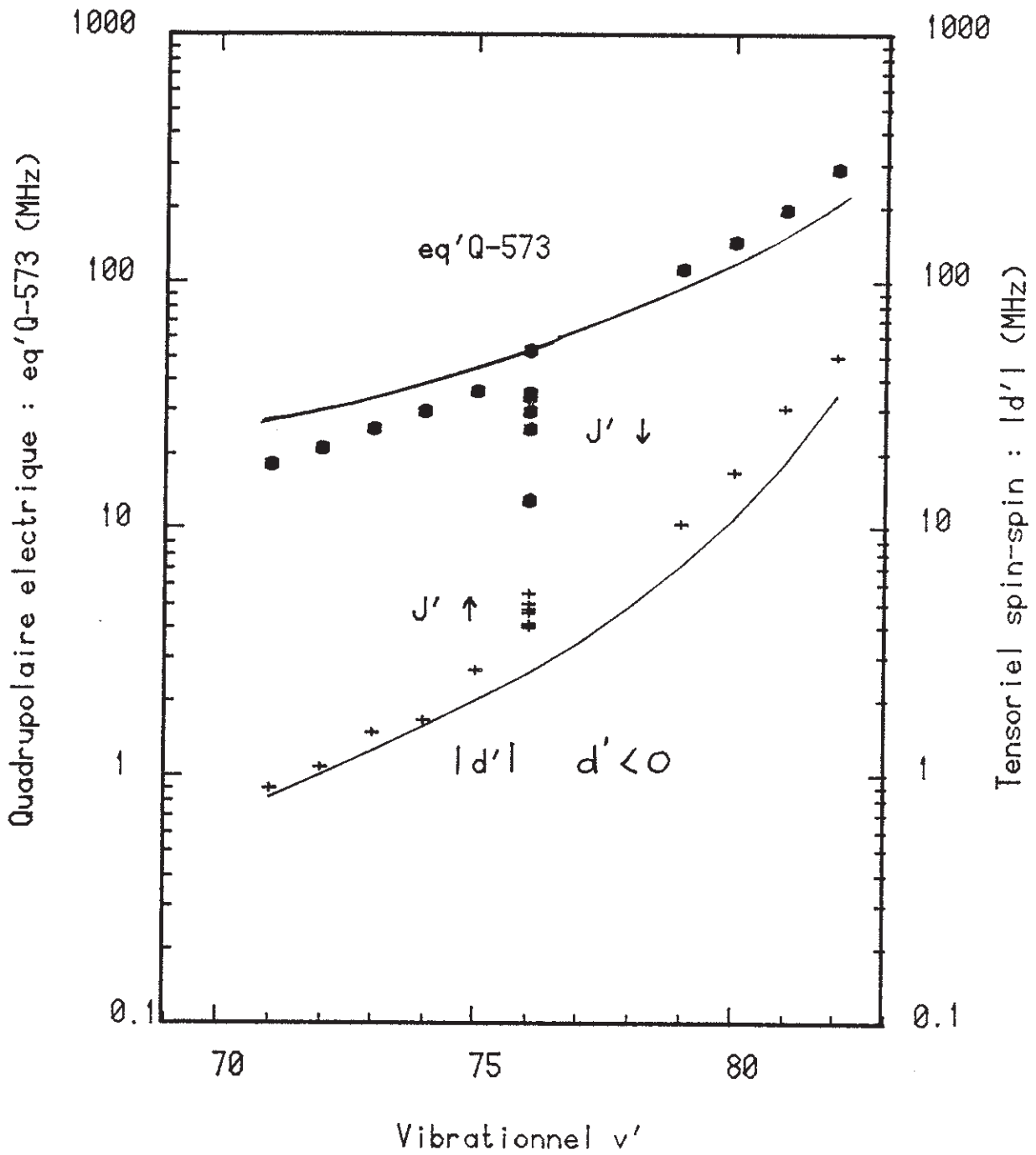


Figure VI.3

dans la procédure d'ajustement par la méthode du gradient. Les figures VI.4 et 5 illustre bien ceci : la ressemblance globale des spectres hyperfins des raies R(3)72-0 et R(3)75-0 est liée à l'identité des shf de l'état fondamental, les différences relativement importantes vers les hautes fréquences sont dues à la shf de l'état excité $B O_u^+$; les structures de niveaux de l'état $B O_u^+$ reportées sur la même figure montrent bien cette évolution rapide.

Revenons au calcul ab-initio des paramètres hyperfins. Leur expression contient leur signification physique (chapitre I).

$$\text{VI.1 } C' = C'_D + \frac{I_a \beta_g}{\sqrt{2}} \sum_{\text{"1u", "1u"}} \langle \bar{V}^0 \rangle \langle \bar{V}^1 \rangle \sum_v \frac{|\langle v | v' \rangle|^2}{\Delta E_{vv'}}$$

$$\text{VI.2 } \delta' = \frac{2}{3} \left(\frac{I_a \beta_g}{(\sqrt{2})^\epsilon} \right)^2 \sum_{\text{"}\Omega\text{"}} \chi_i(\Omega) \langle \bar{V}^1 \rangle^2 \sum_v \frac{|\langle v | v' \rangle|^2}{\Delta E_{vv'}}$$

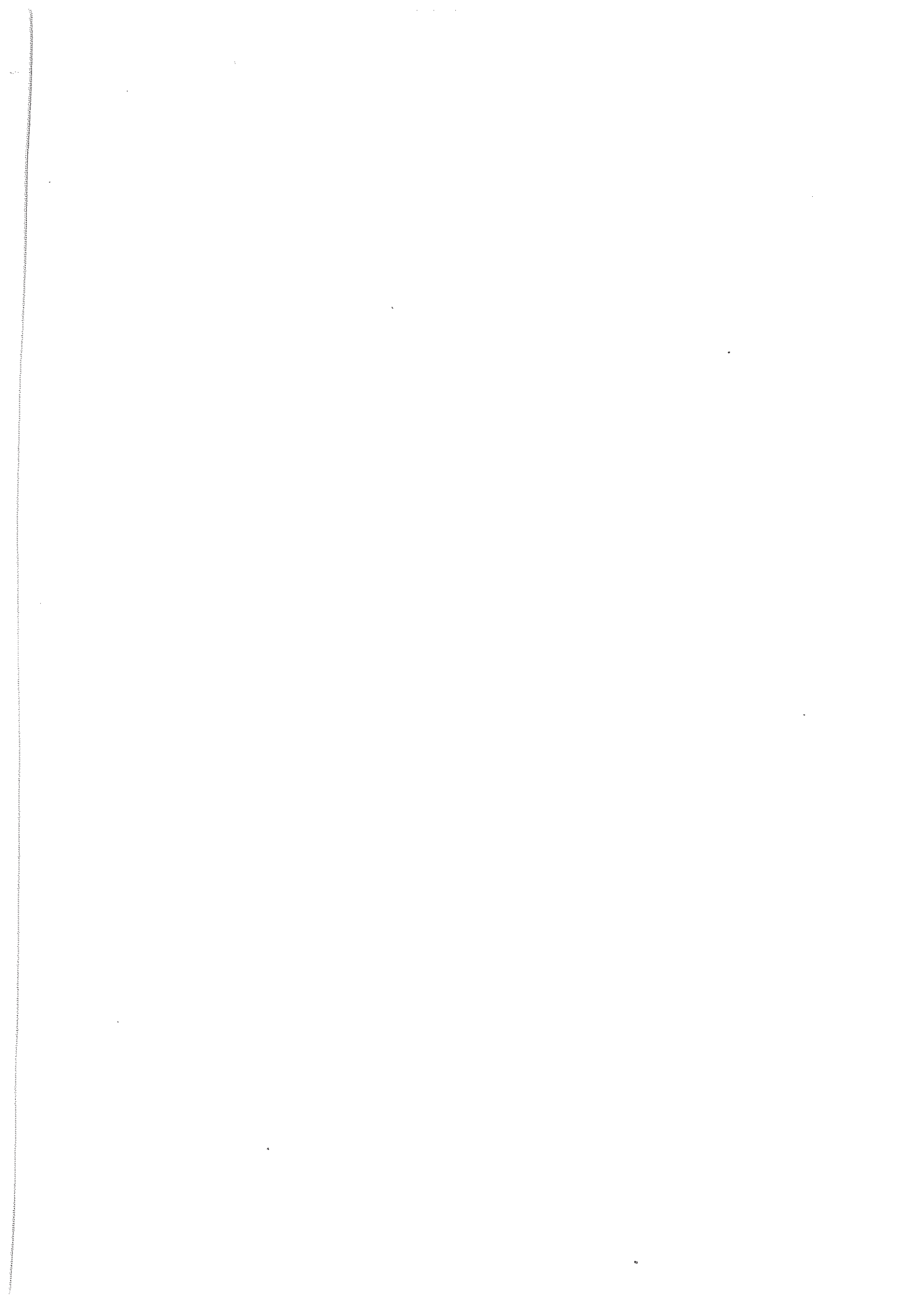
$$\text{VI.3 } d' = d'_D + \frac{1}{3} \left(\frac{I_a \beta_g}{(\sqrt{2})^\epsilon} \right)^2 \sum_{\text{"}\Omega\text{"}} (3\Omega \cdot z) \chi_i(\Omega) \langle \bar{V}^1 \rangle^2 \sum_v \frac{|\langle v | v' \rangle|^2}{\Delta E_{vv'}}$$

$$eq'Q = eq'_Q + \frac{eQ}{2\sqrt{3}} \sum_{\text{"1u", "1u"}} \langle \bar{V}^0 \rangle \langle \bar{V}^2 \rangle \sum_v \frac{|\langle v | v' \rangle|^2}{\Delta E_{vv'}}$$

$$+ \sum_{k, k'=1,2} (-1)^{2I_a} \frac{2C_k C_{k'}}{(\sqrt{2})^{|\epsilon|}} \begin{Bmatrix} I_a & 2 & I_a \\ k & I_a & k' \end{Bmatrix}$$

$$\times \sum_{\text{"}\Omega\text{"}} (-1)^\Omega \begin{pmatrix} k & k' & 2 \\ \Delta\Omega & -\Delta\Omega & 0 \end{pmatrix} \langle \bar{V}^k \rangle \langle \bar{V}^{k'} \rangle$$

$$\text{VI.4 } \times \sum_v \frac{|\langle v | v' \rangle|^2}{\Delta E_{vv'}}$$



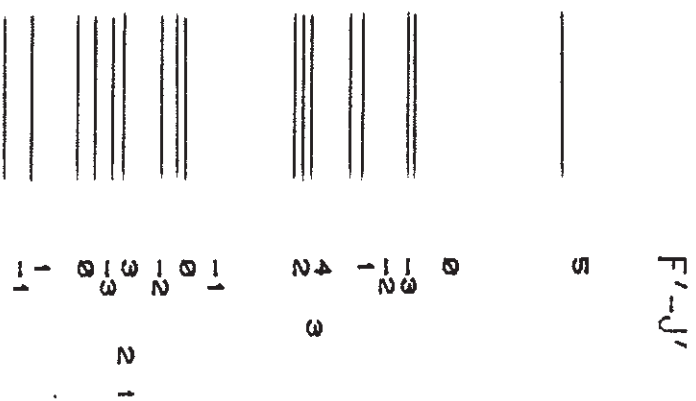
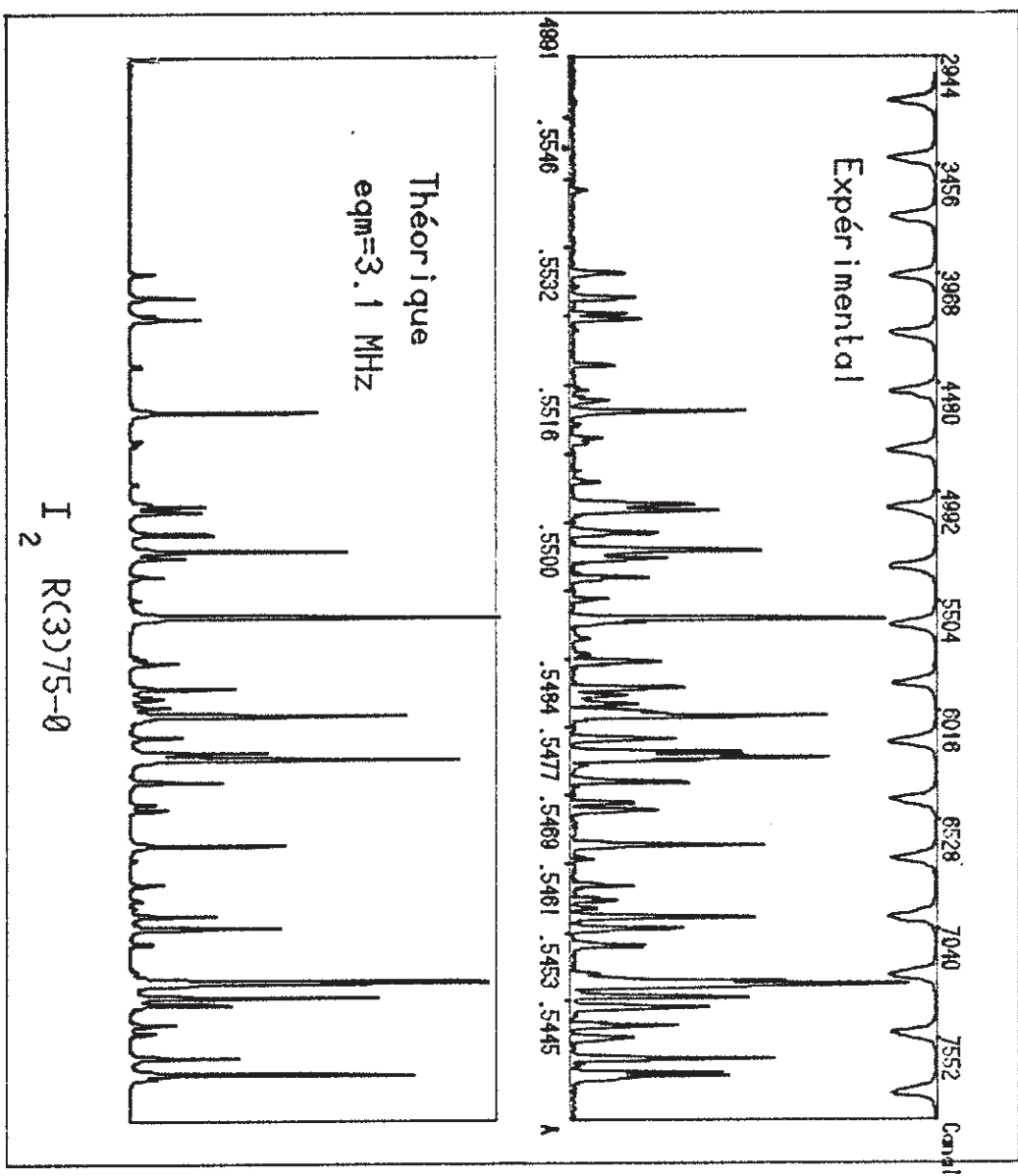


Figure VI.5

shf du niveau $v'=75, J'=4$

Pour simplifier, nous poserons :

$$\left. \begin{aligned}
 c' &= c'_D + \sum_{\text{"1'u", "1'u"}} c'_{01}(\Omega) \\
 \delta' &= \sum_{\text{"}\Omega\text{"}} \delta'_{11}(\Omega) \\
 d' &= d'_D + \sum_{\text{"}\Omega\text{"}} d'_{11}(\Omega) \\
 eq'Q &= eq'_0Q + \sum_{kk'} \sum_{\text{"}\Omega\text{"}} eq'_{kk}(\Omega)Q
 \end{aligned} \right\} \text{VI.5}$$

La notation nouvelle "Q" tient compte du fait qu'un état $\Omega = 1$ est une combinaison des états de la base de Heitler-London. Ces états sont (15) :

$$\left. \begin{aligned}
 | \text{"1'u"} \rangle &= 0,90 |1u\rangle - 0,44 |1''u\rangle \\
 | \text{"1''u"} \rangle &= 0,90 |1'u\rangle + 0,44 |1'u\rangle \\
 | \text{"1'g"} \rangle &= 0,84 |1'g\rangle + 0,54 |1''g\rangle \\
 | \text{"1''g"} \rangle &= 0,84 |1''g\rangle - 0,54 |1'g\rangle
 \end{aligned} \right\} \text{VI.6}$$

Les coefficients de mélanges évoluant peu , sont pris constants pour $7 \text{ \AA} < r < 15 \text{ \AA}$.

L'expression de $eq'Q$ peut être fortement simplifiée. En effet, on a :

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{V} \rangle &= \langle \bar{v}^0 \rangle \lesssim 100 \text{ MHz} \quad (\text{pour } r+ \cong 10 \text{ \AA}) \\ \langle \bar{v}^2 \rangle &\lesssim 800 \text{ MHz} \\ \langle \bar{v}^4 \rangle &\lesssim 6000 \text{ MHz} \end{aligned}$$

aussi il est facile de montrer que seuls les termes $eq'_{11}(\Omega)Q$ et $e(q'_{12}(\Omega) + q'_{21}(\Omega))Q$ sont significatifs. En effectuant le calcul du 3j et 6j de l'expression VI.4, on trouve :

$$\text{VI.7} \quad \left\{ \begin{aligned} eq'_{11}(\Omega)Q &= \chi_i(\Omega) (-1)^{\Omega+1} \delta'_{11}(\Omega) \\ e[q'_{12}(\Omega) + q'_{21}(\Omega)]Q &= \chi_i(\Omega) \frac{3\Omega\sqrt{4\Omega^2-2}}{2\sqrt{2}(3\Omega^2-2)} \frac{\frac{1}{2}eQ\langle\bar{v}^2\rangle}{\beta g I_a \langle\bar{v}^4\rangle} \delta'_{11}(\Omega) \end{aligned} \right.$$

On a de plus la relation suivante :

$$d'_{11}(\Omega) = \frac{3\Omega^2-2}{2} \delta'_{11}(\Omega)$$

Il suffit donc de calculer $\delta'_{11}(\Omega)$ pour chaque état perturbateur. Nous remarquons que seuls les états $1''u$ et $1''g$ donnent une contribution $e(q'_{12}+q'_{21})Q$.

Les différents éléments de matrice électronique $\langle \bar{v}^k \rangle$ ont été calculés ab-initio au chapitre I (table I.9). Il reste à évaluer la quantité

$\sum_v \frac{|\langle v|v'\rangle|^2}{\Delta E_{vv'}}$ pour tous les états électroniques " Ω " dont les potentiels calculés par Saute et Aubert-Frécon sont reportés sur la figure VI.6. On distingue trois groupes d'états : l'état " $1'u$ " le plus éloigné de l'état B 0_u^+ , l'état " $1'g$ " le plus proche et les états $0_g^-, 0_u^-, "1'u", "1'g", 2u$ et $2g$ à mi-distance et auxquels on peut en première approximation associer une seule courbe de potentiel moyenne. Le calcul que nous avons entrepris consiste à reconstituer ces trois groupes de potentiels en prenant les résultats de Saute et Aubert-Frécon pour $r > 6 \text{ \AA}$ et en construisant pour $r < 6 \text{ \AA}$ un potentiel de Morse se raccordant à la première partie en position et pente. Les seuls paramètres sont la profondeur de puits de potentiel D_e , et le rayon d'équilibre r_e . Par analogie avec des résultats expérimentaux près de la limite de dissociation de l'état fondamental de l'iode (16), il est raisonnable de prendre :

$$\begin{aligned} \text{pour l'état "1'u" : } & \begin{cases} 30 \text{ cm}^{-1} < D_e < 80 \text{ cm}^{-1} \\ 4.4 \text{ \AA} < r_e < 5.2 \text{ \AA} \end{cases} \\ \text{pour les états } \{0_g^- \dots\} : & \begin{cases} 200 \text{ cm}^{-1} < D_e < 400 \text{ cm}^{-1} \\ 4 \text{ \AA} < r_e < 5 \text{ \AA} \end{cases} \\ \text{pour l'état "1'g" : } & \begin{cases} 400 < D_e < 800 \text{ cm}^{-1} \\ 3.52 \text{ \AA} < r_e < 3.74 \text{ \AA} \end{cases} \end{aligned}$$

Nous avons alors reconstruit les niveaux d'énergie pour ces bornes de D_e et r_e , puis calculé les Franck-Condon de recouvrement vibrationnel $|\langle v|v'\rangle|^2$ avec l'état B 0_u^+ connu (17).

Afin de faire des analogies avec les calculs développés par les auteurs de la référence (18), nous avons introduit la quantité $|\langle v|v'\rangle^*|^2$ qui est une sorte de moyenne et dont la définition est :

$$|\langle v|v'\rangle^*|^2 = \Delta E_+(v') \sum_v \frac{\langle v|v'\rangle^2}{\Delta E_{vv'}} \quad \text{VI.8}$$

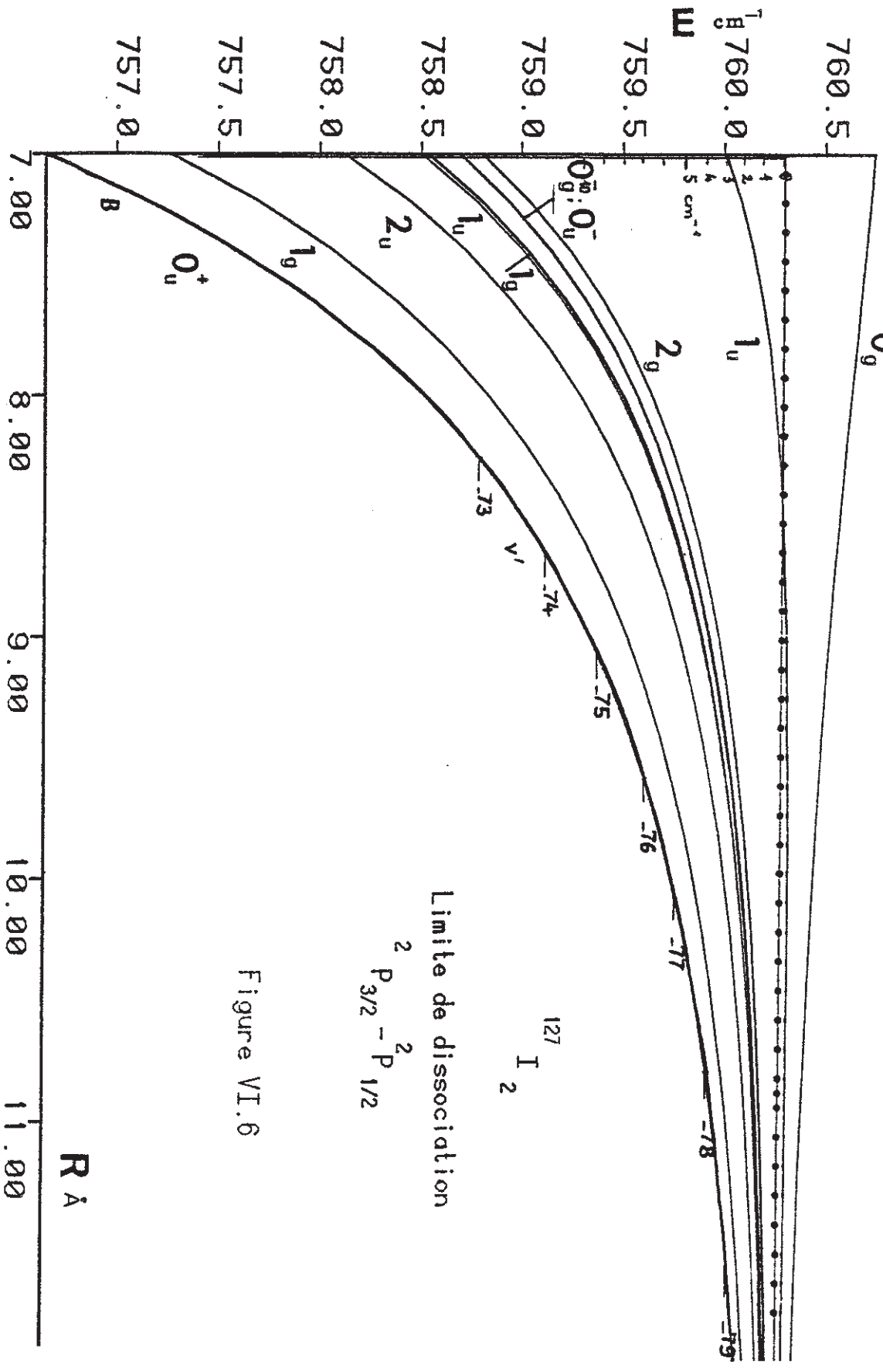


Figure VI.6

Limite de dissociation

$\Delta E_+(v')$ est l'écart d'énergie entre les courbes de potentiels des deux états considérés au point r_+ correspondant au niveau v' de l'état $B O_u^+$.

$$\Delta E_+(v') = \frac{\Delta c_5}{r_+^5} + \frac{\Delta c_6}{r_+^6}$$

Le calcul de $|\langle v|v'\rangle^*|^2$ entraîne plusieurs constatations :

- 1) En dehors d'une résonance la contribution est maximale pour les niveaux vibrationnels de l'état perturbateur correspondant à la valeur du rayon internucléaire extérieur le plus proche de r_+ : c'est le principe de Franck Condon.
- 2) Seul l'état "1'g" donne un recouvrement non négligeable à la résonance ; nous avons déjà déduit ceci au chapitre I en utilisant une théorie semi-classique.
- 3) La quantité $|\langle v|v'\rangle^*|^2$ évolue faiblement pour $70 < v' < 82$ (figure VI.7).

Les contributions des différents états perturbateurs aux paramètres $eq'Q$, c' , δ' et d' sont alors reportées tables VI.2,3,4 et 5 et figures VI.8,9, 10 et 11.

Dans notre modèle, les deux états "1'u" et "1'u" contribuent au paramètre c' ; l'accord avec l'expérience est remarquable. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par les auteurs de la référence (19) pour la partie purement gyroscopique de l'hamiltonien. Dans la base de Cummings (20) seul l'un des états 1u donne un élément de matrice gyroscopique non nul contrairement à la base des atomes séparés que nous avons choisie. Si on peut effectivement

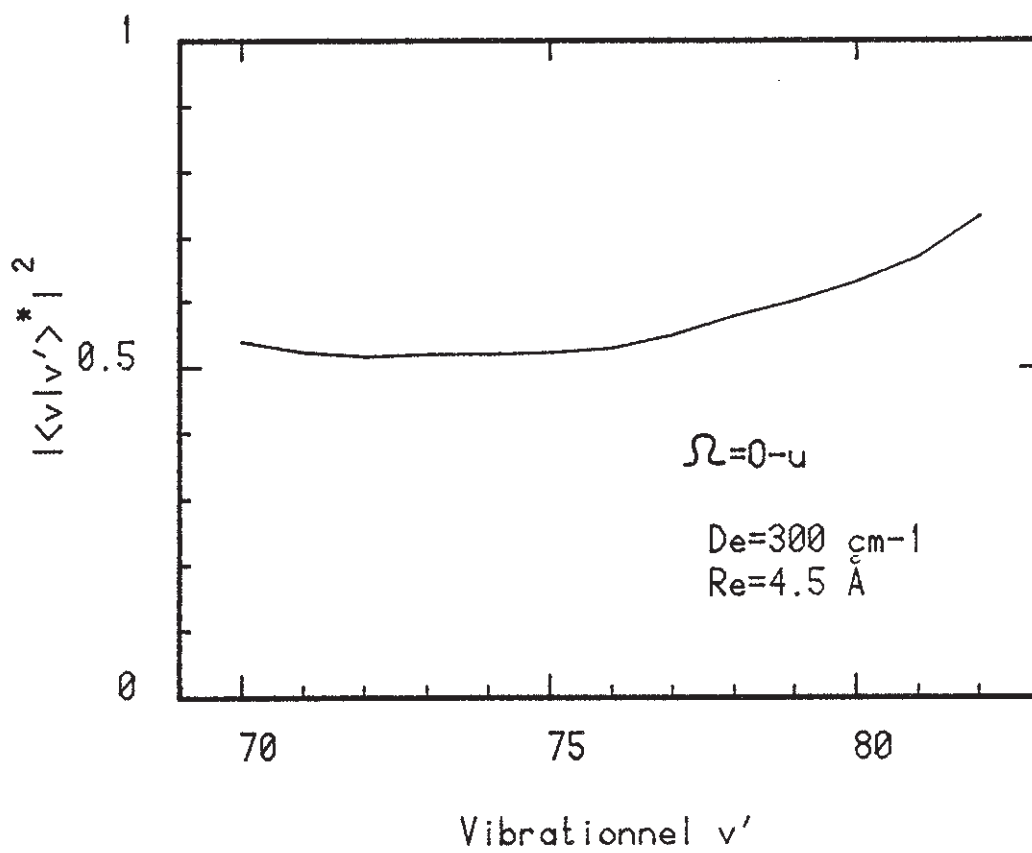


Figure VI.7

TABLE VI.2

Contributions en MH_z des différents états à la valeur de eq'_{11Q} . Les étoilées (*) sont les contributions à $eq'_{12Q} + eq'_{21Q}$.
 $"eq'Q"_{th} = \Sigma - 573.$

ν'	r+ en Å	0_g^-	0_u^+	0_u^-	" 1_g^- "	" 1_g^+ "	" 1_u^- "	" 1_u^+ "	" 1_u^- "	" 1_u^+ "	"eq'Q _{th} "	"eq'Q _{exp} "
71	7.607	-3.64	0	-2.18	1.24	6.68	4.50	2.14	3.14*		-559	-555 ± 2
72	7.891	-4.41	0	-2.64	1.51	8.06	5.47	2.59	3.80*		-555	-552 ± 2
73	8.209	-5.43	0	-3.25	1.85	9.88	6.72	3.17	4.66*		-552	-548 ± 4
74	8.565	-6.78	0	-4.46	2.31	12.3	8.40	3.95	5.80*		-549	-543 ± 2
75	8.969	-8.63	0	-5.17	2.93	15.6	10.7	5.01	7.36*		-540	-537 ± 5
76	9.431	-11.2	0	-6.71	3.80	20.3	13.9	6.48	9.52*		-531	/
77	9.969	-14.9	0	-8.93	5.03	26.9	18.4	8.58	12.6*		-518	/
78	10.59	-20.5	0	-12.3	6.90	37.0	25.3	11.8	17.3*		-507	/
79	11.35	-29.2	0	-17.4	9.77	52.1	35.9	16.6	24.4*		-482	-460 ± 10
80	12.82	-43.3	0	-25.9	14.5	76.6	53.4	24.6	36.1*		-416	-430 ± 12
81	13.46	-67.7	0	-40.6	22.5	116.	83.8	38.3	56.3*		-331	-380 ± 10
82	14.83	-113.	0	-67.7	37.4	189.	141.	63.5	93.3*		-229	-290 ± 20

TABLE VI.3

Contributions en MH_z des différents états à la valeur de C' .
 $C'_{th} = \Sigma$

v'	r_+ en Å	" l'_u "	" l_u "	C'_{th}	C'_{exp}
71	7.607	1.38	0.88	2.20	2.16 ± 0.07
72	7.891	1.55	0.92	2.47	2.36 ± 0.08
73	8.209	1.76	1.04	2.79	2.83 ± 0.10
74	8.565	2.01	1.18	3.18	3.16 ± 0.15
75	8.969	2.32	1.36	3.67	3.65 ± 0.18
76	9.431	2.71	1.58	4.29	4.45 ± 0.14
77	9.969	3.21	1.87	5.07	/
78	10.59	3.88	2.25	6.13	/
79	11.35	4.78	2.76	7.55	7.6 ± 0.5
80	12.28	6.05	3.48	9.53	10.0 ± 0.5
81	13.46	7.90	4.51	12.4	13 ± 1
82	14.83	10.7	6.06	16.8	16 ± 1

TABLE VI.4

Contributions en MHz des différents états à la valeur de δ' . $\delta'_{th} = \Sigma$

ν'	r_+ en Å	0_g^-	0_u^+	0_u^-	"lg"	"lg"	"lg"	"lu"	"lu"	"lu"	δ'_{th}	δ'_{exp}
71	7.607	3.64	0	-2.18	1.24	6.68	-4.50	-2.14			2.74	3.56 ± 0.04
72	7.891	4.41	0	-2.64	1.51	8.06	-5.47	-2.59			3.29	3.72 ± 0.04
73	8.209	5.43	0	-3.25	1.85	9.88	-6.72	-3.17			4.02	4.45 ± 0.08
74	8.565	6.78	0	-4.06	2.31	12.3	-8.40	-3.95			4.98	4.92 ± 0.10
75	8.969	8.63	0	-5.17	2.93	15.6	-10.7	-5.01			6.34	5.68 ± 0.08
76	9.431	11.2	0	-6.71	3.80	20.3	-13.9	-6.48			8.22	/
77	9.969	14.9	0	-8.93	5.03	26.9	-18.4	-8.58			10.9	/
78	10.59	20.5	0	-12.3	6.90	37.0	-25.3	-11.8			15.0	/
79	11.35	29.2	0	-17.4	9.77	52.1	-35.9	-16.6			21.2	23 ± 1
80	12.28	43.3	0	-25.9	14.5	76.6	-53.4	-24.6			30.5	38 ± 2
81	13.46	67.7	0	-40.6	22.5	117.	-83.8	-38.3			44.1	65 ± 4
82	14.83	113.	0	-67.7	37.4	189.	-141.	-63.5			67.9	98 ± 10

TABLE VI.5

Contributions en MH_2 des différents états à la valeur de d' . $d'_{th} = \Sigma$

v'	r_+ en Å	0_g^-	0_u^+	0_u^-	${}^n 1_g^{''}$	${}^{n-1} 1_g^{''}$	${}^n 1_u^{''}$	${}^{n-1} 1_u^{''}$	d'_{th}	d'_{exp}
71	7.607	-3.64	0	2.18	0.62	3.34	-2.25	-1.07	-0.82	-0.90 ± 0.10
72	7.891	-4.41	0	2.64	0.76	4.03	-2.74	-1.30	-1.02	-1.1 ± 0.08
73	8.209	-5.43	0	3.25	0.93	4.94	-3.36	-1.59	-1.26	-1.5 ± 0.2
74	8.565	-6.78	0	4.06	1.16	6.15	-4.20	-1.98	-1.59	-1.7 ± 0.2
75	8.969	-8.63	0	5.17	1.47	7.82	-5.34	-2.51	-2.02	-2.7 ± 0.2
76	9.431	-11.2	0	6.71	1.90	10.2	-6.95	-3.24	-2.59	/
77	9.969	-14.9	0	8.93	2.52	13.5	-9.20	-4.29	-3.44	/
78	10.59	-20.5	0	12.3	3.45	18.5	-12.7	-5.90	-4.85	/
79	11.35	-29.2	0	17.4	4.89	26.1	-18.0	-8.52	-7.13	-10.5 ± 1.5
80	12.28	-43.3	0	25.9	7.25	38.1	-26.7	-12.3	-10.9	-17 ± 5
81	13.46	-67.7	0	40.6	11.3	58.3	-41.9	-19.2	-18.6	-31 ± 7
82	14.83	-113.	0	67.7	18.7	94.6	-70.3	-31.8	-34.1	-50 ± 8

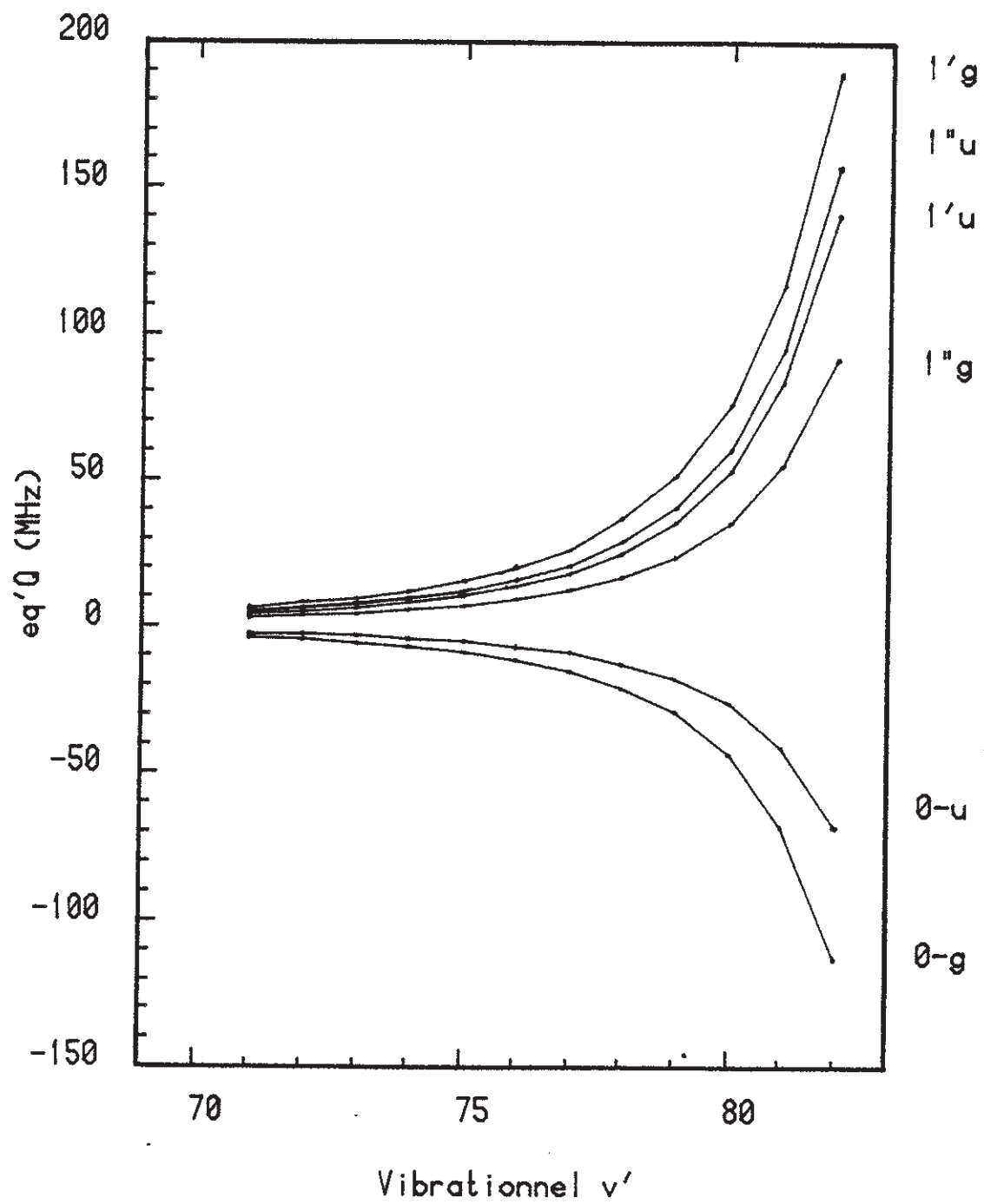


Figure VI.8

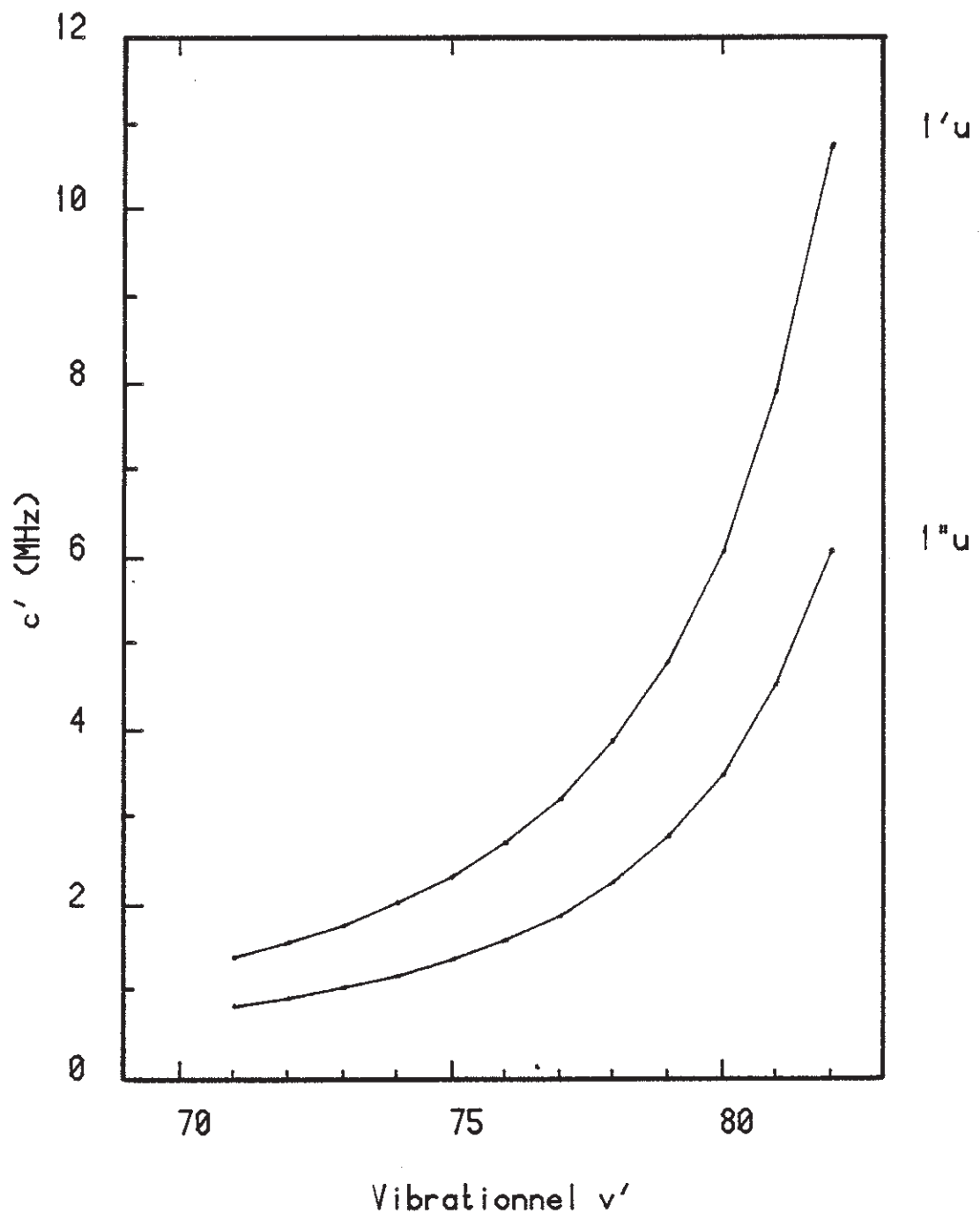


Figure VI.9

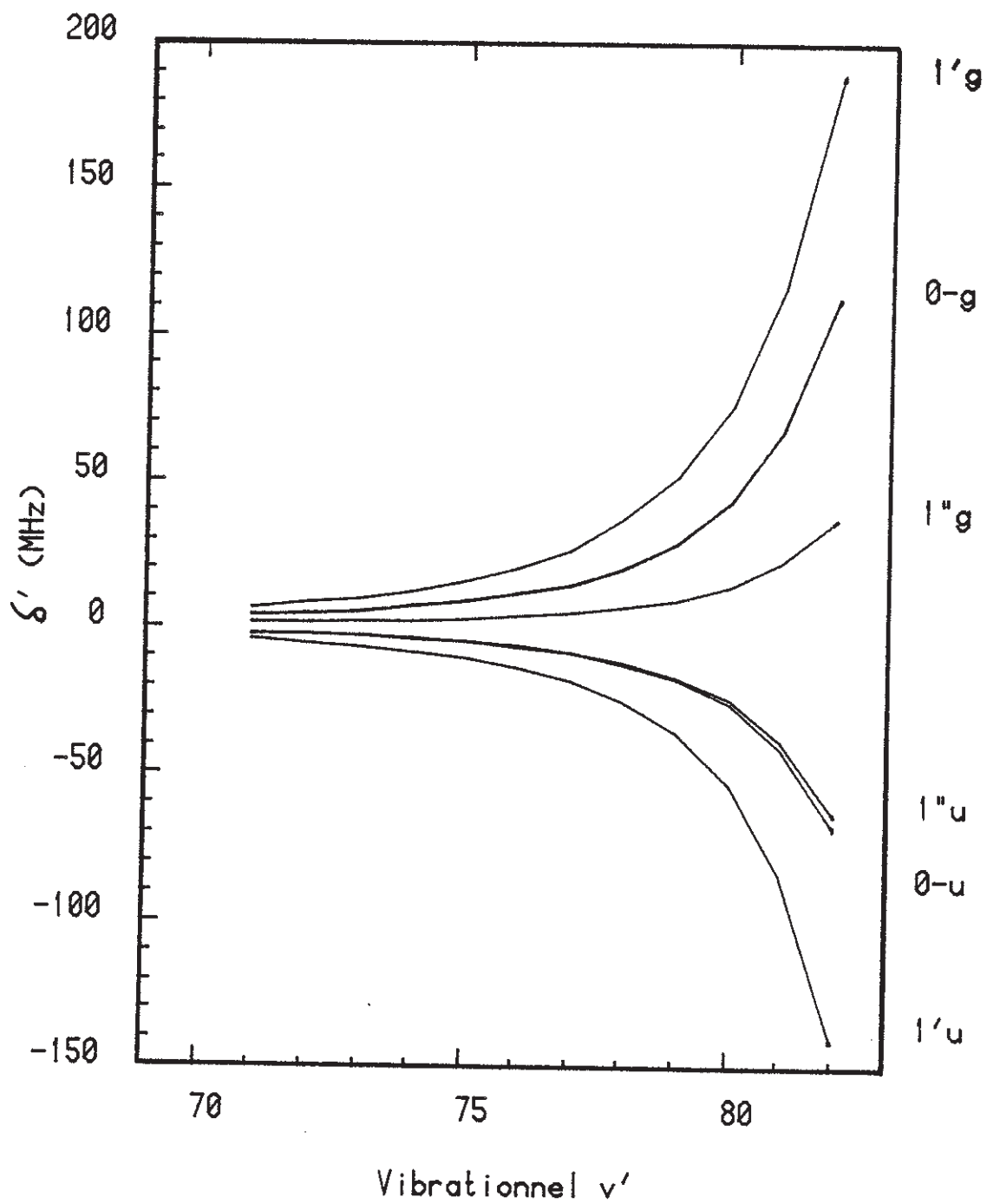


Figure VI.10

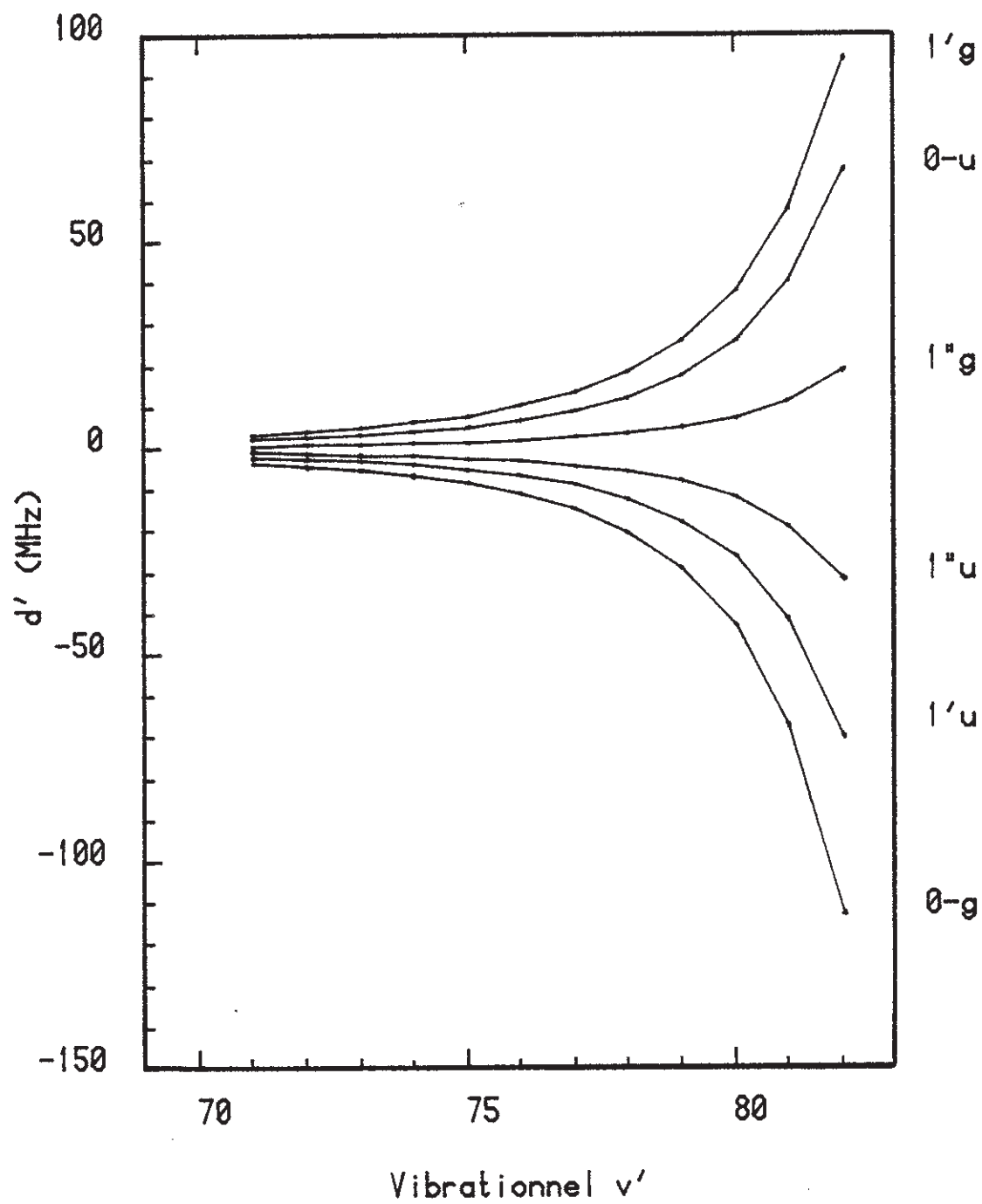


Figure VI.11

conclure que le terme purement gyroscopique ne déplace pas les niveaux ro-vibrationnels de l'état $B O_u^+$ (voir table I.9) il n'en est pas de même du terme hyperfin croisé gyroscopique-dipolaire magnétique. Comme nous le verrons plus loin, le centre de gravité des shf est déplacé par suite des interactions hyperfines avec les états "1'u" et "1''u" mais aussi avec les autres états dont l'effet est contenu dans les paramètres $eq'Q$, δ' et d' . Les auteurs de la référence (19) n'ont pas pu voir ce phénomène puisque le niveau perturbateur arrive toujours par le haut ; ceci se traduit par une perturbation régulière et monotone en v' et J' ; les paramètres c_5 , c_6 , B_v , $D_v \dots$ déterminés à partir des spectres Doppler sont en fait des paramètres effectifs entachés de perturbations hyperfines ; ceci pourrait expliquer le désaccord entre le calcul théorique (15) et la détermination expérimentale (19) des paramètres c_5 et c_6 de l'état $B O_u^+$.

Notons que l'évolution du paramètre effectif quadrupolaire électrique "eq'Q" est largement dominée par les états $\Omega = 1$ et qu'elle est d'origine magnétique dipolaire !

Pour $v' < 76$ et $v' > 78$, l'évolution théorique de $eq'Q$, c' , δ' et d' en fonction de v' est en très bon accord avec l'expérience (trait plein des figures VI.2 et 3). Ceci justifie le modèle des atomes séparés utilisés pour les interactions hyperfines et pour l'obtention des courbes de potentiel (15) à longue distance internucléaire.

Le signe et la valeur des paramètres δ' et d' qui ont laissé penser aux auteurs des références (10,12) à une perturbation dominée par l'état O_g^- , sont en fait une pure coïncidence : c'est le résultat des contributions de six états avec une dominante de l'état "1'g" pour δ' . Les paramètres hyperfins

mesurés à très haute résolution (~ 1 kHz) (10,12) pour $v' = 58$ et 62 sont comparés dans la table VI.6.

v'	62	58
r_+	5.950	5.504
"eq" Q_{th}	-570	-573
"eq" Q_{exp}	-569.132 ± 0.035	-572.466 ± 0.078
C_{th}	1.01	0.80
C_{exp}	0.938739 ± 0.000078	0.832322 ± 0.000039
d_{th}	0.67	0.44
d_{exp}	0.565976 ± 0.00226	0.36054 ± 0.00375
d'_{th}	-0.260	-0.16
d'_{exp}	-0.410709 ± 0.00205	-0.50046 ± 0.00384

Les ordres de grandeur et les signes sont corrects. L'accord est pourtant moins bon que pour les niveaux vibrationnels $v' > 70$. Ceci tient au fait que les courbes de potentiels des états peu liés calculées par Saute et Aubert-Frécon s'écartent de la réalité pour ces valeurs de r_+ ; d'autre part, notre évaluation de $|\langle v | v' \rangle|^2$, dans cette zone, dépend de la position très approximative des minimums de potentiels; et enfin nous avons pris ici des coefficients de mélange des états " Ω " = 1 égaux à ceux correspondant à $r_+ > 7 \text{ \AA}$ bien que les résultats de Saute et Aubert-Frécon ne soient plus valables dans ce cas.

VI.1.2. I devient un bon nombre quantique

Dès que $r_+ > 7 \text{ \AA}$ ($v' \approx 70$) l'hamiltonien hyperfin effectif est presque dia-

gonal dans la base $|I' J' F'\rangle$.

Pour les grandes valeurs de J' le terme gyro-magnéto dipolaire l'emporte :

$$\frac{c'}{2} (F'(F'+1) - J'(J'+1) - I'(I'+1))$$

la largeur $\Delta\nu_{hf}$ de la shf, égale à :

$$\begin{aligned} & 5 \times (2J'+1) c' \text{ pour le cas ortho} \\ \text{et } & 4 \times (2J'+1) c' \text{ pour le cas para} \end{aligned}$$

croît proportionnellement à J' .

Pour $J' = 30$ et $v' = 75$ on a déjà :

$$\Delta\nu_{hf} \gtrsim 1 \text{ GHz}$$

Cette largeur est limitée par la shf atomique.

Le facteur de Landé g_J' des niveaux de " $B O_u^+$ " vibrationnellement excités devient non négligeable et égal à :

$$g_J' = \frac{2 \times 10^{-3}}{1830} c_E' \quad (\text{si } c_E' \text{ en kHz}) \quad (21)$$

Nous ne nous sommes pas intéressés à la mesure de g_J' ; nous avons simplement observé de manière qualitative un élargissement des transitions hyperfines de la raie R(54)73-0 pour un champ magnétique de l'ordre de 20 Gauss. Cet

élargissement (figure VI.12) est compatible avec le facteur de Landé calculé. En effet, pour $v' = 71$, $c' = 2.47$ MHz, la largeur des raies s'écrit en MHz :

$$\Delta v_{v'} = 1.4(2J'+1) g_J' B$$

on trouve pour $B \approx 20 \pm 4$ Gauss

$$\Delta v_{71} = 9 \pm 1.5 \text{ MHz}$$

expérimentalement on trouve :

$$\Delta v_{71}(\text{exp}) = 12 \pm 1.5 \text{ MHz}$$

à laquelle il faut approximativement retrancher le jitter du laser qui est de l'ordre de 2 MHz. L'accord est alors très bon. Nous nous sommes servis de cet élargissement pour identifier les composantes hyperfines de plusieurs raies rotationnelles appartenant à deux vibrationnels différents. La figure VI.12 montre, sous un champ de 20 Gauss, que les raies hyperfines correspondant à $v' = 71$ sont plus larges que celles correspondant à $v' = 68$.

Pour les tous premiers niveaux rotationnels la shf est dominée par le terme spin-spin :

$$\frac{\delta'}{2} (I'(I'+1) - 2 I_a(I_a+1))$$

et a pour largeur

$$\Delta v_{\text{hf}} = 14 \delta' \text{ (cas ortho) ou } 10 \delta' \text{ (cas para)}$$

Son origine est purement magnétique dipolaire.

Finalement, sous l'influence des interactions magnétiques dipolaires qui

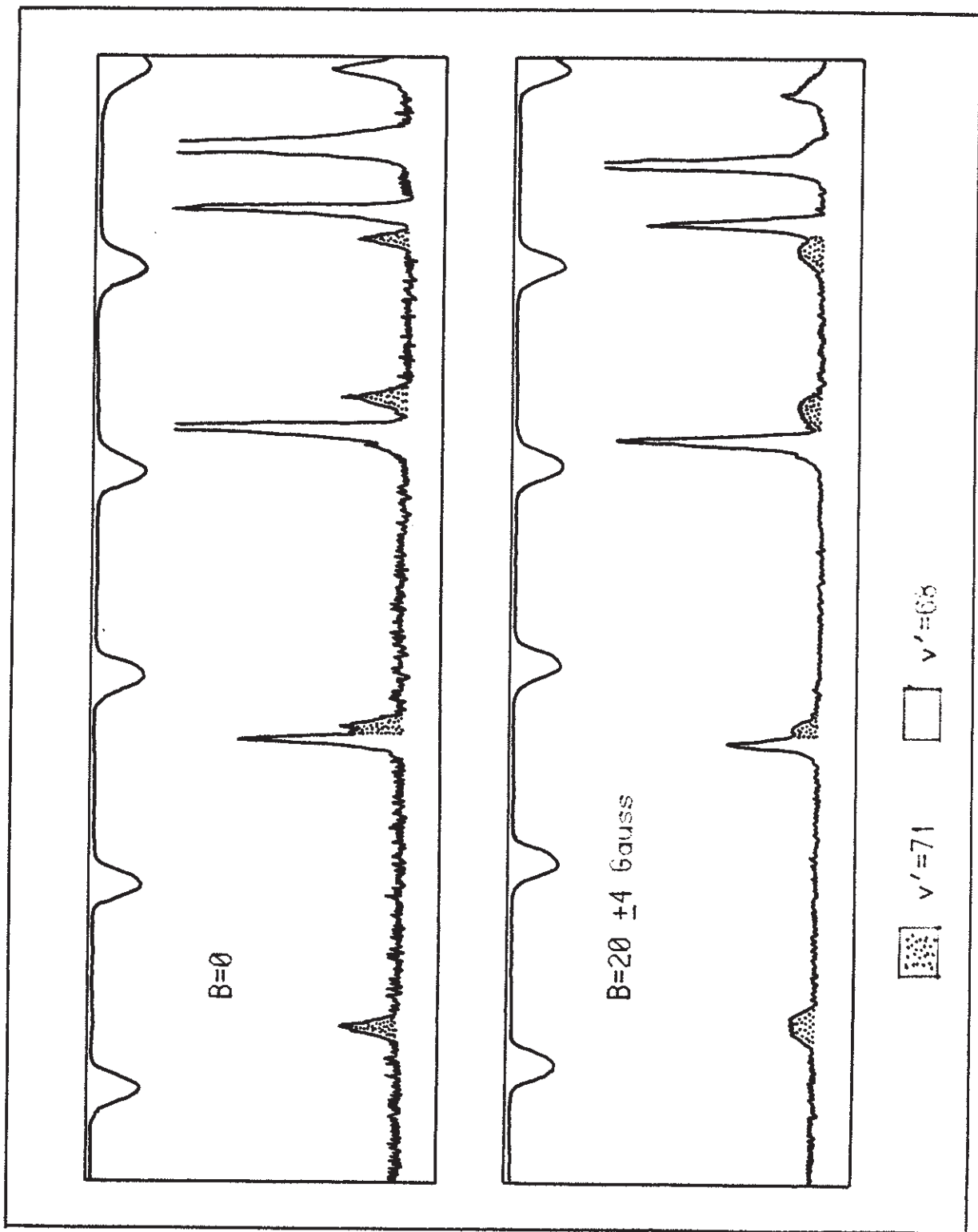


Figure VI.12

dominant la shf de l'état " $B O_u^+$ " lorsque $r_+ > 7 \text{ \AA}$, le spin nucléaire I' devient un bon nombre quantique.

VI.2. STRUCTURES SUPERHYPERFINES

La figure VI.13 représente l'évolution de la shf des niveaux $J' = 0$ et 2 en fonction de v' en l'absence de perturbation hyperfine entre ces deux niveaux. Seuls les termes effectifs quadrupolaires électriques et spin-spin tensoriels donnent un élément de matrice non diagonal entre $J' = 0$ et 2. Sa valeur maximum, égale à

$$\langle J' = 0 | H'_{hf} | J' = 2 \rangle_{\max} = 0.254 \text{ eq}'Q + 5.091 \text{ d}'$$

est également représentée sur cette figure.

Lorsque v' croît, les shf augmentent et se rejoignent pour $v' \approx 79$; la distance entre les niveaux hyperfins devient plus petite que l'élément de matrice de couplage.

LES STRUCTURES DEVIENNENT SUPERHYPERFINES (chapitre I)

Ce phénomène se traduit par un étalement et une réorganisation des shf observées (figure VI.14). Sauf pour $v' = 77$ et 78, la diagonalisation directe des shf des premiers niveaux rotationnels de l'état $B O_u^+$ moyennant les paramètres $\text{eq}'Q$, c' , δ' , d' et B_v , conduit à l'évolution des structures des niveaux hyperfins reportés sur la figure VI.15. La table VI.7 donne la position des niveaux hyperfins de l'état $B O_u^+$ pour $71 \leq v' \leq 82$ ainsi que le déplacement vers le rouge du centre de gravité de la shf de la raie P(1) ; nous avons effectivement observé ce déplacement par rapport aux positions calculées à l'aide des constantes de la référence (19).

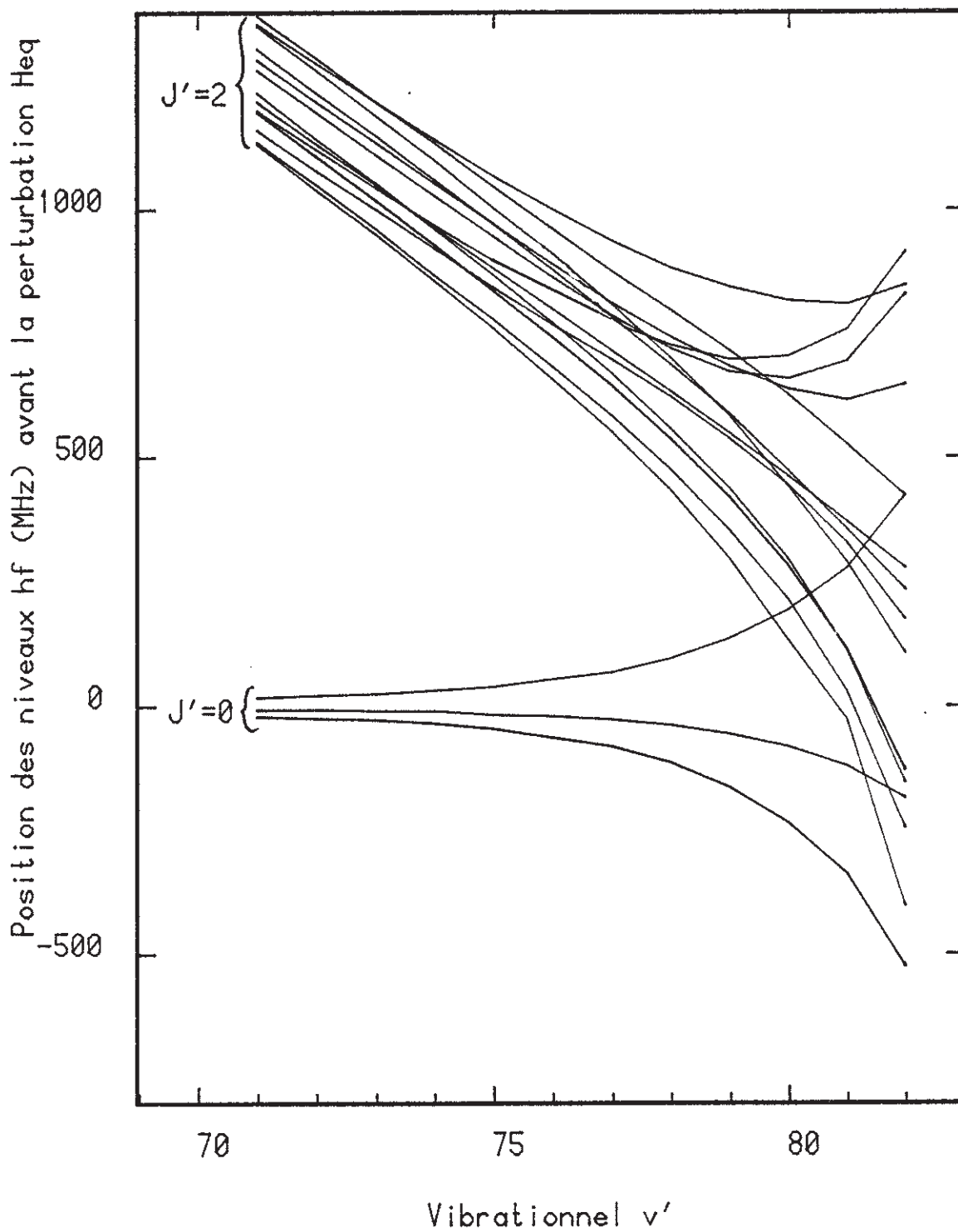


Figure VI.13

Evolution de $R(\theta)v'-\theta$ avec v'

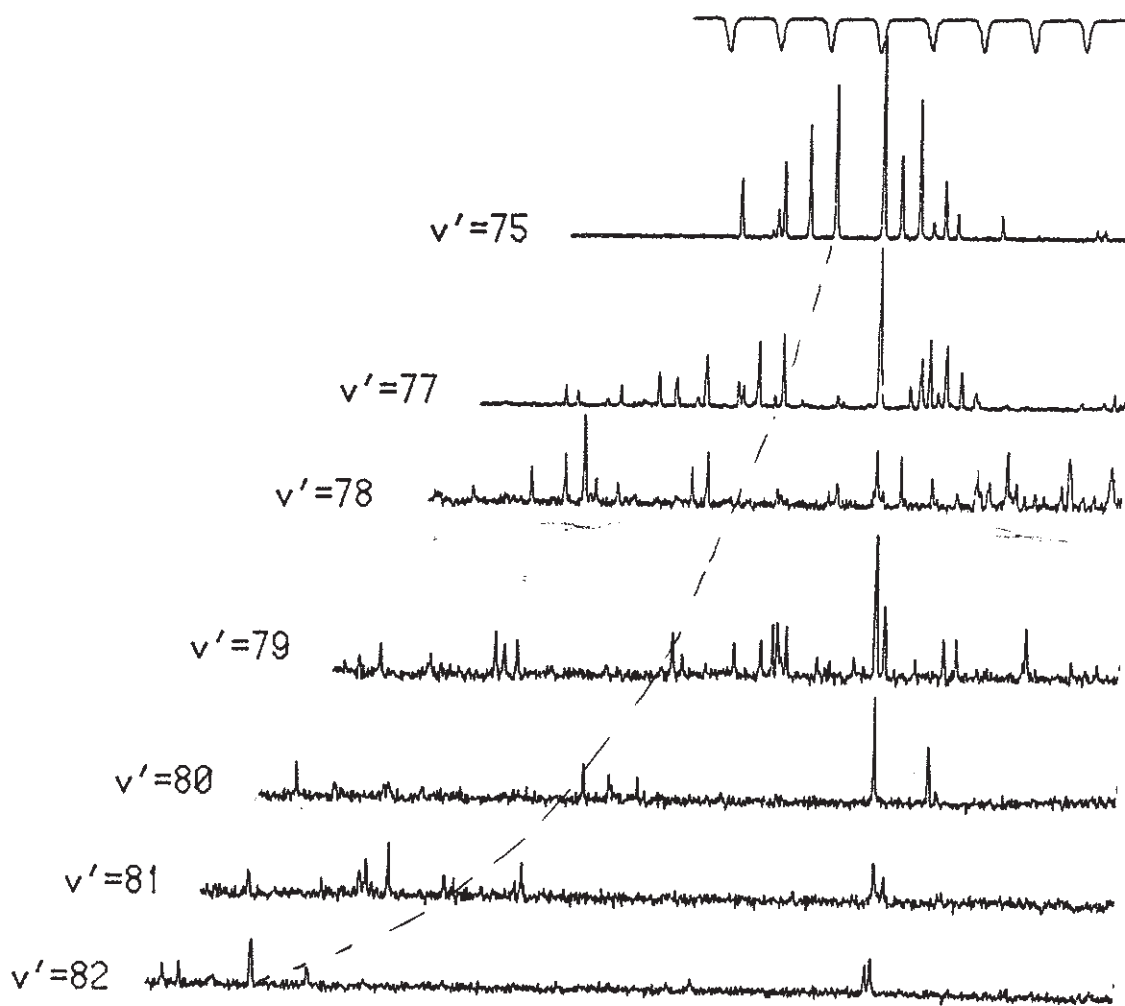


Figure VI.14

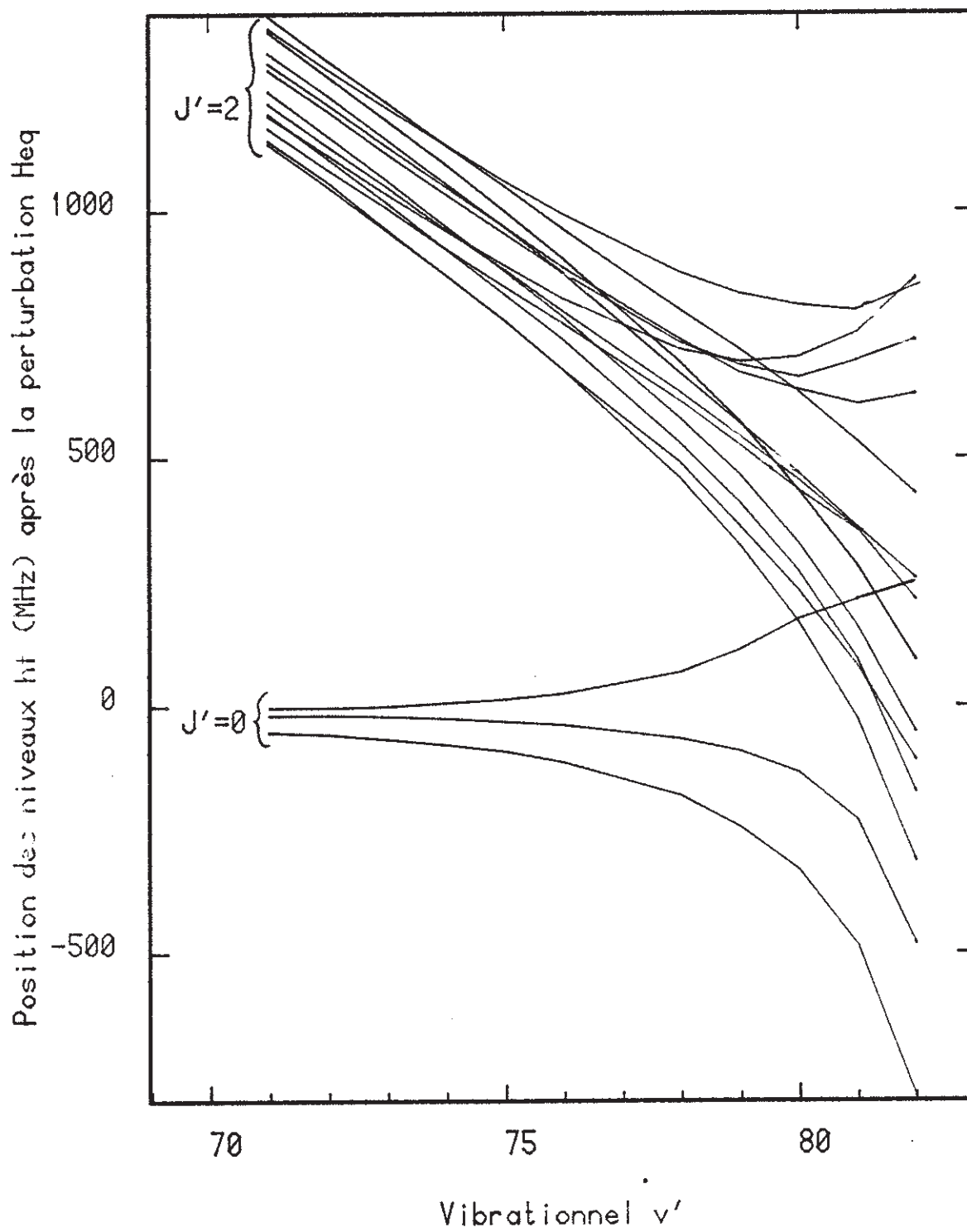


Figure VI.15

TABLE VI.7

Evolution (en MHz) des différents niveaux hyperfins de l'origine de bande des vibrationnels $71 \leq v' \leq 82$ correspondants aux rotationnels $J' = 0$ et 2 en interaction par H_{20} . L'origine est prise pour $J' = 0$ en dehors de la perturbation. La dernière ligne représente l'évolution du centre de gravité de la shf de $J' = 0$ en fonction de v' .

J'	$P'-J'$	\bar{I}'	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82
0	-1	1	-53.1932	-59.8545	-68.5260	-79.7576	-94.1694	-113.793		-183.716	-246.495	-334.453	-484.720	-792.218
2	-1	1	1145.93	1296.12	966.613	874.318	779.629	680.739		458.129	324.295	167.835	-28.8165	-314.791
2	-1	3	1242.53	1152.85	1064.47	973.500	881.335	786.420		581.775	464.844	327.943	160.612	-55.5285
2	0	1	1366.25	1277.08	1187.14	1090.08	1001.67	904.547		694.637	574.610	434.791	280.206	91.8985
2	0	3	1195.78	1107.23	1017.71	926.228	834.392	739.117		531.140	410.595	270.595	91.0795	-177.683
0	1	3	-18.4032	-20.7545	-23.8360	-27.8676	-33.1154	-40.3975		-67.7216	-94.6747	-137.720	-233.150	-488.098
2	1	1	1137.89	1050.36	961.740	871.801	780.841	636.951		481.561	363.242	231.421	78.2995	-111.330
2	1	3	1322.57	1235.05	1147.15	1058.63	948.252	876.391		634.188	580.499	468.359	358.438	257.859
2	1	5	1395.97	1309.33	1223.37	1137.67	1051.26	966.019		800.283	719.767	633.258	533.729	428.098
2	2	3	1301.69	1217.11	1133.05	1049.66	967.149	886.479		738.782	679.634	636.895	614.496	630.873
2	2	5	1217.70	1133.30	1049.13	965.219	882.219	799.431		632.685	566.150	455.180	354.267	214.160
0	3	5	-5.82317	-3.33452	0.10401	4.97241	12.9876	24.4005		68.9144	112.035	175.863	216.989	45.7435
2	3	3	1257.32	1203.60	1120.88	1037.88	956.364	877.001		735.355	685.345	663.742	696.091	862.762
2	3	5	1170.12	1088.60	1007.65	927.442	849.352	771.977		614.673	528.608	435.674	351.270	377.729
2	4	5	1193.58	1114.26	1036.34	960.613	889.574	823.139		718.462	693.742	704.039	756.454	864.057
2	5	5	1371.17	1291.01	1212.59	1136.14	1062.48	993.214		876.361	835.919	810.619	796.286	786.779
0	centre de gravité		-16.8	-17.2	-17.8	-23.3	-31.3	-42.5		-84.9	-125.5	-185.8	-259.6	-299.8

VI.3. LA PERTURBATION "1'g" - B O_u⁺

VI.3.1. Interprétation des anomalies observées pour v' = 76.

Si la théorie des perturbations du 2ème ordre permet d'obtenir des paramètres effectifs pour v' = 76 (J' < 15), les points expérimentaux correspondant à δ', d' et eq'Q s'écartent de la courbe théorique au fur et à mesure que J' augmente (figure VI.2,3). Nous avons reporté sur les figures VI.16,17 et 18 l'évolution de ces paramètres en fonction de J'(J'+1).

Tout se passe comme si un niveau perturbateur s'approchait du niveau étudié du fait de la différence des constantes rotationnelles B_v. C'est vraisemblablement les prémisses de la rupture de l'approximation du deuxième ordre pour les niveaux vibrationnels suivants. L'état perturbateur n'est certainement ni l'état "1'u" ni "1"u" car c' ne présente pas d'anomalie. Soit Ω* cet état perturbateur. Nous devons alors prendre comme écart d'énergie :

$$\Delta E = \Delta E_+(v') + \Delta B J'(J'+1) \quad \text{VI.9}$$

avec $\Delta B = B_v(\Omega^*) - B_{v'}(O_u^+)$

On a alors si un seul niveau vibrationnel de l'état Ω* contribue aux paramètres effectifs :

$$\delta' = \sum_{\Omega \neq \Omega^*} \delta'_{11}(\Omega) + \delta'_{11}(\Omega^*) \times \frac{\Delta E_+(v')}{\Delta E_+(v') + \Delta B J'(J'+1)}$$

où δ'_{11}(Ω*) serait la contribution de l'état Ω* à δ' dans les hypothèses faites plus haut.

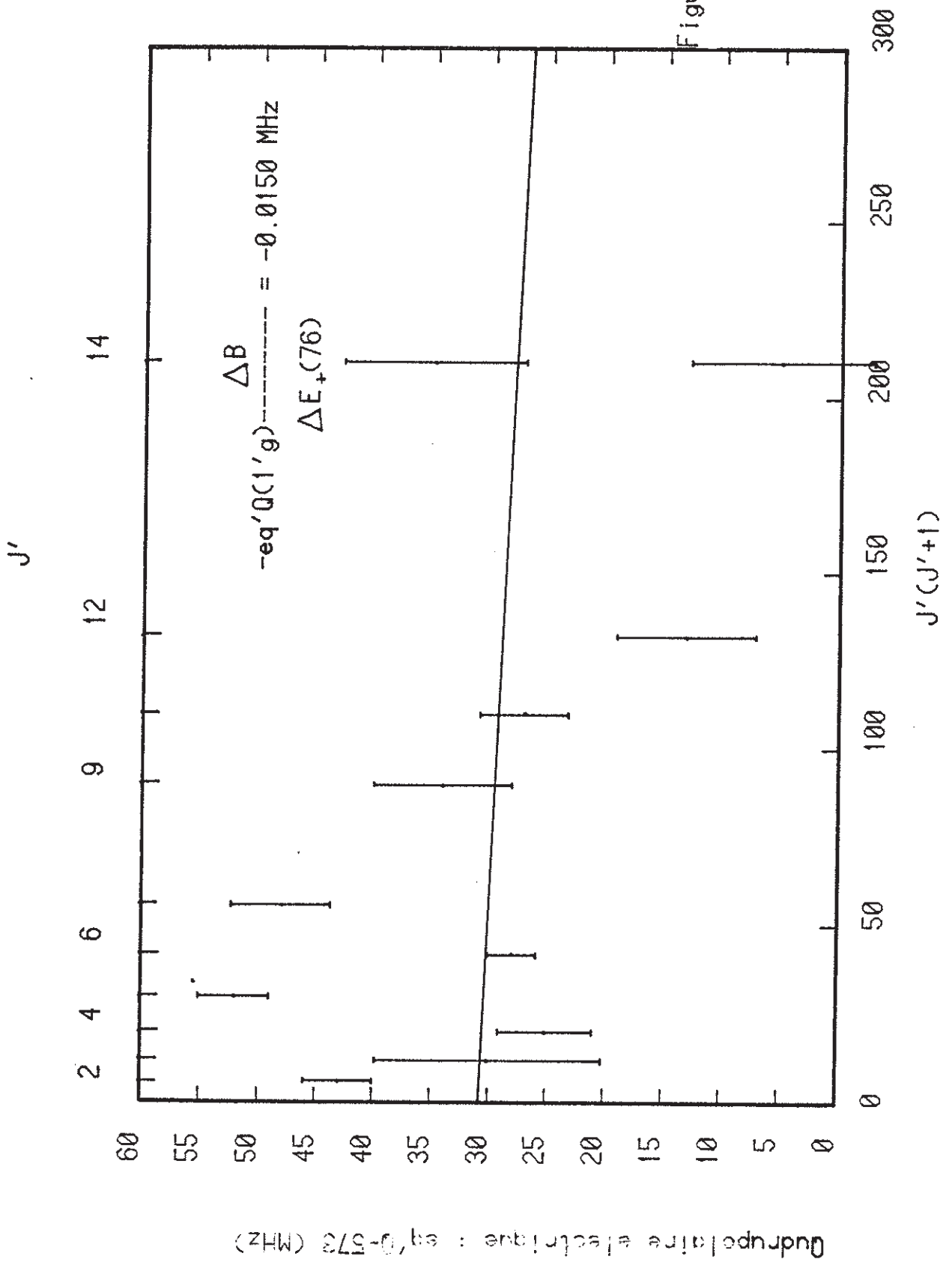


Figure VI.18

D'où puisque $\Delta B J'(J'+1)/\Delta E_+(v') \ll 1$ (pour $v' = 76$) :

$$\left. \begin{aligned} \delta' &= \sum_{\Omega} \delta'_{11}(\Omega) - \delta'_{11}(\Omega^*) \frac{\Delta B}{\Delta E_+(v')} J'(J'+1) \\ \text{De même} \quad d' &= \sum_{\Omega} d'_{11}(\Omega) - d'_{11}(\Omega^*) \frac{\Delta B}{\Delta E_+(v')} J'(J'+1) \\ eq'Q &= \sum_{\Omega} eq'(\Omega)Q - eq'(\Omega^*)Q \frac{\Delta B}{\Delta E_+(v')} J'(J'+1) \end{aligned} \right\} \text{VI.10}$$

Les relations VI.10 assurent bien une évolution linéaire avec $J'(J'+1)$.

D'autre part, les pentes des courbes VI.16, 17 et 18 sont de même signe. Ceci implique de $\delta'_{11}(\Omega^*)$, $d'_{11}(\Omega^*)$ et $eq'(\Omega^*)Q$ sont de même signe. Nous déduisons alors des tables VI.2, 4 et 5 que :

seuls les états "1'g" et "1"g" peuvent interpréter cette anomalie.

De plus, on vérifie que le rapport des pentes des droites des figures VI.16 et 17 est bien approximativement égal à $\delta'(1g)/d'(1g) = 2$.

On a alors si Ω^* est :

"1'g" : $\Delta B \cong 15$ MHz

"1"g" : $\Delta B \cong 370$ MHz

De manière évidente, "1"g" ne peut être l'état perturbateur. Nous verrons au paragraphe suivant en reconstituant la courbe de potentiel de l'état "1'g" que la première valeur est très vraisemblable.

Cette démonstration constitue à elle seule une preuve pour la perturbation "1'g" - $B O_u^+$. Nous ne nous sommes pas arrêtés là, nous avons interprété les

shf pour les niveaux vibrationnels $v' = 77$ et 78 en abandonnant la théorie des perturbations au 2ème ordre.

VI.3.2. Interprétation des shf des niveaux $v' = 77$ et 78

L'évidence définitive pour la perturbation " $1'g$ " - $B O_u^+$ est obtenue par la diagonalisation directe de la matrice d'interaction correspondante pour chaque valeur du moment angulaire total F' . Les règles de sélection (table I.9) montrent que pour une valeur de F' donnée, on doit considérer pour chaque état électronique cinq niveaux rotationnels ($\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$) et pour chaque niveau rotationnel trois valeurs de I possibles ($I = 1, 3, 5$ ou $0, 2, 4$) ; de plus, puisque $\Omega = 1$, on doit prendre en compte les états $c+$ et $c-$ correspondants. Ceci fait au total une matrice 45×45 à diagonaliser. La formule générale I.28 des éléments de matrice hyperfine établie au chapitre I ainsi que les tables VI.2,3,4,5 et I.9 permettent de construire cette matrice. Il faut calculer :

- 1) Les paramètres $e'Q$, c' , δ' et d' de l'état $B O_u^+$ sans la contribution de l'état " $1'g$ " (tables VI.2,3,4 et 5)
- 2) Les éléments de matrice au premier ordre correspondant aux états $B O_u^+$ et " $1'g$ " sont introduits directement par la formule I.28. La shf de l'état " $1'g$ " est au premier ordre quadrupolaire électrique et magnétique dipolaire
- 3) Les éléments de matrice électronique non diagonaux pour le système $B O_u^+ - "1'g"$ (table I.9)
- 4) Le Franck-Condon de recouvrement vibrationnel évalué par la méthode exposée plus haut.

La constante rotationnelle B_v , pour l'état $B O_u^+$ est prise dans la littérature (19).

Les seuls paramètres ajustables sont l'écart d'énergie :

$$\Delta E_{vv'} = E_{"1'g"(v,J=0)} - E_{B O_u^+(v',J'=0)}$$

et la constante rotationnelle B_v de l'état "1'g".

La construction pratique de cette matrice ainsi que les méthodes d'ajustement des shf ont été traitées en détail au chapitre II.

VI.3.2.1. Anticroisements rotationnels ($v' = 77$)

L'analyse en fonction de J' de la bande 77-0 a été rendue possible grâce à l'observation de cinq raies bien isolées (P(28), R(27), R(19), R(11) et R(0)).

La perturbation pour l'état "1'g" (essentiellement d'origine magnétique dipolaire), se fait suivant le schéma :

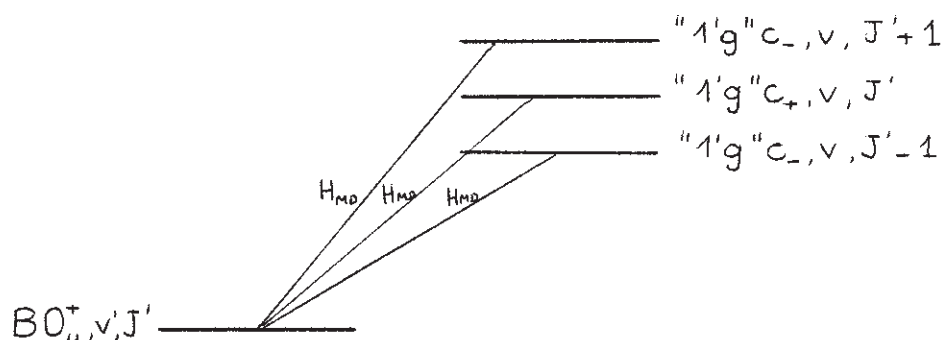


Figure VI.19

Nous avons représenté figure VI.20, l'évolution d'un spectre hyperfin du système "B O_u⁺" - X O_g⁺ lorsqu'on fait varier $\Delta E_{v'v}$. Lorsque $\Delta E_{v'v} > 10$ GHz, on retrouve une shf compatible avec celle observée à l'aide des paramètres effectifs du 2ème ordre. Lorsque l'un des trois niveaux J'-1, J' et J'+1 s'approche, les extra raies apparaissent. L'allure de la shf est très différente suivant la proximité de l'état c+ ou c-. C'est ce fait qui nous a permis de mettre en évidence des anticroisements de niveaux rotationnels pour la bande 77-0.

L'ajustement des cinq structures conduit à des résultats cohérents dont on a déduit :

$$B_v = 120 \pm 5 \text{ MHz}$$

$$\text{et } \Delta E_{v'v} = + 4.5 \pm 0.5 \text{ GHz}$$

La figure VI.21 résume ces résultats. Les raies R(11) d'une part et P(28) et R(27) sont respectivement perturbées de manière dominante par les états c- et c+. On peut noter deux résonances presque parfaites pour J' = 15 et 36 : leur recouvrement avec d'autres structures ne nous a pas permis de les observer. Le niveau J' = 36 situé à environ 0.6 cm^{-1} au-dessus de la limite de dissociation serait peut-être dissocié.

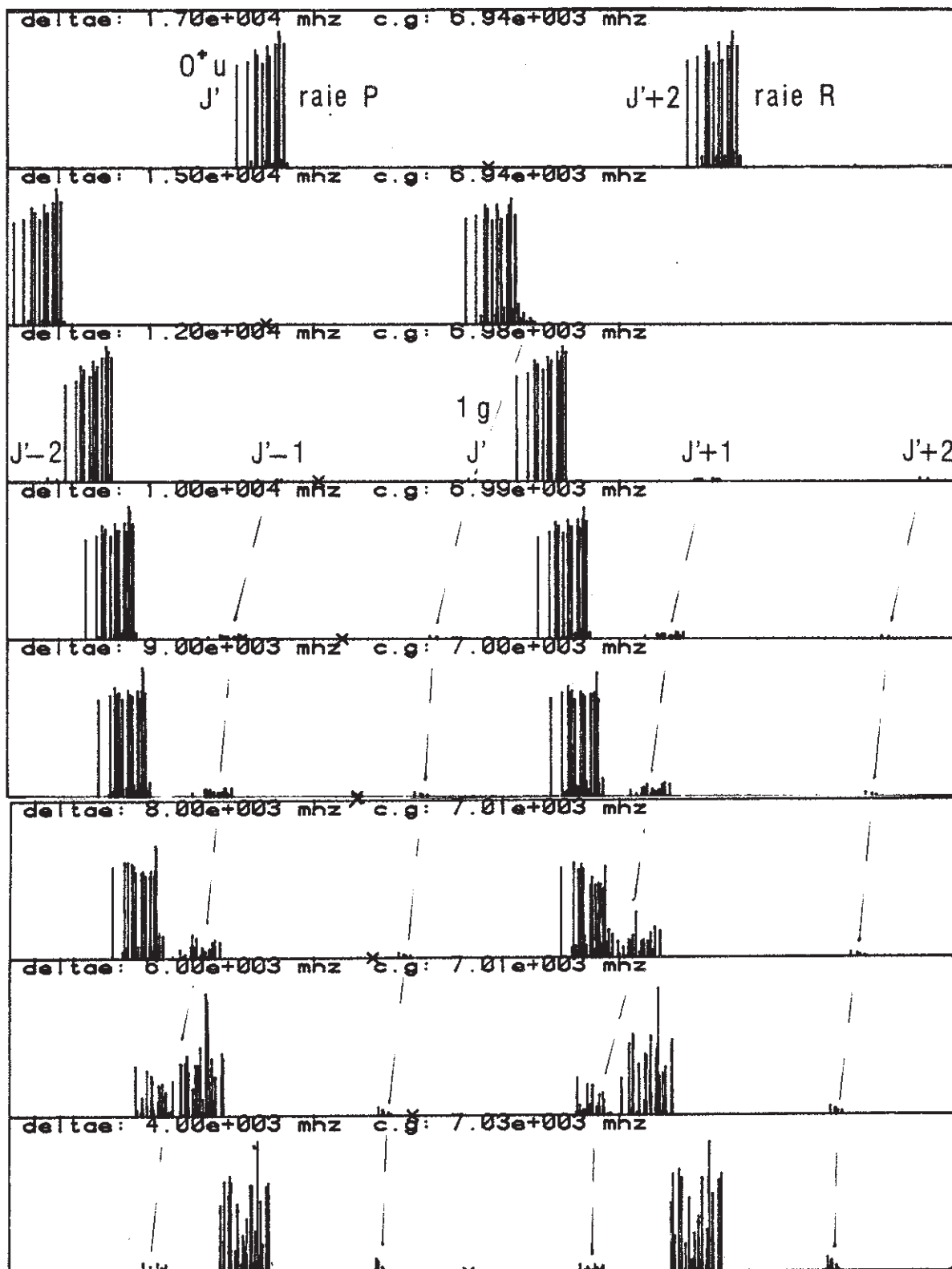


Fig. VI.20a

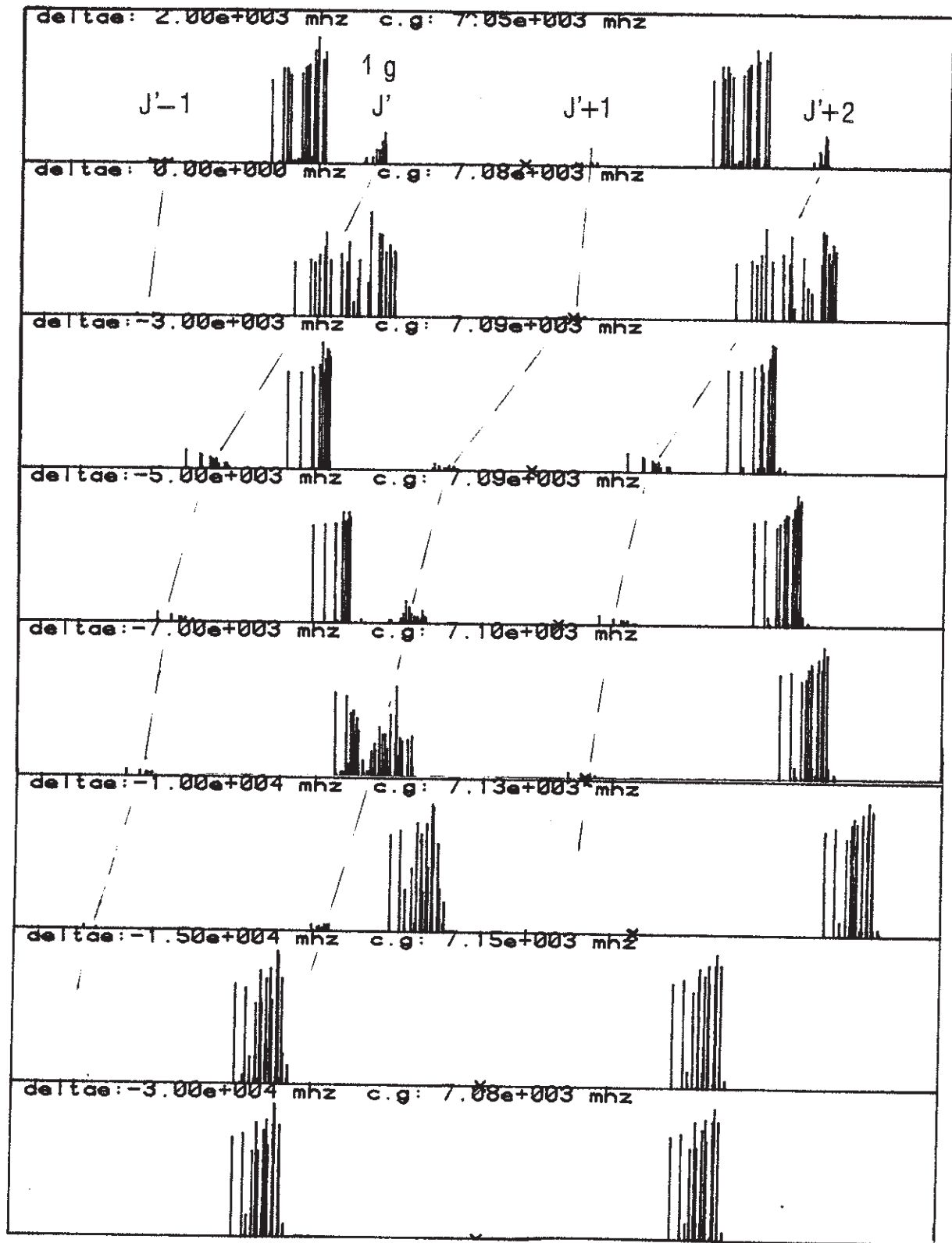
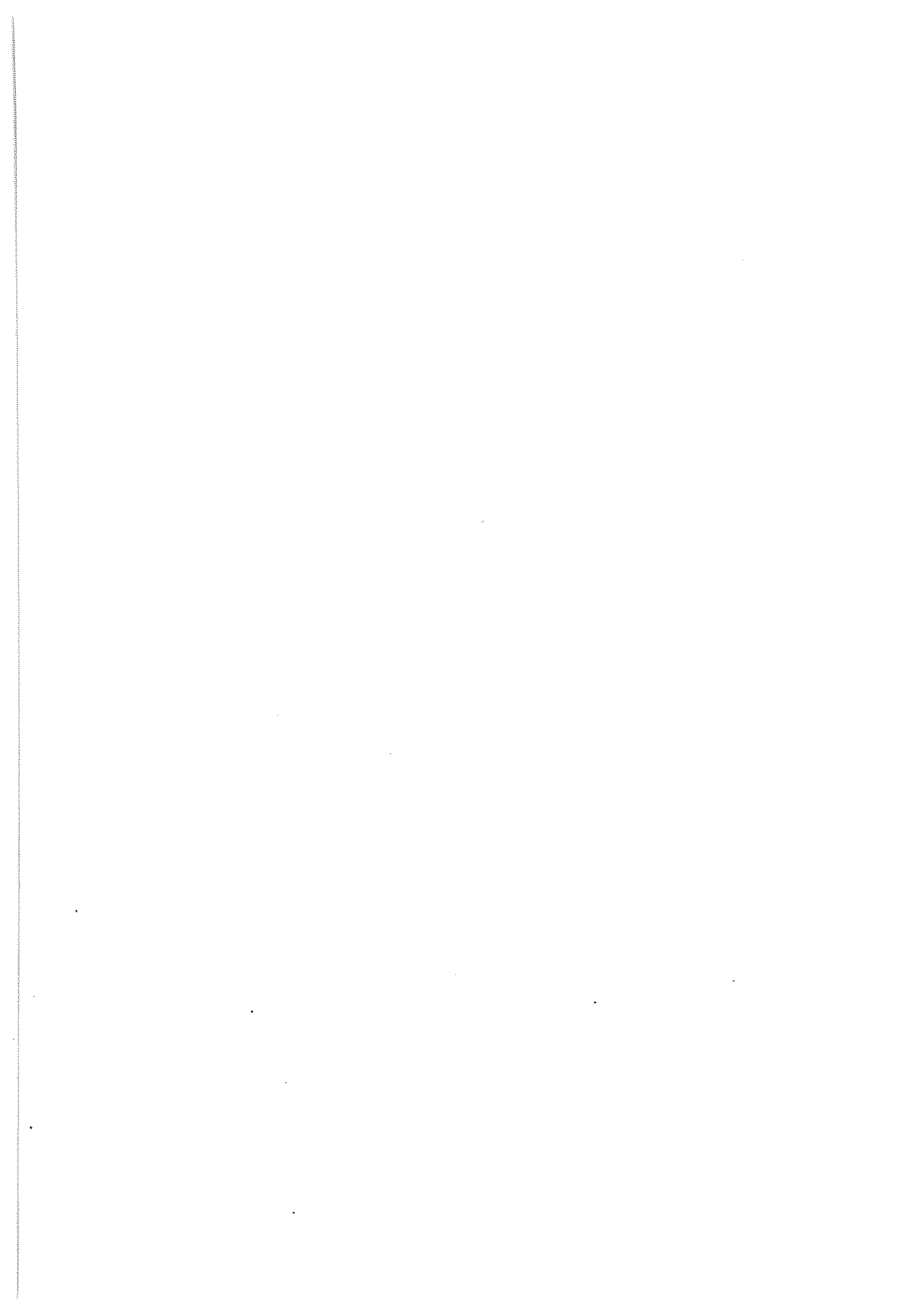


Fig. VI.20b



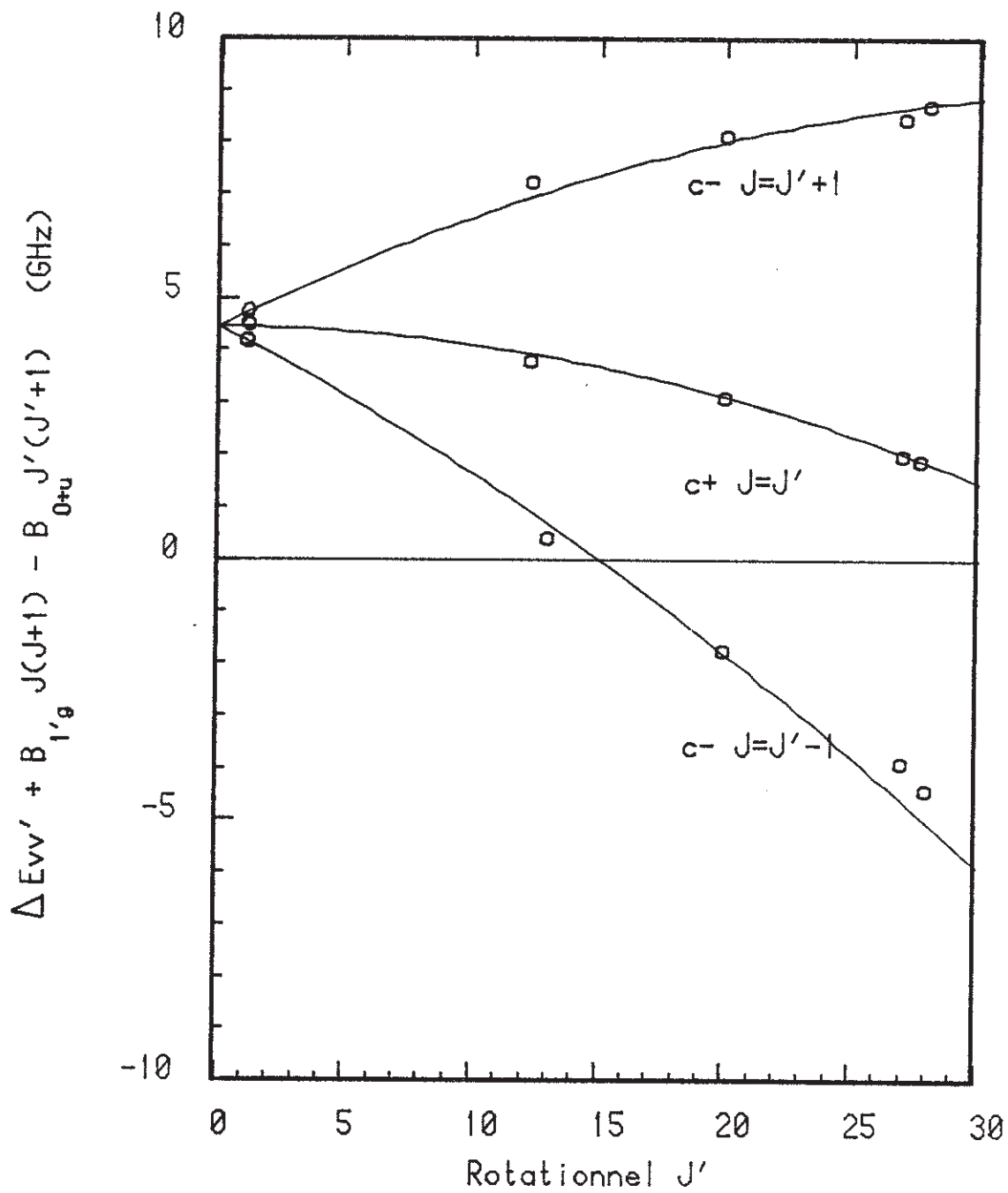


Figure VI.21

VI.3.2.2. Observation des extra raies de la transition interdite "1'g"-X O_g⁺
dans la tête de bande 78-0

Nous avons représenté sur la figure VI.22 les structures hyperfines des têtes de bande 75-0, 79-0 et 78-0. Les spectres a, c et e sont expérimentaux. Les spectres b et d ont été ajustés à l'aide des paramètres effectifs, en diagonalisant ensemble les matrices de structure fine et hyperfine qui incluent les six premiers niveaux J'. Les paramètres correspondants ont déjà été donnés (table VI.2,3,4 et 5) et interprétés au paragraphe VI.1. L'allure générale des deux têtes de bande 75-0 et 79-0 est très similaire. Par contre, la bande 78-0, située entre les deux ne peut pas être interprétée de la même façon. Le spectre a été ajusté (figure VI.21,f) en diagonalisant directement le système "1'g"-B O_u⁺ avec les paramètres suivants calculés ab-initio :

$$\begin{array}{l}
 \text{eq}'Q = - 573 \text{ MHz} \\
 c' = 6.1 \text{ MHz} \\
 \text{eq}Q = - 224 \text{ MHz} \\
 c = 1943 \text{ MHz}
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} B O_u^+ \\ \\ "1'g" \\ \\ \end{array}$$

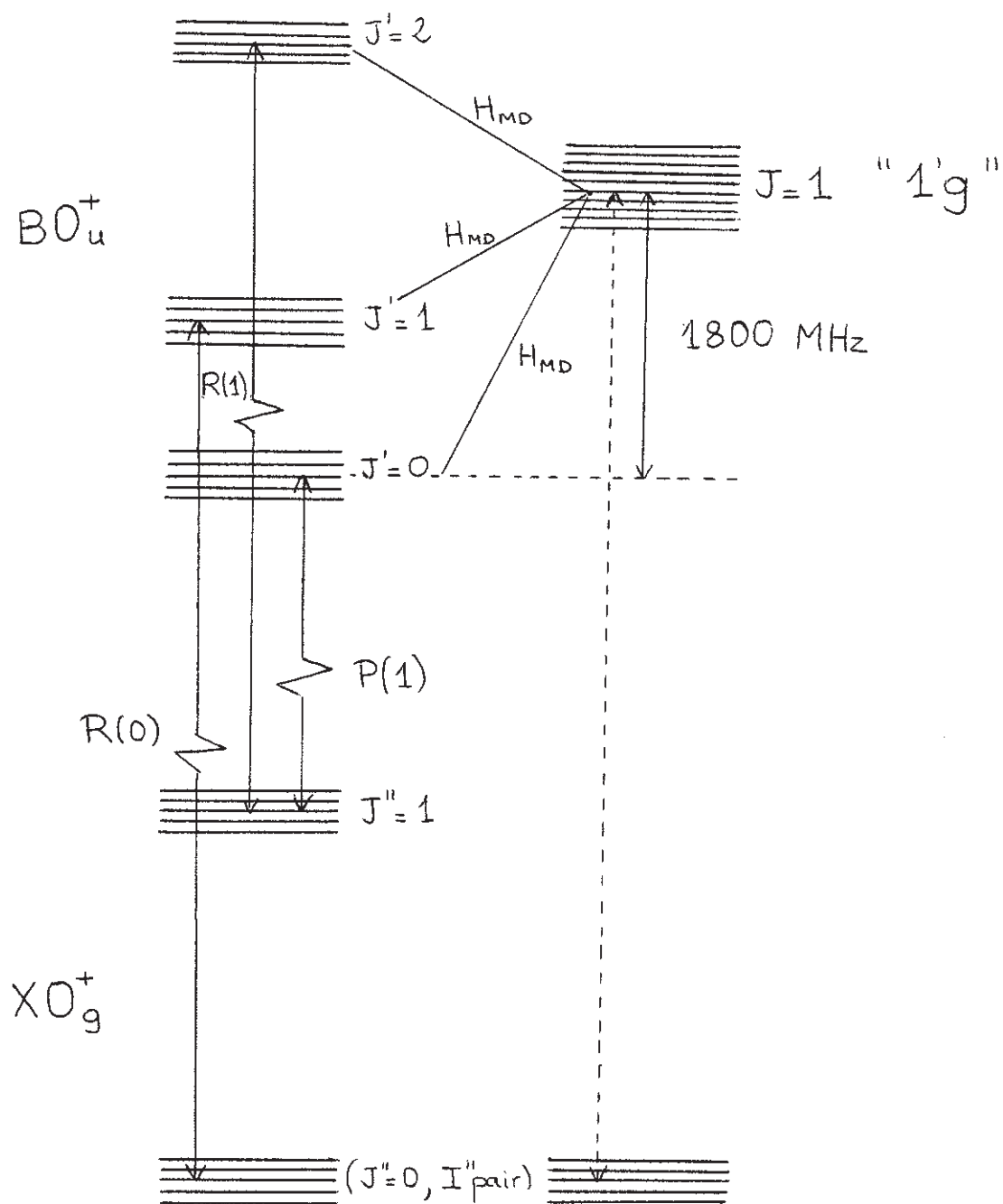
$$\begin{array}{l}
 \langle O_u^+ | \overline{V^1} | "1'g" \rangle = - 2340 \text{ MHz} \\
 \langle O_u^+ | \overline{V^2} | "1'g" \rangle = - 446 \text{ MHz}
 \end{array}$$

Les seuls paramètres ajustés sont :

$$\begin{array}{l}
 \Delta E_{vv'} = 1800 \pm 300 \text{ MHz} \\
 B_v = 100 \pm 10 \text{ MHz}
 \end{array}$$

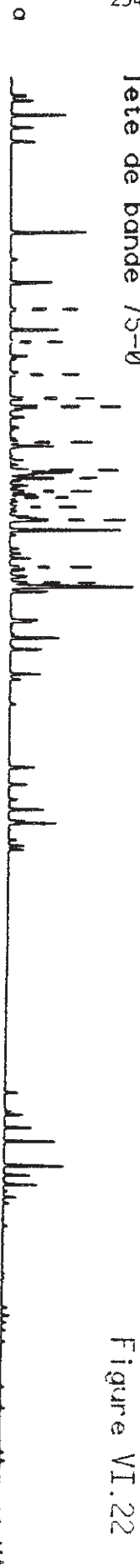
La figure VI.22,f montre l'existence des extra raies de la transition interdite "1'g" - B O_u⁺. Ces raies de fluorescence sont issues du premier niveau

rotationnel $J = 1$ de l'état "1'g" suivant le schéma :



Tête de bande 75-0

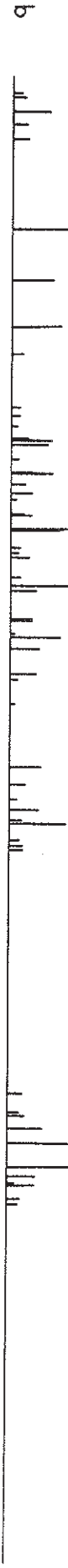
1 GHz



PC(1)

RC(1)

RC(0)



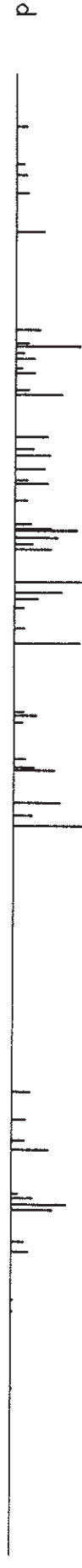
Tête de bande 79-0



PC(1)

RC(1)

RC(0)



Tête de bande 78-0



PC(1)

RC(1)

RC(0)

Satellites "1'g"-X0+g

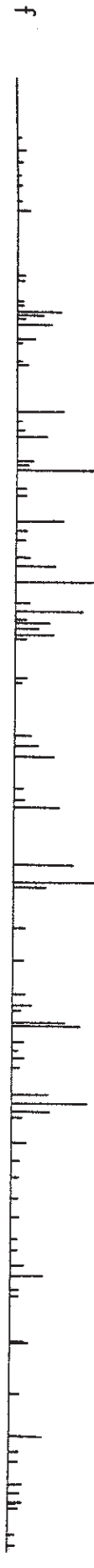


Figure VI.22

Ces extra raies témoignent du mélange des spins nucléaires pairs et impairs. Les niveaux perturbés ont perdu leur caractère ortho-para et le spin nucléaire effectue une sorte de flip-flop entre une situation parallèle et anti-parallèle.

VI.3.3. Construction de la courbe de potentiel associée à l'état "1'g"

Les données extraites de l'ajustement des spectres hyperfins pour $v' = 76, 77$ et 78 ont permis de reconstruire la courbe de potentiel de l'état "1'g". Ces données sont :

$$\begin{aligned} \Delta E_{77, v_2} &= 4.5 \pm 0.5 \text{ GHz} = 0.15 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta E_{78, v_3} &= 1.8 \pm 0.3 \text{ GHz} = 0.06 \text{ cm}^{-1} \\ B_{v_2} &= 120 \pm 5 \text{ MHz} = 0.004 \text{ cm}^{-1} \\ B_{v_3} &= 100 \pm 10 \text{ MHz} = 0.0033 \text{ cm}^{-1} \\ B_{v_1} &= 155 \pm 10 \text{ MHz} = 0.0052 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

où v_1, v_2 et v_3 sont les nombres quantiques des vibrationnels qui perturbent les niveaux $v' = 76, 77$ et 78 .

Ce point est traité en Annexe III.

VI.3.4. Commentaires

En 1977, Danyluk et King (22) ont observé cinq états excités de $^{127}\text{I}_2$ dans la région de 5 eV, grâce à des transitions à deux photons ; l'état intermédiaire étant l'état B O_u^+ ils ont conclu que ces cinq états notés α , β , γ , δ et ϵ étaient des états gerade. Ceci est très surprenant car dans la région de 5 eV il existe six états ioniques (O_u^+ , $1u$, $2u$, O_g^+ , $1g$, $2g$) (figure VI.23) dont trois seulement sont gerade. A ce jour, trois états ont été identifiés :

$$\epsilon \equiv \text{E O}_g^+ \quad (23)(24)$$

$$\beta \equiv 1g \quad (24)$$

$$\alpha \equiv \text{D}'2g \quad (25)$$

Les transitions aboutissant aux états γ et δ ne sont possibles que si l'état B O_u^+ est mélangé à un état g comme les auteurs de la référence (24) l'ont si justement suggéré.

La perturbation hyperfine $\text{B O}_u^+ - "1'g"$ que nous avons mise en évidence, correspond exactement à la zone ($v' \equiv 77, 78$) où Danyluk et King ont observé des intensités importantes des transitions $\text{X O}_g^+ \rightarrow " \text{B O}_u^+ " \rightarrow \gamma, \delta$. Nous sommes donc en mesure d'affirmer que γ est l'état ionique $1u$ puisque les transitions correspondantes qui seraient alors $\text{B O}_u^+ ("1'g") \rightarrow 1u$, ne présentent pas de branche Q et que δ est l'état ionique O_u^+ ou $2u$. La perturbation hyperfine $\text{B O}_u^+ - "1'g"$ doit donc permettre de peupler efficacement l'état "1'g" à partir de l'état fondamental et ainsi d'étudier les états ioniques O_u^+ , $1u$ et $2u$ à l'aide d'un deuxième laser. Les déplacements isotopiques pour la molécule $^{129}\text{I}_2$ par rapport à la molécule $^{127}\text{I}_2$ font que King et al (26) observent des bandes γ intenses pour $v' = 71, 72$ et 73 ; ceci est intéressant car il

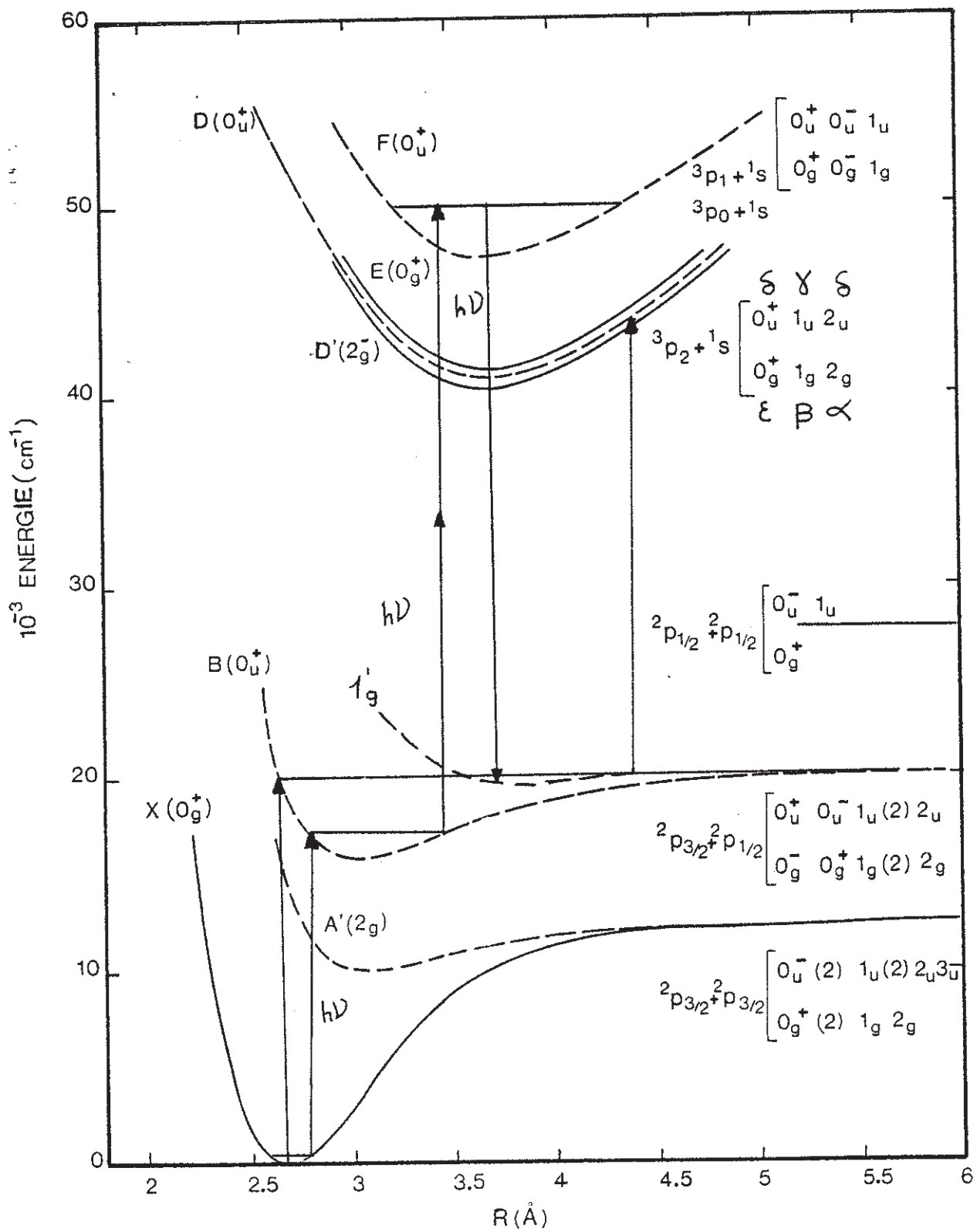


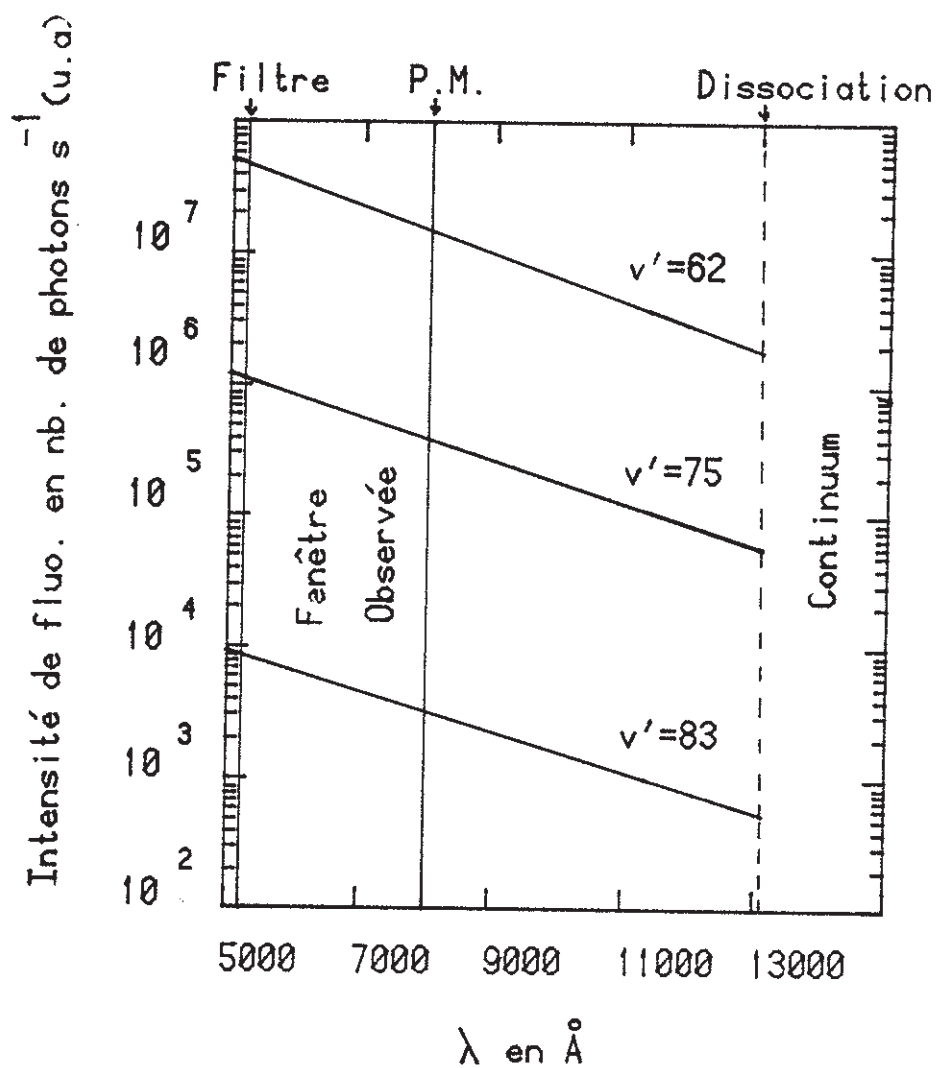
Figure VI.23

existe des coïncidences avec la raie 5017 \AA du laser Ar^+ dans cette région(27) l'état "1'g" de $^{129}\text{I}_2$ pourrait être peuplé avec ce laser.

De même que Danyluk et King nous n'avons pas pu observer les niveaux vibrationnels au-delà de $v' = 82$. La diminution du Franck Condon d'excitation ne peut pas à elle seule expliquer ceci. La figure VI.24 montre clairement que la molécule excitée dans le niveau $v' = 83$ de l'état B O_u^+ fluoresce très largement dans l'infrarouge or le photomultiplicateur que nous avons utilisé (EMI 9658 A) n'est plus sensible au-delà de 8500 \AA . De plus, au-delà de $v' = 82$, les écarts vibrationnels devenant du même ordre de grandeur que l'élément de matrice hyperfin, une proportion grandissante des molécules excitées dans l'état B O_u^+ se retrouvent dans d'autres états ayant pour limite $^2\text{P}_{1/2} - ^2\text{P}_{3/2}$; ces états ne peuvent fluorescer que vers des états peu liés de limite $^2\text{P}_{3/2} - ^2\text{P}_{3/2}$ à une longueur d'onde très proche de celle de la transition atomique $^2\text{P}_{1/2} - ^2\text{P}_{3/2}$ ($1.315 \mu\text{m}$).

L'existence de régions où la symétrie ortho-para n'est plus valable permet la violation de la règle de sélection $\text{sym} \leftrightarrow \text{antisym}$ et doit donc conduire à des observations intéressantes. Les niveaux perturbés peuvent servir d'étape pour l'étude de tous les états ioniques qu'ils soient g ou u. Dans les processus de collisions la règle de sélection $\Delta J = \pm 2$ n'est plus vraie et des niveaux tels que $\Delta J = \pm 1$ peuvent être peuplés lors des transferts rotationnels.

Finalement, la perturbation hyperfine u-g que nous avons mise en évidence dans la molécule d'iode doit être observable à l'approche des limites de dissociation de toutes les molécules diatomiques homonucléaires ayant une structure hyperfine atomique importante. Nous reportons dans la table VI.8 l'amplitude des shf de tels atomes.



	nb photons s^{-1} (u.a)		
	$v' = 62$	$v' = 75$	$v' = 83$
$v'' = 0$	5.1×10^7	1.2×10^6	9.2×10^3
fenêtre visible	6.4×10^8	1.4×10^7	1.2×10^5
continuum	2.6×10^8	9.2×10^7	5.9×10^6

L'évolution de l'intensité de fluorescence pour une puissance d'excitation constante est dominée par ν^3 . Pour $v' = 83$, 99 % de la lumière de fluorescence tombe dans l'infrarouge.

Figure VI.24



BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.P. PIQUE, F. HARTMANN, R. BACIS, S. CHURASSY and J.B. KOFFEND
Phys. Rev. Lett. (Jan. 84)
- (2) G.R. HANES, J. LAPIERRE, P.R. BUNKER et K.C. SHOTTON, J. Mol. Spect.
39, 506 (1971)
- (3) P. CERIZ et S.J. BENNETT, Appl. Opt. 18, 1079 (1979)
- (4) P. CERIZ, A. BRILLET et F. HARTMANN, IEE Trans. IM 23, 526 (1974)
A. MORINAGA et K. TANAKA, Appl. Phys. Lett. 32, 114 (1978)
- (5) S. CHURASSY, G. GRENET, M.L. GAILLARD and R. BACIS, Opt. Comm. 30,
41 (1979)
- (6) B. COUILLAUD et A. DUCASSE, Opt. Commun. 13, 398 (1975)
- (7) J.P. PIQUE, F. STOECKEL et F. HARTMANN, Opt. Comm. 33, 23 (1980)
- (8) H. BRAND, H.H. SCHULZ et A. STUNDEL, Phys. Lett. 63A, 235 (1977)
- (9) M.D. LEVENSON and A.L. SCHAWLOW, Phys. Rev. A6, 10 (1972)
- (10) C. BORDE, G. CAMY, B. DECOMPS, J.P. DESCOUBES and J. VIGUE, J. Phys.
42, 1393 (1981)
- (11) R.P. HACKEL, L.A. HACKEL et S. EZEKIEL, Phys. Rev. A21, 1342 (1980)
- (12) H.J. FOTH and F. SPIEWECK, Chem. Phys. Lett. 65, 347 (1979)
- (13) J.P. PIQUE, F. HARTMANN, R. BACIS and S. CHURASSY, Opt. Comm. 36, 354
(1981)
- (14) M. BROYER, J. VIGUE and J.C. LEHMANN, J. Phys. 39, 591 (1978)
- (15) M. SAUTE and M. AUBERT-FRECON, J. Chem. Phys. 77, 5639 (1982)
M. AUBERT-FRECON, communication privée
- (16) F. MARTIN, S. CHURASSY, R. BACIS, R.W. FIELD et J. VERGES, J. Chem.
Phys. 79, 3725 (1983)
- (17) J.M. HUTSON, S. GERSTENKORN, P. LUC and J. INZELLE, J. Mol. Spect. 96,
266 (1982)
J.W. TROMP and R.J. LE ROY, S. GERSTENKORN and P. LUC, J. Mol. Spect.
100, 82 (1983)

- P. LUC, *J. Mol. Spect.* 80, 41 (1980)
- (18) J. VIGUE, M. BROYER and J.C. LEHMANN, *Phys. Rev. Lett.* 42, 883 (1979)
- (19) S. GERSTENKORN, P. LUC and A. AMIOT (à paraître)
- (20) F.E. CUMMINGS, Ph. D. Thesis, Harvard University (1972)
- (21) J. VIGUE, Thèse Paris (1978)
- (22) M.D. DANYLUK and G.W. KING, *Chem. Phys.* 22, 59 (1977)
- (23) K. WIELAND, J.B. TELLINGHUISEN and A. NOBS, *J. Mol. Spectr.* 41, 69 (1972)
- (24) J. CHEVALEYRE, J.P. PERROT, J.M. CHASTON, S. VALIGNAT and M. BROYER,
Chem. Phys. 67, 59 (1982)
- (25) J.B. KOFFEND, A.M. SIBAI and R. BACIS, *J. Phys.* 43, 1639 (1982)
- (26) G.W. KING, I.M. LITTLEWOOD and J.R. ROBINS, *Chem. Phys.* 56, 145 (1981).
- (27) D. CERNY, R. BACIS, C. EFFANTIN et J. VERGES, (Soumis pour publication
dans *J. Mol. Spect.*).

Hyperfine-Induced *Ungerade-Gerade* Symmetry Breaking in a Homonuclear Diatomic Molecule near a Dissociation Limit: $^{127}\text{I}_2$ at the $^2P_{3/2}$ - $^2P_{1/2}$ Limit

J. P. Pique and F. Hartmann

Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Scientifique et Médicale de Grenoble,
F-38402 Saint-Martin-d'Hères-Cedex, France

and

R. Bacis, S. Churassy, and J. B. Koffend

Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire, Université de Lyon I, F-69622 Villeurbanne, France

(Received 18 October 1983)

A symmetry breaking of the *ungerade-gerade* character through hyperfine perturbation has been directly observed for the first time in a homonuclear diatomic molecule ($^{127}\text{I}_2$). An important consequence of this symmetry breaking is the mixing of ortho and para modifications. Evidenced by anomalies in the observed hfs of high-lying rovibrational levels in the $B0_u^+$ state and extra lines, it is due to a hyperfine perturbation of this state by a 1g state sharing the same dissociation limit. Such a situation should be met in other molecules.

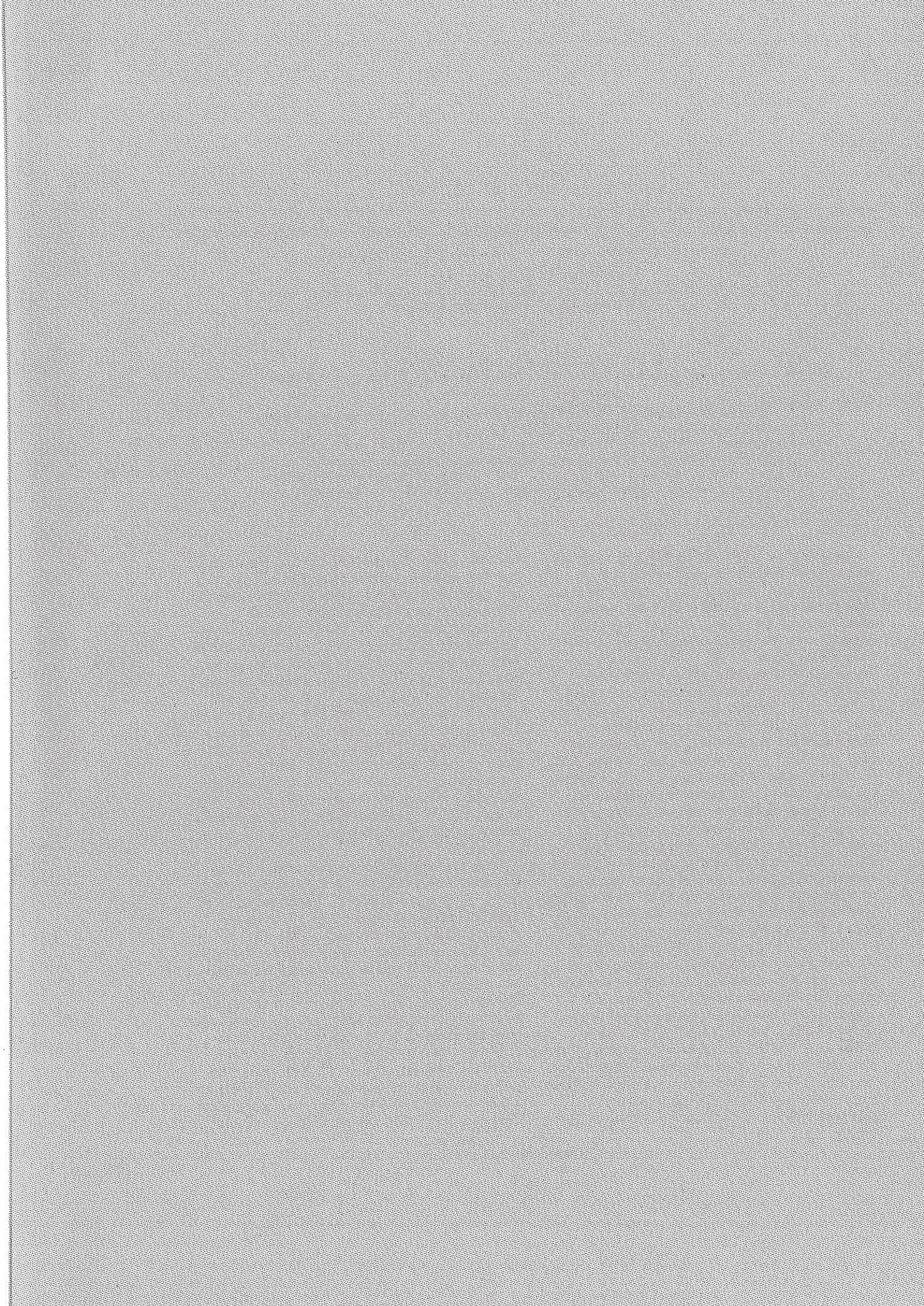
PACS numbers: 33.20.Kf

The labels *u-g* (*ungerade-gerade*) are used to characterize the inversion symmetry i of the point group $D_{\infty h}$. Because i is a symmetry of the total rovibronic Hamiltonian H_{tot} of a homonuclear diatomic molecule, it cannot be broken down by non-Born-Oppenheimer terms as is the case for the molecule HD.² For a nonzero-nuclear-spin homonuclear diatomic molecule, among all internal molecular interactions only the hyperfine (hf) ones can lead to a *u-g* perturbation.^{1,3-4} The related effects are predicted to be very small and had not been directly observed until now; but the probable existence of *u-g* perturbations in the B state of I_2 had been suspected for some time.⁴⁻⁷ We report here preliminary results giving the first experimental direct evidence of such effects in the $^{127}\text{I}_2$ molecule (nuclear spin $\frac{5}{2}$) through a hf perturbation of the $B0_u^+$ electronic state by a 1g state close to their common dissociation limit. We show that some hf ortho-para sublevels of different rovibrational levels are strongly mixed and therefore lose their *u-g* character. This phenomenon can be thought of as the flip-flop of the nuclear spins. We expect this to be a general behavior of such levels near a dissociation limit in homonuclear molecules with nonvanishing hf interactions.

Many studies have been performed on the hfs of rovibrational levels in the $^{127}\text{I}_2$ $B0_u^+$ state (Refs. 5, 6, and 8, and references therein). This structure, even for the most precise experiments, was interpreted by introducing four effective hf parameters: eQq' (electric quadrupolar), C' (magnetic dipolar), δ' (scalar spin-spin), d' (ten-

sor spin-spin). Theoretical studies, particularly the very comprehensive one by Broyer, Vigud, and Lehmann,⁴ give the effective Hamiltonian and expressions for these constants, through a second-order approximation involving different perturbing electronic states which share with the B state the same dissociation limit. In accordance with these studies, C' was observed to increase with the vibrational number v' of the observed levels,^{5a,5b} corresponding to a decrease in the energy separation between the observed and the perturbing levels. Up to now, however, investigations had been limited to $v' < 73$, still far from the dissociation limit ($v' = 87$); on the other hand, the contribution of the different perturbing levels to the effective constants had not been separated except for $C'^{5a,5b}$ which is only induced by the 1u states.

From the recent *ab initio* calculations of the potential curves ($r_{\text{max}} > 7 \text{ \AA}$) of the bound states at the $^2P_{3/2}$ - $^2P_{1/2}$ dissociation limit,⁸ we could infer that strong hf interactions are to be expected only on high vibrational levels of $B0_u^+$. So we have performed a collisionless sub-Doppler hfs study of the $X \rightarrow B$ transition with the help of a supersonic I_2 beam. Its high luminous efficiency and high resolution ($\sim 2 \text{ MHz}$) were important assets in this region of faint, crowded lines. We have recorded more than ten thousand hf components in the region between 28 and 0.5 cm^{-1} below the dissociation limit ($70 < v' < 82$). The excitation spectrum was directly calibrated with a lambdameter giving the distance between main lines to within 1 MHz and an absolute accuracy



of 30 MHz. All measurements were performed with the help of a microcomputer-controlled acquisition setup. Experimental details will be given elsewhere.¹⁰

The analysis of several rotational levels ($J' < 30$) in a given vibrational level enabled us to determine, through a least-squares fit, the effective parameters eQq' , C' , δ' and d' for $70 \leq v' \leq 76$ ($J' < 15$) and $79 \leq v' \leq 82$. We have plotted in Fig. 1 the parameters C' and δ' which are the most characteristic for the present study. Within the second-order theory, C' has the expected behavior and anomalies appear for δ' mainly at $v' = 76$ as J' increases. Smaller anomalies can also be observed at the same v' in eQq' and d' . For $v' = 76$, $J' > 15$ and for $v' = 77$ and 78 levels, it turns out to be impossible to fit the hfs of a rotational line by the second-order approximation.

In order to interpret these features, we started from the general theory given by Broyer, Vigué, and Lehmann.³ It shows that the perturbing Hamiltonian can be written to a good approxima-

tion as

$$\mathcal{H}_p = \mathcal{U} + \mathcal{H}_{hf} = \mathcal{U} + \mathcal{H}_{MD} + \mathcal{H}_{EQ}$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2\mu r_{ab}^2} \vec{j}(\vec{L} + \vec{S}) + \sum_{i=a}^b \sum_{k=1}^2 Q^k(\vec{r}_i) V_{ei}^k,$$

where a and b refer to the two nuclei, Q^k and V^k are tensorial operators of rank k acting on nuclear and electronic coordinates, respectively, and magnetic dipolar ($k=1$) and electric quadrupolar ($k=2$) terms are the only ones to be considered. All hf matrix elements can then be calculated from a general relationship which will be given in a forthcoming paper.¹⁰ We have evaluated (Table I) the electronic matrix elements on a separated-atom Heitler-London basis which should be a good approximation for high v' levels.¹¹ As we are interested in the ${}^2P_{3/2}$ - ${}^2P_{1/2}$ dissociation limit, ten basis states⁹ are involved in the calculation. They are constructed from the atomic wave functions $|j = \frac{3}{2}, m_{3/2}\rangle$ and $|j = \frac{1}{2}, m_{1/2}\rangle$ centered on nuclei a or b . It is easy to see that the parametric part of the electronic matrix elements depends only on the quantities $\langle jm_j | \times V_q^k | jm_j' \rangle_i$ ($k=1, 2$; $i=a, b$) which can be deduced from experimentally known hf atomic parameters: the electric quadrupole constant $\frac{1}{2}eQ_{3/2}q_{3/2} = 1146$ MHz¹² and the two magnetic dipole constants $a_{3/2} = 827$ MHz¹² and $a_{1/2} = 6586$ MHz.¹³ The matrix elements in Table I show that the strongest perturbations affecting the

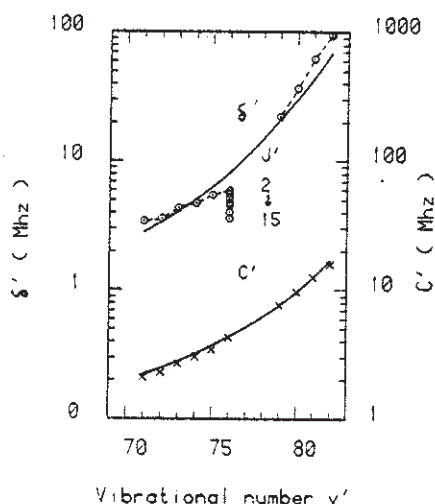


FIG. 1. Variation, with v' , of the fitted C' (crosses) and δ' (circles) second-order effective parameters. The former depend on $\langle \mathcal{U} \rangle \langle \mathcal{H}_{MD} \rangle$ whereas the latter depends on $\langle \mathcal{H}_{MD} \rangle \langle \mathcal{H}_{MD} \rangle$ (see text); as \mathcal{U} connects only the $1u$ states to the studied $B0_u^+$ state, $1u$ states cannot be responsible for the observed δ' anomaly at $v' = 76$. The positive value of δ' is due to the dominant influence of *gerade* states (Ref. 4). Solid lines are *ab initio* calculations from the potential curves of Ref. 9 and matrix elements of Table I within the second-order theory approximation (Refs. 10 and 11) for $J' = 0$ levels.

TABLE I. Values (in megahertz) of the gyroscopic (\mathcal{U}), hf magnetic dipolar (V^1), and hf electric quadrupolar (V^2) off-diagonal electronic matrix elements between $B0_u^+$ and all other basis states sharing the same ${}^2P_{3/2}$ - ${}^2P_{1/2}$ dissociation limit (in the order of Table II of Ref. 9). The actual wave functions are linear combinations of the basis functions; for instance, for the "1'g" state we have "1'g" = $0.84|1'g\rangle + 0.54|1''g\rangle$ (Ref. 9). $\langle \mathcal{U} \rangle$ is calculated with $r_{ab} = r_+ = 10 \text{ \AA}$.

State	$\langle \mathcal{U} \rangle / [2J(J+1)]^{1/2}$	$\beta g I_a \langle V^1 \rangle$	$\frac{1}{2} e Q_{3/2} / 2 \langle V^2 \rangle$
0_g^+	0	0	-573
0_u^-	0	-2882	0
0_g^-	0	3709	0
0_u^+	0	0	-573
"1'g"	0	-3491	0
"1''g"	0	1013	810
"1'u"	170	5830	0
"1''u"	100	1013	810
2g	0	0	810
2u	0	0	810

$B0_u^+$ state could come from magnetic dipole interactions with the $1'u$, 0_g^- , $1'g$, and 0_u^- basis states, the corresponding nuclear-spin selection rules being $\Delta I = \pm 1$ for g states and $\Delta I = 0$ for u states.⁴

The δ' anomaly for $v' = 76$ cannot be attributed to a perturbation by the $1'u$ state since C' is regular (Fig. 1). Now the vibrational overlap between $B0_u^+$ and the levels of interest can be calculated¹⁴ from potential curves of Ref. 9. Only the "1'g" (Table I) gives nonnegligible overlap at about the same energy as $B0_u^+$ and can lead to strong perturbations in the observed region.

The definitive evidence of the $B0_u^+$ - $1'g$ hf perturbation is obtained from direct diagonalization of the related interaction matrix for each value of the total angular momentum F' . In these large submatrices (45×45 for $F' - J' = 0$) almost all main parameters can be calculated and held fixed in the fits: (i) first- and second-order hf parameters of $B0_u^+$ (eQq' , C' , δ' , d') calculated as stated previously without the "1'g" perturbation; (ii) first-order quadrupolar and magnetic hfs of "1'g"; (iii) the off-diagonal matrix elements $B0_u^+$ - $1'g$ (Table I); (iv) the Franck-Condon overlap. The only adjustable parameters are $\Delta E_{v'v} = E_{v', J' = 0} - E_{B0_u^+, (v', J' = 0)}$ and the rotational constant B_v of "1'g" (the rotational constants in $B0_u^+$ are fixed at their known values¹⁵).

In this manner, it has been possible to interpret the perturbation of the 77-0 band for which five well isolated lines [$R(28)$, $R(27)$, $R(19)$, $R(11)$, and $R(0)$] were available in our observations. These five lines give homogeneous results, leading to a value $B_v = 120 \pm 5$ MHz for the rotational constant of the perturbing "1'g" vibrational level and $\Delta E_{v'v} = 4.5 \pm 0.5$ GHz.

Figure 2 reports the experimental and theoretical hfs of the almost unblended 75-0, 78-0, and 79-0 bandheads. In this region of large internuclear distances the rotational splitting at the origin of the bands in $B0_u^+$ is smaller ($\sim 200 \times J$ MHz) than the hf splitting (~ 2000 MHz); because \mathcal{K}_{EQ} couples different rotational levels, J' is no longer a good quantum number. Then a superhyperfine structure¹⁶ in the origin of these $B0_u^+$ levels is observed. As a consequence we must diagonalize together the fine and hyperfine interaction matrices including the first six J' levels in order to fit the structures in Fig. 2. The fit of the 75-0 and 79-0 bandheads, located outside the strong perturbation region, could be obtained with the usual second-order effective parameters;

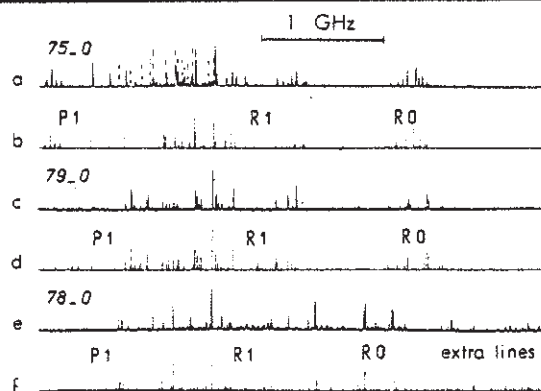


FIG. 2. (a), (c), and (e) Experimental recordings of the superhyperfine structure of the 75-0, 79-0, and 78-0 bandheads; dashed lines belong to other bands. (b) and (d) Second-order fits for the first two bands with the following parameters (in megahertz): $eQq' = -538(5)$, $C' = 3.60(0.20)$, $\delta' = 5.70(0.10)$, $d' = -2.90(0.10)$ for 75-0; $eQq' = -457(10)$, $C' = 7.60(0.20)$, $\delta' = 21(2)$, $d' = -10.5(1.0)$ for 79-0. (f) Result of a direct "1'g"- $B0_u^+$ diagonalization for the 78-0 bandhead with the following *ab initio* calculated parameters: $eQq' = -573$, $C' = 6.1$ ($B0_u^+$); $eQq = -224$, $C = 1943$ ("1'g"); $\langle 0_u^+ | V^1 | "1'g" \rangle = -2340$, $\langle 0_u^+ | V^2 | "1'g" \rangle = -446$ ["1'g" level is a mixing of states: "1'g" = $0.34 | 1'g \rangle + 0.54 | 1''g \rangle$ (Ref. 9)]; the fitted parameters are $\Delta E_{v'v} = 1900$ and $B_v = 100$.

for the 78-0 bandhead, on the other hand, it was necessary to diagonalize the "1'g"- $B0_u^+$ interaction matrix as explained above. A striking consequence of this procedure is the interpretation of the extra lines appearing on the high-frequency side of the 78-0 bandhead. They correspond to the forbidden "1'g"- $X0_g^+$ transitions which are made allowed by the ortho-para mixing of "1'g" with $B0_u^+$ through hf perturbations. Depending on the hyperfine sublevels, the mixing coefficient can go up to 14%.

The existence of regions where the ortho-para symmetry is not valid allows violation of the usually very strict selection rule $\text{sym} \neq \text{antisym}^3$ and permits a number of unusual observations. This u-g hf perturbation makes precise the assumption of Chevalyere *et al.* about the unexplained transitions observed by Danyiuk and King¹⁷ from the $B0_u^+$ state [γ is $B0_u^+$ ("1'g")- $1u$ and δ is $B0_u^+$ ("1'g")- 0_u^+ (or may be $2u$)]. Moreover the observed perturbed levels (and probably others at higher v') can serve as a first step for the excitation of nearly all the u or g high-lying ionic states. New and interesting possibilities are opened for the characterization

of the numerous levels at the dissociation limits through double-resonance methods. Also, in collisional processes the very strict selection rule $\Delta J = \pm 2$ no longer holds and for instance $\Delta J = \pm 1$ rotational relaxed lines can be populated from the perturbed $B0_u^+$ levels.

Finally a survey of atomic hfs shows that a similar situation is likely to be met in many other molecules.

Laboratoire de Spectrométrie Physique and Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire are laboratoires associés au Centre National de la Recherche Scientifique.

¹P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (Academic, New York, 1979).

²P. R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.* **46**, 119 (1973).

³G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, Princeton, 1950), p. 139.

⁴M. Broyer, J. Vigué, and J. C. Lehmann, *J. Phys.* **39**, 591 (1978).

⁵H. J. Foth and F. Spieweck, *Chem. Phys. Lett.* **65**, 347 (1979).

⁶C. Bordé, G. Camy, B. Decomps, J. P. Descoubes,

and J. Vigué, *J. Phys.* **42**, 1393 (1981).

⁷J. Chevaleyre, J. P. Perrot, J. M. Chastan, S. Valignat, and M. Broyer, *Chem. Phys.* **67**, 59 (1982).

^{8a}M. D. Levenson and A. L. Schawlow, *Phys. Rev. A* **6**, 10 (1972).

^{8b}J. P. Pique, F. Hartmann, R. Bacis, and S. Churassy, *Opt. Commun.* **36**, 354 (1981).

^{8c}R. P. Hackel, L. A. Hackel, and S. Ezekiel, *Phys. Rev. A* **21**, 1342 (1980).

⁹M. Saute and M. Aubert-Frécon, *J. Chem. Phys.* **77**, 5639 (1982). These calculations are believed to be very reliable: see, for example, F. Martin *et al.*, *J. Chem. Phys.* **79**, 8 (1983).

¹⁰J. P. Pique, R. Bacis, S. Churassy, and F. Hartmann, to be published.

¹¹J. Vigué, M. Broyer, and J. C. Lehmann, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 883 (1979).

¹²V. Jaccarino, J. G. King, R. A. Satten, and H. H. Stroke, *Phys. Rev.* **94**, 1798 (1954); E. Luc-Koenig, C. Morillon, and J. Vergés, *Physica (Utrecht)* **70**, 175 (1973).

¹³R. Engleman, R. A. Keller, and B. A. Palmer, *Appl. Opt.* **19**, 2767 (1980).

¹⁴J. Vigué, *Ann. Phys. (Paris)* **3**, 155 (1982).

¹⁵S. Gerstenkorn and P. Luc, *Laser Chem.* **1**, 83 (1983).

¹⁶W. G. Harter, *Phys. Rev. A* **24**, 192 (1981).

¹⁷M. D. Danyluk and G. W. King, *Chem. Phys.* **22**, 59 (1977).

HYPERFINE STRUCTURE OF HIGHER ROVIBRATIONAL LEVELS IN THE IODINE B STATE STUDIED BY Ar⁺ LASER INDUCED FLUORESCENCE

J.P. PIQUE, F. HARTMANN

Laboratoire de Spectrométrie Physique (associé au C.N.R.S.) Université Scientifique et Médicale de Grenoble, B.P. 53 X - 38041 Grenoble Cedex, France

R. BACIS and S. CHURASSY

Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (associé au C.N.R.S.) Université Lyon I 69622 Villeurbanne, France

Received 5 December 1980

The hyperfine structure of higher rovibrational levels in the iodine B state has been investigated by studying the fluorescence of a well collimated iodine molecular beam excited by the 5017 Å Ar⁺ laser line. Nine transitions: R(13)61-0, P(12)61-0, R(49)67-0, R(39)64-0, R(26)62-0, P(56)73-0, R(54)70-0, R(55)71-0, R(51)68-0 were identified and their center of gravity located to an accuracy of $\pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$. A fit of the theoretically predicted hyperfine patterns to the observed spectra enables one to study the variation of the magnetic hyperfine constant C' with the vibrational quantum number v' in the range $61 \leq v' \leq 73$. The observed behavior is well accounted for by a simple theoretical model developed by Vigué et al.

1. Introduction

It is well known that the I₂ molecule exhibits a very dense absorption and fluorescence spectrum throughout the visible region. This spectrum is due to transitions between rovibrational levels of the ground X ¹Σ_g⁺ and first excited B ³Π_{0u}⁺ electronic states; the corresponding wavenumbers are now very accurately determined [1] and their assignments accounted for through elaborate formulas [2].

The magnetic dipole and electric quadrupole moments of the iodine nucleus give rise to a hyperfine structure of these levels. The resultant line splittings, smaller than the Doppler width, appear as an asymmetrical broadening of the lines in conventional spectroscopy [1,3]. The advent of sub-Doppler techniques has enabled a systematic study of these splittings for the different iodine isotopes [4,5] even in the band-head regions [6]. The wavelengths of some hyperfine components have been measured with a high accuracy in order to be considered as secondary wavelength standards [7]. On the other hand, the hyperfine struc-

ture intervals within a given level have been determined very precisely in some instances with beat [8,9] or double resonance [10] techniques, whereas the theoretical structure of the hyperfine hamiltonian has been completely worked out [11].

Up to now, however, most of these studies dealt with transitions corresponding only to small or intermediate values ($v' \leq 43$) of the vibrational quantum number v' in the upper electronic state, quite far from the dissociation limit ($v' = 87$) [12]. An exception was the investigation of the hyperfine structure of the R(26)62-0 line, in coincidence with the 5017 Å Ar⁺ laser line [4,9]. Analysis of this structure yielded a very high value for the magnetic hyperfine constant C' ($C' \approx 936 \text{ kHz}$) as expected from theory which predicted such a behavior as a result of the perturbation of the diamagnetic B state by two paramagnetic 1 u states converging to the same dissociation limit [4,13].

A more systematic study of levels close to the dissociation limit is of much interest by the information it can give about such highly vibrationally excited states,

strongly coupled to other discrete or continuous states and corresponding to large average internuclear distances where simple and accurate "ab initio" calculations are possible [13]. Observation of the fluorescence of a well collimated supersonic molecular beam excited by a single mode tunable laser coupled with a lambda-meter [14] appears, due to its resolution, accuracy and sensitivity, as a well adapted technique in such a situation of crowded spectra and poor Franck-Condon factors.

As a first step in this direction, we describe in this paper a complete study of nine rovibrational levels corresponding to $61 \leq v' \leq 73$ which can be reached through excitation by the 5017 Å Ar⁺ laser line. The variation of the magnetic hyperfine constant C' with v' in this region has been obtained and accounted for by the theoretical model of Vigué et al. [13].

2. Experimental technique

The iodine beam apparatus used in these experiments has been described elsewhere [6,15]. The collimating beam slits were in this instance adjusted to yield a residual Doppler width of less than 1 MHz. The single frequency dye laser used in our previous studies [6] was replaced by an Ar⁺ laser with an intracavity prism

and etalon leading to high power (200–800 mW) single mode oscillation in the tuning range $5018.5220 \text{ \AA} < \lambda_{\text{vac}} < 5018.6090 \text{ \AA}$. The laser frequency jitter was reduced by clamping the cavity mirror mounts directly on a massive granite table, thereby reducing the influence of vibrations due to the cooling water around the discharge tube. Further improvement was obtained through the now well implemented method of locking the laser output frequency via a piezo transducer on the end mirror, to a transmission peak of a stable passive interferometer which could be pressure scanned. Continuous scans from 400 to 800 MHz were thus obtained, provided the etalon mode selector angular position was manually adjusted to keep in tune with the cavity mode frequency. Laser output frequency was monitored with a lambda-meter [14] whose reference was an iodine stabilized He-Ne laser. With an eight digit display, a value of the operating wavelength accurate to ± 5 parts in 10^8 ($|\delta\lambda| \leq 2.5 \times 10^{-4} \text{ \AA}$, $|\delta\nu| \leq 30 \text{ MHz}$) was obtained within a measurement time of 10 s. Finer calibration of the frequency scan was provided by the transmission peaks of an invar vacuum-tight confocal interferometer, whose f.s.r (80.9 MHz) was checked with the known hyperfine structure of the R(26)62-0 line [9]. As is unfortunately usual, residual drifts limited the accuracy of this calibration to no better than a few megahertz.

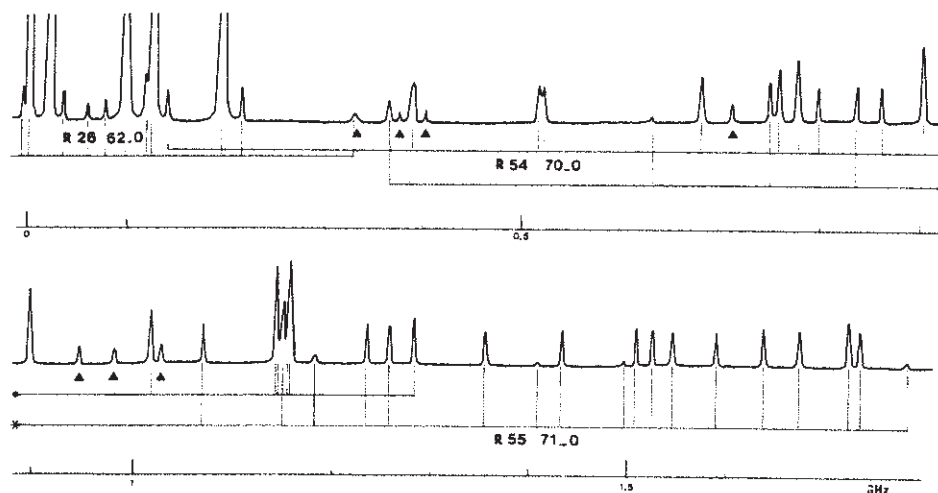


Fig. 1. Portion of the recorded hyperfine spectrum. Black triangles are for the P(56)73-0 line. Component identification has been completely worked out but could not be reproduced on the graph.

Table 1
Assignment and center of gravity of the nine observed lines

Lines	c.g. wavenumber from lambdameter	c.g. wavenumber from interferometer
R(13)61-0	—	—
P(12)61-0	19925.9160	19925.9160 ^{a)}
R(49)67-0	19925.9410	19925.9416
R(39)64-0	19925.9532	19925.9536
R(26)62-0	19926.0009	19926.0003
P(56)73-0	19926.0172	19926.0160
R(54)70-0	19926.0359	19926.0346
R(55)71-0	19926.0490	19926.0483
R(51)68-0	19926.1724	—

a) Taken as origin for interferometer measurements.

3. Results

3.1. Line positions and assignments

Fig. 1 shows a portion of the observed spectrum. Within the tuning range of our laser (0.087 Å, or 0.345 cm⁻¹), we were able to record about 220 hyperfine components which could be ascribed to the nine lines, all originating from the $v'' = 0$ ground vibrational level, listed in table 1. The indicated assignments for these lines were obtained from Fourier spectroscopy studies [2,16] which also gave their approximate position.

The fitting procedure studied in the next section allows us to precisely locate on our recordings the center of gravity of each line among the relevant hyperfine components and therefore to give its absolute position from the lambdameter readings or its relative position from the calibration with the confocal interferometer. Unfortunately, no good lambdameter readings were obtained for the R(13)61-0 line, whereas two unwanted gaps in the coverage of the laser tuning range by successive 400 to 800 MHz steps allowed the use of the interferometer technique only for the central group of seven lines. The corresponding line positions, believed to be accurate to ± 0.001 cm⁻¹, are indicated in table 1. It is interesting to note that the upper level of the P(56)73-0 transition is thus found, after adding the energy of the corresponding lower level (119.0519 cm⁻¹), to lie 2 cm⁻¹ above the dissociation limit ($E_{\text{diss}} = 20043.063$ cm⁻¹ [12]).

3.2. Hyperfine structure constants

A fit of the observed spectra to the one derived from the standard hyperfine hamiltonian [4]:

$$H_{\text{hf}} = H_{\text{EQ}} + H_{\text{MD}}$$

$$= \sum_{i=1}^2 \left(eq'Q \frac{3(I_i \cdot J)^2 + \frac{3}{2}I_i \cdot J - (I_i)^2(J)^2}{2J(2J-1)I_i(2I_i-1)} + CI_i \cdot J \right),$$

yields the value of the usual quadrupolar and magnetic hyperfine constants in the ground state ($eq''Q, C''$) as well as in the excited state ($eq'Q, C'$). The results are gathered in table 2 which calls for the following comments.

$eq''Q$ and $eq'Q$: The identification, among our 220 observed components, of several $\Delta F = 0$ hyperfine transitions enables us in principle to determine $eq''Q$ and $eq'Q$ separately and not only their difference ΔeqQ [6]. Nevertheless, the high accuracy with which $eq''Q$ ($v'' = 0$) is known [10] led us to take its value as fixed in the fitting procedure and to determine only $eq'Q$ from our measurements. The importance, increasing with v' , of the magnetic hyperfine structure in the excited state (see below) leads to a correspondingly poorer accuracy in the determination of $eq'Q$ for the higher v' levels; its value was therefore kept fixed in the fitting procedure for the last four lines. The almost constant value of $eq'Q$, equal to $-1/2$ of the corresponding value for the atomic iodine $^2P_{3/2}$ state, is well explained on theoretical grounds [17].

C'' : The magnetic hyperfine constant C'' in the $v'' = 0$ ground state was taken as 3 kHz in accordance, to the accuracy of our measurements, with the most recent determinations ($C'' = 3.162$ kHz) [10].

C' : The large value, increasing with v' , of the magnetic hyperfine structure $C'I \cdot J$ is the dominant feature in the high v' region of interest here. This gives rise to hyperfine spectra whose appearance is quite different from the more familiar pattern observed at low v' and which span a large frequency interval, thereby causing extended overlap between neighbouring lines and severe identification problems. These were alleviated by applying over the observation region a d.c. magnetic field of about 15 gauss which, due to Landé factors also rapidly increasing with v' [13], induces different Zeeman broadenings for the hyperfine components belonging to different lines. The fitting procedure then enables us to determine C' with a good accuracy.

3.3. Variation of the magnetic hyperfine constant C' with the vibrational level in the B state

The values obtained for C' are plotted as a function of v' on fig. 2 together with some results previously obtained by other authors. They exhibit the divergence at $v' = 87$ (rotationless energy $E_{v'=87}$ equal to the dissociation energy E_{diss}) already noticed for lower v' values [4]. Vigué, Broyer and Lehmann [13] have proposed an explanation of this behavior in the framework of a simple physical model describing the perturbation of the diamagnetic B state by two paramagnetic 1u states converging toward the same dissociation limit. They obtain for C' the equation:

$$C'(\text{kHz}) = 3.614 \times 10^6 \left(1 - \frac{\omega_{v'}}{2\omega_e}\right) \frac{1}{r_+^2} \frac{1}{E_{\text{diss}} - E_{v'}},$$

where ω_e has the usual meaning, $\omega_{v'}$ is the vibrational frequency in level v' and r_+ is the corresponding outer turning point of the internuclear potential.

The comparison between experimental results and the theoretical formula (fig. 2) shows that the latter essentially holds for a very wide range of rovibrational levels ($43 \leq v' \leq 73$, $11 \leq J' \leq 55$, $4.47 \leq r_+ \leq 8.21 \text{ \AA}$ [18]). The fact that the energies of the two perturbing 1u states are probably very close to their asymptotic limit E_{diss} [19] for interatomic distances r larger than the outer turning point $r_+ = 4.47 \text{ \AA}$ corresponding to $v' = 43$ can partly explain this agreement. One can however notice a small systematic difference (a few tens of kilohertz) for lower v' values, larger than the fit standard deviation. Such a feature, already pointed out by

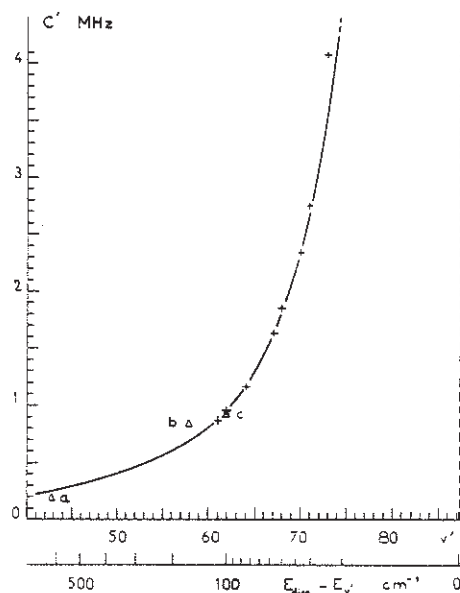


Fig. 2. Variation of the magnetic hyperfine structure constant C' in the B state as a function of the vibrational quantum number v' . Solid line: theoretical curve. Crosses: our results. We have also plotted on the figure some among the most accurate previous measurements (triangles). a ($v' = 43$, $J' = 12$ and 16): Yokozeki and Muentzer, ref. [10]; b ($v' = 58$, $J' = 99$): Foth and Spieweck, ref. [8]; c ($v' = 62$, $J' = 27$): Camy et al., ref. [9].

Table 2
Hyperfine structure constants in the B state

J'	v'	Std dev. on line pos. fit MHz	$eq'Q_{\text{exp}}$ MHz ^{a)}	C'_{exp} MHz	C'_{th} MHz
11	61	2.6	-560 ± 8	0.864 ± 0.015	0.890
14	61	3.0	-563 ± 9	0.868 ± 0.020	0.890
27	62	2.7	-566 ± 9	0.941 ± 0.009	0.975
40	63	3.5	-574 ± 10	1.159 ± 0.009	1.183
50	67	4.2	-583 ± 14	1.633 ± 0.011	1.628
52	68	5.5	$-570^b)$	1.844 ± 0.012	1.828
55	70	6.6	$-570^b)$	2.333 ± 0.020	2.341
56	71	9.0	$-570^b)$	2.743 ± 0.028	2.677
55	73	16.0	$-570^b)$	4.073 ± 0.045	3.585

a) $eq'Q$ fixed at -2452.5837 (ref. [10]).

b) Held fixed in the fitting procedure.

Levenson and Schawlow [4] cannot be explained, as they suggested, by the influence of the magnetic hyperfine structure in the ground state which is definitely too small [10]. We offer presently no explanation for this discrepancy.

More generally, it can be seen on table 2 that the fit standard deviation increases with v' . This could be an indication that other types of hyperfine coupling, also increasing with v' and not considered here (e.g. spin-spin coupling [11]) should be of significance even to our limited level of accuracy. A definite answer must await further research.

4. Conclusion

In the rather limited tuning range of the 5017 Å Ar⁺ laser line, we were able to excite and study no less than nine iodine rovibrational absorption lines, connecting the $v'' = 0$ vibrational level of the ground X state to highly excited ($61 \leq v' \leq 73$) vibrational levels of the B state. Analysis of the completely resolved structure of these lines shows the increasing importance of the magnetic hyperfine structure as v' increases. Such a behavior is well accounted for by an existing theoretical model emphasizing the influence of perturbing states sharing with the B state the same dissociation limit. It would therefore be of much interest to study levels still closer to this limit: such a study, which requires the use of a single mode dye laser at $\lambda \approx 5000$ Å, is now being undertaken.

Acknowledgments

The authors thank M.L. Gaillard for useful advice and help in the early stages of this experiment, A. Brillat and C. Man for lending a piezoelectric mirror and M. Broyer for fruitful discussions.

References

- [1] S. Gerstenkorn and P. Luc, Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode, éditions du C.N.R.S., Paris 1978; S. Gerstenkorn and P. Luc, Rev. Phys. Appl. 14 (1979) 791.
- [2] P. Luc, J. Mol. Spectrosc. 80 (1980) 41; S. Gerstenkorn and P. Luc, private communication.
- [3] M. Kroil and K.K. Innes, J. Mol. Spectrosc. 36 (1970) 295.
- [4] M.D. Levenson and A.L. Schawlow, Phys. Rev. A 6 (1972) 10.
- [5] J.P. Pique, F. Stoeckel and F. Hartmann, Optics Comm. 33 (1980) 23; G.R. Hanes, J. Lapiere, P.R. Bunker and K.C. Shotton, J. Mol. Spectrosc. 39 (1971) 506; B. Couillaud and A. Ducasse, Optics Comm. 13 (1975) 398; H. Brand, H.H. Schulz and A. Steudel, Phys. Lett. A 63 (1977) 235.
- [6] S. Churassy, G. Grenet, M.L. Gaillard and R. Bacis, Optics Comm. 30 (1979) 41; S. Churassy, J.P. Pique, F. Stockel, G. Grenet, R. Bacis, M.L. Gaillard and F. Hartmann, paper presented at the 6th colloquium on High resolution molecular spectroscopy, Tours, 1979.
- [7] H.P. Layer, R.D. Deslattes and W.G. Schweitzer, Appl. Optics 15 (1976) 734; S.J. Bennett, P. Cerez, J. Hamon and J.M. Chartier, M Metrologia 15 (1979) 125; F. Spieweck, Atomic masses and fundamental constants (Plenum, New York, 1976) p. 372.
- [8] P. Cerez, A. Brillat and F. Hartmann, IEEE Trans. Instr. Meas. IM 23 (1974) 526; L.A. Hackel, K.H. Casleton, S.G. Kukolich and S. Ezekiel, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 568; A. Morinaga and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 32 (1978) 114; P. Cerez and S.J. Bennett, Appl. Optics 18 (1979) 1079; H.J. Forth and F. Spieweck, Chem. Phys. Lett. 65 (1979) 347.
- [9] G. Camy, Thesis, Université de Paris-Nord, 1979, unpublished; G. Camy, J. Vigue, C. Borde and J.P. Descoubes, unpublished.
- [10] A. Yokozeki and J.S. Muentner, J. Chem. Phys. 72 (1980) 3796.
- [11] M. Broyer, J. Vigue and J.C. Lehmann, J. Phys. 39 (1978) 591.
- [12] M.D. Danyluk and G.W. King, Chem. Phys. 25 (1977) 343.
- [13] J. Vigue, M. Broyer and J.C. Lehmann, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 883.
- [14] J. Cachenaud, C. Man, P. Cerez, A. Brillat, F. Stockel, A. Jourdan and F. Hartmann, Rev. Phys. Appl. 14 (1979) 685.
- [15] S. Churassy, Thesis, Université de Lyon I, 1979, unpublished.
- [16] S. Churassy, R. Bacis, F. Martin and J. Verges, unpublished.
- [17] R. Bacis, M. Broyer, S. Churassy, J. Verges and J. Vigue, J. Chem. Phys. 73 (1980) 2641.
- [18] R.F. Barrow and K.K. Yee, J.C.S. Faraday II, 69 (1973) 684.
- [19] E.P. Gordeev, S.Y. Umansky and A.I. Voronin, Chem. Phys. Lett. 23 (1973) 524.

CONCLUSION

Nous résumons ci-dessous les points essentiels de ce travail :

- Nous avons essayé de présenter de manière cohérente et complète les symétries d'une molécule diatomique homonucléaire ainsi que leurs brisures, en nous appuyant sur des raisonnements très simples issus de la théorie des groupes.

- Nous avons effectué un calcul assez général de l'élément de matrice hyperfin à l'aide d'un modèle d'atomes séparés. Ce modèle marche remarquablement bien lorsqu'on étudie la molécule près d'une limite de dissociation covalente correspondant à des distances internucléaires supérieures à 7 \AA dans le cas de I_2 ($r_e > 2 r_e$). Mais il permet également d'obtenir un bon ordre de grandeur dans presque toute la profondeur du puits d'un état ionique. L'avantage de cette approche est qu'elle est simple et permet de s'affranchir de calculs quantiques difficiles dont les résultats sont incertains pour des molécules lourdes telles que I_2 ou Br_2 .

Ce modèle nous a en particulier permis de déterminer sans ambiguïté l'origine atomique jusque là inconnue, d'un état ionique de I_2 .

Il nous a permis d'interpréter l'évolution de la shf à l'approche de la limite de dissociation $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ de I_2 . C'est dans ces zones que nous avons mis en évidence la brisure de symétrie u-g, pour la première fois de manière directe et en l'interprétant complètement.

- Nous avons également testé finement la théorie de la prédissociation hyperfine et montré qu'elle ne peut être négligée dans les molécules à forte prédissociation gyroscopique ; c'est le cas de Br_2 où nous avons mis en évidence pour la première fois ce phénomène.

- Nous nous sommes placés tout au long de ce travail dans des conditions où la shf est dominante ; il suffit de se rappeler qu'à quelques cm^{-1} de la limite de dissociation $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ de I_2 la shf devient plus grande que les écarts rotationnels et vibrationnels et du même ordre de grandeur que les écarts

électroniques : l'hamiltonien hyperfin doit alors être le premier à considérer ; ceci se traduit par un changement de cas de couplage.

- Sur le plan expérimental, nous avons également montré que la spectroscopie sub-Doppler est presque une technique de routine grâce à la combinaison du laser à colorant, du jet supersonique et du micro ordinateur.

ANNEXE I

Eléments de matrice atomique

$$a = \langle j \ m' | \overline{V}_q^k | j \ m \rangle / \beta(k, j)$$

k=1

q	j	m'	m	a
-1	0.5	-0.5	0.5	5.77350e-001
-1	1.5	-1.5	-0.5	3.16228e-001
-1	1.5	-0.5	0.5	3.65148e-001
-1	1.5	0.5	1.5	3.16228e-001
0	0.5	-0.5	-0.5	-4.08248e-001
0	0.5	0.5	0.5	4.08248e-001
0	1.5	-1.5	-1.5	-3.87298e-001
0	1.5	-0.5	-0.5	-1.29099e-001
0	1.5	0.5	0.5	1.29099e-001
0	1.5	1.5	1.5	3.87298e-001
1	0.5	0.5	-0.5	-5.77350e-001
1	1.5	-0.5	-1.5	-3.16228e-001
1	1.5	0.5	-0.5	-3.65148e-001
1	1.5	1.5	0.5	-3.16228e-001

k=2

q	j	m'	m	a
-2	1.5	-1.5	0.5	3.16228e-001
-2	1.5	-0.5	1.5	3.16228e-001
-1	1.5	-1.5	-0.5	-3.16228e-001
-1	1.5	0.5	1.5	3.16228e-001
0	1.5	-1.5	-1.5	2.23607e-001
0	1.5	-0.5	-0.5	-2.23607e-001
0	1.5	0.5	0.5	-2.23607e-001
0	1.5	1.5	1.5	2.23607e-001
1	1.5	-0.5	-1.5	3.16228e-001
1	1.5	1.5	0.5	-3.16228e-001
2	1.5	0.5	-1.5	3.16228e-001
2	1.5	1.5	-0.5	3.16228e-001

Annexe II

PAGE 001 SLHR7FF .SA:1

```

00010 REM *****
00020 REM * SPECTROSCOPIE LASER HAUTE RESOLUTION *
00030 REM * PIQUE VERSION DU 11/11/82*
00040 REM *****
00050 BYTE TIMER(8) ADDR $EF20,ACIA0 ADDR $EF40,ACIA ADDR $EF41
00060 INTEGER X, Y, XH, XL, YH, YL, I, J, NBCAR
00070 INTEGER DES, X0, Y0, II, JJ, LL, IP, JP, PAGE, L, K, MOD1, MOD2
00080 INTEGER CURADR ADDR $6, STRSCT ADDR $1, NUMSCT ADDR $3
00090 INTEGER SAUT, RESOLUTION, NMX
00100 DIM A1(2), B1(2), PAR(9)
00110 INTEGER YDER, PAS, CANAL, YDER1, ENDSCT, CANDEP, CDEP, CFIN
00120 INTEGER KK, TROUVE, NBSCTLU, NBLIGNE, NOLIGNE, TAMPON1, TAMPON2, CURADRDER
00130 INTEGER STRSCTDER, NUMSCTDER, NPREM, NPREM1, NDER
00140 INTEGER INDEX, LIGNE(30), MULTIPLICITE(30)
00150 BYTE BA(1152) ADDR $2000, MAT1(384) ADDR $2000, MAT2(384) ADDR $2180
00160 BYTE MAT3(384) ADDR $2300, SOTLEC(128) ADDR $2500, ETOILE(3) ADDR $2500
00170 BYTE CURDRV ADDR $0, TETE ADDR $EC08, NBPTLIS, CURDRVDER, ZFLAG ADDR $E729
00180 DIM CRAIE(512) ADDR $0100, INTENSITE(512) ADDR $0B00
00190 DIM CPIC(384) ADDR $1900, CRAIESUP(30), MAXSSR(512) ADDR $1500
00200 EXT RDSCT ADDR $E869, WRTSCT ADDR $E884
00210 INTEGER NOFICHER ADDR $2503, DISQ ADDR $2505, NUTAB ADDR $2507
00220 INTEGER STRS ADDR $2509, NBSCT ADDR $250B, NBTAB ADDR $250D
00230 INTEGER FSPAGE ADDR $250F, ENDPAGE ADDR $2511, NBMOD ADDR $2513
00240 INTEGER MODEP ADDR $2515, NBLISSSR ADDR $2517, NBLISFP ADDR $2519
00250 INTEGER ILAMBDA ADDR $251F
00260 INTEGER TEMPO ADDR $2521, NORAI ADDR $2530, NOPIC ADDR $2532
00270 DIM GSSR(1) ADDR $2526, GFP(1) ADDR $252B
00280 DIM POSMHZ(512)
00290 REM .....
00300 REM . Emulation PLOT10 .
00310 REM .....
00320 REM .....Transfert.....
00330 GOTO 5880
00340 DEF TRCAR(CAR)
00350 IF ACIA0C10=0 THEN GOTO 350
00360 ACIA=CAR
00370 RETURN
00380 REM .....Initialisation.....
00390 GOTO 5880
00400 DEF INIT
00410 REM INITIALISATION TIMER
00420 TIMER(2)=1
00430 TIMER(1)=1
00440 TIMER(1)=$82
00450 TIMER(7)=0
00460 TIMER(8)=$19
00470 REM INITIALISATION ACIA
00480 ACIA0=3
00490 ACIA0=$9
00500 RETURN
00510 REM .....Position de la plume.....
00520 GOTO 5880
00530 DEF POSTEK(X, Y)
00540 TRCAR($1D)
00550 YH=Y/$80+$20
00560 TRCAR(YH)
00570 YL=(Y-(Y/$80)*$80)/4+$60
00580 TRCAR(YL)

```

```

00590  XH=X/$80+$20
00600  TRCAR(XH)
00610  XL=(X-(X/$80)*$80)/4+$40
00620  TRCAR(XL)
00630  RETURN
00640  REM .....Trace continu.....
00650  GOTO 5880
00660  DEF GONCON
00670  TRCAR($1D)
00680  TRCAR($7)
00690  RETURN
00700  REM .....Vecteur.....
00710  GOTO 5880
00720  DEF VECTEK(X,Y)
00730  YH=Y/$80+$20
00740  TRCAR(YH)
00750  YL=(Y-(Y/$80)*$80)/4+$60
00760  TRCAR(YL)
00770  XH=X/$80+$20
00780  TRCAR(XH)
00790  XL=(X-(X/$80)*$80)/4+$40
00800  TRCAR(XL)
00810  RETURN
00820  REM .....Caractere.....
00830  GOTO 5880
00840  DEF ALPHA(CH$,XYVAL$,ANGLE$,FONT$)
00850  IF FONT$="0" THEN GOTO 910
00860  REM .....CHOIX DES CARACTERES.....
00870  TRCAR($1B)
00880  TRCAR($41)
00890  TRCAR($54)
00900  TRCAR(ASC(FONT$))
00910  REM DIMENSION DES CARACTERES
00920  TRCAR($1B)
00930  TRCAR($41)
00940  TRCAR($49)
00950  NBCAR=LEN(XYVAL$)
00960  FOR J=1 TO NBCAR
00970  CARJ$=MID$(XYVAL$,J,1)
00980  TRCAR(ASC(CARJ$))
00990  NEXT J
01000  REM CHOIX DE L'ANGLE EN DEGRES
01010  TRCAR($1B)
01020  TRCAR($41)
01030  TRCAR($4A)
01040  NBCAR=LEN(ANGLE$)
01050  FOR J=1 TO NBCAR
01060  CARJ$=MID$(ANGLE$,J,1)
01070  TRCAR(ASC(CARJ$))
01080  NEXT J
01090  TRCAR($1F)
01100  NBCAR=LEN(CH$)
01110  FOR J=1 TO NBCAR
01120  CARJ$=MID$(CH$,J,1)
01130  TRCAR(ASC(CARJ$))
01140  NEXT J
01150  RETURN
01160  REM .....Plume.....

```

```

01170 GOTO 5880
01180 DEF PLUME(NOPLUME#)
01190 TRCAR($1B)
01200 TRCAR($41)
01210 TRCAR($42)
01220 TRCAR($50)
01230 TRCAR(ASC(NOPLUME#))
01240 TRCAR($D)
01250 RETURN
01260 REM .....
01270 REM .          Fin d'emulation PLOT10 .
01280 REM .....
01290 REM .....Debut de page.....
01300 GOTO 5880
01310 DEF DEBUTPAGE
01320 IF STRSCT)(STRS+1) THEN GOTO 1350
01330 MAT MAT2= ZER(384)
01340 GOTO 1390
01350 STRSCT=STRSCT-3
01360 CURADR=$2180
01370 RDSCT
01380 STRSCT=STRSCT+3
01390 CURADR=$2300
01400 RDSCT
01410 STRSCT=STRSCT+3
01420 TROUVE=0
01430 RETURN
01440 REM .....Lissage.....
01450 GOTO 5880
01460 DEF LISSSR
01470 INPUT "NOMBRE DE POINTS A LISSER SUR LE SPECTRE",NBLISSSR
01480 RETURN
01490 REM .....Dim. des caracteres.....
01500 GOTO 5880
01510 DEF LISFP
01520 INPUT "NOMBRE DE POINTS A LISSER SUR ETALON",NBLISFP
01530 RETURN
01540 REM .....
01550 GOTO 5880
01560 DEF CHANGE CAR
01570 INPUT "DIMENSION DES CARACTERES",XYVAL$
01580 RETURN
01590 REM .....Modul de depart.....
01600 GOTO 5880
01610 DEF DEPMOD
01620 INPUT "MODULE DE DEPART",MODEP
01630 STRSCT=STRSCT+3*(MODEP-1)
01640 RETURN
01650 REM .....Page precedente.....
01660 GOTO 5880
01670 DEF PAGEPRE
01680 PAGE=PAGE-2
01690 PRINT "FAIRE RETOUR CHARIOT"
01700 RETURN
01710 REM .....Numerotation des raies.....
01720 GOTO 5880
01730 DEF NUMERORAIE
01740 XYVALDER$=XYVAL$

```

```

01750 XYVAL$="18 35"
01760 FOR II=NORAIEDER+1 TO NORAI
01770 X=X0+GX*(CRAIE(II)-CANDEP)
01780 Y0=1732
01790 IF X<3938 THEN GOTO 1820
01800 X=X-GX*NBMOD*#80
01810 Y0=376
01820 Y=Y0+GSSR(1)*MAXSSR(II)+20
01830 POSTEK(X,Y)
01840 CH$= STR$(II)
01850 ALPHA
01860 NEXT II
01870 XYVAL$=XYVALDER$
01880 RETURN
01890 REM .....Numerotation F.P.....
01900 GOTO 5880
01910 DEF NUMEROPIC
01920 XYVALDER$=XYVAL$
01930 XYVAL$="18 35"
01940 FOR II=NOPICDER+1 TO NOPIC
01950 X=X0+GX*(CPIC(II)-CANDEP)
01960 Y=2824
01970 IF X<3938 THEN GOTO 2000
01980 X=X-GX*NBMOD*#80
01990 Y=1468
02000 POSTEK(X,Y)
02010 CH$= STR$(II)
02020 ALPHA
02030 NEXT II
02040 XYVAL$=XYVALDER$
02050 RETURN
02060 REM .....Lecture d'une manip.....
02070 GOTO 5880
02080 DEF TABLE
02090 INPUT "VOULEZ VOUS LIRE UNE TABLE",RT$
02100 IF RT$="N" THEN GOTO 2190
02110 INPUT "NUMERO DU DISQUE",DISQ
02120 INPUT "NUMERO TABLE",NUTAB
02130 INPUT "SECTEUR DE DEPART",STRS
02140 STRSCT=STRS+1
02150 INPUT "NOMBRE DE SECTEURS",NBSCT
02160 ENDSCT=STRSCT+NBSCT-2
02170 SCTFIN=STRSCT+NBSCT-1
02180 X0=158
02190 RETURN
02200 REM .....Trace du spectre.....
02210 GOTO 5880
02220 DEF SPECTRE
02230 NBSCTLU=0
02240 DEBUTPAGE
02250 FOR DES=1 TO 2
02260 Y0=1732
02270 IF DES=2 THEN Y0=376
02280 YDER=Y0
02290 POSTEK(X0,Y0)
02300 GONCON
02310 FOR II=MODEP TO(NBMOD+MODEP-1)
02320 REM

```

```
02330 MAT MAT1=MAT2
02340 MAT MAT2=MAT3
02350 CURADR=#2300
02360 RDSC
02370 NBSCTLU=NBSCTLU+3
02380 FOR JJ=#81 TO #0100 STEP SAUT
02390 X=X0+GX*((II-MODEP)*#80+JJ-#80)
02400 IF BA(JJ*3)=#FF THEN GOTO 2540
02410 SSR=0
02420 NBPTLIS=0
02430 FOR KK=JJ-NBLISSR TO JJ+NBLISSR
02440 IBA=3*KK-2
02450 IF BA(IBA+2)=#FF THEN GOTO 2480
02460 SSR=SSR+BA(IBA)*#0100+BA(IBA+1)
02470 NBPTLIS=NBPTLIS+1
02480 NEXT KK
02490 SSR=SSR/NBPTLIS
02500 Y=Y0+GSSR(1)*SSR
02510 VECTEK(X, Y)
02520 YDER=Y
02530 GOTO 2550
02540 VECTEK(X, YDER)
02550 NEXT JJ
02560 IF (STRSCT+2)=ENDSCT THEN GOTO 2600
02570 STRSCT=STRSCT+3
02580 NEXT II
02590 NEXT DES
02600 STRSCT=STRSCT-NBSCTLU
02610 RETURN
02620 REM .....Trace du F.P.....
02630 GOTO 5880
02640 DEF ETALON(DES)
02650 NBSCTLU=0
02660 DEBUTPAGE
02670 FOR DES=1 TO 2
02680 Y0=2864
02690 IF DES=2 THEN Y0=1508
02700 YDER1=Y0
02710 POSTEK(X0, Y0)
02720 GONCON
02730 FOR II=MODEP TO(NBMOD+MODEP-1)
02740 REM
02750 MAT MAT1=MAT2
02760 MAT MAT2=MAT3
02770 CURADR=#2300
02780 RDSC
02790 NBSCTLU=NBSCTLU+3
02800 FOR JJ=#81 TO #0100 STEP SAUT
02810 X=X0+GX*((II-MODEP)*#80+JJ-#80)
02820 IF BA(3+JJ)=#FF THEN GOTO 2940
02830 FP=0
02840 NBPTLIS=0
02850 FOR KK=JJ-NBLISFP TO JJ+NBLISFP
02860 IBA=3*KK
02870 IF BA(IBA)=#FF THEN GOTO 2900
02880 FP=FP+BA(IBA)
02890 NBPTLIS=NBPTLIS+1
02900 NEXT KK
```

```

02910 FP=FP/NBPTLIS
02920 Y=Y0-GFP(1)*FP
02930 GOTO 2950
02940 Y=YDER1
02950 VECTEK(X,Y)
02960 YDER1=Y
02970 NEXT JJ
02980 IF (STRSCT+2)=ENDSCT THEN GOTO 3020
02990 STRSCT=STRSCT+3
03000 NEXT II
03010 NEXT DES
03020 STRSCT=STRSCT-NBSCTLU
03030 RETURN
03040 REM .....Echelles.....
03050 GOTO 5880
03060 DEF ECHELLE
03070 REM .....CANALX.....
03080 PAS= INT(NBMOD/11)+1
03090 FOR DES=1 TO 2
03100 Y0=2864
03110 IF DES=2 THEN Y0=1508
03120 POSTEK(X0,Y0)
03130 FOR II=MODEP TO(NBMOD+MODEP-1) STEP PAS
03140 X=X0+GX*(II-MODEP)*#80
03150 POSTEK(X,Y0)
03160 Y=Y0+10
03170 GONCON
03180 VECTEK(X,Y)
03190 Y=Y+10
03200 POSTEK(X,Y)
03210 CANAL=(II-MODEP)*#80+CANDEP+(DES-1)*NBMOD*#80
03220 CH#= STR$(CANAL)
03230 ALPHA
03240 NEXT II
03250 NEXT DES
03260 REM .....LAMBDA.....
03270 NBSCTLU=0
03280 DEBUTPAGE
03290 FOR DES=1 TO 2
03300 XDER=158
03310 Y0=1732
03320 IF DES=2 THEN Y0=376
03330 FOR II=MODEP TO(NBMOD+MODEP-1)
03340 MAT MAT1=MAT2
03350 MAT MAT2=MAT3
03360 CURADR=#2300
03370 RDSC
03380 NBSCTLU=NBSCTLU+3
03390 FOR JJ=#81 TO #0100
03400 IF BA(JJ*3)()#FF THEN GOTO 3560
03410 X=X0+GX*((II-MODEP)*#80+JJ-#80)
03420 LAMBDA=0.0
03430 CANAL=CANDEP+(II-MODEP)*#80+JJ-#80+(DES-1)*NBMOD*#80
03440 FOR LL=1 TO NBPARG
03450 LAMBDA=LAMBDA+PAR(LL)* EXP((LL-1)* LOG(CANAL))
03460 NEXT LL
03470 IF X<XDER+200 THEN GOTO 3560
03480 IF X>3738 THEN GOTO 3560

```

```

03490 POSTEK(X,Y0)
03500 VECTEK(X,Y0-10)
03510 POSTEK(X,Y0-81)
03520 A$= STR$( INT(LAMBDA))
03530 CH$="."+A$
03540 ALPHA
03550 XDER=X
03560 NEXT JJ
03570 IF (STRSCT+2)=ENDSCT THEN GOTO 3610
03580 STRSCT=STRSCT+3
03590 NEXT II
03600 NEXT DES
03610 STRSCT=STRSCT-NBSCTLU
03620 TETE=0
03630 RETURN
03640 REM .....Cadres.....
03650 GOTO 5880
03660 DEF CADRE
03670 POSTEK(0,0)
03680 GONCON
03690 VECTEK(4095,0)
03700 VECTEK(4095,3123)
03710 VECTEK(0,3123)
03720 VECTEK(0,0)
03730 POSTEK(158,376)
03740 GONCON
03750 VECTEK(3938,376)
03760 VECTEK(3938,1508)
03770 VECTEK(158,1508)
03780 VECTEK(158,376)
03790 POSTEK(158,1732)
03800 GONCON
03810 VECTEK(3938,1732)
03820 VECTEK(3938,2864)
03830 VECTEK(158,2864)
03840 VECTEK(158,1732)
03850 RETURN
03860 REM .....Etalonnage.....
03870 GOTO 5880
03880 DEF FPETALON
03890 PRINT "INTERVALLE SPECTRALE LIBRE"
03900 PRINT "NO INTERVALLE","INTERVALLE(MHZ)"
03910 SOM=0.0
03920 FOR JJ=2 TO NOPIC
03930 LB=ILAMBDA
03940 DT=0.0
03950 FOR LL=1 TO NBPAP
03960 DT=DT+PAR(LL)*( EXP((LL-1)* LOG(CPIC(JJ)))- EXP((LL-1)* LOG(CPIC(JJ-1))))
03970 LB=LB+1E-4*PAR(LL)* EXP((LL-1)* LOG(CPIC(JJ)))
03980 NEXT LL
03990 DT=DT*2.997925E8/ SQ(LB)
04000 PRINT JJ-1,DT
04010 SOM=SOM+DT
04020 NEXT JJ
04030 ISL=SOM/(NOPIC-1)
04040 PRINT "INTERVALLE MOYEN="; ABS(ISL)
04050 FOR II=1 TO NORAIE
04060 IF CRAIE(II)>CPIC(1) THEN GOTO 4080

```

```

04070 NEXT II
04080 NPREM=II
04090 NPREM1=II
04100 FOR JJ=2 TO NOPIC
04110 FOR II=NPREM TO NORAIE
04120 IF CRAIE(II) CPIC(JJ) THEN GOTO 4170
04130 DELTA=(CPIC(JJ)-CRAIE(II))*ISL/(CPIC(JJ)-CPIC(JJ-1))
04140 POSMHZ(II)=(JJ-1)*ISL-DELTA
04150 NDER=II
04160 NEXT II
04170 NPREM=II
04180 NEXT JJ
04190 REM .....CALCUL HORS FP.....
04200 IF NPREM1=1 THEN GOTO 4240
04210 FOR II=1 TO NPREM1-1
04220 POSMHZ(II)=(CRAIE(II)-CPIC(1))*ISL/(CPIC(2)-CPIC(1))
04230 NEXT II
04240 IF NDER=NORAIE THEN GOTO 4290
04250 FOR II=(NDER+1) TO NORAIE
04260 DELTA=(CRAIE(II)-CPIC(NOPIC))*ISL/(CPIC(NOPIC)-CPIC(NOPIC-1))
04270 POSMHZ(II)=NOPIC*ISL+DELTA
04280 NEXT II
04290 PRINT "*****";
04300 PRINT "*****"
04310 PRINT " N *CENTRE ABSOLU *CENTRE REL/LBM*CENTRE REL/FP *";
04320 PRINT " INTENSITE * MAXIMUM *";
04330 PRINT " *(-";
04340 PRINT ILAMBDA;
04350 PRINT ", e4Ang)* (MHZ) * (MHZ) * (NB PHOTONS) *";
04360 PRINT " (NB PHOTONS) *";
04370 PRINT "*****";
04380 PRINT "*****"
04390 FOR II=1 TO NORAIE
04400 LAMBDA1=0.0
04410 LAMBDA0=0.0
04420 FOR LL=1 TO NBPAP
04430 LAMBDA1=LAMBDA1+PAR(LL)* EXP((LL-1)* LOG(CRAIE(II)))
04440 LAMBDA0=LAMBDA0+PAR(LL)* EXP((LL-1)* LOG(CPIC(1)))
04450 NEXT LL
04460 LB=LAMBDA1*1E-4+ILAMBDA
04470 DELTA=(LAMBDA1-LAMBDA0)*2.997925E8/ SQ(LB)
04480 PRINT II; TAB(4);"*";LAMBDA1; TAB(19);"*";DELTA; TAB(34);"*";POSMHZ(II);
04490 PRINT TAB(49);"*";INTENSITE(II); TAB(64);"*";MAXSSR(II)
04500 NEXT II
04510 PRINT "*****";
04520 PRINT "*****"
04530 RETURN
04540 REM .....Pointe raies et F.P.....
04550 GOTO 5880
04560 DEF POINTE
04570 NBSCTLU=0
04580 INIT
04590 INPUT "SEUIL SSR",SLSSR
04600 Y=1732+GSSR(1)*SLSSR
04610 POSTEK(X0,Y)
04620 X=X0+50
04630 VECTEK(X,Y)
04640 INPUT "NOUVEAU SEUIL",NS#

```

```
04650 IF NS#="0" THEN GOTO 4590
04660 INPUT "SEUIL FP",SLFP
04670 Y=2864-GFP(1)*SLFP
04680 POSTEK(X0,Y)
04690 X=X0+50
04700 VECTEK(X,Y)
04710 INPUT "NOUVEAU SEUIL",NS#
04720 IF NS#="0" THEN GOTO 4660
04730 ACIA0=3
04740 INPUT "INTENSITE MOYENNE D'UN MODE",INTEM
04750 INPUT "NMX",NMX
04760 INPUT "CANAL DE DEPART,CANAL DE FIN",CDEP,CFIN
04770 DEBUTPAGE
04780 PRINT "PAGE:",PAGE
04790 INPUT "VOULEZ VOUS L'IMPRESSION EN CANAUX",CT#
04800 IF CT#="N" THEN GOTO 4820
04810 PRINT "NUMERO RAIE","CENTRE DE GRAVITE","INTENSITE","MAXIMUM"
04820 FOR DES=1 TO 2
04830 FOR II=MODEP TO(MODEP+NBMOD-1)
04840 MAT MAT1=MAT2
04850 MAT MAT2=MAT3
04860 CURADR=$2300
04870 RDST
04880 NBSCTLU=NBSCTLU+3
04890 FOR JJ=$81 TO $0100
04900 CANAL=CANDEP+(II-MODEP)*$80+(JJ-$80)+(DES-1)*NBMOD*$80
04910 IF CANAL(CDEP OR CANAL)CFIN THEN GOTO 5240
04920 SSR=0
04930 NBPTLIS=0
04940 IF BA(JJ*3)=$FF THEN GOTO 4960
04950 GOTO 4980
04960 SSR=SSRDER
04970 GOTO 5050
04980 FOR KK=JJ-NBLISSR TO JJ+NBLISSR
04990 IBA=3*KK-2
05000 IF BA(IBA+2)=$FF THEN GOTO 5030
05010 SSR=SSR+BA(IBA)*$0100+BA(IBA+1)
05020 NBPTLIS=NBPTLIS+1
05030 NEXT KK
05040 SSR=SSR/NBPTLIS
05050 IF SSR<SLSSR THEN GOTO 5110
05060 TROUVE=TROUVE+1
05070 INTE=INTE+SSR
05080 NUM=NUM+SSR*CANAL
05090 IF SSR>MAX THEN MAX=SSR
05100 GOTO 5230
05110 IF TROUVE=0 THEN GOTO 5230
05120 TROUVE=0
05130 IF INTE<(NMX*MAX) THEN GOTO 5200
05140 NORAIE=NORAIE+1
05150 MAXSSR(NORAIE)=MAX
05160 CRAIE(NORAIE)=NUM/INTE
05170 INTENSITE(NORAIE)=INTE
05180 IF CT#="N" THEN GOTO 5200
05190 PRINT NORAIE,CRAIE(NORAIE),INTE,MAX
05200 MAX=0
05210 INTE=0
05220 NUM=0
```

```
05230 SSRDER=SSR
05240 NEXT JJ
05250 IF (STRSCT+2)=ENDSCT THEN GOTO 5290
05260 STRSCT=STRSCT+3
05270 NEXT II
05280 NEXT DES
05290 STRSCT=STRSCT-NBSCTLU
05300 REM .....PTFP.....
05310 NBSCTLU=0
05320 DEBUTPAGE
05330 IF CT#="N" THEN GOTO 5350
05340 PRINT "NUMERO DU MODE", "CENTRE DE GRAVITE", "INTENSITE"
05350 FOR DES=1 TO 2
05360 FOR II=MODEP TO (MODEP+NBMOD-1)
05370 MAT MAT1=MAT2
05380 MAT MAT2=MAT3
05390 CURADR=#2300
05400 RDSCT
05410 NBSCTLU=NBSCTLU+3
05420 FOR JJ=#81 TO #0100
05430 CANAL=CANDEP+(II-MODEP)*#80+(JJ-#80)+(DES-1)*NBMOD*#80
05440 IF CANAL(CDEP OR CANAL)CFIN THEN GOTO 5740
05450 FP=0
05460 NBPTLIS=0
05470 IF BA(JJ*3)=#FF THEN GOTO 5490
05480 GOTO 5510
05490 FP=FPDER
05500 GOTO 5580
05510 FOR KK=JJ-NBLISFP TO JJ+NBLISFP
05520 IBA=3*KK
05530 IF BA(IBA)=#FF THEN GOTO 5560
05540 FP=FP+BA(IBA)
05550 NBPTLIS=NBPTLIS+1
05560 NEXT KK
05570 FP=FP/NBPTLIS
05580 IF FP<SLFP THEN GOTO 5630
05590 TROUVE=TROUVE+1
05600 INTE=INTE+FP
05610 NUM=NUM+FP*CANAL
05620 GOTO 5730
05630 IF TROUVE=0 THEN GOTO 5730
05640 TROUVE=0
05650 IF INTE<INTEM/3 THEN GOTO 5710
05660 INTEM=(INTEM+INTE)/2
05670 NOPIC=NOPIC+1
05680 CPIC(NOPIC)=NUM/INTE
05690 IF CT#="N" THEN GOTO 5710
05700 PRINT NOPIC, CPIC(NOPIC), INTE
05710 INTE=0
05720 NUM=0
05730 FPDER=FP
05740 NEXT JJ
05750 IF (STRSCT+2)=ENDSCT THEN GOTO 5790
05760 STRSCT=STRSCT+3
05770 NEXT II
05780 NEXT DES
05790 STRSCT=STRSCT-NBSCTLU
05800 TETE=0
```

```

05810  FPETALON
05820  PRINT ESCBEL$
05830  RETURN
05840  REM .....
05850  REM *****
05860  REM ***** PRINCIPAL *****
05870  REM *****
05880  REM
05890  ESCF$= CHR$(1B)+"F"
05900  AA$= CHR$(7)
05910  ESCBEL$=AA$+" "+AA$+" "+AA$+" "+AA$+" "+AA$
05920  FOR IP=1 TO 31
05930  ESCBEL$=ESCBEL$+ CHR$(7)
05940  NEXT IP
05950  ESCE$= CHR$(1B)+"E"
05960  PRINT ESCE$
05970  ZFLAG=1
05980  INPUT "PREMIERE PAGE",FSPAGE
05990  INPUT "NOMBRES DE TABLES",NBTAB
06000  INPUT "NOMBRE DE MODULES 128/DESSIN",NBMOD
06010  INPUT "GAIN SUR SSR",GSSR(1)
06020  INPUT "GAIN SUR FP",GFP(1)
06030  INPUT "PREMIERS CHIFFRES DE LAMBDA",ILAMBDA
06040  INPUT "TEMPO",TEMPO
06050  INPUT "RESOLUTION GRAPHIQUE",RESOLUTION
06060  INPUT "DIMENSION DES CARACTERES",XYVAL$
06070  INPUT "NBPARG POUR LISSAGE DE LAMBDA",NBPARG
06080  FOR II=1 TO NBPARG
06090  PRINT "A";II-1;
06100  INPUT PAR(II)
06110  NEXT II
06120  CURDRV=1
06130  NUMSCT=3
06140  GX=3781/(NBMOD*128)
06150  FOR IP=1 TO NBTAB
06160  LISSSR
06170  LISFP
06180  SSRDER=0
06190  NORAIE=0
06200  INTE=0
06210  NUM=0
06220  MAX=0
06230  FPDER=0
06240  NORAIEDER=0
06250  NOPICDER=0
06260  NOPIC=0
06270  SAUT=(NBMOD-1)/(RESOLUTION/128)+1
06280  TABLE
06290  DEPMOD
06300  ENDPAGE=FSPAGE+ INT((NBSCT-1)/(NBMOD*6))
06310  FOR PAGE=FSPAGE TO ENDPAGE
06320  CANDEP=(PAGE-FSPAGE)*2*NBMOD*$80+(MODEP-1)*$80
06330  STRSCT=STRS+1+(PAGE-FSPAGE)*6*NBMOD+(MODEP-1)*3
06340  PRINT "PAGE",PAGE
06350  REM .....PREM APPEL A ALPHA POUR INIT.....
06360  ANGLE$="0"
06370  FONT$="9"
06380  INPUT "VOULEZ VOUS LE DESSIN",TRACE$

```

PAGE 012 SLHR7FF .SA:1

```
06390 IF TRACE#="N" THEN GOTO 7010
06400 INIT
06410 POSTEK(60,3000)
06420 CH#=STR$(PAGE)
06430 ALPHA
06440 SPECTRE
06450 ETALON
06460 TETE=0
06470 CADRE
06480 ECHELLE
06490 CH#=STR$(ILAMBDA)
06500 POSTEK(23,1651)
06510 ALPHA
06520 POSTEK(23,295)
06530 ALPHA
06540 FOR JP=1 TO 2
06550 X=3958
06560 Y=2884
06570 IF JP=2 THEN Y=1528
06580 POSTEK(X,Y)
06590 CH#="Canal"
06600 ALPHA
06610 Y=1651
06620 IF JP=2 THEN Y=295
06630 POSTEK(X,Y)
06640 CH#="J"
06650 ALPHA
06660 POSTEK(4000,0)
06670 NEXT JP
06680 ACIAD=#3
06690 INPUT "VOULEZ VOUS LE BARATIN",CT#
06700 IF CT#="N" THEN GOTO 7010
06710 INIT
06720 POSTEK(158,100)
06730 CH#="Date:"
06740 ALPHA
06750 INPUT "DATE",CH#
06760 ALPHA
06770 CH#=" Identificateur:"
06780 ALPHA
06790 INPUT "IDENTIFICATEUR",CH#
06800 ALPHA
06810 CH#=" Disque:"
06820 ALPHA
06830 INPUT "DISQUE",CH#
06840 ALPHA
06850 CH#=" Table:"+STR$(NUTAB)
06860 ALPHA
06870 CH#=" Strsct:"+STR$(STRS)+" Nbsct:"+STR$(NBSCT)
06880 ALPHA
06890 CH#=" Enregistrement:"
06900 ALPHA
06910 INPUT "ENREGISTREMENT",CH#
06920 ALPHA
06930 CH#=" Tempo(ms):"+STR$(TEMPO)
06940 ALPHA
06950 POSTEK(158,100)
06960 FOR LL=1 TO NBPAP
```

```
06970 CH$="A"+ STR$(LL-1)+"="+ STR$(PAR(LL))+ " "
06980 ALPHA
06990 NEXT LL
07000 ACIA0=#3
07010 INPUT "VOULEZ VOUS LE POINTE",CT$
07020 IF CT$="N" THEN GOTO 7160
07030 POINTE
07040 INIT
07050 POSTEK(3500,10)
07060 CH$="I. S. L="+ STR$( ABS(ISL))
07070 ALPHA
07080 REM
07090 ACIA0=3
07100 INPUT "VOULEZ VOUS LES NUMEROS",CT$
07110 IF CT$="N" THEN GOTO 7160
07120 INIT
07130 NUMERORAIE
07140 NUMEROPIC
07150 ACIA0=#3
07160 PAUSE
07170 PAUSE
07180 PAUSE
07190 STRSCT=STRSCT+NBSCTLU
07200 NORAIEDER=NQRAIE
07210 NOPICDER=NOPIC
07220 NEXT PAGE
07230 NEXT IP
07240 INPUT "VOULEZ VOUS CONTINUER",CT$
07250 IF CT$="N" THEN STOP "ON PEUT RELANCER PAR ;G"
07260 GOTO 5880.
07270 ACIA0=3
07280 ZFLAG=0
07290 END
```

ANNEXE III

STRUCTURE ROVIBRATIONNELLE DE L'ETAT 1'g

A rotation nulle, les écarts vibrationnels se calculent facilement à grande distance internucléaire grâce à la théorie de Leroy (1) qui conduit à la relation suivante :

$$\hbar \omega_v = \frac{\partial E(v)}{\partial v} = K_n (E_D - E(v))^{\frac{n+2}{2n}}$$

$$\text{avec } K_n = \hbar \frac{2\pi}{\mu} \frac{\Gamma(1 + \frac{1}{n})}{\Gamma(\frac{1}{2} + \frac{1}{n})} \frac{n}{(C_n)^{1/n}}$$

où Γ désigne la fonction gamma usuelle, n prend la valeur du degré du terme multipolaire qui domine dans l'énergie d'interaction électrostatique. Pour l'état 1'g qui nous intéresse $n = 5$ (2).

La connaissance de la courbe de potentiel à longue distance internucléaire permet donc de déterminer les écarts vibrationnels.

Si la théorie de Leroy interprète généralement bien les écarts vibrationnels, il n'en est pas de même pour les constantes rotationnelles qui dépendent en fait aussi de la partie répulsive de la courbe de potentiel.

Nous avons donc cherché à construire le potentiel de l'état 1'g avec le

modèle suivant : on prend un potentiel de Morse déterminé par sa profondeur D_e et son rayon d'équilibre r_e que l'on raccorde en position et tangente au potentiel calculé ab-initio par Saute et Aubert-Frécon (2) pour des distances internucléaires supérieures à 7 \AA .

Par analogie avec les états $1u$ et $2u$ expérimentalement connus (3) et ayant même limite de dissociation que l'état fondamental on déduit que :

$$\begin{aligned} 400 < D_e < 900 \text{ cm}^{-1} \\ 3.5 < r_e < 3.7 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Pour un couple (D_e, r_e) , les positions des niveaux et les constantes rotationnelles sont obtenues par une procédure inverse d'un RKR.

Après de nombreux essais les solutions les plus satisfaisantes convergeaient vers une profondeur de puits importante telle que $D_e \approx 900 \text{ cm}^{-1}$.

Dans un travail récemment publié (4) et complètement indépendant du nôtre, un état ayant même limite de dissociation que $B O_u^+$ et tel que $D_e = 864 \text{ cm}^{-1}$ et $r_e = 3.64 \text{ \AA}$, a été mis en évidence grâce à une expérience à trois photons (figure VI.23). Les auteurs de la référence citée hésitent entre un état O_g^+ et $1g$; il semblerait que l'on puisse attribuer leurs observations à notre état $1'g$ puisque selon Saute et Aubert-Frécon, l'état O_g^+ est dissociatif.

C'est pourquoi, nous nous sommes limités ici à donner le résultat se rapprochant le plus de cet état expérimentalement observé avec :

$$\begin{aligned} D_e &= 900 \text{ cm}^{-1} \\ r_e &= 3.54 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$B O_u^+$			1^1g		
v'	$E - E_D$ (cm^{-1})	Bv' (cm^{-1})	v	$E - E_D$ (cm^{-1})	Bv (cm^{-1})
70	28.04	0.00748	40	36.93	0.00854
71	23.00	0.00701	41	29.12	0.00774
72	18.62	0.00654	42	22.19	0.00717
73	14.86	0.00607	43	16.55	0.00658
74	11.68	0.00560	44	12.49	0.00607
75	9.01	0.00514	45	9.47	0.00552
76	6.793	0.00467	46	6.97	0.00498
77	4.995	0.00421	47	5.01	0.00446
78	3.558	0.00375	48	3.50	0.00396
79	2.44	0.00329	49	2.34	0.00346
80	1.60	0.00284	50	1.49	0.00296
81	0.988	-	51	0.885	0.00208

Tableau A.III.1.

La figure A.III.1 donne l'allure générale de ce potentiel. Deux résonances apparaissent : l'une située à environ 5 cm^{-1} ($v' = 78$) de la limite de dissociation, l'autre ($v' = 58$) à 170 cm^{-1} . Cette dernière est en fait très sensible à une variation de D_e et r_e et la localisation que nous donnons est très approximative ; elle existe néanmoins et pourrait peut-être expliquer l'anomalie notée par Bordé et al (5) concernant la shf de la raie R(98)58-1 observée par Foth et Spieweck (6).

Le détail de la résonance qui nous intéresse est donné sur la figure A.III.2. et tableau A.III.2. Les écarts d'énergies entre les niveaux de l'état $B O_u^+$ et ceux de l'état $1'g$ sont bien du même ordre de grandeur que l'élément de matrice hyperfin pour $v' = 76, 77$ et 78 et s'en écartent rapidement de part et d'autre de ces valeurs. Le modèle choisi permet donc bien d'interpréter la rupture locale de l'approximation de la théorie des perturbations au 2ème ordre.

Le tableau suivant reporte la comparaison entre les résultats expérimentaux (Chapitre VI) et ceux obtenus par ce modèle.

	exp (cm^{-1})	th (cm^{-1})
$\Delta E_{77, v_2}$	0.15 ± 0.03	$- 0.015$
$\Delta E_{78, v_3}$	0.06 ± 0.03	0.06
Bv_1	0.0052 ± 0.0001	0.0050
Bv_2	0.004 ± 0.0003	0.0045
Bv_3	0.0033 ± 0.0004	0.0040
$v_1 = 46$	$v_2 = 47$	$v_3 = 48$

Tableau A.III.2.

Il convient de rappeler que dans la procédure de diagonalisation directe des matrices d'interactions hyperfines entre l'état $B O_u^+$ et $1'g$, les seuls para-

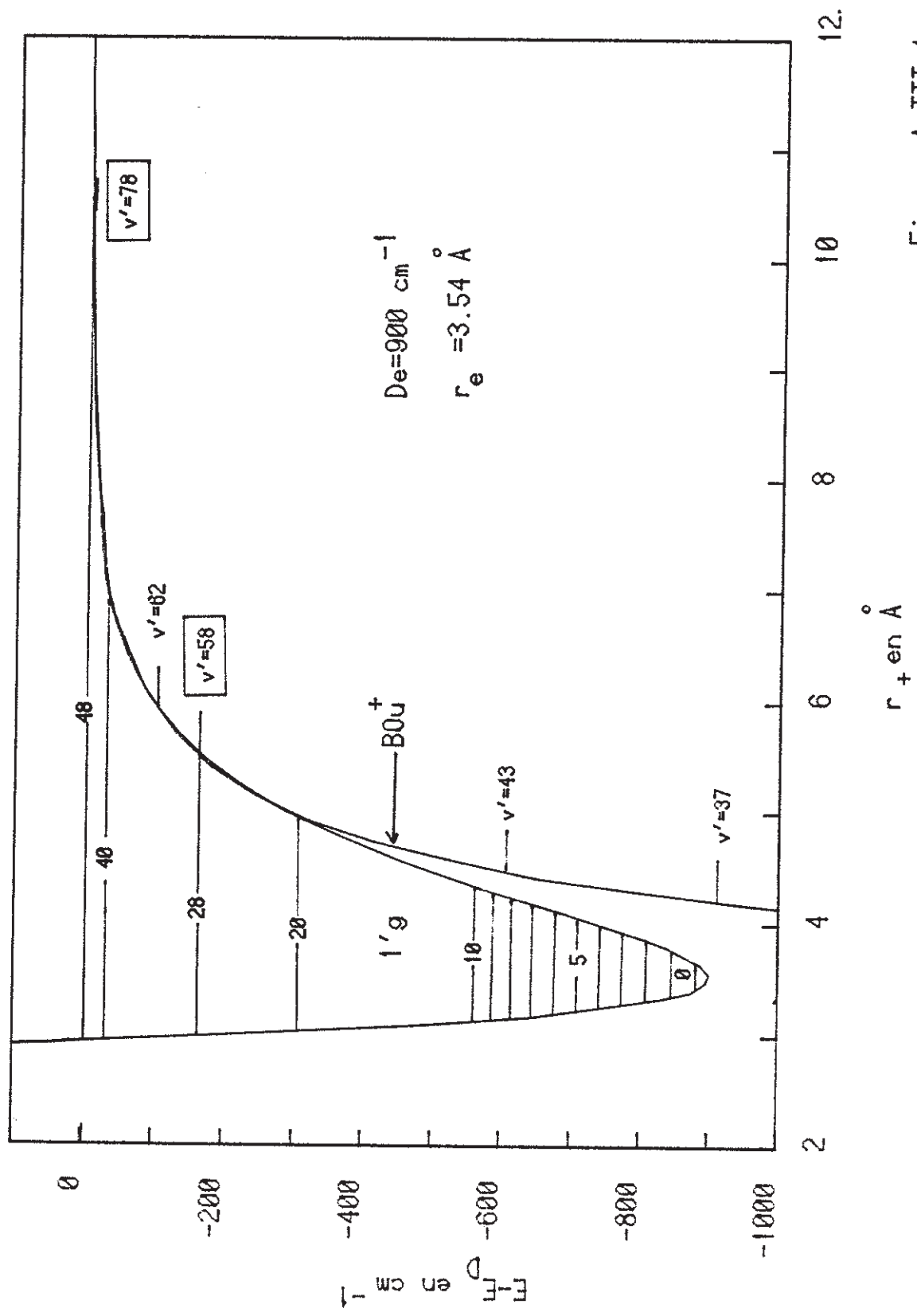


Figure A III.1

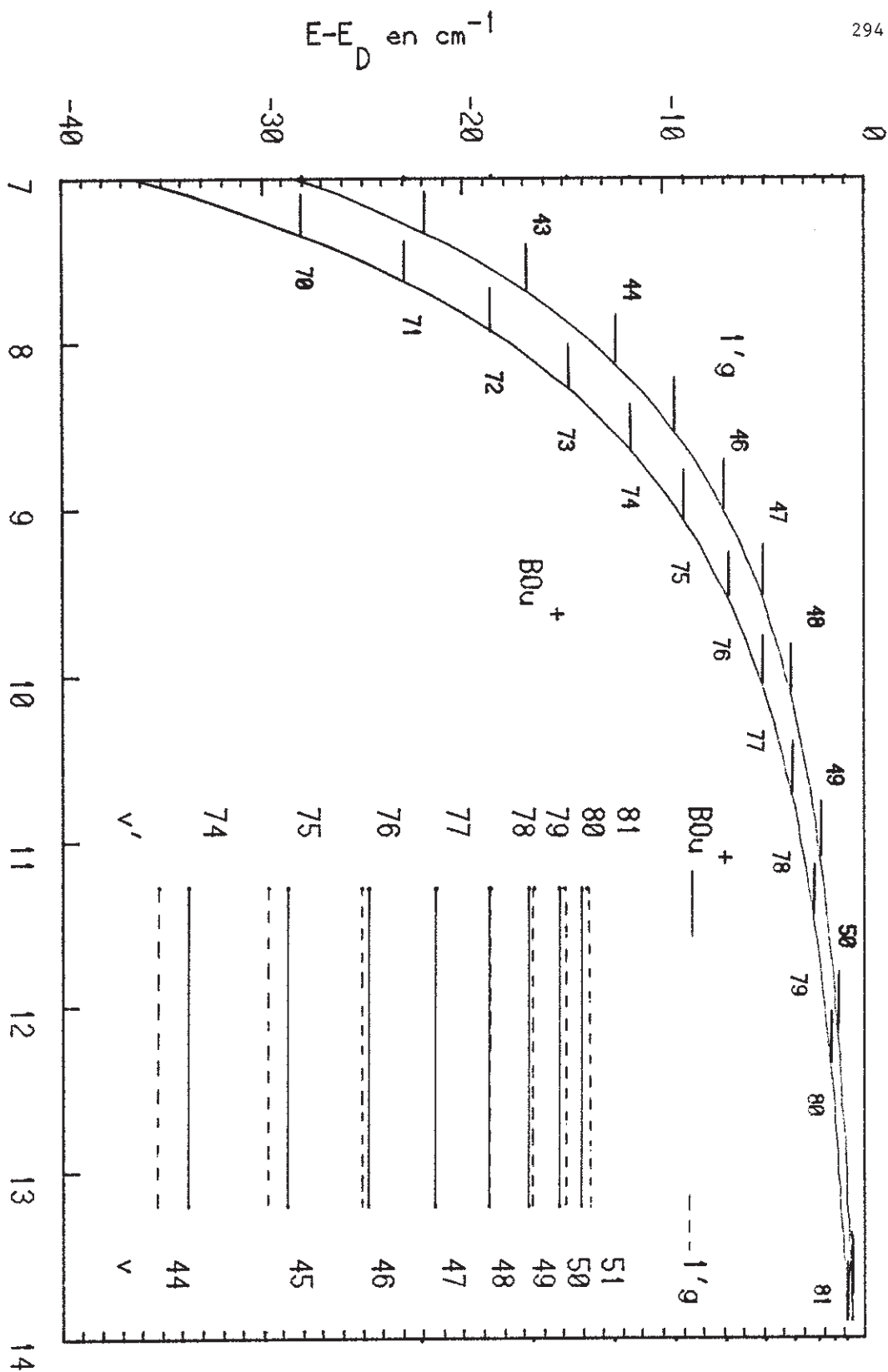


Figure A III. 2

mètres ajustables sont :

$$B_v(1'g)$$

et $\Delta E = \Delta E_{vv} + \Delta B_v J'(J'+1)$

B_v intervient directement puisque un niveau rotationnel J' de l'état $B O_u^+$ est perturbé par les niveaux $J'-1$, J' et $J'+1$ de l'état $1'g$. Dans la procédure d'ajustement, B_v est maintenu fixe, seul ΔE est modifié pas à pas.

L'accord entre théorie et expérience n'est que partiel; en particulier, la valeur théorique de $B_{v_2}(1'g)$ inférieur à $B_{77}(O_u^+)$ ne permet pas d'expliquer l'évolution des courbes de la figure VI.21.

Pour inverser l'ordre de ces deux constantes rotationnelles il faudrait que l'état $1'g$ coupe l'état $B O_u^+$ entre les vibrationnels 76 et 77 puisque $B_{v_1}(1'g) - B_{76}(O_u^+)$, (déterminé avec une bonne précision par la pente des droites des figures VI.16 et 17) est positif. Ceci remettrait en cause les résultats de Saute et Aubert-Frécon.

Il est difficile de conclure compte tenu de l'aspect très approximatif du modèle utilisé qui a tout de même l'avantage de donner une image physique de la perturbation mise en évidence.

REFERENCES

- (1) R.J. LEROY, R.B. BERNSTEIN, J. Chem. Phys. 52, 3869 (1970)
- (2) M. SAUTE et AUBERT-FRECON, J. Chem. Phys. 77, 5639 (1982)
- (3) F. MARTIN, S. CHURASSY, R. BACIS, R.W. FIELD and J. VERGES, J. Chem. Phys. 79, 8 (1983)
- (4) TAKASHI ISHIWATA, HIROKAZU OHTOSHI, MAMORU SAKAKI et IKUZO TANAKA
J. Chem. Phys. 80, 1411 (Fév. 1984)
- (5) C. BORDE, G. CAMY, B. DECOMPS, J.P. DESCOURBES and J. VIGUE
J. Phys. 42, 1393 (1981)
- (6) H.J. FOTH and F. SPIEWECK, Chem. Phys. Lett. 65, 347 (1979).

Auteur : PIQUE Jean-Paul

Titre : Etude des interactions hyperfines dans les molécules diatomiques homonucléaires
Application à l'Iode et au Brome

Thèse : Doctorat d'Etat ès Sciences Physique

Mots clés : Hamiltonien hyperfin
Molécule diatomique
Structure hyperfine
Prédissociation hyperfine
Symétrie gerade-ungerade
Iode
Brome
Spectroscopie sub-doppler
Jet supersonique
Absorption saturée
Excitation laser

Résumé :

Ce travail présente une étude théorique et expérimentale détaillée des interactions hyperfines dans les molécules diatomiques homonucléaires. L'établissement des relations qui les régissent fait un large appel aux considérations de symétrie et conduit à une expression générale de l'élément de matrice hyperfin entre deux états électroniques quelconques. Deux situations sont particulièrement considérées : la prédissociation et surtout le voisinage d'une limite de dissociation où la valeur de cet élément de matrice peut s'obtenir par un calcul ab-initio à partir des paramètres atomiques correspondants. L'étude expérimentale a porté sur l'iode et le brome : les techniques employées (laser à colorant, jet supersonique, acquisition de données sur micro-ordinateur) y ont fait la preuve de leur efficacité. L'existence d'une prédissociation hyperfine dans la molécule Br_2 , superposée à la prédissociation gyroscopique, a ainsi pu être démontrée pour la première fois. Une étude détaillée de la structure hyperfine des niveaux vibrationnels (v' , J') de l'état électronique B de $^{127}\text{I}_2$ près de la limite de dissociation $^2\text{P}_{1/2} - ^2\text{P}_{3/2}$ a d'autre part permis d'observer, aux alentours du vibrationnel $v'=77$, une perturbation hyperfine de l'état B (ungerade) par un état de symétrie gerade : il s'agit là de la première mise en évidence directe d'une telle brisure de symétrie u-g par interaction hyperfines, soupçonnée depuis longtemps.