

Orsay
n° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS - SUD
CENTRE D'ORSAY

*A Claude Amiot.
Je garderais un bon
souvenir de notre
collaboration.*

Mehdi

THESE

présentée
pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES

par

El Mehdi AZAROUAL

Sujet

**Réalisation et caractérisation de jets de Ti et TiO.
Spectroscopie et dynamique réactionnelle.**

Soutenue le 16 juin 1994 à Orsay devant la Commission d'examen

Alberto Beswick	Président
Claude Amiot	
Michel Costes	Rapporteur
Gérard Gouédard	
Paul Luc	
Joël Schamps	Rapporteur
Raymond Vetter	

A mes parents

A Nathalie

A Youssef, Nabila et Mohammed

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire Aimé Cotton à Orsay. Je remercie C. Bréchnignac, Directeur du laboratoire, pour son accueil et son soutien.

Je remercie mon directeur de thèse P. Luc qui a suivi ce travail de A à Z. J'étais très touché par sa disponibilité qui n'a d'égale que sa passion pour l'opéra.

Je tiens à remercier R. Vetter, "Le chef". Il a dirigé cette thèse avec patience et persévérance. Il a été, dans mon intérêt, très exigeant pendant les expériences et sans pardon pendant la rédaction. J'espère qu'il trouvera ici l'aboutissement de ses efforts.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à C. Amiot pour son aide, ses conseils et ses encouragements. Il m'a fait profiter de ses calculs théoriques avec beaucoup de délicatesse.

Je remercie Messieurs A. Beswick et G. Gouédard pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de participer au jury.

Messieurs M. Costes et J. Schamps ont gentiment accepté la tâche ingrate de rapporteurs. Je les en remercie vivement.

Lors de la mise au point d'un dispositif expérimental, le bureau de dessin est un passage obligatoire. Je n'oublierai donc pas de remercier les dessinateurs qui ont réalisé en plus certains graphiques de cette thèse. Les mécaniciens de l'atelier ont toujours accepté avec gentillesse de fabriquer mes petites et grandes pièces. Qu'ils trouvent ici mon admiration et mes sincères remerciements.

Je profite de cette page pour saluer tout le personnel du laboratoire pour l'accueil chaleureux et les encouragements permanents.

A mes camarades je dis Pardon pour mes mauvaises humeurs quand ça allait mal et Merci de m'avoir encouragé pendant toute cette thèse. A ceux qui ont soutenu la leur je dis bonne chance et aux autres je dis courage.

Je ne t'ai pas oublié Nathalie, mais je ne trouve pas de mots pour remercier celle que j'aime.

$$\Delta V = \frac{1}{2H_0 \tau} \sim 1 \text{ Mpc}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \Delta V &= 30 \text{ Mpc} = 30 \cdot 10^6 = \frac{1}{2H_0 \tau} \\ \tau &= \frac{1}{2H_0 \cdot 30 \cdot 10^6} = \frac{10^{-6}}{2H_0 \cdot 30} = \frac{10^{-6}}{188} = \frac{10^{-9}}{0,188} = 5,3 \cdot 10^{-9} \end{aligned} \right.$$

$$\Rightarrow \boxed{1 \text{ Mpc} \sim 5,3 \text{ ms}}$$

$$\sigma_0 (Q_{1ef} (41)) = \underline{17022,706 \text{ cm}^{-1}}$$

$$(\sigma_c) = \sigma_0 + 32 \text{ mpc} = \underline{17022,738 \text{ cm}^{-1}}$$

$$\text{largem}(\sigma_c) = 1,7 \cdot 10^2 \text{ mpc} \rightarrow \tau \gtrsim 3 \text{ ms} \rightarrow \tau \sim 1 \mu\text{s}$$

$$\text{largem}(Q_{1ef}) = \frac{4 \text{ mpc}}{\sim 4,5} \rightarrow \underline{\underline{\tau \sim 1,3 \text{ ms}}}$$

$$Q_{1ef} 41 \quad \underline{4,6 \text{ mpc}} \quad 1-$$

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre 1

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.	Introduction	18
II.	Description du dispositif expérimental	18
III.	Réalisation d'un jet de titane	19
IV.	Caractéristiques du jet	22
V.	Caractérisation par fluorescence induite par laser	26
VI.	Spectre des transitions a $^3F_J \rightarrow z ^5D_J$ de Ti I	30

Chapitre 2

DEPLACEMENT ISOTOPIQUE DU TITANE

I.	Introduction	37
II.	Rappel théorique	39
III.	Etude expérimentale du déplacement isotopique du titane	45
	III.1. Résultats des mesures	46
	III.2. Séparation de l'effet de masse et de l'effet de volume	50
IV.	Structure hyperfine du titane	52

ASPECTS THEORIQUES DE SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE

I.	Introduction	59
II.	Hamiltonien moléculaire	60
	II.1. Expression de l'hamiltonien total	60
	II.2. Moments cinétiques et types de couplage	61
	II.3. Définition des fonctions de base	65
	II.4. Expression de H_0	65
	II.5. Expression de H_{rot}	67
	II.6. Expression de H_{sf}	67
III.	Notions de symétrie et règles de sélection	68
	III.1. Opérateurs de symétrie	68
	III.2. Symétries d'une molécule diatomique	69
	III.2.1. Symétrie + et - de la fonction d'onde électronique	69
	III.2.2. Symétrie g et u de la fonction d'onde électronique	69
	III.2.3. Symétrie s et a de la fonction d'onde totale	69
	III.2.4. Symétrie + et - de la fonction d'onde totale	70
	III.2.5. Symétrie e et f de la fonction d'onde totale	70
	III.3. Règles de sélection et notations	70
IV.	Eléments de matrice de l'hamiltonien	72
	IV.1. Dédoublément Λ	72
	IV.2. Base symétrisée de Wang	72
	IV.3. Expression des éléments de matrice	73
	IV.3.1. Eléments de matrice diagonaux	73
	IV.3.2. Eléments de matrice avec $\Delta\Lambda = \Delta\Sigma = 0$ et $\Delta\Sigma = \Delta\Omega = \pm 1$	74

IV.3.3. Éléments de matrice avec $\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1$ et $\Delta S = \Delta\Omega = 0$	75
IV.3.4. Éléments de matrice avec $\Delta\Lambda = \Delta\Omega = \pm 1$ et $\Delta S = \Delta\Sigma = 0$	75
IV.3.5. Éléments matriciels entre les sous états $^3\Pi_0^+$ et $^3\Pi_0^-$	75
IV.4. Distorsion centrifuge. Paramètres D, H, a_D et A_D	76
IV.4.1. Effet de H_{rot} seul	76
IV.4.2. Effet de $H_{rot} + H_{s-o}$	77
IV.5. Paramètres de dédoublement Λ	78
IV.6. Caractéristiques des états B $^3\Pi$ et X $^3\Delta$ de TiO	79
V. Détermination des constantes moléculaires	82
V.1. Introduction	82
V.2. Ajustement des constantes moléculaires par moindres carrés	83

Chapitre 4

ANALYSE ROTATIONNELLE DE LA BANDE

(1, 0) DU SYSTEME (B $^3\Pi$ - X $^3\Delta$) DE TiO

I. Introduction	91
II. Résumé des études antérieures	91
III. Enregistrement et dépouillement des spectres	95
III.1. Techniques expérimentales	95
III.2. Caractéristiques des enregistrements	95
III.3. Dépouillement des spectres	99
III.4. Identification des raies	100
IV. Description des spectres	101
V. Analyse des résultats	112
V.1. Diagrammes de Fortrat	112
V.2. Structure fine des niveaux X $^3\Delta$ ($v'' = 0$) et B $^3\Pi$ ($v' = 1$)	118

V.3. Dédoublément Λ dans le niveau $B^3\Pi (v' = 1)$	120
V.4. Constantes moléculaires des états $X^3\Delta$ et $B^3\Pi$	122
V.5. Liste des nombres d'ondes de la bande (1, 0)	125

Chapitre 5

ETUDE PRELIMINAIRE DE LA COLLISION REACTIVE

$Ti + O_2 \rightarrow TiO + O$ EN GEOMETRIE JET - GAZ

I. Introduction	143
II. Dispositif expérimental	145
III. Considérations énergétiques	146
III.1. Système {Ti + O ₂ }	146
III.2. Système {Ti + NO}	151
III.3. Distribution rovibrationnelle des produits TiO	152
III.4. Largeur Doppler des profils de fluorescence	155
IV. Détection des produits TiO	157
CONCLUSION	165

the 1990s, the number of people with a mental health problem has increased in the UK (Mental Health Act 1983, 1990).

There is a growing awareness of the need to improve the lives of people with mental health problems. The UK Government has set out a strategy for mental health care (Department of Health 1999). The strategy is based on the following principles: (1) to improve the lives of people with mental health problems; (2) to reduce the need for hospital care; (3) to improve the effectiveness of mental health services; (4) to improve the training and professional standards of mental health workers; (5) to improve the way in which mental health services are funded and managed; (6) to improve the way in which mental health services are evaluated and monitored.

The strategy is based on the following principles: (1) to improve the lives of people with mental health problems; (2) to reduce the need for hospital care; (3) to improve the effectiveness of mental health services; (4) to improve the training and professional standards of mental health workers; (5) to improve the way in which mental health services are funded and managed; (6) to improve the way in which mental health services are evaluated and monitored.

The strategy is based on the following principles: (1) to improve the lives of people with mental health problems; (2) to reduce the need for hospital care; (3) to improve the effectiveness of mental health services; (4) to improve the training and professional standards of mental health workers; (5) to improve the way in which mental health services are funded and managed; (6) to improve the way in which mental health services are evaluated and monitored.

The strategy is based on the following principles: (1) to improve the lives of people with mental health problems; (2) to reduce the need for hospital care; (3) to improve the effectiveness of mental health services; (4) to improve the training and professional standards of mental health workers; (5) to improve the way in which mental health services are funded and managed; (6) to improve the way in which mental health services are evaluated and monitored.

The strategy is based on the following principles: (1) to improve the lives of people with mental health problems; (2) to reduce the need for hospital care; (3) to improve the effectiveness of mental health services; (4) to improve the training and professional standards of mental health workers; (5) to improve the way in which mental health services are funded and managed; (6) to improve the way in which mental health services are evaluated and monitored.

The strategy is based on the following principles: (1) to improve the lives of people with mental health problems; (2) to reduce the need for hospital care; (3) to improve the effectiveness of mental health services; (4) to improve the training and professional standards of mental health workers; (5) to improve the way in which mental health services are funded and managed; (6) to improve the way in which mental health services are evaluated and monitored.

the 1990s, the number of people in the world who are living in poverty has increased from 1.1 billion to 1.5 billion (World Bank 1999).

There are a number of reasons for this increase in poverty. One of the main reasons is the rapid population growth in the developing world. The population of the world is expected to reach 6 billion by the year 2000, and 8 billion by the year 2025 (United Nations 1994). This rapid population growth is putting a strain on the world's resources, and is leading to a decline in the standard of living in many developing countries.

Another reason for the increase in poverty is the rapid technological change in the developed world. The developed world has experienced a rapid increase in technological change, which has led to a decline in the demand for low-skilled labour. This has led to a decline in the wages of low-skilled workers in the developed world, and has led to an increase in poverty in these countries.

There are a number of policy options that can be used to reduce poverty. One of the most important is to increase the investment in human capital. This can be done by increasing the investment in education and health care. This will help to increase the skills of the workforce, and will help to increase the productivity of the economy.

Another important policy option is to increase the investment in infrastructure. This can be done by increasing the investment in roads, bridges, and other infrastructure. This will help to reduce the cost of doing business, and will help to increase the productivity of the economy.

There are a number of other policy options that can be used to reduce poverty. These include increasing the minimum wage, increasing the tax on high-income earners, and increasing the social safety net. These policies can help to reduce the income gap between the rich and the poor, and can help to reduce poverty.

In conclusion, the world is facing a serious problem of poverty. The number of people living in poverty has increased from 1.1 billion to 1.5 billion in the 1990s. This is due to a number of factors, including rapid population growth and rapid technological change. There are a number of policy options that can be used to reduce poverty, including increasing the investment in human capital, increasing the investment in infrastructure, and increasing the minimum wage.

Introduction générale

Au niveau microscopique, une réaction chimique en phase gazeuse se produit à travers une collision réactive entre atomes ou molécules qui se recombinent entre eux pour donner naissance à de nouvelles espèces chimiques. La compréhension des mécanismes élémentaires, le contrôle et la mesure des paramètres qui régissent cette réaction relèvent du domaine d'une nouvelle discipline à la frontière de la physique et de la chimie : la dynamique réactionnelle.

Dans une première approche théorique, la notion de surface de potentiel et l'étude du système $\{H + H_2\}$ ont été développées par F. London en 1929 [1] et par H. Eyring et M. Polanyi en 1931 [2]. Sur le plan expérimental, les tout premiers travaux de M. Polanyi [3] concernent l'étude des flammes d'alcalins et d'halogènes. Les progrès apparus ensuite ont porté tant sur les expériences que sur les calculs théoriques.

Les premières expériences en configuration jet sur jet effectuées par D. R. Herschbach [4-6] ont permis d'étudier l'effet de collisions uniques et de sonder les produits de réaction dans leur état naissant. Ces expériences ont montré que la diffusion angulaire des produits n'est pas isotrope dans le centre de masse et elles ont apporté les premières informations sur le mécanisme réactionnel des systèmes étudiés. Les détecteurs à ionisation de surface, les seuls disponibles à l'époque, en limitaient l'application à des espèces de faible potentiel d'ionisation : alcalins et alcalino-terreux. Les techniques de spectrométrie de masse et de temps de vol ont permis de franchir ce cap : on a pu ainsi mesurer conjointement la distribution angulaire et la distribution de l'énergie de recul des produits. Cependant, la résolution énergétique de ces techniques était insuffisante pour caractériser tous les états quantiques des produits.

Les méthodes optiques permettent justement cette caractérisation :

* J. C. Polanyi [7] a développé dans les années 70 la technique de chimiluminescence infrarouge qui permet, dans le cas de réactions exoénergétiques, d'analyser les états excités des produits et d'accéder par suite à leur distribution vibrationnelle. Cependant, cette technique est limitée par la résolution des instruments d'analyse de la lumière et ne permet pas de déterminer la distribution rotationnelle.

* R. N. Zare [8, 9] a introduit en 1972 la technique de fluorescence induite par laser (L.I.F.) dont l'utilisation semble être plus souple et plus générale que la chimiluminescence infrarouge. Elle permet de sonder les états quantiques peuplés (état fondamental et états excités) des systèmes moléculaires possédant des transitions électroniques accessibles aux lasers disponibles et dont la spectroscopie est connue avec précision. La résolution de cette technique est principalement liée à la largeur spectrale des lasers utilisés.

* d'autres techniques optiques, essentiellement non linéaires, ont été développées par la suite comme par exemple l'ionisation multiphotonique résonnante (R.E.M.P.I.) [10] ou la spectroscopie Raman cohérente anti-Stokes (C.A.R.S.) [11, 12].

Grâce à la mise en œuvre de techniques expérimentales performantes (utilisation quasi systématique de lasers, génération de faisceaux moléculaires supersoniques,...), au développement des approches théoriques (modèles dynamiques, statistiques,...) et des moyens de calcul, l'étude des collisions réactives s'est étendue à des systèmes de plus en plus variés. Si la majorité de ces études concernent les réactions simples avec les alcalins, les alcalino-terreux et les halogènes dans leur état fondamental [13, 14], d'autres études, moins nombreuses, se sont intéressées à la réactivité d'atomes métalliques excités, dans des états métastables ou dans des états de courte durée de vie [15-19], ainsi qu'à la réactivité des métaux de transitions [20, 24]. Récemment, de nouvelles directions de recherche sont apparues comme par exemple la réactivité des états excités d'agrégats [25, 26], la dynamique des complexes de Van der Waals [27] ou encore la dynamique moléculaire résolue dans le temps [28], étude stimulée par le développement des laser femto-seconde.

Les lasers jouent donc un rôle majeur dans les expériences de dynamique réactionnelle. D'une part, ils permettent de préparer les réactants par l'excitation sélective de niveaux de structure fine et hyperfine de l'atome [15, 17, 29] ou par l'excitation sélective de niveaux rovibrationnels de la molécule [30-33], ils permettent de plus l'alignement et l'orientation des orbitales atomiques et moléculaires [34-36]. Ils ouvrent ainsi le champ d'action de la dynamique réactionnelle aux réactions photochimiques. D'autre part, ils permettent de détecter les produits de réaction et d'analyser leur état quantique avec une résolution énergétique très

élevée : mesure de la section efficace absolue, des distributions rovibrationnelles et de la distribution angulaire dans le référentiel du centre de masse.

La dynamique des réactions d'oxydation des métaux de transition reste encore peu étudiée [21-24] malgré son intérêt dans de nombreux domaines de la recherche fondamentale et appliquée. Cela vient de la difficulté de réaliser un jet de métal réfractaire, de la nécessité de la "haute résolution" et enfin de la complexité des calculs de surfaces de potentiel pour des systèmes impliquant des électrons d.

Pour l'étude des réactions d'oxydation des métaux de transition, du titane en particulier, un dispositif expérimental en géométrie jet sur gaz a été conçu au laboratoire en 1989. L'intérêt de cette étude est lié au rôle que joue le titane et ses oxydes dans plusieurs domaines de recherche. Par exemple, en Astrophysique, le spectre du monoxyde de titane, observé dans les étoiles de type M [36-39], permet de mesurer la température stellaire [40, 41]. Dans les sciences spatiales et aéronautiques, le titane est de plus en plus employé dans les alliages pour l'élaboration de matériaux légers, résistants et peu corrosifs qui sont utilisés par exemple pour la fabrication des réacteurs d'avions (dans un Boeing 747, il y a au total 34 tonnes de titane!). En chimie quantique, la molécule TiO est souvent prise comme modèle pour étudier le rôle des électrons d dans la liaison chimique des oxydes métalliques [42-45].

La dynamique de cette réaction n'a été étudiée qu'à deux reprises : en 1977 par Dubois et Gole [21] et en 1981 par Parson, Geiger et Conway [23]. Ces auteurs ont observé et analysé la chimiluminescence de TiO formé dans la collision $\text{Ti} + (\text{O}_2, \text{NO}_2 \text{ ou } \text{N}_2\text{O})$ en géométrie jet sur gaz [21] et en jets croisés [23]. Leurs études ont abouti à des résultats fragmentaires en ce qui concerne la formation de TiO dans les différents états excités et l'identification des niveaux de titane responsables de la réaction.

En appliquant les techniques laser d'analyse à haute résolution mises au point au laboratoire pour l'étude du système $\{\text{Cs}^* + \text{H}_2\}$ [17-19], on devrait apporter des informations décisives pour la compréhension des mécanismes de la réaction $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO} + \text{O}$. En effet, pour cette réaction exoénergétique, la détection par fluorescence induite par laser des produits TiO et l'analyse des profils Doppler correspondants devraient conduire à la mesure de leur

vitesse dans le centre de masse, donc à la mesure de l'énergie cinétique qu'ils ont acquise : on identifierait ainsi le ou les niveaux responsables de la réaction. A l'aide de ces techniques d'analyse, on peut aussi déterminer les distributions rovibrationnelles des produits et mesurer la section efficace de réaction. L'installation éventuelle d'un faisceau supersonique d'oxygène permettrait de compléter cette étude par la détermination des distributions angulaires des produits et par l'étude de l'influence de l'énergie de collision et des effets de symétrie sur l'état des produits.

Dans le cadre de cette étude, on envisage aussi d'étudier la collision réactive entre les atomes de titane et les molécules de NO. Le système {Ti + NO} conduit normalement aux produits TiO + N, mais en présence d'une excitation électronique adéquate de l'atome de titane, il pourrait conduire aux produits TiN + O. De nombreuses applications pourraient découler de l'ouverture de ce nouveau chemin de réaction.

Le travail présenté dans ce mémoire est un préalable à l'étude de la dynamique de la réaction $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO} + \text{O}$. Il consiste en la mise au point du dispositif expérimental, la réalisation et la caractérisation optique d'un jet effusif de titane, l'étude de la spectroscopie à haute résolution de la molécule de TiO et le calcul de ses constantes moléculaires, enfin l'étude préliminaire de la collision réactive $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO} + \text{O}$ en géométrie jet sur gaz.

La première difficulté de ce sujet est d'ordre technique, elle est liée à la réalisation d'un jet effusif de titane, élément très réfractaire. Nous avons adopté le principe de chauffage radiatif qui permet d'obtenir un jet atomique continu, bien défini et sans présence d'autres espèces comme les ions, les molécules ou les agrégats. Nous avons ainsi réalisé un jet de titane en chauffant à 2200 K un creuset en tungstène contenant du titane métallique [46]. Les caractéristiques de ce jet (flux, dispersion angulaire, stabilité et homogénéité) ont été déterminées à l'aide d'une balance à quartz. Sa caractérisation optique a été réalisée par la technique de fluorescence induite à l'aide d'un laser à colorant continu, monomode et accordable. Nous avons ainsi identifié les raies de titane correspondant aux transitions $3d^2 4s^2 \text{ } ^3F_J \rightarrow 3d^2 4s 4p \text{ } ^5D_J$.

La résolution spectrale obtenue étant très élevée puisque la largeur des raies observées est de l'ordre de 2 mK ($1 \text{ mK} = 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$), chacune de ces transitions montre trois raies relatives aux trois isotopes pairs (^{46}Ti , ^{48}Ti et ^{50}Ti) et plusieurs composantes correspondant aux deux isotopes impairs (^{47}Ti et ^{49}Ti). Ainsi, nous avons mesuré le déplacement isotopique des isotopes pairs [47] et mis en évidence la structure hyperfine des isotopes impairs dont l'étude quantitative a été reprise ultérieurement [48].

Notre étude de la dynamique de la réaction $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO} + \text{O}$ consiste en l'excitation des transitions ($X^3\Delta, v'' = 0, J''$) \rightarrow ($B^3\Pi, v' = 1, J'$) des molécules de TiO formées dans la collision et la détection de la fluorescence totale vers les niveaux ($X^3\Delta, v'' = 1$ ou $2, J''$). Evidemment, ceci nécessite une bonne connaissance de la spectroscopie de TiO, du moins de la bande (1, 0) du système ($B^3\Pi - X^3\Delta$). Cette bande a été étudiée par plusieurs auteurs [49, 50] mais son analyse rotationnelle ne s'étendait qu'aux valeurs du nombre quantique de rotation J'' inférieures à 55, en raison de la nature des sources et de la résolution expérimentale des instruments de détection utilisés.

Pour étendre la classification vers des valeurs de J'' plus élevées et mieux définir les conditions de travail en fluorescence induite de TiO, nous avons décidé de bénéficier de la haute résolution de notre dispositif expérimental en changeant le jet de Ti en jet de TiO et en utilisant la même technique de détection. Ainsi, nous avons mesuré le nombre d'onde de 1200 raies spectrales appartenant aux 42 branches de la bande (1, 0) du système ($B^3\Pi - X^3\Delta$), la largeur des raies observées étant de l'ordre de 2 mK et la précision des mesures de l'ordre de 1 mK. L'identification des raies et le calcul de leur nombre d'ondes ont été menés conjointement, étape par étape, en diagonalisant la matrice de l'hamiltonien de la molécule TiO et en utilisant la méthode d'ajustement direct par moindres carrés. Nous avons ainsi identifié les 1200 raies observées et caractérisé leur nombre quantique de rotation jusqu'à $J'' \leq 94$, l'écart quadratique moyen entre les nombres d'ondes observés et les nombres d'ondes calculés étant inférieur à 2 mK. Dans la dernière étape de ce calcul, 23 paramètres ont été utilisés pour établir les expressions des deux matrices représentant les deux états étudiés $B^3\Pi (v'' = 0)$ et $X^3\Delta (v' = 1)$. Nous avons ainsi redéterminé avec une meilleure précision 15 constantes moléculaires et nous en avons introduit 8 nouvelles pour mieux caractériser les états

électroniques impliqués.

Dans le dernier chapitre de ce mémoire, nous présentons une étude préliminaire de la collision réactive $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO} + \text{O}$. Elle concerne l'observation de la chimiluminescence des produits TiO, la détermination des conditions énergétiques de la réaction, le calcul des niveaux de TiO susceptibles d'être peuplés dans la collision ainsi que leur distributions vibrationnelles et rotationnelles dans l'hypothèse où elles seraient statistiques. Nous avons calculé l'ordre de grandeur des signaux recherchés correspondant à la fluorescence induite par laser des produits TiO et nous avons précisé les conditions les plus favorables pour pouvoir détecter ces signaux. Une étude similaire a été faite pour la réaction, moins exoénergétique, $\text{Ti} + \text{NO} \rightarrow \text{TiO} + \text{N}$ qui, elle, ne donne pas lieu à la chimiluminescence des produits TiO.

Cette étude préliminaire montre que notre dispositif expérimental est à la limite de la sensibilité de détection nécessaire. Nous avons donc introduit des modifications au dispositif afin d'en augmenter la sensibilité et nous avons commencé les expériences de détection de la fluorescence induite par laser des produits TiO.

Références

- [1] F. London, "Quantenmechanische Deutung des Vorgangs der Aktivierung",
Z. Elektrochem., 35, 552 (1929)
- [2] H. Eyring, M. Polanyi, Z. Phys. Chem. B, 12, 279 (1931)
- [3] M. Polanyi, "Atomic Reactions", Williams and Morgate, London (1932)^g
- [4] D. R. Herschbach, G. H. Kwei, J. A. Norris, J. Chem. Phys. 34, 1842 (1961)
- [5] J. H. Bireley, D. R. Herschbach, J. Chem. Phys. 44, 1690 (1966)
- [6] J. R. Wilson, D. R. Herschbach, J. Chem. Phys. 49, 2676 (1968)
- [7] T. Carrington, J. C. Polanyi, "Chimiluminescence Reactions", Int. Rev. Sci. Phys.
Chem., 9, 135 (1972)
- [8] A. Schultz, H. W. Cruse, R. N. Zare, J. Chem. Phys. 57, 1354 (1972)
- [9] R. N. Zare, P. J. Dagdigian, Science, 185, 739 (1974)
- [10] L. Zandee, R. B. Bernstein, J. Chem. Phys. 71, 1359 (1979)
- [11] D. L. Feldman, R. K. Lengel, R. N. Zare, Chem. Phys. Lett., 52, 413 (1977)
- [12] D. P. Gerrity, J. J. Valentini, J. Chem. Phys. 81, 1298 (1984)
- [13] M. R. Levy, Prog. React. Kinet. 10, 1 (1979)
- [14] M. Menzinger, "Gas-Phase Chemiluminescence and Chemi-Ionisation", Ed. A. Fontijn,
Elsevier Science Publishers B. V. (1985)
- [15] D. Husain, G. Roberts, "Bimolecular collisions". Eds. M. N. R. Ashfold,
J. E. Baggott, The Royal Society of Chemistry, London (1989)
- [16] H. Schmidt, P. S. Weiss, J. M. Mestdagh, M. H. Covinsky, Y. T. Lee, Chem. Phys.
Lett., 118, 53 (1985)
- [17] F. X. Gadéa, J-M. L'Hermite, G. Rahmat, R. Vetter, Chem. Phys. Lett., 151, 183
(1988)
- [18] J-M. L'Hermite, G. Rahmat, R. Vetter, J. Chem. Phys. 93, 434 (1990)
- [19] J-M. L'Hermite, G. Rahmat, R. Vetter, J. Chem. Phys. 95, 3347 (1991)
- [20] D. M. Manos, J. M. Parson, J. Chem. Phys. 63, 3575 (1975)
- [21] L. H. Dubois, J. L. Gole, J. Chem. Phys. 66, 779 (1977)
- [22] K. Liu, J. M. Parson, J. Chem. Phys. 68, 1794 (1978)
- [23] J. M. Parson, L. C. Geiger, T. J. Conway, J. Chem. Phys. 74, 5595 (1981)

- [24] J. M. Parson, C. C. Fang, *J. Chem. Phys.* **92**, 4823 (1990)
- [25] A. Gonzalez Urena, R. B. Berstein, G. R. Philips, *J. Chem. Phys.* **62**, 1818 (1975)
- [26] J. Nieman, R. Naaman, *Chem. Phys.* **90**, 407 (1984)
- [27] A. Keller, J. P. Visticot, S. Tsuchiya, T. S. Zwier, M. C. Duval, B. Soep, C. J. Whitham, "Dynamics of polyatomic van der Waals complexe", Eds. N. Halberstadt, K. C. Janda, NATO ASI series (1990)
- [28] A. H. Zewail, "Laser femto-chemistry", *Science* **242**, 1645 (1988)
- [29] P. J. Dagdigian, M. L. Cambell, *Chem. Rev.*, **87**, 1 (1987)
- [30] T. J. Odiorne, P. R. Brooks, J. V. V. Kasper, *J. Chem. Phys.* **55**, 1980 (1971)
- [31] H. H. Dispert, M. W. Geiss, P. R. Brooks, *J. Chem. Phys.* **70**, 5317 (1979)
- [32] A. Gupta, D. S. Perry, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **72**, 6250 (1980)
- [33] A. Torres-Filho, J. G. Pruett, *J. Chem. Phys.* **72**, 6736 (1980)
- [34] C. T. Rettner, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **77**, 2416 (1982)
- [35] P. S. Weiss, J. M. Mestdagh, H. Schmidt, M. F. Vernnon, M. H. Covinsky, B. A. Balko, Y. T. Lee, "Recent Advances in Molecular Reaction Dynamics", Eds. R. Vetter, J. Vigué (C.N.R.S., Paris, 1986)
- [36] H. L. Johnson, W. W. Morgan, *Astrophys. J.* **117**, 313 (1953)
- [37] P. W. Merrill, A. J. Deutsch, P. C. Keenan, *Astrophys. J.* **136**, 21 (1962)
- [38] W. W. Morgan, P. C. Keenan, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **11**, 29 (1973)
- [39] N. M. White, R. F. Wing, *Astrophys. J.* **222**, 209 (1978)
- [40] J. G. Phillips, *Astrophys. J.* **115**, 567 (1952)
- [41] J. G. Phillips, S. P. Davis, *Publ. Astron. Soc. Pacific.* **99**, 839 (1987)
- [42] D. E. Carlson, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **41**, 1051 (1964)
- [43] D. E. Carlson, C. Moser, *J. Chem. Phys.* **46**, 35 (1967)
- [44] C. W. Bauschlicher, P. S. Bagus, C. J. Nelin, *Chem. Phys. Letters* **101**, 229 (1983)
- [45] J. M. Sennesal, J. Schamps, *Chem. Phys.* **114**, 37 (1987)
- [46] E. M. Azaroual, P. Luc, R. Vetter, *J. Phys.* **2**, 899 (1992)
- [47] E. M. Azaroual, P. Luc, R. Vetter, *Z. Phys. D24*, 161 (1992)
- [48] P. Luc, R. Vetter, C. Bauche-Arnoult, J. Bauche, (accepté à *Z. Phys. D*)
- [49] W. H. Hocking, M. C. L. Gerry, A. J. Merer, *Can. J. Phys.* **57**, 54 (1979)
- [50] T. Gustavsson, C. Amiot, J. Vergès, *J. Mol. Spectrosc.* **145**, 56 (1991)

the 1990s, the number of people with a mental health problem has increased in the UK (Mental Health Act 1983).

There is a growing awareness of the need to improve the lives of people with mental health problems. The UK Government has set out a strategy for mental health care (Department of Health 2005). The strategy is based on the following principles:

- People with mental health problems should be treated as individuals.
- People with mental health problems should be given the opportunity to participate in decisions about their care.
- People with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes. This is a key objective of the strategy and is a key objective of the strategy.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes. This is a key objective of the strategy and is a key objective of the strategy.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes. This is a key objective of the strategy and is a key objective of the strategy.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes. This is a key objective of the strategy and is a key objective of the strategy.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes. This is a key objective of the strategy and is a key objective of the strategy.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes.

The strategy also states that people with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes. This is a key objective of the strategy and is a key objective of the strategy.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- I. Introduction**
- II. Description du dispositif expérimental**
- III. Réalisation d'un jet de titane**
- IV. Caractéristiques du jet**
- V. Caractérisation par fluorescence induite par laser**
- VI. Spectre des transitions $a^3F_J \rightarrow z^5D_{J'}$ de Ti I**

I. Introduction

Le premier objectif de cette thèse est la réalisation d'un jet continu de titane atomique. La démarche à suivre est en principe simple : chauffer un creuset contenant le métal jusqu'à la température d'évaporation. Le problème est que cette température est de l'ordre de 2000 K. Il faut donc choisir un type de chauffage qui permette d'atteindre une telle température et choisir notamment un creuset constitué d'un élément plus réfractaire et réagissant le moins possible avec le titane. De plus, il faut mettre au point un système de refroidissement pour évacuer la chaleur.

Pour évaporer le titane, nous avons adopté le principe de chauffage radiatif qui a déjà été utilisé pour produire des jets effusifs de métaux de transition [1-5]. Ce chauffage par rayonnement a été préféré à un chauffage résistif car il permet d'atteindre plus facilement et surtout plus rapidement des températures très élevées et homogènes. On obtient ainsi un jet atomique continu, sans présence d'autres espèces comme molécules, ions ou agrégats. Ceci n'est pas toujours le cas avec d'autres techniques comme par exemple la technique d'évaporation par laser [6-9] ou la technique d'évaporation par bombardement ionique [10].

Dans un premier temps, des creusets en carbone de différente perméabilité ont été utilisés sans aboutir à des résultats reproductibles. En particulier, le trou du creuset se bouchait très rapidement et on ne pouvait plus avoir de jet même après reperçage du trou. Ceci est dû probablement à la formation de carbure de titane à l'intérieur du creuset. Nous avons donc opté finalement pour un creuset en tungstène qui a donné toute satisfaction.

Dans ce chapitre nous allons décrire le dispositif expérimental et nous présenterons la méthode de réalisation et les techniques de caractérisation de notre jet de titane.

II. Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué essentiellement de deux enceintes à vide : le four et la chambre d'interaction et de détection. Ces deux enceintes, d'un volume total d'environ 0,1 m³, sont séparées par une vanne d'isolation et pompées par deux pompes secondaires à diffusion d'huile (vitesse de pompage : 1250 l / s) et un pompage cryogénique à l'azote liquide. Le pompage différentiel des deux enceintes permet d'intervenir sur l'une d'elles sans perturber

l'autre; cette possibilité est très pratique car toute intervention à pression atmosphérique sur le four, nécessite une attente d'au moins une heure après l'arrêt du chauffage. La pression résiduelle mesurée par des jauges à ionisation est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-7}$ torr dans la chambre d'interaction et inférieure à 10^{-7} torr dans le four. La température du creuset est mesurée au moyen d'un pyromètre optique aligné sur l'axe du jet et placé à l'extérieur de la chambre d'interaction.

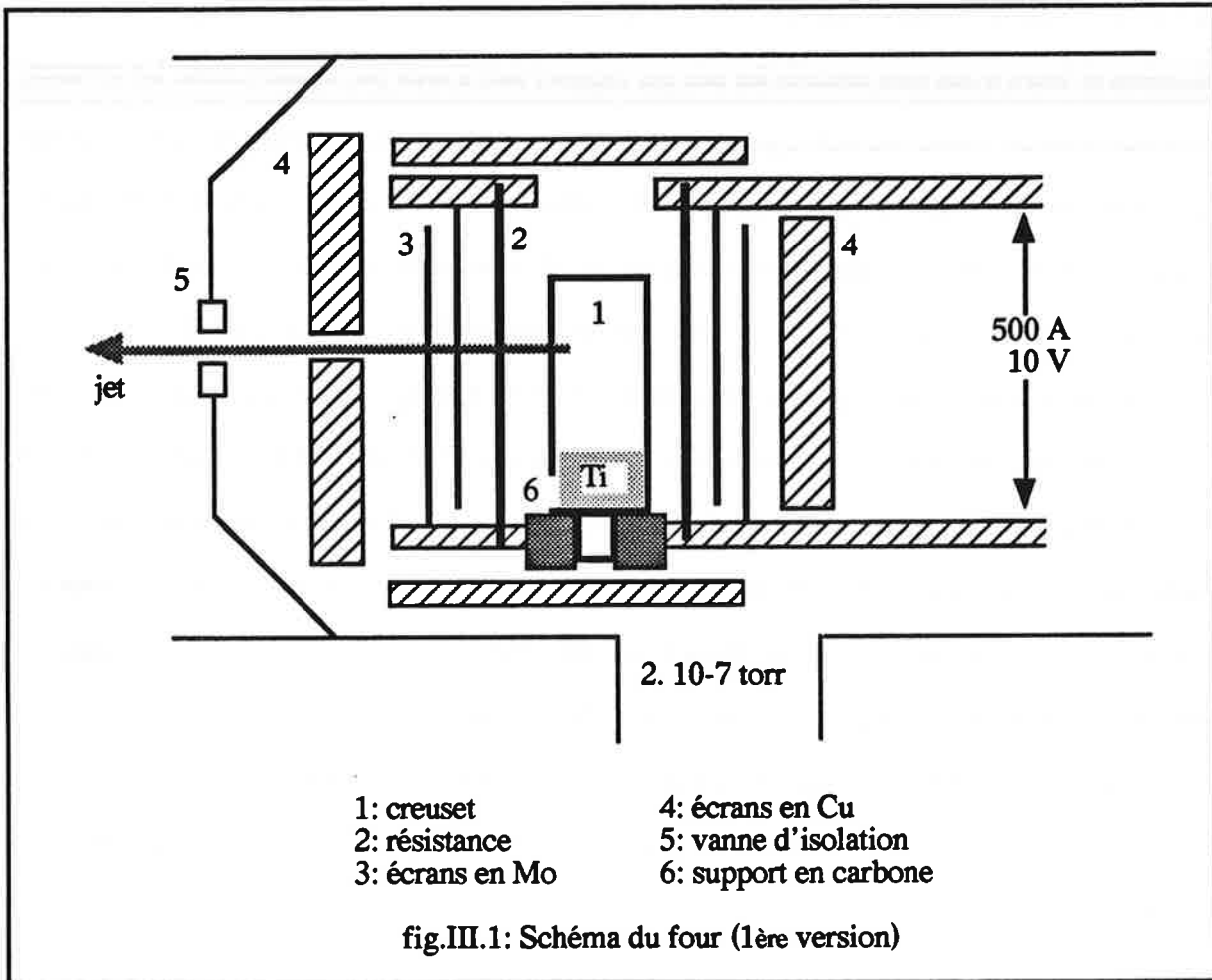
Le jet de titane (cf.III) a été caractérisé de deux façons différentes : premièrement par une balance à quartz (cf.IV) et deuxièmement par une technique optique de fluorescence induite par laser (cf.V).

III. Réalisation d'un jet de titane

La figure III.1 représente le schéma du dispositif qui sert à produire le jet de titane : un creuset cylindrique en tungstène (35 mm de hauteur, 20 mm de diamètre et percé d'un trou de diamètre $\phi = 0,5$ ou 1 mm) est entouré par une résistance en tungstène (25 μm d'épaisseur, 65 mm de hauteur et 30 mm de diamètre) qui est parcourue par un courant de 500 A sous une tension de 10 V. La résistance est elle même entourée de deux écrans en molybdène permettant de réfléchir le rayonnement thermique et de plusieurs écrans en cuivre refroidis à l'eau permettant l'évacuation de la chaleur. Dans ces conditions, on obtient une température de 2200 K et la pression de vapeur du titane dans le creuset est de $8,4 \cdot 10^{-2}$ torr [11]. A cette pression le libre parcours moyen des atomes de titane (≈ 2 cm) est très supérieur au diamètre du trou du creuset, d'où un jet effusif.

Les creusets sont préalablement "nettoyés" en les chauffant sous vide à 2200 K. Ils sont ensuite chargés de quelques grammes (≈ 3 g) de titane pur (99,9 %) sous forme de pastilles. Dans ces conditions, la durée de vie d'un creuset est de l'ordre de 50 heures, elle est essentiellement limitée par la formation d'un amalgame W - Ti dont la concentration relative est déterminée par la température du creuset et par la vitesse de migration de W dans Ti. En effet, pour un creuset qui a servi pendant 50 heures, les analyses de composition ont montré que la densité atomique relative est de 66% W - 34% Ti au fond et sur les parois internes du creuset et de 13% W - 87% Ti dans le métal restant (cette concentration relative est proche de la valeur à

l'équilibre indiquée par le diagramme de phase [12]). La vitesse de migration de W dans Ti est donc relativement faible.



Le montage du four tel qu'il a été décrit précédemment a certes permis d'obtenir un jet continu, dense et homogène (cf.IV). Cependant sa conception mécanique n'était pas assez souple pour permettre des interventions fréquentes, comme par exemple le changement de la résistance, le rechargement du creuset ou encore l'alignement des trous des écrans et leur centrage par rapport au trou du creuset. En fait, pour optimiser le rendement du chauffage et pour évacuer la chaleur le mieux possible, plusieurs pièces mécaniques ont été rajoutées au schéma de départ, d'où un encombrement du four et une certaine incohérence entre ses différents éléments. Nous avons donc décidé de réaliser une nouvelle version du four en mettant à profit l'expérience acquise et en gardant le même principe de base.

Dans le nouveau montage, le creuset en tungstène a une base carrée introduite dans un

support fixe ce qui empêche des éventuels mouvements incontrôlés du creuset pendant la montée en température et l'évaporation. Les fixations de la résistance ont été modifiées de manière à limiter les dommages dus à sa dilatation. Les écrans thermiques sont cylindriques et solidaires et leurs trous sont centrés les uns par rapport aux autres par construction. Le creuset, la résistance et les écrans ont été rapprochés les uns des autres pour augmenter le rendement du chauffage. Les divers systèmes de fixation sont rendus indépendants afin de pouvoir changer la résistance, recharger le creuset ou démonter les écrans sans modifier les réglages. Les différents écrans en cuivre refroidis à l'eau ont été remplacés par un seul cylindre refroidi à l'eau, ce qui a permis de simplifier considérablement le montage et de diminuer la lumière parasite diffusée par le four. Le pompage cryogénique est rendu plus efficace par l'utilisation d'un cylindre en cuivre refroidi à l'azote liquide qui enveloppe l'ensemble du four. Dans ces conditions, un courant de 330 A et une tension de 5 V suffisent pour atteindre la température de 2200 K. A partir d'un même creuset, nous avons obtenu ainsi un jet de titane pendant plus de 100 heures sans bouchage du trou ni changement de résistance.

Ce nouveau four offre par sa simplicité et sa conception générale la possibilité de produire des jets effusifs d'autres métaux de transition comme par exemple le scandium et le vanadium.

IV. Caractéristiques du jet

Le flux atomique du jet a été mesuré à l'aide d'une balance à quartz. Placé dans la chambre de collisions à 15 cm en aval du creuset, le cristal de quartz intercepte les atomes de titane au fur et à mesure de l'évaporation. Le dépôt de titane entraîne une variation de la fréquence de vibration du cristal, variation proportionnelle à la masse du dépôt. On détermine ainsi le nombre d'atomes déposés sur le quartz par unité de temps et par unité de surface, donc le flux atomique.

Le flux d'un jet effusif est donné par la formule classique suivante [13] :

$$J = n \bar{v} \frac{A}{S} \frac{\omega}{4\pi} \quad (\text{IV.1})$$

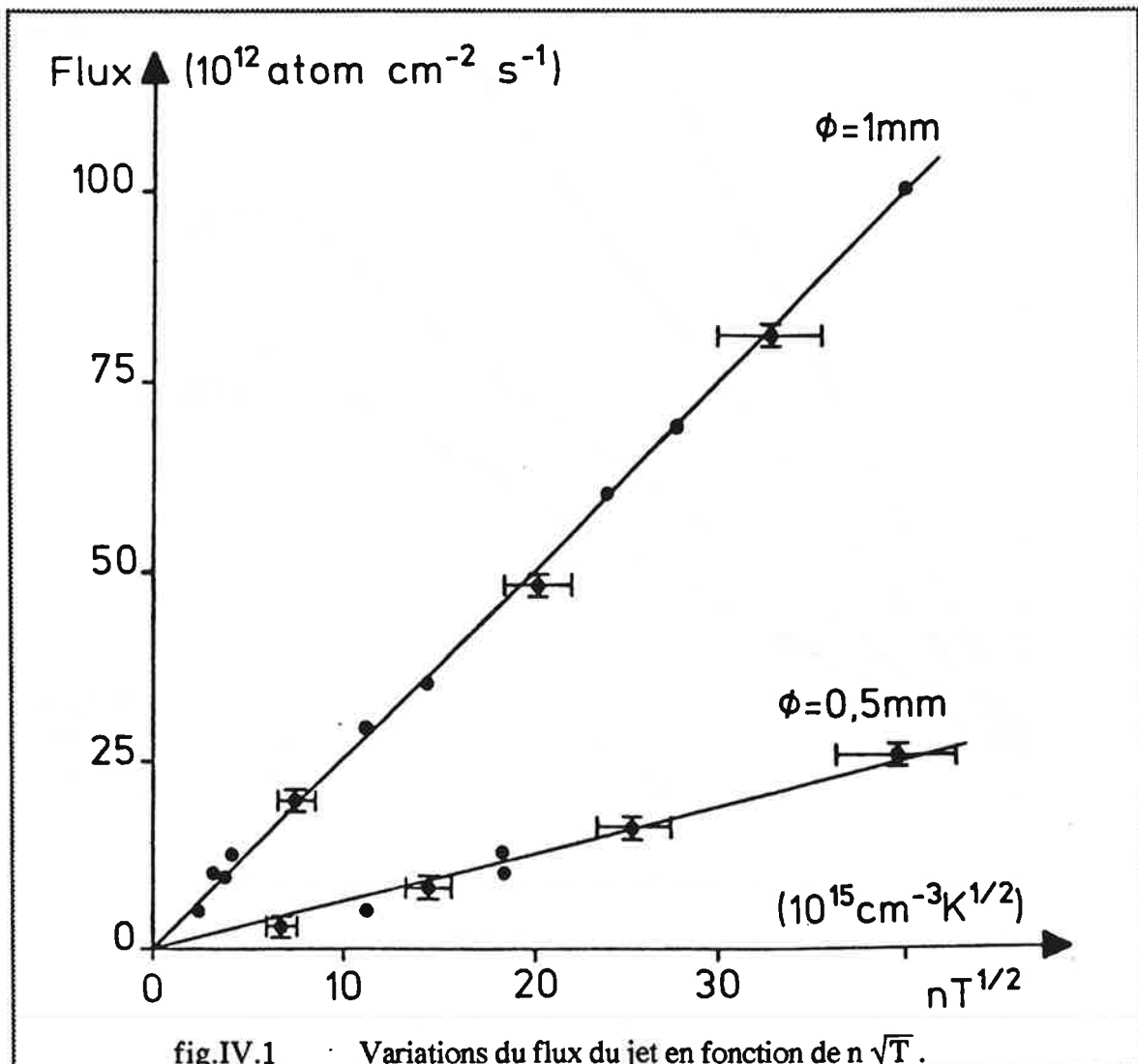
où n est la densité d'atomes dans le creuset, \bar{v} la vitesse moyenne des atomes dans le jet, A la

surface du trou d'évaporation de diamètre ϕ et S la "surface" du jet émis dans l'angle solide ω .

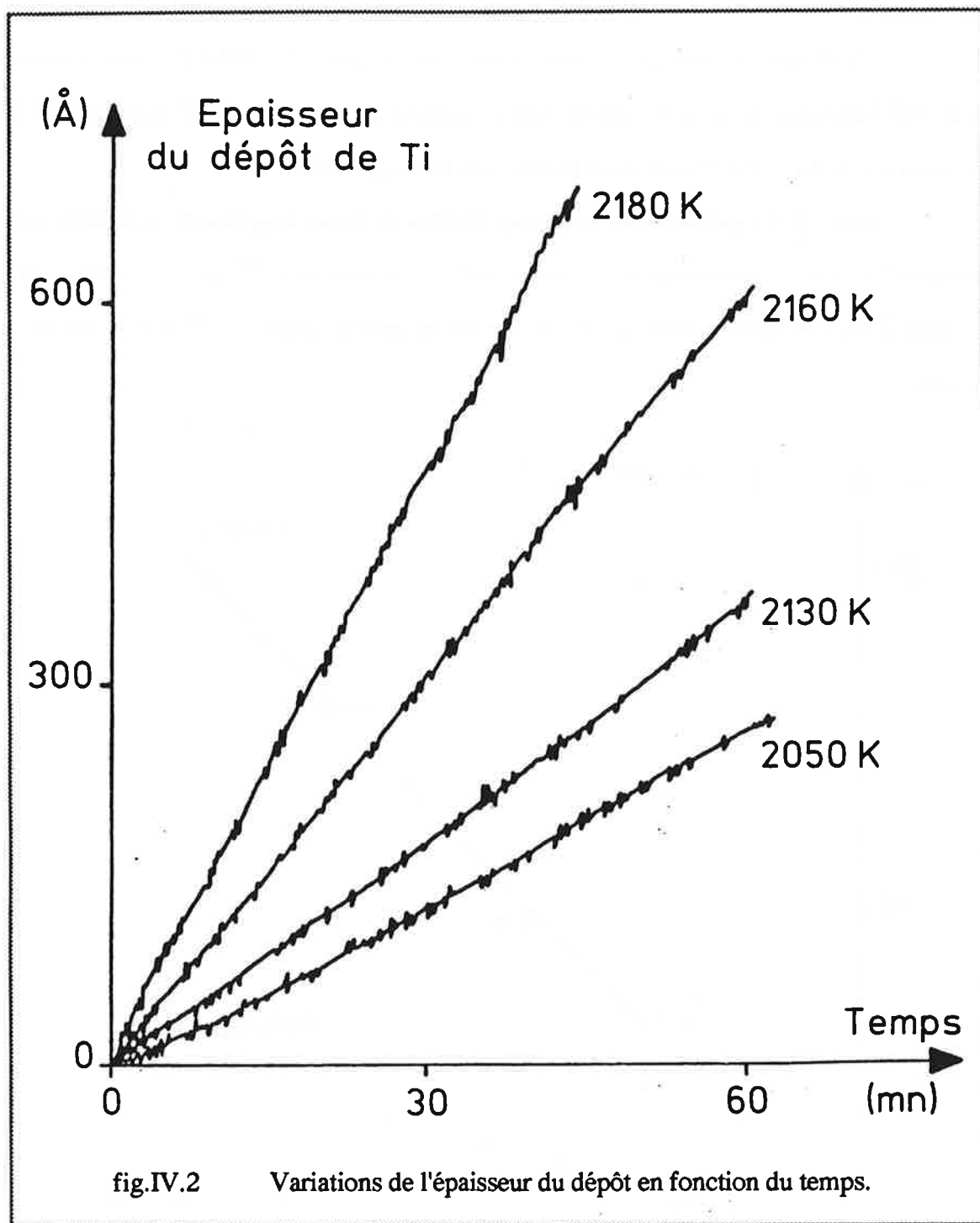
Pour $T = 2200$ K, la pression de vapeur du titane dans le creuset est de $8,4 \cdot 10^{-2}$ torr et la vitesse moyenne des atomes dans le jet est $\bar{v} = 980$ m s $^{-1}$. Pour un trou d'évaporation de diamètre $\phi = 1$ mm et un dépôt sur le cristal de quartz de 5 mm de diamètre, le flux calculé à partir de la formule (IV.1) est $J = 2,4 \cdot 10^{14}$ atomes.cm $^{-2}$.s $^{-1}$.

A l'aide de la balance à quartz, nous avons mesuré, pour $T = 2200$ K et $\phi = 1$ mm, un flux de 10^{14} atomes.cm $^{-2}$.s $^{-1}$, soit une densité au volume de collision de 10^9 atomes.cm $^{-3}$. Le flux mesuré et le flux calculé sont donc de même ordre de grandeur.

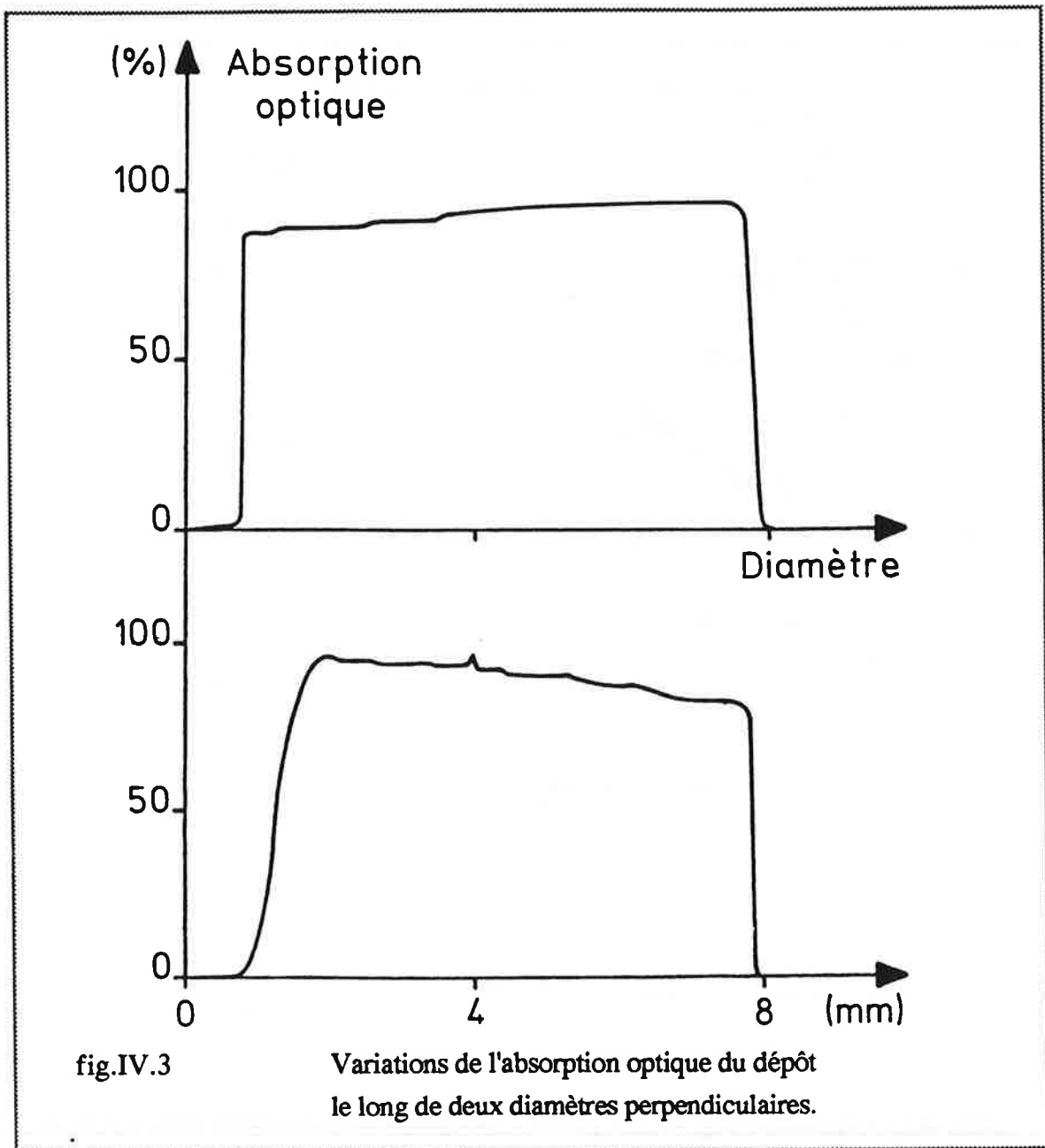
La figure IV.1 représente les variations du flux du jet en fonction de la densité n des atomes de Ti dans le creuset, plus précisément en fonction de $n\sqrt{T}$ pour $\phi = 0,5$ mm et $\phi = 1$ mm. En accord avec la formule (IV.1), ce flux est proportionnel à $n\sqrt{T}$ et à la surface du trou effusif.



La stabilité du jet a été étudiée en mesurant la variation de l'épaisseur du dépôt de titane en fonction du temps et ce, pour différentes températures de creuset. Cette variation est linéaire (fig. IV.2), elle montre bien que le jet est continu et que son flux ne varie pas au cours du temps.

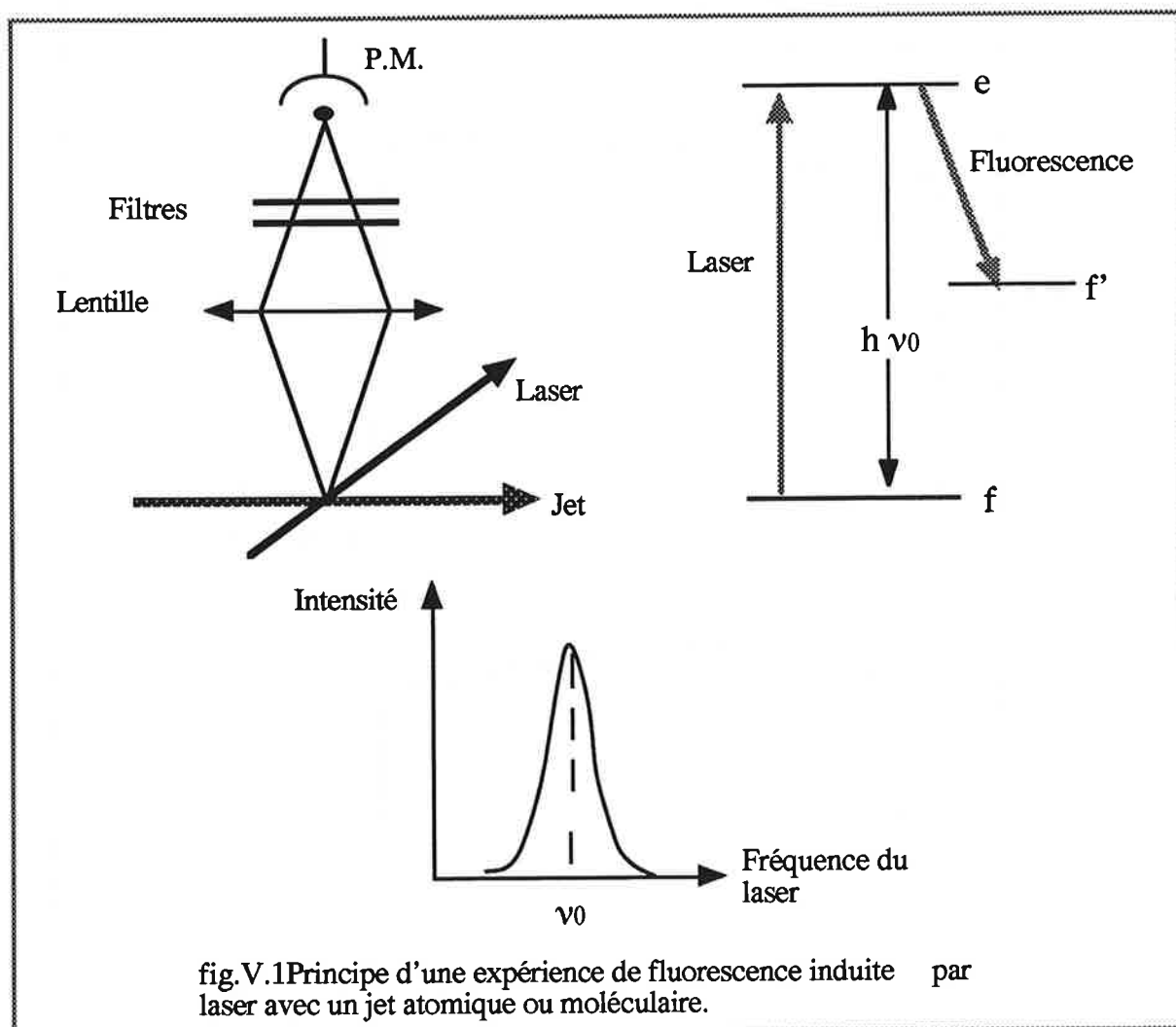


La dispersion angulaire du jet a été mesurée également à partir de la dimension du dépôt du titane sur une lame de verre placée dans la chambre d'interaction à la place de la balance à quartz. Ce dépôt a un diamètre de 5 mm, d'où une dispersion angulaire du jet de $\pm 1^\circ$ et un angle solide $\omega = 8,7 \cdot 10^{-4}$ stéradians. La figure IV.3 représente l'absorption optique en chaque point le long de deux diamètres perpendiculaires de la lame de verre ainsi traitée. Elle indique clairement une grande homogénéité du jet. Ceci est dû sans doute à une collimation efficace du jet par l'ensemble des écrans et plus particulièrement par le dernier écran fixé sur la vanne d'isolation.



V. Caractérisation par fluorescence induite par laser

La figure V.1 représente le schéma de principe d'une expérience de spectroscopie par fluorescence induite par laser utilisant un jet atomique : le faisceau laser croise le jet perpendiculairement et excite les atomes à partir d'un niveau f de l'état fondamental vers un niveau e d'un état excité. L'émission spontanée du niveau e vers des niveaux inférieurs f' est ensuite détectée en fonction de la fréquence du laser. Par filtrage optique, on peut observer la fluorescence à une longueur d'onde différente de la longueur d'onde laser et s'affranchir ainsi de la lumière laser diffusée. En faisant varier la fréquence du laser on obtient alors un spectre de fluorescence équivalent à un spectre d'absorption sur fond noir et sans effet Doppler [14].



Dans notre expérience (fig.V.2), le jet est croisé perpendiculairement dans la chambre d'interaction par le faisceau d'un laser à colorant continu, monomode et accordable. La

fluorescence émise par les atomes du jet est collectée par un miroir parabolique, de 29 mm de focale et 76 mm de diamètre, situé dans le plan horizontal et dont le foyer est au volume de croisement. Un système optique de focalisation constitué de quatre lentilles, d'un diaphragme et de filtres spectraux envoie la lumière de fluorescence sur la cathode d'un photomultiplicateur à faible bruit refroidi par effet Peltier. Le faisceau laser est modulé à 750 Hz et le signal de la fluorescence de titane est détecté par un amplificateur à détection synchrone. L'excitation des atomes de titane se fait dans le domaine visible et la détection de leur fluorescence se fait dans l'infrarouge. En fait, les filtres spectraux éliminent la fluorescence visible de titane, la composante visible du rayonnement émis par le four et la lumière diffusée par le laser dans la chambre de collisions.

Le laser utilisé pour détecter la fluorescence des atomes de titane est un laser à colorant en anneau (Spectra Physics 380) continu, monomode et accordable. Il est pompé par un laser à argon ionisé (Spectra Physics 2016) de 6 W de puissance toutes raies. Pour des longueurs d'ondes comprises entre 540 nm et 580 nm (Rhodamine 110), on obtient une puissance laser monomode de 300 à 400 mW. Le fonctionnement monomode du laser à colorant est contrôlé en permanence à l'aide d'un analyseur de modes (étalon Fabry-Perot sphérique de 10 cm d'épaisseur et de 750 MHz d'intervalle spectral libre). Pour déterminer le nombre d'onde du rayonnement laser, on envoie simultanément deux parties du faisceau laser sur un spectromètre à réseau et sur une cellule à iode. Dans un premier temps, la longueur d'onde est déterminée à quelques cm^{-1} près ($\approx 3 \text{ cm}^{-1}$) à l'aide du spectromètre préalablement étalonné. Dans un deuxième temps, elle est déterminée à quelques mK près ($1 \text{ mK} = 0,001 \text{ cm}^{-1}$) en détectant la fluorescence induite des molécules de l'iode et en la comparant à son spectre d'absorption [15].

Le laser et la chambre de collisions, situés dans deux salles voisines, sont éloignés d'environ 6 m. Le transport du faisceau par fibre optique, un moment envisagé, n'a pas été retenu à cause de fortes pertes de puissance ($\approx 50\%$) à l'injection. Le faisceau est donc transporté par une série de 5 miroirs à fort coefficient de réflexion ($R \approx 99\%$ quelque soit l'incidence). Une lentille de grande focale ($f \approx 1 \text{ m}$) placée au premier tiers du trajet permet de réduire la dimension du faisceau laser au volume de croisement. Ce faisceau est introduit

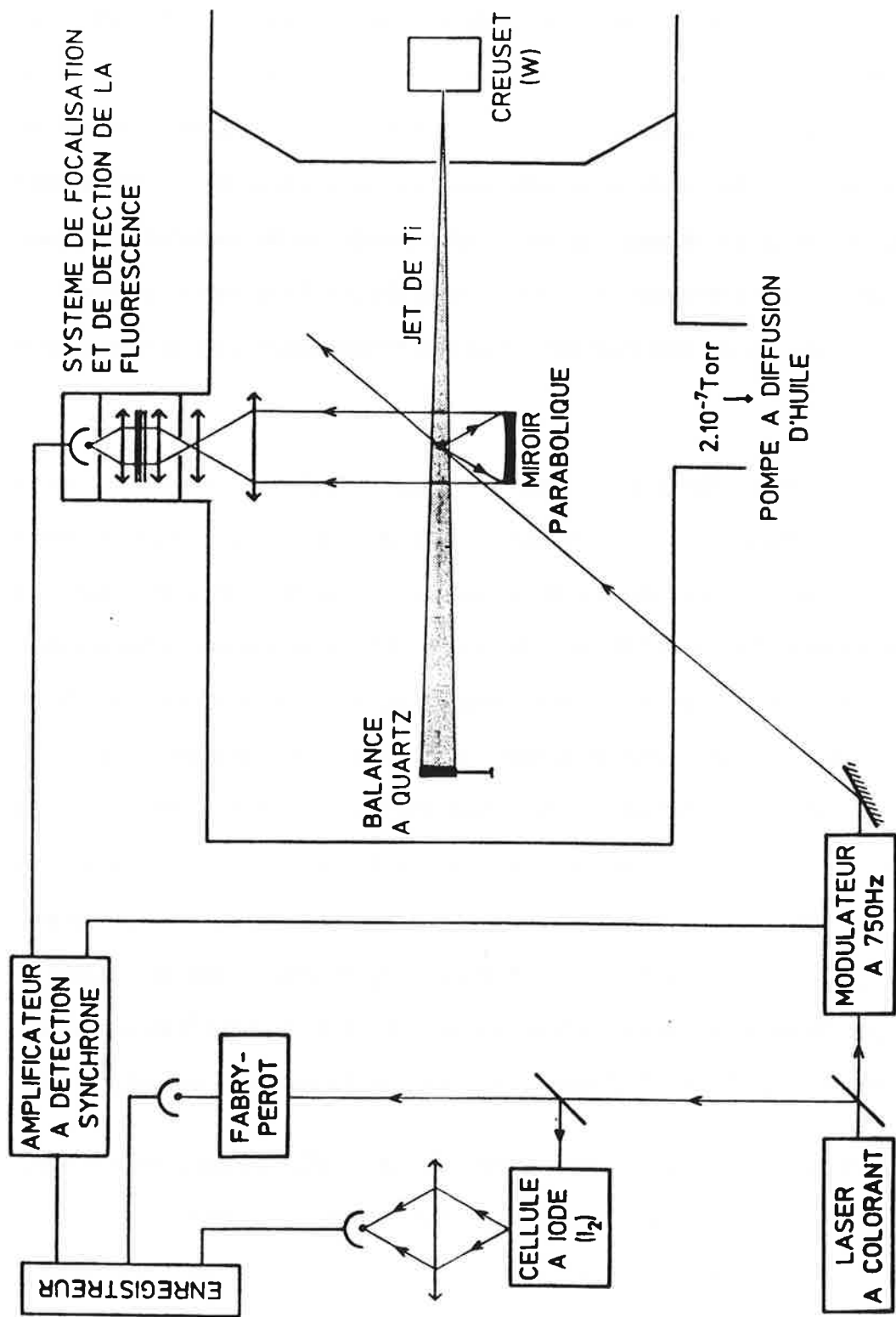


fig. V.2 Vue d'ensemble du dispositif expérimental

horizontalement dans la chambre de collisions à travers une fenêtre à l'incidence de Brewster et deux diaphragmes destinés à limiter la lumière parasite. Il ressort de la chambre après avoir traversé un système optique identique. Cet ensemble de diaphragmes réglables disposés de part et d'autre de la chambre est de plus utilisé pour aligner le faisceau laser par rapport au jet de titane au volume de collisions.

Afin d'optimiser le nombre d'atomes excités et par conséquent le signal de fluorescence induite, il est indispensable que le faisceau laser croise le mieux possible le jet et que le photomultiplicateur "observe" la zone de croisement ainsi définie. Dans cette zone le jet et le faisceau laser ont des diamètres de l'ordre de 2 mm. Pour effectuer ces réglages, nous avons matérialisé le volume de croisement par une bille métallique rétractable de 2 mm de diamètre. L'alignement de l'axe du jet avec l'axe horizontal ox est réalisé par construction; à chambre ouverte, cet axe est matérialisé par le faisceau d'un laser He-Ne. La bille, placée sur une translation (x, y, z) , est positionnée de manière à intercepter le faisceau du laser He-Ne et le faisceau du laser à colorant se propageant dans la direction oy . Eclairée par les deux lasers, la bille constitue le point source pour le système optique de détection. La disposition ainsi que les focales des quatre lentilles ont été choisies de sorte que cette image ait la même dimension que la photocathode, de l'ordre de 9 mm de diamètre. Ces réglages préalables sont optimisés, sous vide, en maximisant le signal de fluorescence de titane.

Le laser à colorant a une dynamique de balayage automatique de 1 cm^{-1} (30 GHz). En le balayant cm^{-1} par cm^{-1} , nous enregistrons simultanément le spectre de Ti, le spectre de la molécule d'iode et les franges d'interférences de l'étalon Fabry-Perot. Le nombre d'ondes d'une raie est mesuré par interpolation en prenant comme références spectrales les deux raies de l'iode qui l'entourent et comme échelle les franges d'interférence de l'étalon Fabry-Perot. Pour avoir plus de précision pour la mesure des fréquences, en particulier lors de la mesure du déplacement isotopique du titane (cf. chp.2), le laser a été asservi en fréquence par un sigmamètre [16] dont le rôle est de stabiliser la cavité laser, de réduire le jitter du laser et de linéariser son balayage en fréquence. En effet, les instabilités du jet de colorant et les perturbations de la cavité laser, d'origines mécanique ou thermique, peuvent induire de façon incontrôlée des dérives de la fréquence laser et des sauts de mode, c'est-à-dire des

discontinuités et des distorsions dans le balayage en fréquence.

Le sigmamètre est un interféromètre de Michelson de différence de marche fixe $\delta = 2 \text{ m}$. Le faisceau laser est envoyé dans l'interféromètre de façon à disposer à la sortie de deux signaux électriques en quadrature de phase :

$$I_0 (1 + \cos 2 \pi \sigma \delta) \quad \text{et} \quad I_0 (1 + \sin 2 \pi \sigma \delta)$$

où I_0 est proportionnel à l'intensité du rayonnement laser et σ son nombre d'ondes.

Par un traitement électronique (soustraction de la composante continue et division par I_0), les deux signaux sont réduits à $\cos \phi$ et $\sin \phi$ dont la phase $\phi = 2 \pi \sigma \delta$ est comparée à une phase électronique arbitraire ϕ_0 fixe. Le signal d'erreur ε ($\varepsilon = \phi - \phi_0$) est réinjecté dans une boucle d'asservissement sous forme d'une tension qui agit sur une céramique piézoélectrique supportant un des miroirs de la cavité laser et corrige ainsi la longueur de cette cavité. Les dérives rapides dues au jitter sont alors réduites à quelques MHz (5 MHz typiquement).

Pour réaliser le balayage en fréquence, on décale la phase électronique ϕ_0 , pas par pas, de la valeur $\Delta\phi$. Les deux signaux $\cos \phi$ et $\sin \phi$, appliqués sur les entrées X et Y d'un oscilloscope, sont représentés par un spot qui décrit un cercle au fur et à mesure du balayage en fréquence du laser. Un tour complet de ce spot correspond à une variation de la phase de 2π , c'est-à-dire une variation du nombre d'onde de $1/\delta$, soit 5 mK pour $\delta = 2 \text{ m}$. Ainsi, le balayage en fréquence sur un domaine spectral de 50 mK dure 5 minutes. Afin de contrôler la linéarité du balayage entre deux franges d'interférence de l'étalon Fabry-Perot (25 mK), nous avons pointé la fréquence du laser chaque fois que le spot effectue un quart de tour, c'est à dire pour une variation du nombre d'ondes de 1,25 mK.

VI. Spectre des transitions a $^3F_J \rightarrow z ^5D_J$, de Ti I

La caractérisation optique du jet de titane a été réalisée dans les conditions citées dans le paragraphe précédent. La figure VI.1 représente le schéma d'excitation du titane : le laser à colorant excite les atomes d'un niveau du triplet fondamental $3d^2 4s^2 a ^3F_J$ vers un niveau de l'état excité $3d^2 4s 4p z ^5D_J$. La fluorescence infrarouge du titane correspondant aux transitions $3d^2 4s 4p z ^5D_J \rightarrow 3d^3 4s a ^5F_J$ est détectée par le photomultiplicateur. En revanche la fluorescence visible associée aux transitions $3d^2 4s 4p z ^5D_J \rightarrow 3d^2 4s^2 a ^3F_J$ est absorbée par

les filtres spectraux.

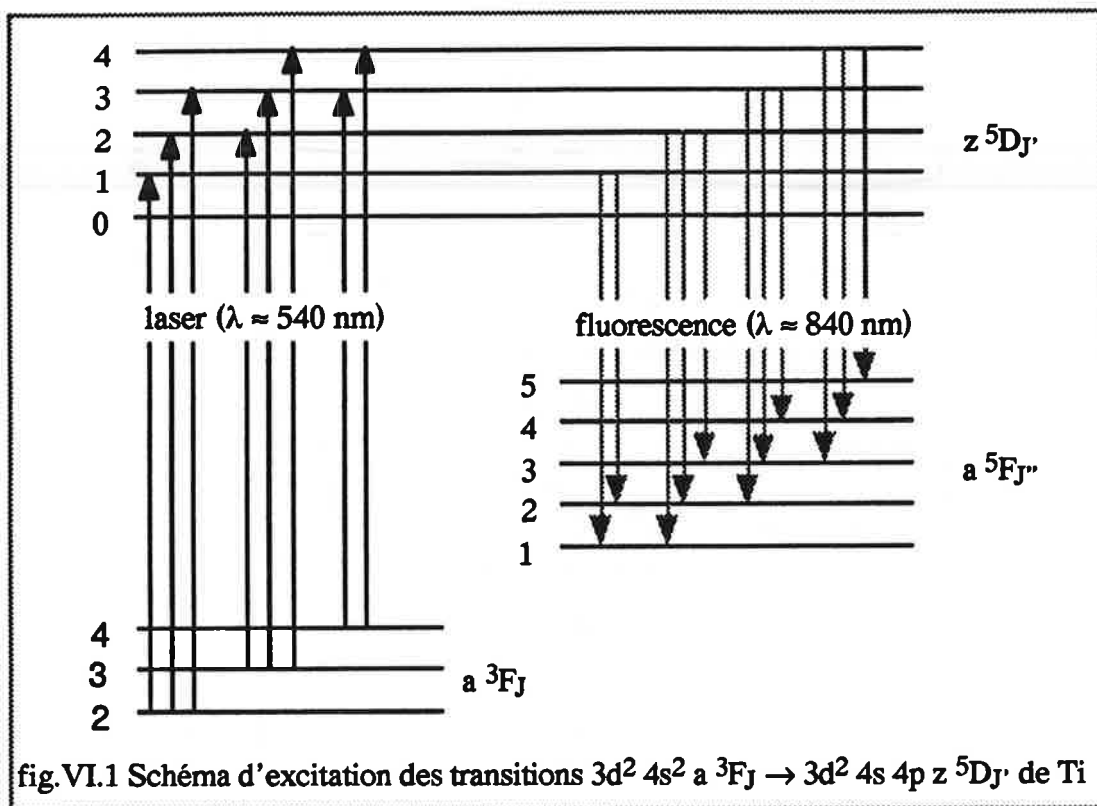


fig.VI.1 Schéma d'excitation des transitions $3d^2 4s^2 a^3F_J \rightarrow 3d^2 4s 4p z^5D_J$ de Ti

Le spectre de la figure VI.2, représente deux transitions $3d^2 4s^2 a^3F_3 \rightarrow 3d^2 4s 4p z^5D_4$ et $3d^2 4s^2 a^3F_2 \rightarrow 3d^2 4s 4p z^5D_2$. Chacune est composée de trois raies correspondant aux trois isotopes pair du titane : ^{46}Ti , ^{48}Ti et ^{50}Ti . Les intensités relatives de ces raies sont en accord avec l'abondance isotopique du titane naturel (^{46}Ti : 8,0%; ^{48}Ti : 73,7%; ^{50}Ti : 5,3%) et leurs différences de fréquences représentent le déplacement isotopique (cf. chp.2). Comme déjà expliqué, les nombres d'ondes des raies ont été mesurés en utilisant comme référence le spectre d'absorption de l'iode et les franges d'interférence de l'étalon Fabry-Perot. Pour ces deux transitions, la largeur Doppler est de l'ordre de 80 mK, ce qui fait qu'elles ne sont pas résolues par une méthode de spectroscopie conventionnelle [17]. A l'inverse, avec notre technique, la largeur des raies est de l'ordre de 1 à 2 mK. Ceci nous a permis de résoudre ces deux transitions $a^3F_3 \rightarrow z^5D_4$ et $a^3F_2 \rightarrow z^5D_2$ dont les nombres d'ondes mesurés sont respectivement $18524,998 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1}$ et $18525,062 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1}$. Par ailleurs nous avons mesuré le déplacement isotopique des isotopes pairs du titane pour sept transitions entre le triplet fondamental a^3F_J et l'état z^5D_J (chp.2.III) et nous avons mis en évidence la structure hyperfine des isotopes impairs (fig.VI.3) dont l'étude a été faite ultérieurement [18].

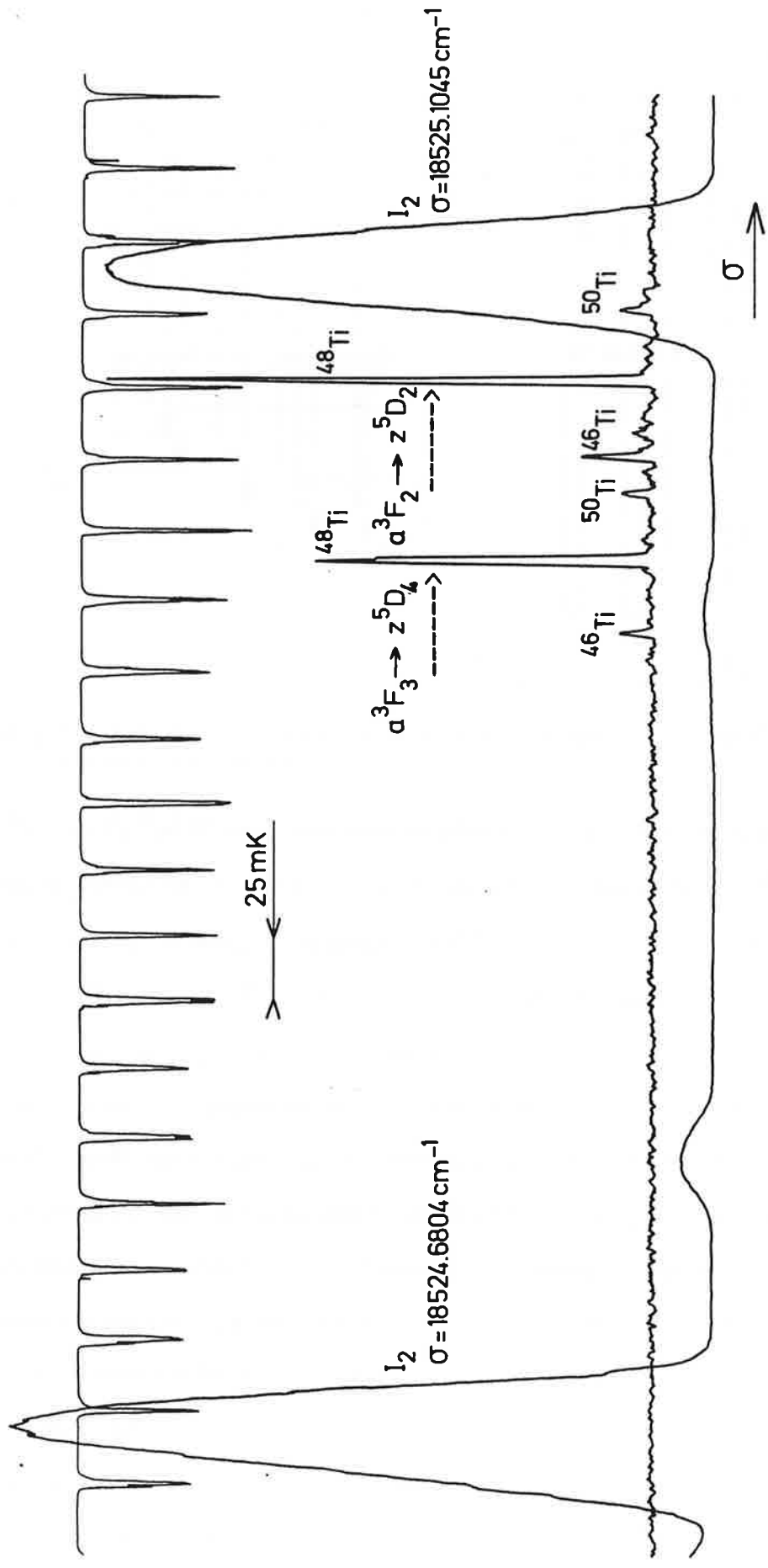


fig. VI.2 Déplacement isotopique du titane dans les transitions $a^3F_3 \rightarrow z^5D_4$ et $a^3F_2 \rightarrow z^5D_2$ autour 18525 cm^{-1}

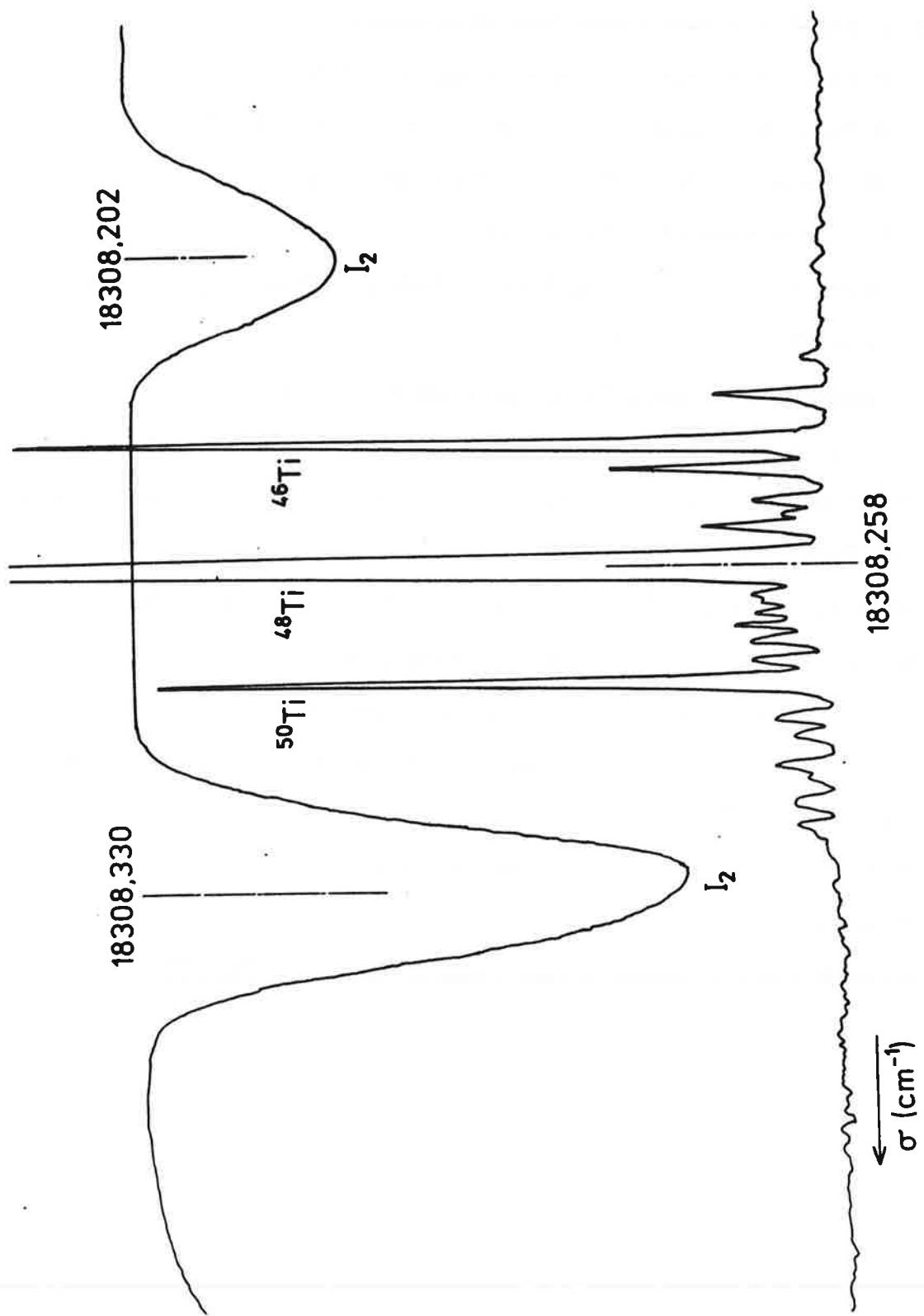


fig. VI.3 Déplacement isotopique et structure hyperfine du titane dans la transition a $3F_4 \rightarrow z^5D_4$ autour 18308 cm^{-1}

Références du chapitre 1

- [1] C. R. Jones, H. P. Broida, *J. Chem. Phys.* **60**, 4369 (1974)
- [2] J. B. West, R. S. Bradford, J. D. Eversole, C. R. Jones, *Rev. Sci. Instr.* **46**, 164 (1975)
- [3] C. L. Chalek, J. L. Gole, *Chem. Phys.* **19**, 59 (1977)
- [4] L. H. Dubois, J. L. Gole, *J. Chem. Phys.* **66**, 779 (1977)
- [5] J. M. Parson, L. C. Geiger, T. J. Conway, *J. Chem. Phys.* **74**, 5595 (1981)
- [6] W. R. Gentry, C. F. Giese, *Rev. Sci. Instrum.*, **49**, 595 (1978)
- [7] R. E. Smalley, *Laser Chem.* **2A**, 167 (1983)
- [8] G. Dorthe, M. Costes, C. Naulin, J. Jousot-Dubien, C. Vaucamps, G. Nouchi, *J. Chem. Phys.* **83**, 3171 (1985)
- [9] B. Simard, P. E. Hackett, *J. Molec. Spect.* **148**, 128 (1991)
- [10] J. Politiek, P. K. Rol, J. Los, P. G. Ikelaar, *Rev. Sci. Instrum.* **39**, 1147 (1968)
- [11] "Vapor pressure of the chemical elements", Ed. R. Gary (Elsevier publishing company, New York, 1963)
- [12] "Constitution of binary alloys", Ed. M. Hansen (Mc Graw- Hill, New York, 1958)
- [13] "Physical chemistry, vol VI A", Ed. W. Jost (Academic Press, New York, 1974)
- [14] S. Gerstenkorn, P. Luc, R. Vetter, *Revue Phys. Appl.* **16**, 529 (1981)
- [15] "Atlas d'absorption de la molécule d'iode", Eds. S. Gerstenkorn and P. Luc (Laboratoire Aimé Cotton, Orsay, 1987)
- [16] P. Juncar, J. Pinard, *Opt. Commun.* **14**, 438 (1975)
- [17] P. Forsberg, *Phys. Scr.* **44**, 446 (1991)
- [18] P. Luc, R. Vetter, C. Bauche-Arnoult, J. Bauche, (accepté à *Z Phys. D*)

the 1990s, the number of people who have been employed in the public sector has increased in all countries.

There are a number of reasons for the increase in public sector employment. One reason is that the public sector has become a more important part of the economy. In many countries, the public sector now provides a significant portion of the total output. This has led to an increase in the number of people who are employed in the public sector.

Another reason for the increase in public sector employment is that the public sector has become a more attractive place to work. This is due to a number of factors, including the fact that the public sector often provides better benefits and job security than the private sector.

There are also a number of other reasons for the increase in public sector employment. For example, the public sector has become a more important part of the economy in many countries, and this has led to an increase in the number of people who are employed in the public sector.

One of the main reasons for the increase in public sector employment is that the public sector has become a more important part of the economy. In many countries, the public sector now provides a significant portion of the total output. This has led to an increase in the number of people who are employed in the public sector.

Another reason for the increase in public sector employment is that the public sector has become a more attractive place to work. This is due to a number of factors, including the fact that the public sector often provides better benefits and job security than the private sector.

There are also a number of other reasons for the increase in public sector employment. For example, the public sector has become a more important part of the economy in many countries, and this has led to an increase in the number of people who are employed in the public sector.

One of the main reasons for the increase in public sector employment is that the public sector has become a more important part of the economy. In many countries, the public sector now provides a significant portion of the total output. This has led to an increase in the number of people who are employed in the public sector.

Another reason for the increase in public sector employment is that the public sector has become a more attractive place to work. This is due to a number of factors, including the fact that the public sector often provides better benefits and job security than the private sector.

There are also a number of other reasons for the increase in public sector employment. For example, the public sector has become a more important part of the economy in many countries, and this has led to an increase in the number of people who are employed in the public sector.

One of the main reasons for the increase in public sector employment is that the public sector has become a more important part of the economy. In many countries, the public sector now provides a significant portion of the total output. This has led to an increase in the number of people who are employed in the public sector.

Another reason for the increase in public sector employment is that the public sector has become a more attractive place to work. This is due to a number of factors, including the fact that the public sector often provides better benefits and job security than the private sector.

There are also a number of other reasons for the increase in public sector employment. For example, the public sector has become a more important part of the economy in many countries, and this has led to an increase in the number of people who are employed in the public sector.

DEPLACEMENT ISOTOPIQUE DU TITANE

I. Introduction

II. Rappel théorique

III. Etude expérimentale du déplacement isotopique du titane

III.1. Résultats des mesures

III.2. Séparation de l'effet de masse et de l'effet de volume

IV. Structure hyperfine du titane

I. Introduction

Le déplacement isotopique traduit l'influence de certaines propriétés du noyau atomique (masse, distribution de charge, forme et dimension du noyau) sur les niveaux d'énergie des atomes et par conséquent sur les nombres d'ondes de leurs transitions électroniques. Dans les spectres optiques, ce déplacement isotopique résulte de la superposition d'un effet purement cinétique et d'un effet dû à la distribution des charges nucléaires [1]. Le premier effet, appelé déplacement isotopique de masse, est lié au fait que le noyau n'est pas rigoureusement le centre de masse de l'atome et qu'il existe un mouvement relatif du noyau et de l'ensemble des électrons. Ceci apporte donc à l'hamiltonien atomique un terme d'énergie cinétique qui dépend de la masse de l'isotope considéré. Le second effet, appelé déplacement isotopique de volume ou effet de champ, tire son origine du fait que le noyau n'est pas ponctuel et que la distribution de charges nucléaires n'est pas isotrope. En d'autres termes, le potentiel dû au noyau n'est pas coulombien dans tout l'espace et il est différent d'un isotope à un autre. Le déplacement isotopique de volume traduit les variations du carré moyen de la répartition des charges $\langle r^2 \rangle$ entre les différents isotopes d'un même élément.

Expérimentalement, la largeur des raies émises par les sources classiques (cellule, cathode creuse, ...) limite la résolution effective des spectres ce qui rend difficile l'étude du déplacement isotopique. En fait, pour un grand nombre d'éléments, les écarts isotopiques sont de l'ordre de grandeur et même inférieurs à la largeur Doppler des raies émises par la source. L'une des plus anciennes méthodes proposées pour minimiser l'élargissement Doppler est celle qui utilise un jet atomique [2]. Elle a permis des études de spectroscopie optique en absorption [3-5] et en émission [6-8] bien avant le développement des lasers accordables. En effet, dans un jet, on réalise la sélection des atomes ayant une direction de vitesse donnée de sorte que, en observation transversale, l'effet Doppler intervient peu ou pas. Après la mise au point des lasers accordables, il s'est développé un nouveau type de spectroscopie à haute résolution où l'on observe la réponse du système atomique à une radiation monochromatique dont on fait varier continûment la fréquence dans le domaine étudié [2]. La résolution expérimentale est alors limitée par la largeur spectrale du laser (quelques MHz pour les lasers continus), la largeur

homogène et ce qui reste de la largeur inhomogène.

L'effet de masse et l'effet de volume coexistent en permanence et c'est leur somme que l'on mesure expérimentalement. Il se pose donc le problème de la séparation de ces deux effets qui peuvent être dans le cas des éléments intermédiaires du même ordre de grandeur. Dans les spectres optiques, cette séparation est possible si d'une part, on dispose de mesures relatives à une série d'isotopes et si d'autre part, on dispose de données nucléaires, résultats d'expériences non-optiques comme par exemple la spectroscopie de rayons X des atomes muoniques [1].

Dans notre étude, la caractérisation optique du jet de titane a été faite par la technique de fluorescence induite par laser (cf.chp.1.VI). Nous avons ainsi observé et identifié sept transitions de titane du type $3d^2 4s^2 \text{ a } ^3F_J \rightarrow 3d^2 4s 4p \text{ z } ^5D_J$, la largeur des raies observées étant de l'ordre de 1 à 2 mK. Ceci nous a permis d'affirmer que le jet réalisé est bien un jet de titane atomique. Deux raisons nous ont poussés ensuite à faire des mesures de déplacement isotopique : premièrement, le fait d'effectuer des mesures nombreuses et précises est le meilleur moyen de caractériser le jet et de montrer ses qualités (intensité, stabilité, ...), deuxièmement, le déplacement isotopique de titane n'a été mesuré qu'à trois reprises [9-11] (cf.§ III) et jamais la séparation de l'effet de masse et de l'effet de volume n'avait été tentée. En fait, une telle étude n'est pas envisageable par une méthode de spectroscopie traditionnelle du fait que la largeur Doppler est de l'ordre de 80 mK et les écarts isotopiques de l'ordre de 25 mK. Nous avons donc les moyens techniques et expérimentaux pour faire une étude à haute résolution de déplacement isotopique.

Dans ce chapitre, après un bref rappel théorique, nous exposerons les résultats de nos mesures de déplacement isotopique, nous montrerons ensuite l'existence de l'effet de volume dans cet élément léger et nous séparerons enfin les contributions de l'effet de masse et de l'effet de volume.

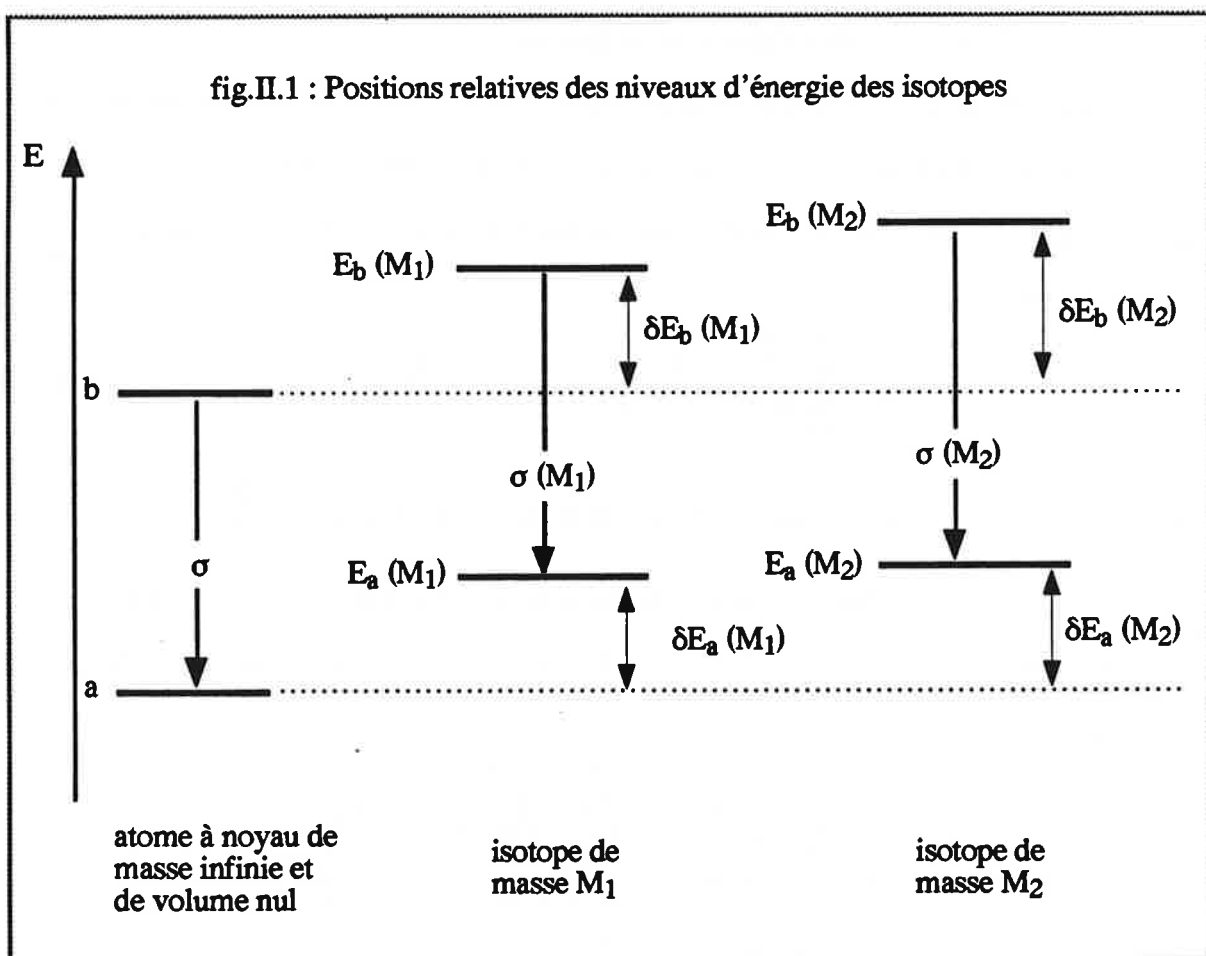
II. Rappel théorique

Le déplacement isotopique est la différence des nombres d'ondes entre les raies spectrales relatives aux différents isotopes de l'élément choisi. Plus précisément, considérons une transition entre un niveau a et un niveau b. Le déplacement isotopique $\Delta\sigma(M_2, M_1)$ de cette transition pour les isotopes de masse M_1 et M_2 est par définition :

$$\Delta\sigma(M_2, M_1) = \sigma(M_2) - \sigma(M_1) \quad (\text{II.1})$$

où le nombre d'ondes $\sigma(M)$ s'écrit en fonction des énergies des niveaux a et b sous la forme suivante (fig.II.1) :

$$\sigma(M) = E_b(M) - E_a(M) \quad (\text{II.2})$$



L'hamiltonien H_M d'un isotope de masse finie M s'écrit sous la forme suivante :

$$H_M = H_\infty^0 + \Delta H \quad (\text{II.3})$$

où H_∞^0 est l'hamiltonien d'un atome à noyau infiniment lourd et assimilé à une charge ponctuelle et ΔH est l'hamiltonien perturbateur.

L'hamiltonien H_{∞}^0 est la somme de trois termes : énergie cinétique des électrons, énergie d'interaction entre les électrons, enfin énergie d'interaction entre les électrons et le noyau assimilé à une charge ponctuelle (Ze). L'hamiltonien H_{∞}^0 s'écrit donc sous la forme suivante :

$$H_{\infty}^0 = \sum_{i=1}^Z \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{r_i} \quad (\text{II.4})$$

où : r_{ij} est la distance entre le i -ème et le j -ème électron.

r_i est la distance du i -ème électron à l'origine.

p_i est la quantité de mouvement du i -ème électron, par rapport au noyau.

Z est le nombre d'électrons de l'atome.

L'hamiltonien H_M est la somme de quatre termes : énergie cinétique des électrons, énergie cinétique du noyau, énergie d'interaction entre les électrons et énergie potentielle des électrons dans le champ du noyau à extension finie. L'hamiltonien H_M s'écrit donc sous la forme suivante :

$$H_M = \sum_{i=1}^Z \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{\vec{P}_{\text{noyau}}^2}{2M} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^Z V(r_i) \quad (\text{II.5})$$

où : \vec{P}_{noyau} est la quantité de mouvement du noyau : $\vec{P}_{\text{noyau}} = - \sum_{i=1}^Z \vec{p}_i$

$V(r_i)$ est l'énergie potentielle du i -ème électron dans le champ du noyau.

En utilisant les équations (II.4) et (II.5) on écrit l'hamiltonien perturbateur ΔH sous la forme suivante :

$$\Delta H = \underbrace{\sum_{i=1}^Z \frac{\vec{p}_i^2}{2M}}_{\Delta H_B} + \underbrace{\sum_{i>j} \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j}{M}}_{\Delta H_S} + \underbrace{\sum_{i=1}^Z \left(\frac{Ze^2}{r_i} + V(r_i) \right)}_{\Delta H_V} \quad (\text{II.6})$$

Effet de masse

Le premier terme ΔH_B dans l'équation (II.6) est dû à la correction de la masse réduite et représente l'effet de masse normal ou effet de Bohr. Vinti [12] a montré qu'au premier ordre de perturbation, la variation d'énergie δE_B^0 associée à ΔH_B s'écrit sous la forme suivante :

$$\delta E_B^0(M) = -\frac{m}{M} E^0(\infty) \quad (\text{II.7})$$

Pour une transition donnée, cette variation d'énergie est immédiatement calculable.

Le second terme ΔH_S dans l'équation (II.6) est dû à la corrélation entre les mouvements des électrons et représente l'effet de masse spécifique. Au premier ordre de perturbation, la variation d'énergie δE_S^0 associée à cet hamiltonien s'écrit sous la forme suivante [12] :

$$\delta E_S^0(M) = -\frac{m}{M} k \quad (\text{II.8})$$

où k est une constante pour tous les isotopes d'un élément donné et ne dépend que des fonctions d'ondes électroniques.

En tenant compte des équations (II.1), (II.2), (II.7) et (II.8), le déplacement isotopique de Bohr et le déplacement isotopique de masse spécifique s'écrivent respectivement de la manière suivante :

$$\Delta \sigma_B(M_2, M_1) = m \sigma \frac{M_2 - M_1}{M_1 M_2} \quad (\text{II.9})$$

$$\Delta \sigma_S(M_2, M_1) = K \frac{M_2 - M_1}{M_1 M_2} \quad (\text{II.10})$$

où σ est le nombre d'onde de la transition considérée et K une constante qui regroupe la constante k et la masse m de l'électron.

Les deux effets de masse sont donc proportionnels au rapport $(M_2 - M_1) / M_1 M_2$.

Effet de volume

Le troisième terme ΔH_V dans l'équation (II.6) est l'hamiltonien perturbateur représentant l'effet de volume. Au premier ordre de perturbation, la variation d'énergie associée à ΔH_V est :

$$\delta E_V^0(M) = \int \psi^* \Delta H_V \psi \, dv \quad (\text{II.11})$$

où ψ est la fonction d'onde totale de l'atome.

Pour estimer l'effet de volume, il faut déterminer la variation de l'énergie potentielle des électrons dans le champ nucléaire, variation due au fait que le noyau n'est pas ponctuel et que sa masse est finie. La complexité du problème réside non seulement dans le fait que les distributions de charges nucléaires sont mal connues, mais aussi dans la nécessité de considérer

l'électron comme relativiste à l'intérieur et à proximité immédiate du noyau.

Les premières estimations théorique de l'effet de volume ont été faites indépendamment en 1932 par Racah [13] et par Rosenthal et Breit [14]. Ces auteurs ont calculé δE_V^0 en supposant la distribution de charge sphérique et l'électron s non relativiste; ils ont obtenu :

$$\delta E_V^0 \approx |\psi|^2 \langle r^{2\sigma} \rangle \quad (\text{II.12})$$

où r est le rayon nucléaire et $\sigma = \sqrt{1 - \alpha^2 Z^2}$, α étant la constante de structure hyperfine et Z le nombre d'électrons.

Depuis, de nombreux auteurs ont étudié cet effet en faisant des hypothèses sur le volume et la déformation du noyau et sur la distribution de charges nucléaires. Nous allons en citer quelques exemples et nous renvoyons le lecteur à l'ouvrage de Kopfermann [15], aux articles de Wilets et al. [16], Fradkin [17], Breit [18], Ionesco-Pallas [19], Stacey [20] et de Bauche et Champeau [1] ainsi qu'aux nombreuses références qui y figurent.

Breit [18] a étudié le déplacement isotopique de volume pour un électron s en considérant un noyau sphérique et une distribution de charges nucléaire sphérique. Il en a déduit que les rayons nucléaires r suivent une loi en $A^{1/3}$, où A est la masse atomique.

Wilets et al. [16] ont cherché à évaluer l'effet isotopique dû à la déformation du noyau et ont calculé le déplacement isotopique de volume pour un électron dans le cas d'un noyau qui aurait la forme d'un ellipsoïde.

Breit [21] s'est basé sur la notion d' "effets d'écran" pour généraliser le problème du déplacement isotopique dans un atome à plusieurs électrons. Brix et Kopfermann [22] ont appliqué cette notion pour expliquer certains spectres complexes et plus tard, Crawford et Schawlow [23] puis Humbach [24] ont calculé a priori certains de ces effets.

Gerstenkorn [25] a fait un rapprochement entre le déplacement isotopique relatif dû à l'effet de volume et les énergies de liaison par nucléon. Il a ainsi constaté qu'au voisinage des nombres magiques de neutrons, la relation suivante est bien vérifiée :

$$\frac{\Delta\sigma_V(M_3, M_2)}{\Delta\sigma_V(M_2, M_1)} = \frac{E_3 - E_2}{E_2 - E_1} \quad (\text{II.13})$$

où E_i représente l'énergie de liaison par nucléon d'un isotope de masse M_i . Cette corrélation est

bien vérifiée expérimentalement pour Ba, Sr, Ce, Cr et Pb [25], elle permet en particulier de rendre compte de la position inversée de certains isotopes les uns par rapport aux autres.

Déplacement isotopique relatif

Le déplacement isotopique mesuré $\Delta\sigma$ s'écrit donc pour les isotopes de masse M_1 et M_2 sous la forme suivante :

$$\Delta\sigma (M_2, M_1) = \Delta\sigma_B (M_2, M_1) + \Delta\sigma_S (M_2, M_1) + \Delta\sigma_V (M_2, M_1) \quad (\text{II.14})$$

où $\Delta\sigma_B (M_2, M_1)$ est le déplacement isotopique de Bohr, $\Delta\sigma_S (M_2, M_1)$ le déplacement isotopique de masse spécifique et $\Delta\sigma_V (M_2, M_1)$ le déplacement isotopique de volume.

$\Delta\sigma_B (M_2, M_1)$ étant facilement calculable, on définit le déplacement isotopique résiduel $\Delta\sigma' (M_2, M_1)$ par :

$$\Delta\sigma' (M_2, M_1) = \Delta\sigma (M_2, M_1) - \Delta\sigma_B (M_2, M_1) = \Delta\sigma_S (M_2, M_1) + \Delta\sigma_V (M_2, M_1) \quad (\text{II.15})$$

On définit le déplacement isotopique relatif entre trois isotopes M_1 , M_2 et M_3 par :

$$\rho = \frac{\Delta\sigma (M_3, M_2)}{\Delta\sigma (M_2, M_1)} \quad (\text{II.16})$$

* pour l'effet de masse, le déplacement isotopique relatif s'écrit sous la forme suivante :

$$\rho_{\text{masse}} = \frac{\Delta\sigma_B (M_3, M_2)}{\Delta\sigma_B (M_2, M_1)} = \frac{\Delta\sigma_S (M_3, M_2)}{\Delta\sigma_S (M_2, M_1)} = \frac{(M_3 - M_2)}{(M_2 - M_1)} \times \frac{M_1}{M_3} \quad (\text{II.17})$$

et ne dépend donc que de la masse des trois isotopes.

* pour l'effet de volume, le déplacement isotopique relatif est égal au rapport des variations du carré des rayons nucléaires :

$$\rho_{\text{volume}} = \frac{\Delta\sigma_V (M_3, M_2)}{\Delta\sigma_V (M_2, M_1)} = \frac{\Delta\langle r^{2\sigma} \rangle (M_3, M_2)}{\Delta\langle r^{2\sigma} \rangle (M_2, M_1)} \quad (\text{II.18})$$

(pour le titane $\sigma = 0,987$).

Pour une série de trois isotopes d'un élément donné, on peut vérifier l'existence ou non de l'effet de volume en comparant le déplacement isotopique relatif (éq.II.16), mesuré avec une

bonne précision, et le déplacement isotopique relatif dû à l'effet de masse prévu (éq.II.17) : si ρ est différent de ρ_{masse} il y a effet de volume. C'est ainsi que nous allons mettre en évidence l'existence de cet effet dans le titane.

Droite de King

Pour une transition a donnée, le déplacement isotopique résiduel entre les isotopes de masse M_α et M_β s'écrit sous la forme suivante [1] :

$$\Delta\sigma_{\alpha,\beta}^a = K^a M_{\alpha,\beta} + E^a C_{\alpha,\beta} \quad (\text{II.20})$$

où le premier terme représente l'effet de masse spécifique et le second l'effet de volume. Chaque terme est égal au produit d'un facteur purement nucléaire ($M_{\alpha,\beta} = (M_\beta - M_\alpha) / M_\alpha M_\beta$ et $C_{\alpha,\beta}$) et d'un facteur électronique (K^a ou E^a) qui ne dépend que des fonctions d'onde de l'atome pour les niveaux de la transition a . Les quantités :

$$\zeta = \frac{\Delta\sigma_{\alpha,\beta}^a}{M_{\alpha,\beta}} \quad (\text{II.21}) \quad \text{et} \quad \xi = \frac{\Delta\sigma_{\alpha,\beta}^b}{M_{\alpha,\beta}} \quad (\text{II.22})$$

relatives à deux transitions a et b sont liées par la relation suivante :

$$\zeta = \frac{E^a}{E^b} \xi + \left(K^a - \frac{E^a}{E^b} K^b \right) \quad (\text{II.23})$$

Si pour chaque couple d'isotopes (α,β) on porte en abscisse la quantité ξ et en ordonnée la quantité ζ , les points représentatifs des divers couples d'isotopes forment ce qu'on appelle généralement la droite de King, la pente E^a / E^b de cette droite et l'ordonnée à l'origine $[K^a - (E^a / E^b) K^b]$ étant les seules quantités accessibles expérimentalement.

En l'absence d'effet de volume pour les deux transitions a et b , les points représentatifs des différents couples d'isotopes sont confondus. Par contre, lorsque la contribution de l'effet de volume n'est pas négligeable, on obtient une droite dont la pente est le rapport des effets de volume des deux transitions a et b .

III. Etude expérimentale du déplacement isotopique du titane

Le titane naturel a cinq isotopes stables dont l'abondance isotopique, le nombre de neutrons N et le spin nucléaire I sont reportés dans le tableau (III.1) :

	^{46}Ti	^{47}Ti	^{48}Ti	^{49}Ti	^{50}Ti
%	8,0	7,5	73,7	5,5	5,3
N	24	25	26	27	28
I	0	5/2	0	7/2	0

Tableau (III.1)

L'isotope ^{50}Ti a un nombre magique de neutrons $N = 28$ et les isotopes impairs ^{47}Ti et ^{49}Ti ont un spin nucléaire I non nul, leurs niveaux d'énergie sont donc composés de plusieurs sous-niveaux de structure hyperfine (cf.IV).

Le déplacement isotopique du titane n'a été mesuré, à notre connaissance, qu'à trois reprises :

* R. Bruch et al [9] ont étudié le déplacement isotopique de titane pour une transition visible : $3d^3 4s a \ ^5F_5 \rightarrow 3d^3 4p y \ ^5F_5$ et une autre infrarouge : $3d^3 4s a \ ^5F_4 \rightarrow 3d^2 4s 4p z \ ^3D_3$. Dans cette étude le titane était produit dans des cathodes creuses remplies d'isotopes purs et les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Fabry-Perot à détection photoélectrique. Pour les deux transitions étudiées l'effet de volume a été négligé.

* Y. Maruyama et al [10] ont mesuré le déplacement isotopique de titane pour deux transitions visibles : $3d^2 4s^2 a \ ^3F_2 \rightarrow 3d^2 4s 4p z \ ^5D_1$ et $3d^2 4s^2 a \ ^3F_3 \rightarrow 3d^2 4s 4p z \ ^5D_2$. Dans leur expérience de séparation isotopique par laser, le titane était vaporisé par bombardement électronique d'un creuset en cuivre et les atomes dans le jet photoionisés en deux étapes. Dans cette étude les auteurs n'ont pas séparé les contributions des deux effets : masse et volume.

* L. Gianfrani et al [11] ont très récemment entrepris l'étude par absorption saturée à haute résolution de Ti et Ti^+ . Ils ont mesuré le déplacement isotopique de Ti pour deux transitions : $3d^3 4s b \ ^3F_4 \rightarrow 3d^3 4p y \ ^3G_5$ (visible) et $3d^2 4s^2 a \ ^3F_2 \rightarrow 3d^2 4s 4p w \ ^3G_3$ (UV). A l'aide de la droite de King, ils ont mis en évidence l'existence de l'effet de volume dans le titane mais ils n'ont pas séparé les contributions de l'effet de masse et de l'effet de volume.

III.1. Résultats des mesures

En utilisant le jet de titane et la technique de détection par fluorescence induite par laser, nous avons mesuré le déplacement isotopique pour sept transitions de structure fine $3d^2 4s^2 a^3F_J \rightarrow 3d^2 4s 4p z^5D_J$; la huitième raie $3d^2 4s^2 a^3F_2 \rightarrow 3d^2 4s 4p z^5D_3$ n'a pas été étudiée car sa longueur d'onde (537,8 nm) est à la limite de la zone de fluorescence du colorant utilisé (Rhodamine 110).

Dans le tableau (III.2) nous avons représenté les déplacements isotopiques mesurés $\Delta\sigma(50 - 48)$ et $\Delta\sigma(48 - 46)$ ainsi que le déplacement isotopique relatif. Ces valeurs résultent d'au moins dix mesures indépendantes.

Transitions	σ (cm ⁻¹)	$\Delta\sigma(50 - 48)$ (mK)	$\Delta\sigma(48 - 46)$ (mK)	$q = \frac{\Delta\sigma(50 - 48)}{\Delta\sigma(48 - 46)}$
a $^3F_4 \rightarrow z^5D_3$	18207,071	24,5 (0,3)	25,8 (0,2)	0,95 (0,02)
a $^3F_4 \rightarrow z^5D_4$	18308,258	24,48 (0,16)	25,87 (0,16)	0,946 (0,012)
a $^3F_3 \rightarrow z^5D_2$	18354,925	24,5 (0,3)	25,4 (0,4)	0,96 (0,02)
a $^3F_3 \rightarrow z^5D_3$	18423,812	24,3 (0,2)	25,6 (0,2)	0,95 (0,02)
a $^3F_2 \rightarrow z^5D_1$	18482,772	24,5 (0,2)	25,6 (0,2)	0,96 (0,02)
a $^3F_3 \rightarrow z^5D_4$	18524,998	24,5 (0,2)	25,6 (0,2)	0,96 (0,02)
a $^3F_2 \rightarrow z^5D_2$	18525,062	24,3 (0,3)	25,7 (0,2)	0,94 (0,02)

Tableau (III.2)

En utilisant les masses exactes des trois isotopes ^{46}Ti , ^{48}Ti et ^{50}Ti [26], on calcule (éq.II.16) le déplacement isotopique relatif dû à l'effet de masse :

$$q_{\text{masse}} = \frac{\Delta\sigma_B(50 - 48)}{\Delta\sigma_B(48 - 46)} = \frac{\Delta\sigma_S(50 - 48)}{\Delta\sigma_S(48 - 46)} = 0,920 \quad (\text{III.1})$$

Dans le tableau (III.2) on remarque que les valeurs du déplacement isotopique relatif mesuré sont supérieures à 0,920 ce qui suggère l'existence d'un effet de volume.

Pour confirmer l'existence de cet effet dans le titane, nous avons donc repris l'étude de la raie a $^3F_4 \rightarrow z^5D_4$ à 18308,258 cm⁻¹ (fig.III.1) pour laquelle nous avons fait 30 mesures indépendantes avec une meilleure calibration du balayage du laser (cf.chp.1.V).

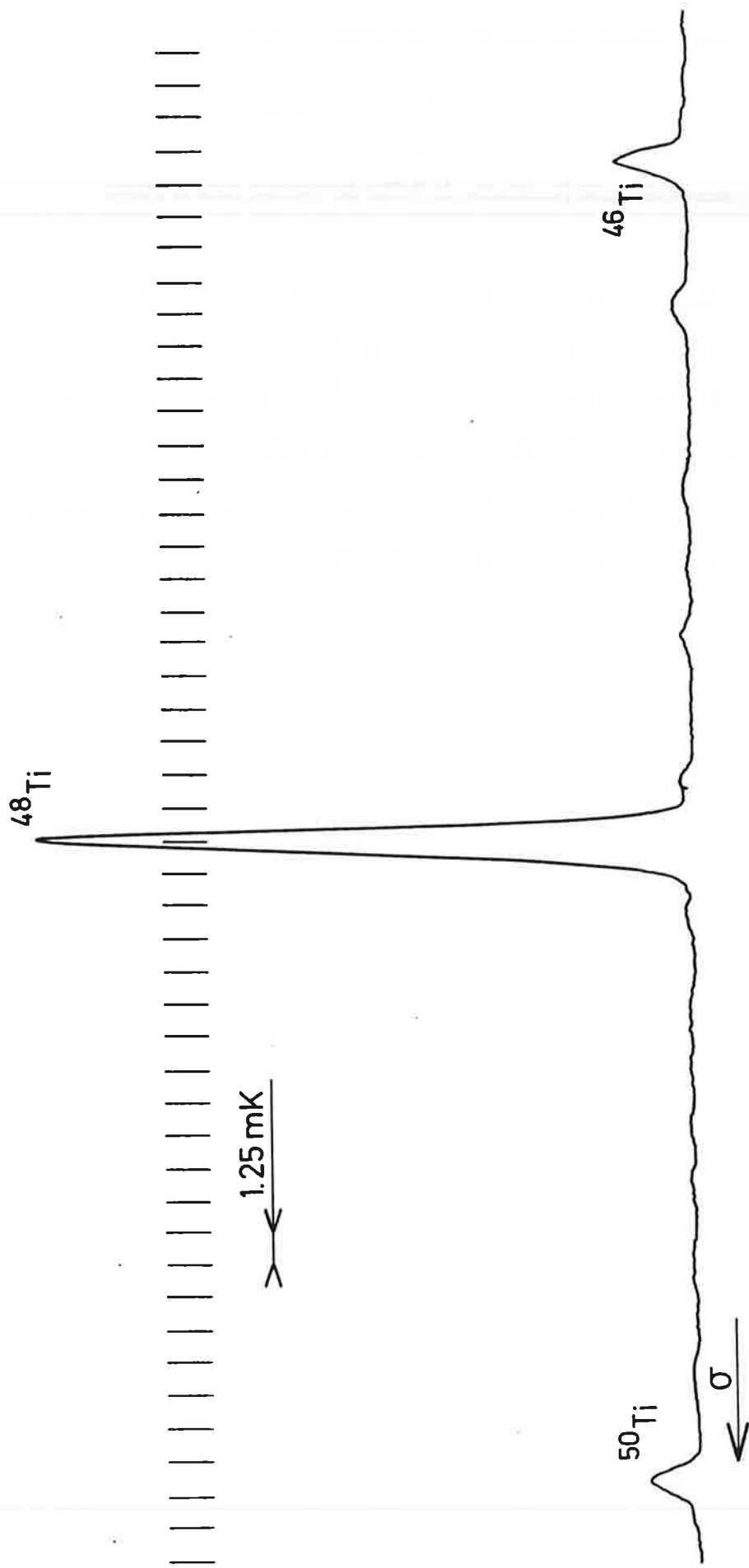


fig.III.1 Déplacement isotopique du titane dans la transition $a\ ^3F_4 \rightarrow z\ ^5D_4$ à $18308,258\ \text{cm}^{-1}$

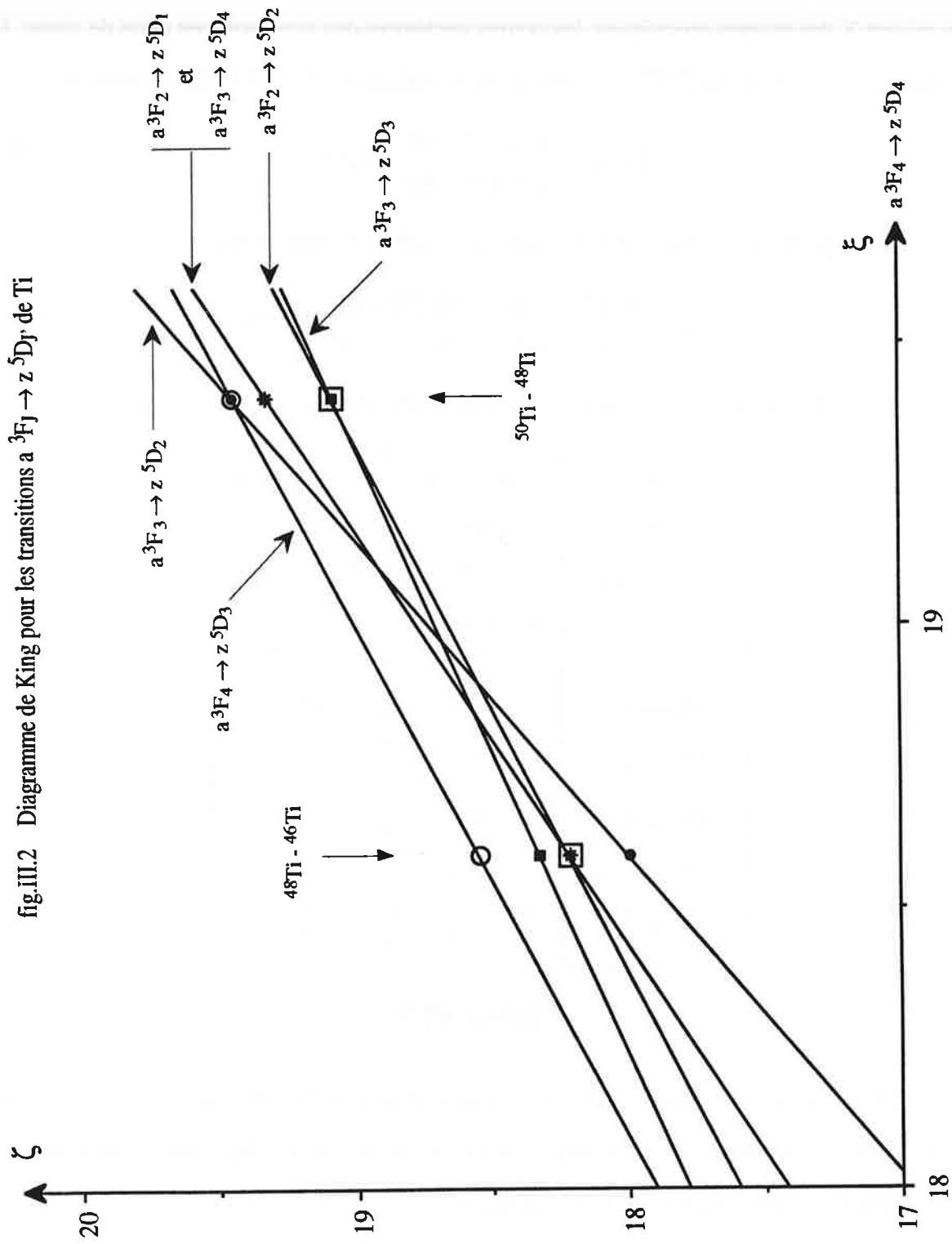
Pour cette raie (tableau III.2), le rapport mesuré

$$\rho = \frac{\Delta\sigma(50 - 48)}{\Delta\sigma(48 - 46)} = 0,946 \pm 0,012$$

montre sans ambiguïté l'existence de l'effet de volume dans le titane.

L'analyse graphique de nos résultats a été faite à l'aide de la droite de King (cf.II), elle a conduit à la même conclusion. En effet, dans la figure III.2, nous avons porté en abscisse la quantité ξ relative à la transition $a^3F_4 \rightarrow z^5D_4$ et en ordonnée la quantité ζ relative aux six autres transitions étudiées. Les points représentatifs des deux couples d'isotopes ($^{50}\text{Ti} - ^{48}\text{Ti}$) et ($^{48}\text{Ti} - ^{46}\text{Ti}$) n'étant pas confondus on en conclut que la contribution de l'effet de volume n'est pas nulle pour les sept transitions étudiées.

fig.III.2 Diagramme de King pour les transitions $a^3F_J \rightarrow z^5D_J$ de Ti



III.2. Séparation de l'effet de masse et de l'effet de volume

Pour séparer la contribution de l'effet de masse spécifique de celle de l'effet de volume, nous avons utilisé les résultats de Wohlfahrt et al. [27] qui ont déterminé, à partir des spectres de rayons X des atomes muoniques, les rayons nucléaires des trois isotopes pairs de titane. On déduit de ces mesures (éq.II.17) le déplacement isotopique relatif dû à l'effet de volume :

$$Q_{\text{volume}} = \frac{\Delta\sigma_V (50 - 48)}{\Delta\sigma_V (48 - 46)} = 1,5 \pm 0,2 \quad (\text{III.2})$$

On rappelle ici le déplacement isotopique relatif dû à l'effet de masse :

$$Q_{\text{masse}} = \frac{\Delta\sigma_B (50 - 48)}{\Delta\sigma_B (48 - 46)} = \frac{\Delta\sigma_S (50 - 48)}{\Delta\sigma_S (48 - 46)} = 0,920 \quad (\text{III.1})$$

Dans le tableau (III.3), nous avons reporté le déplacement isotopique résiduel :

σ (cm ⁻¹)	$\Delta\sigma'(50 - 48)$ (mK)	$\Delta\sigma'(48 - 46)$ (mK)
18207,071	16,2	16,8
18308,258	16,17	16,84
18354,925	16,2	16,3
18423,812	15,9	16,5
18482,772	16,1	16,5
18524,998	16,1	16,5
18525,062	15,9	16,6

Tableau (III.3)

A partir de ces valeurs et des deux expressions précédentes (éqs.III.1 et III.2), nous avons séparé le déplacement isotopique de masse spécifique du déplacement isotopique de volume en résolvant les deux équations suivantes :

$$\Delta\sigma_S (50 - 48) + \Delta\sigma_V (50 - 48) = \Delta\sigma' (50 - 48) \quad (\text{III.3})$$

$$\Delta\sigma_S (48 - 46) + \Delta\sigma_V (48 - 46) = \Delta\sigma' (48 - 46) \quad (\text{III.4})$$

Nous avons présenté dans le tableau (III.4) les valeurs de l'effet de masse spécifique et de l'effet de volume ainsi obtenues pour les sept transitions entre les états a 3F_J et z 5D_J .

σ (cm ⁻¹)	$\Delta\sigma_S(50 - 48)$ (mK)	$\Delta\sigma_V(50 - 48)$ (mK)	$\Delta\sigma_S(48 - 46)$ (mK)	$\Delta\sigma_V(48 - 46)$ (mK)
18207,071	14,3	2,0	15,5	1,3
18308,258	14,41	1,76	15,67	1,17
18354,925	13,2	2,9	14,4	1,9
18423,812	14,0	1,9	15,2	1,3
18482,772	13,6	2,4	14,8	1,6
18524,998	13,6	2,4	14,8	1,6
18525,062	14,2	1,7	15,4	1,1

Tableau (III.4)

Pour les sept transitions étudiées et pour les deux couples d'isotopes on peut tirer les conclusions suivantes :

- * l'effet de masse spécifique est plus grand et de même signe que l'effet de masse normal.
- * le déplacement isotopique de volume est toujours positif, non négligeable et tel que $\Delta\sigma_V(50 - 48) > \Delta\sigma_V(48 - 46)$. Compte tenu des incertitudes de mesures, nous avons obtenu pour la transition a $^3F_4 \rightarrow z ^5D_4$ à $\sigma = 18308,258 \text{ cm}^{-1}$:

$$\Delta\sigma_V(50 - 48) = 1,8 \pm 0,8 \text{ mK} \quad (\text{III.5})$$

$$\Delta\sigma_V(48 - 46) = 1,2 \pm 0,8 \text{ mK} \quad (\text{III.6})$$

Cette situation est caractéristique d'une inversion de l'effet de volume. En effet, pour une distribution sphérique de charges nucléaires dont le rayon r suit une loi en $A^{1/3}$, on obtient la relation $r(^{50}\text{Ti}) > r(^{48}\text{Ti}) > r(^{46}\text{Ti})$ et des déplacements isotopiques de volume tels que $|\Delta\sigma_V(50 - 48)| < |\Delta\sigma_V(48 - 46)|$. Gerstenkorn [25] avait prédit cette inversion de l'effet de volume en utilisant la corrélation (II.13) entre l'énergie de liaison par nucléon et le déplacement isotopique de volume.

IV. Structure hyperfine du titane

En augmentant la sensibilité de détection et en réduisant l'ouverture angulaire du jet, nous avons la possibilité de réduire la largeur spectrale des raies à moins de 1 mK. L'étude de la structure hyperfine et la mesure du déplacement isotopique entre les isotopes pairs et impairs du titane devient alors possible. Elle a été entreprise sur la raie $a \ ^3F_2 \rightarrow z \ ^5D_1$ à $\sigma = 18482,772 \text{ cm}^{-1}$ [28] dont le choix est justifié du fait que son diagramme d'énergie est le plus simple (fig.IV.1).

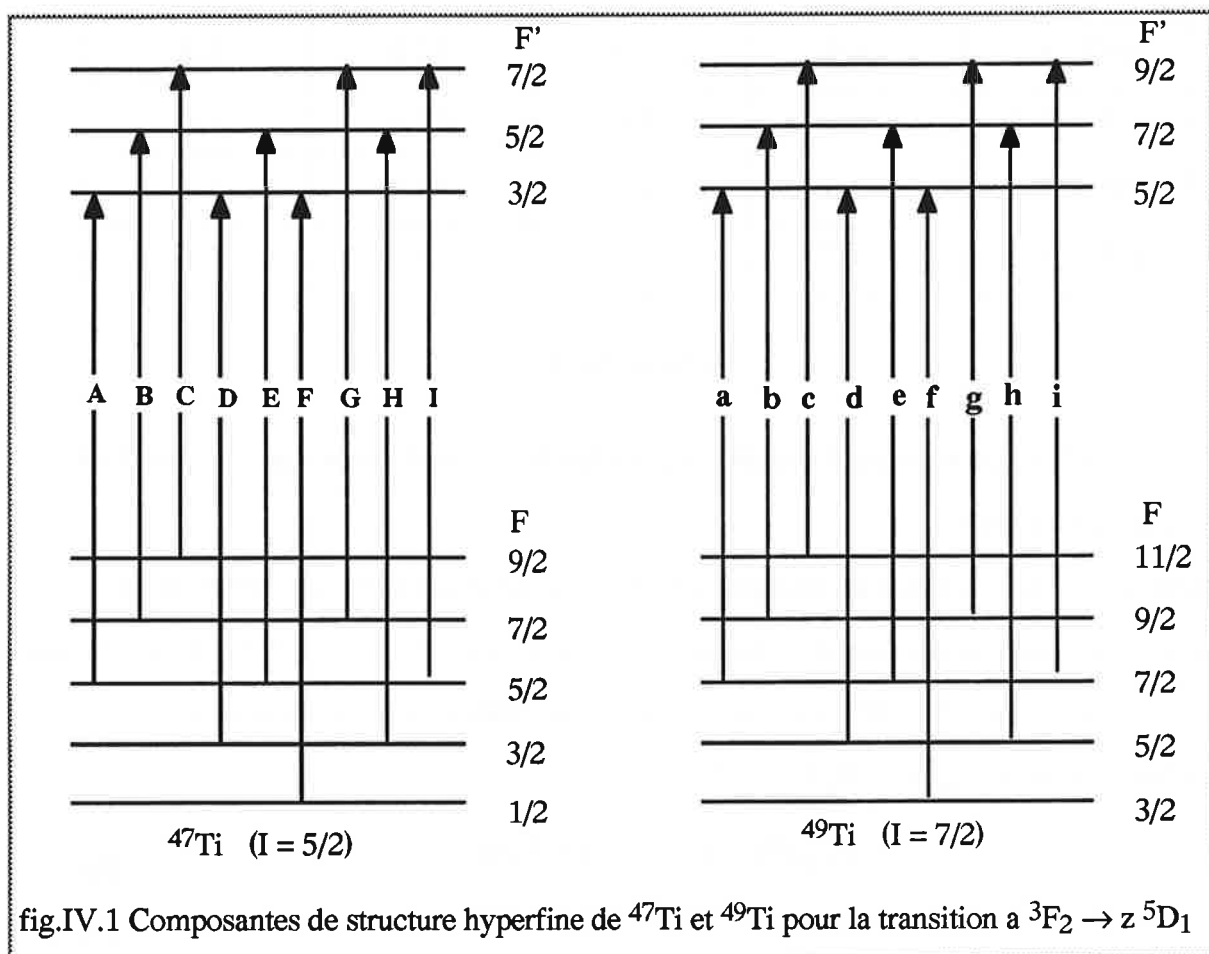


fig.IV.1 Composantes de structure hyperfine de ^{47}Ti et ^{49}Ti pour la transition $a \ ^3F_2 \rightarrow z \ ^5D_1$

L'identification des composantes hyperfines (fig.IV.2) de ^{47}Ti (notées A, B, C, ..., I) et celles de ^{49}Ti (notées a, b, c, ..., i) a été faite avec l'aide de C. Bauche-Arnoult et J. Bauche en utilisant les valeurs des constantes hyperfines du niveau $3d^2 4s^2 a \ ^3F_2$ déterminées par K. H. Channappa et al [29] et confirmées par R. Aydin et al [30].

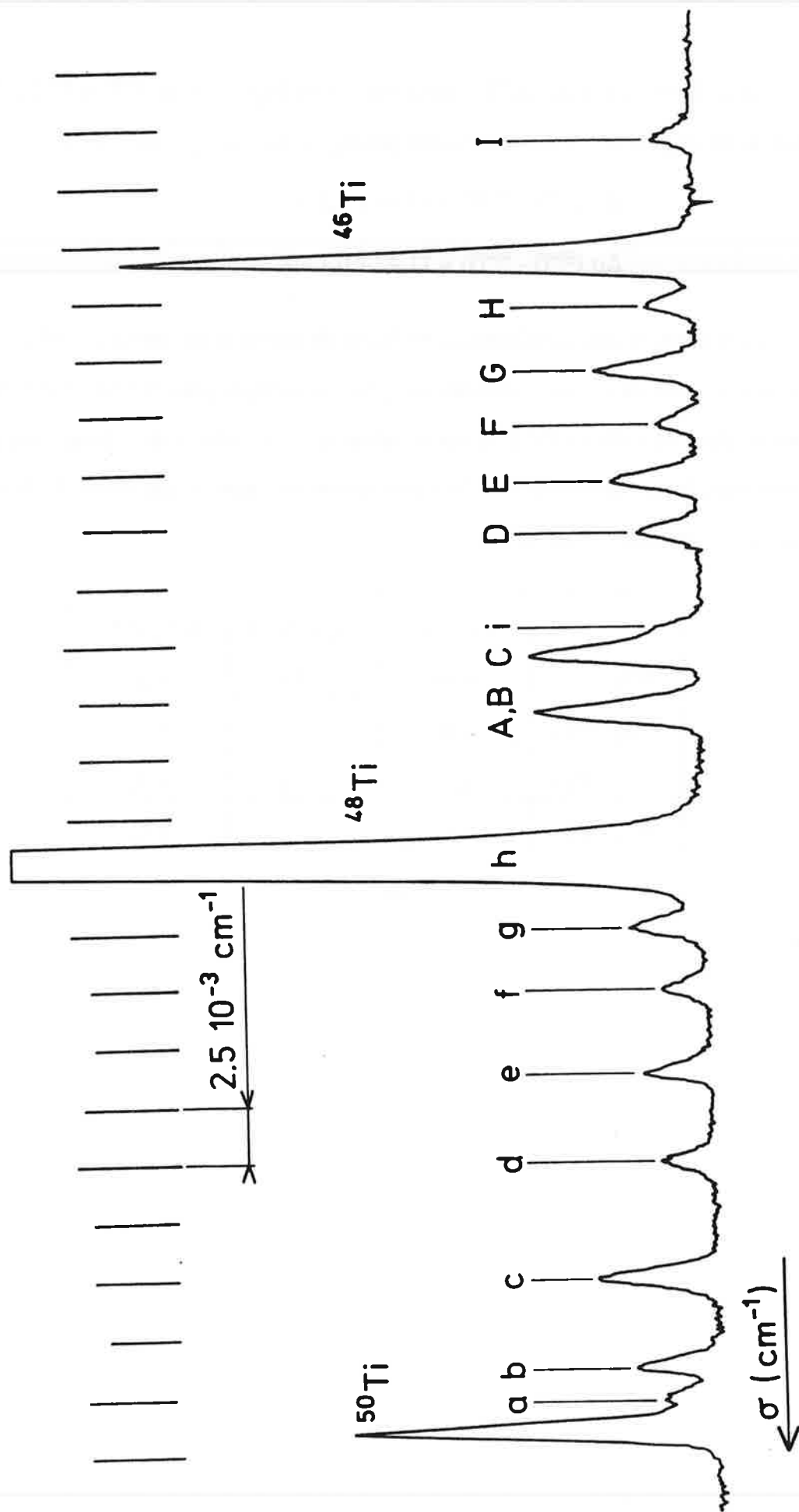


fig.IV.2 Déplacement isotopique et structure hyperfine du titane dans la transition $3F_2 \rightarrow z \ 5D_1$ à $18482,772 \text{ cm}^{-1}$

La position relative des différentes composantes hyperfines de ^{47}Ti et ^{49}Ti et la position de leur centre de gravité ont été déterminées par rapport aux isotopes pairs d'où :

$$\Delta\sigma (^{47}\text{Ti} - ^{46}\text{Ti}) = 13,56 \pm 0,1 \text{ mK} \quad (\text{IV.1})$$

$$\Delta\sigma (^{50}\text{Ti} - ^{49}\text{Ti}) = 11,42 \pm 0,1 \text{ mK} \quad (\text{IV.2})$$

La séparation des contributions de l'effet de masse et de l'effet de volume pour ces isotopes a été faite de la même manière que pour les isotopes pairs (cf.III.3); les valeurs sont reportées dans le tableau IV.1. Elles montrent que le volume de chaque noyau impair (cf. dernière colonne du tableau IV.1) est plus proche de l'isotope pair voisin le plus lourd que du plus léger ("odd-even staggering").

	$\Delta\sigma_B$ (mK)	$\Delta\sigma_S$ (mK)	$\Delta\sigma_V$ (mK)
$^{47}\text{Ti} - ^{46}\text{Ti}$	4,66	7,64	1,26
$^{48}\text{Ti} - ^{47}\text{Ti}$	4,46	7,33	0,38
$^{49}\text{Ti} - ^{48}\text{Ti}$	4,28	7,03	1,90
$^{50}\text{Ti} - ^{49}\text{Ti}$	4,11	6,75	0,56

Tableau IV.1

Références du chapitre 2

- [1] J. Bauche, R.-J. Champeau, *Adv. At. Mol. Phys.*, **12**, 39 (1976)
- [2] P. Jacquinot, "High-Resolution Laser Spectroscopy" Ed. K. Shimoda, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1976)
- [3] K. Heilig, *Z. Physik*, **161**, 252 (1961)
- [4] D. A. Jackson, H. Kuhn, *Proc. Roy. Soc., A*, **167**, 205 (1938)
- [5] D. A. Jackson, *Proc. Roy. Soc., A*, **263**, 289 (1961)
- [6] K. W. Meissner, *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 68 (1942)
- [7] V. I. Odintsov, *Optics and Spectroscopy*, **6**, 250 (1959)
- [8] R. W. Stanley, *J. Opt. Soc. Am.*, **56**, 350 (1966)
- [9] R. Bruch, K. Heilig, D. Kaletta, A. Steudel, D. Wendlandt, *J. Phys.*, **30** C1, 51 (1969)
- [10] Y. Murayama, Y. Suzuki, T. Arisawa, K. Shiba, *Appl. Phys. B*, **44**, 163 (1987)
- [11] L. Gianfrani, O. Monda, A. Sasso, M. I. Schisano, G. M. Tino, M. Inguscio, *Opt. Commun.*, **83**, 300 (1991)
- [12] J. P. Vinti, *Phys. Rev.*, **16**, 1120 (1939)
- [13] G. Racah, *Nature*, **129**, 723 (1932)
- [14] J. E. Rosenthal, G. Breit, *Phys. Rev.*, **41**, 459 (1932)
- [15] H. Kopfermann, "Nuclear Moments", Academic Press, New York (1958)
- [16] L. Wilets, L. Hill, K. Ford, *Phys. Rev.*, **91**, 1488 (1953)
- [17] E. E. Fradkin, *Soviet Physics J. E. T. P.*, **15**, 550 (1962)
- [18] G. Breit, *Rev. Mod. Phys.*, **30**, 507 (1958)
- [19] N. J. Ionesco-Pallas, *Ann. der Phys.*, **7**, 9 (1961)
- [20] D. N. Stacey, *Rep. Progr. Phys.*, **29**, 171 (1966)
- [21] G. Breit, *Phys. Rev.*, **42**, 348 (1932)
- [22] P. Brix, H. Kopfermann, *Festschrift Göttinger Akad.*, Springer-Verlag (1951)
- [23] M. F. Crawford, A. L. Schawlow, *Phys. Rev.*, **76**, 1310 (1949)
- [24] W. Humbach, *Zeit. für Phys.*, **141**, 59 (1955)
- [25] S. Gerstenkorn, *C. R. A. S. Paris* **268**, 1636 (1969)
- [26] A. M. Wapstra, N. B. Gove, *At. Data Nucl. Data Tables* **9**, 265 (1971)

- [27] H. D. Wohlfahrt, E. B. Shera, M. V. Hoehn, Y. Yamazaki, R. M. Steffen, *Phys. Rev. C* **23**, 533 (1981)
- [28] P. Luc, R. Vetter, C. Bauche-Arnoult, J. Bauche, (accepté à *Z. Phys. D.*)
- [29] K. H. Channappa, J. M. Pendlebury, *Proc. Phys. Soc.*, **86**, 1145 (1965)
- [30] R. Aydin, E. Stachowska, U. Johann, J. Dembczynski, P. Uncel, W. Ertmer, *Z. Phys. D.*, **15**, 281 (1990)

ASPECTS THEORIQUES DE SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE

- I. Introduction**
- II. Hamiltonien moléculaire**
 - II.1. Expression de l'hamiltonien total
 - II.2. Moments cinétiques et types de couplage
 - II.3. Définition des fonctions de base
 - II.4. Expression de H_0
 - II.5. Expression de H_{rot}
 - II.6. Expression de H_{sf}
- III. Notions de symétrie et règles de sélection**
 - III.1. Opérateurs de symétrie
 - III.2. Symétries d'une molécule diatomique
 - II.3. Règles de sélection et notations
- IV. Eléments de matrice de l'hamiltonien**
 - IV.1. Dédoublément Λ
 - IV.2. Base symétrisée de Wang
 - IV.3. Expression des éléments de matrice
 - IV.4. Distorsion centrifuge. Paramètres D , H , a_D et A_D
 - IV.5. Paramètres de dédoublement Λ
 - IV.6. Caractéristiques des états $B^3\Pi$ et $X^3\Delta$ de TiO
- V. Détermination des constantes moléculaires**
 - V.1. Introduction
 - V.2. Ajustement des constantes moléculaires par moindres carrés

programme de calcul numérique, de diagonaliser la matrice de l'hamiltonien dans les états étudiés et de calculer les nombres d'ondes des transitions considérées. Enfin nous exposerons la méthode de détermination des constantes moléculaires basée sur une comparaison directe entre spectre calculé et spectre observé.

II. Hamiltonien moléculaire

II.1. Expression de l'hamiltonien total

En l'absence de champ extérieur, l'hamiltonien total d'une molécule diatomique s'écrit sous la forme suivante [1]:

$$H = H_0 + H_{\text{rot}} + H_{\text{sf}} + H_{\text{shf}} \quad (\text{II.1})$$

où:

- * H_0 est l'hamiltonien caractérisant l'énergie électronique E_e et l'énergie de vibration E_v
- * H_{rot} est l'hamiltonien caractérisant l'énergie de rotation E_{rot}
- * H_{sf} est l'hamiltonien de structure fine qui caractérise l'interaction des moments magnétiques des électrons avec le champ magnétique de la molécule. Ce dernier est créé par:

- le mouvement orbital des électrons. L'interaction est représentée par l'hamiltonien de spin-orbite $H_{\text{s-o}}$
- les moments magnétiques des électrons. L'interaction est représentée par l'hamiltonien de spin-spin $H_{\text{s-s}}$
- la rotation de la molécule. L'interaction est représentée par l'hamiltonien de spin-rotation $H_{\text{s-rot}}$.

Sous forme condensée, on écrit:

$$H_{\text{sf}} = H_{\text{s-o}} + H_{\text{s-s}} + H_{\text{s-rot}} \quad (\text{II.2})$$

- * H_{shf} est l'hamiltonien de structure hyperfine qui représente l'interaction du moment magnétique nucléaire avec le moment électronique orbital et le moment électronique de spin. Cette interaction est généralement plus faible que les autres et la structure hyperfine est rarement résolue dans les spectres optiques. Dans la suite de notre étude H_{shf} sera négligé.

I. Introduction

Afin de déterminer les constantes moléculaires des états électroniques étudiés de TiO, nous allons présenter au préalable un modèle théorique approprié qui rende compte des résultats expérimentaux. Plus précisément ce modèle doit reproduire de façon satisfaisante le spectre observé.

Les énergies E et les fonctions d'onde ψ des niveaux d'une molécule diatomique sont respectivement les valeurs propres et fonctions propres de son hamiltonien total H . Elles sont obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$H \psi = E \psi \quad (\text{I.1})$$

Dans une base orthonormée $\{\varphi_i\}$, la fonction d'onde ψ peut s'écrire sous la forme:

$$\psi = \sum a_i \varphi_i \quad (\text{I.2})$$

et les énergies E sont alors solutions du déterminant:

$$| H_{ij} - E \delta_{ij} | = 0 \quad (\text{I.3})$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker et H_{ij} est l'élément de matrice $\langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle$.

La résolution mathématique exacte de l'équation de Schrödinger est impossible à cause de la nature multi-corps de la molécule. Il est donc nécessaire de passer par un certain nombre d'approximations. La plus fondamentale est l'approximation de Born-Oppenheimer qui consiste à séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux. Ceci est justifié par le fait que les électrons, de masse beaucoup plus faible que celle des noyaux, s'adaptent presque instantanément à une variation de la distance internucléaire r . Cette variation résulte d'une transition électronique ou d'un mouvement de rotation ou de vibration de la molécule. r est alors traitée comme un paramètre et non pas comme une variable. Ainsi un état électronique de la molécule est caractérisé par plusieurs nombres quantiques, le nombre quantique principal n , le nombre quantique de vibration v et le nombre quantique de rotation J .

Dans ce chapitre nous allons d'abord construire l'hamiltonien total regroupant les interactions moléculaires les plus importantes en nous limitant au cas d'une molécule diatomique. Nous exprimerons ensuite les éléments de matrice de cet hamiltonien dans une base de fonctions propres convenablement choisie. Ceci nous permettra, grâce à un

Avant de donner la forme explicite des différents termes de H , nous allons d'abord rappeler la définition des différents moments cinétiques intervenant dans une molécule diatomique, nous exposerons ensuite les différents cas de couplage étudiés par Hund et enfin nous choisirons une base de fonctions propres de l'hamiltonien total.

II.2. Moments cinétiques et types de couplage

Dans un système complexe, tel qu'un atome ou une molécule, le moment orbital électronique L et le moment de spin électronique S sont définis [2] respectivement comme la somme des moments orbitaux l_i et la somme des moments de spin s_i de tous les électrons du système: $L = \sum l_i$ et $S = \sum s_i$.

Le tableau II.1 rappelle la définition des différents moments cinétiques caractérisant une molécule diatomique [1], à l'exception des spins nucléaires:

moments cinétiques	opérateurs	projection par rapport à l'axe internucléaire	valeurs propres du moment cinétique
orbital électronique	L	Λ	L
spin électronique	S	Σ	S
nucléaire de rotation	R	0	R
total	$J = L + S + R$	$\Omega = \Lambda + \Sigma$	J

(Tableau II.1)

Pour le calcul des éléments de matrice (cf. IV), il est nécessaire d'exprimer les différents termes de l'hamiltonien total en fonction des opérateurs A^2 , A_z et A^\pm ($A = J, L$ ou S). Nous allons donc rappeler l'action de ces opérateurs sur les fonctions de base.

Soit A la valeur propre du moment cinétique A et α celle de la projection A_z par rapport à l'axe internucléaire. Une fonction propre $|A \alpha\rangle$ commune aux opérateurs A^2 et A_z est telle que [2]:

$$A^2 |A \alpha\rangle = A(A+1) |A \alpha\rangle \quad (\text{II.3})$$

$$A_z |A \alpha\rangle = \alpha |A \alpha\rangle \quad (\text{II.4})$$

Les fonctions $|A \alpha\rangle$ ne sont pas fonctions propres des projections A_x et A_y , c'est pourquoi il est commode d'introduire les combinaisons linéaires:

$$A^\pm = A_x \pm i A_y \quad (\text{II.5})$$

dont l'action sur les fonctions $|A \alpha\rangle$ est définie par:

$$A^\pm |A \alpha\rangle = [A(A+1) - \alpha(\alpha \pm 1)]^{1/2} |A \alpha \pm 1\rangle \quad (\text{II.6})$$

Par la suite, nous adoptons les conventions de phase suivantes [1]:

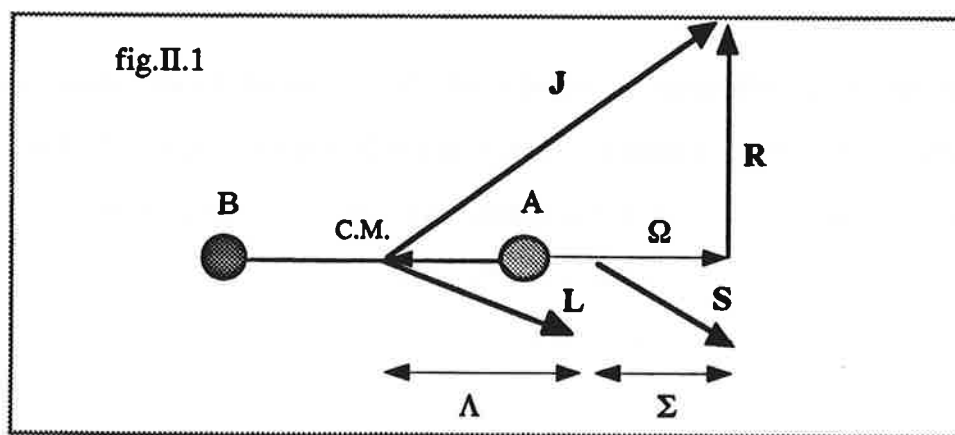
$$\langle J \Omega | J^\pm | J \Omega \pm 1 \rangle = [J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

$$\langle S \Sigma \pm 1 | S^\pm | S \Sigma \rangle = [S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)]^{1/2} \quad (\text{II.8})$$

Les interactions moléculaires, autres que l'énergie potentielle électrostatique, résultent des interactions entre les différents moments cinétiques de la molécule. Il est donc nécessaire de rappeler les différentes façons de coupler les composantes du moment cinétique total \mathbf{J} , les fonctions propres et les valeurs propres qui en découlent. Nous allons examiner quelques cas classiques décrivant des situations limites de couplage, dits cas de Hund [3], et choisir dans chaque cas un type approprié de base de fonctions d'onde.

Cas a) de Hund $(\Delta E_e \gg \Delta E_{sf} \gg \Delta E_{rot})$

Il s'applique à des situations où la variation de l'énergie électronique ΔE_e est beaucoup plus grande que la variation de l'énergie de structure fine ΔE_{sf} , elle même beaucoup plus grande que l'énergie rotationnelle ΔE_{rot} . Les mouvements électroniques et nucléaires peuvent être traités séparément comme dans l'approximation de Born-Oppenheimer.



Le moment électronique orbital \mathbf{L} et le moment électronique de spin \mathbf{S} sont faiblement couplés entre eux, mais fortement couplés à l'axe internucléaire (fig.II.1). La projection du

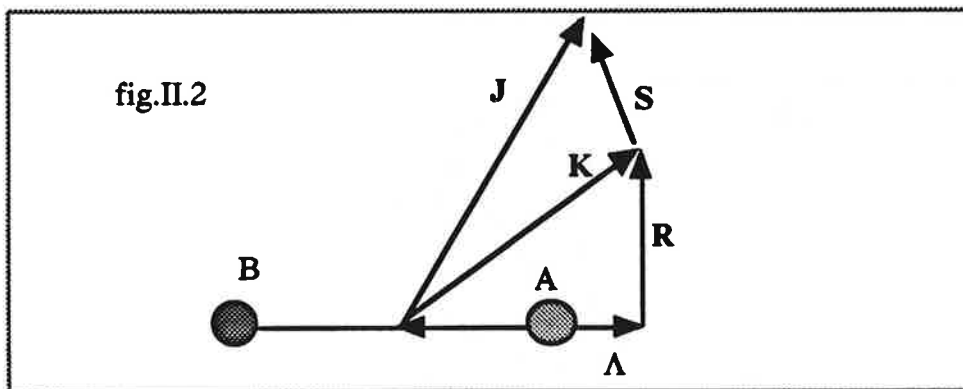
moment électronique total sur l'axe internucléaire, définie par $\Omega = \Lambda + \Sigma$, est couplée avec le moment nucléaire de rotation R pour former le moment cinétique total J .

C'est le cas le plus courant et sert de référence pour les notations les plus fréquemment utilisées en spectroscopie moléculaire. En particulier, il est utilisé dans l'étude des molécules diatomiques d'alcalins.

Les états électroniques sont notés $^{2S+1} |\Lambda|_{|\Omega|}$ et la base des fonctions propres s'écrit sous la forme $|n \Lambda S \Sigma J M \Omega \rangle$ où M est la valeur propre de la projection de J par rapport à l'axe OZ dans le référentiel du laboratoire.

Cas b) de Hund $(\Delta E_e \gg \Delta E_{rot} \gg \Delta E_{sf})$

Le moment électronique de spin S est très faiblement lié à l'axe internucléaire. La projection Λ du moment électronique orbital L est couplée avec le moment nucléaire de rotation R et forme le moment cinétique total sans spin K (fig.II.2). K se couple finalement avec S pour donner le moment cinétique total J . Le nombre quantique Ω n'est plus défini.

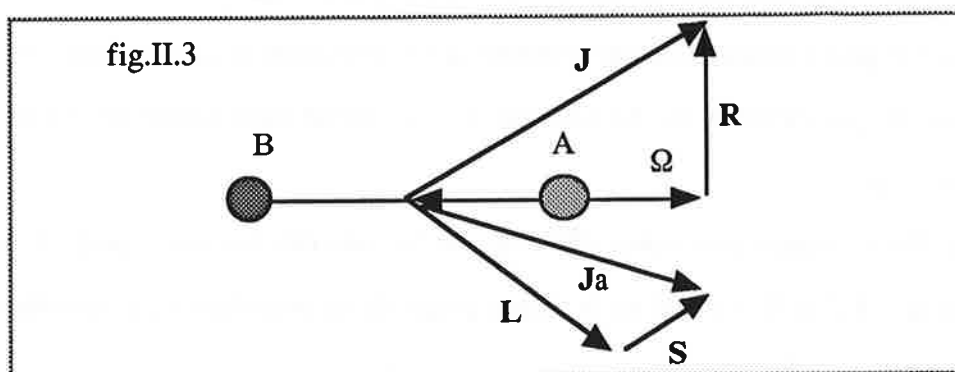


Le cas b) de Hund décrit bien les molécules légères (O_2 par exemple) dans des états Σ multiplet ($\Lambda = 0$ et $S \neq 0$). Le spin étant presque libre, il peut être traité à part. La base de fonctions propres est $|n J S R \rangle$ ou encore $|n J R \rangle |S \rangle$.

Cas c) de Hund $(\Delta E_{sf} \geq \Delta E_e \gg \Delta E_{rot})$

C'est le cas particulier où le couplage spin-orbite purement électronique est important; L et S sont couplés et forment un moment résultant J_a dont la précession autour de l'axe internucléaire définit la projection Ω du moment électronique total. L'interaction du moment nucléaire de rotation R avec Ω définit le moment cinétique total J (fig II.3). Les nombres Λ et

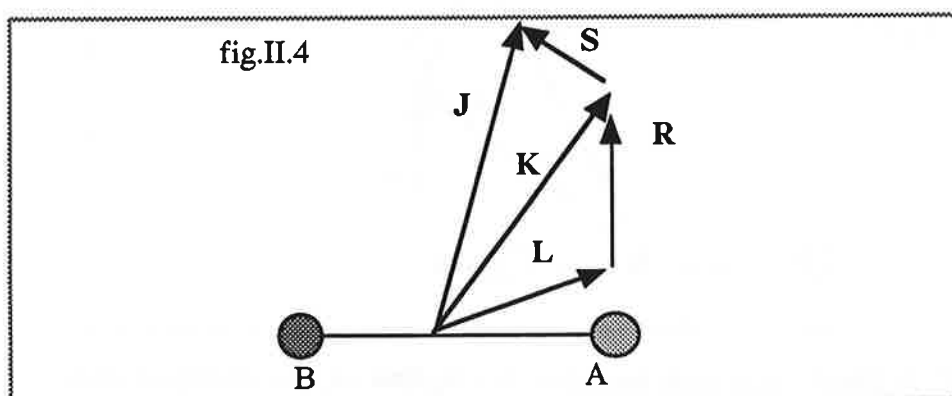
Σ ne sont plus définis dans ce cas.



Le cas c) de Hund s'applique aux molécules lourdes (I_2 par exemple). La base de fonctions propres est $|n J \Omega \rangle$.

Cas d) de Hund $(\Delta E_{\text{rot}} \gg \Delta E_e \gg \Delta E_{\text{sf}})$

Le moment électronique orbital L est fortement couplé au moment nucléaire de rotation R . Leur résultante K est ensuite couplée au moment électronique de spin S pour former le moment cinétique total J (fig II.4). La base de fonctions propres est $|K S J \rangle$.



Aucune molécule ne possède une structure qui corresponde exactement à l'un des cas de Hund, mais en général la distribution énergétique de la molécule dans un état électronique donné peut être décrite le plus exactement par l'un des types de couplage. Les caractéristiques des autres cas de Hund apparaissent alors comme des perturbations lors de l'analyse des spectres.

II.3. Définition des fonctions de base

Le type de couplage des moments cinétiques de TiO dans les deux états électroniques étudiés dans ce travail est proche du cas a) de Hund. En effet pour les deux états électroniques $X^3\Delta$ et $B^3\Pi$, la condition $\Delta E_e \gg \Delta E_{sf} \gg \Delta E_{rot}$ est remplie, avec $\Delta E_e \approx 17000 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_{sf} \approx 20 \text{ cm}^{-1}$ à 50 cm^{-1} et $\Delta E_{rot} \approx 0,5 \text{ cm}^{-1}$. Nous allons donc choisir comme vecteurs de base les fonctions d'onde du cas a) de Hund, fonctions propres simultanées des opérateurs J^2 , S^2 , J_z , S_z et L_z avec les valeurs propres respectives $J(J+1)$, $S(S+1)$, Ω , Σ et Λ . Ces fonctions d'onde s'écrivent:

$$|n \Lambda S \Sigma J M \Omega \rangle |v \rangle$$

où $|n \Lambda S \Sigma \rangle$, $|J M \Omega \rangle$ et $|v \rangle$ sont respectivement les fonctions d'onde électroniques, rotationnelles et vibrationnelles.

Les niveaux d'énergie d'un état caractérisé par les nombres quantiques (n, v, J) seront obtenus par diagonalisation de la matrice de l'hamiltonien total, c'est-à-dire par la résolution de l'équation (II.3) en utilisant $\{|n \Lambda S \Sigma J M \Omega \rangle\}$ comme base de fonctions d'onde.

II.4. Expression de H_0

D'une façon générale, on regroupe dans l'expression de l'hamiltonien H_0 , l'énergie cinétique des noyaux T_N , l'énergie cinétique des électrons T_e et l'énergie potentielle d'interaction électrostatique V entre toutes les particules chargées de la molécule.

Considérons un modèle simple (fig.II.5) constitué par deux noyaux fixes A et B, de masse M_A et M_B et de charge Z_A et Z_B , et de Z électrons de masse m .

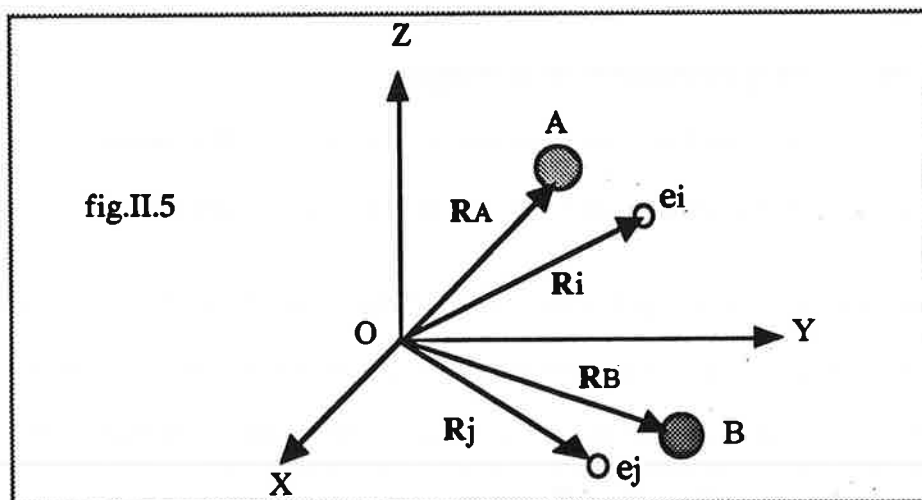


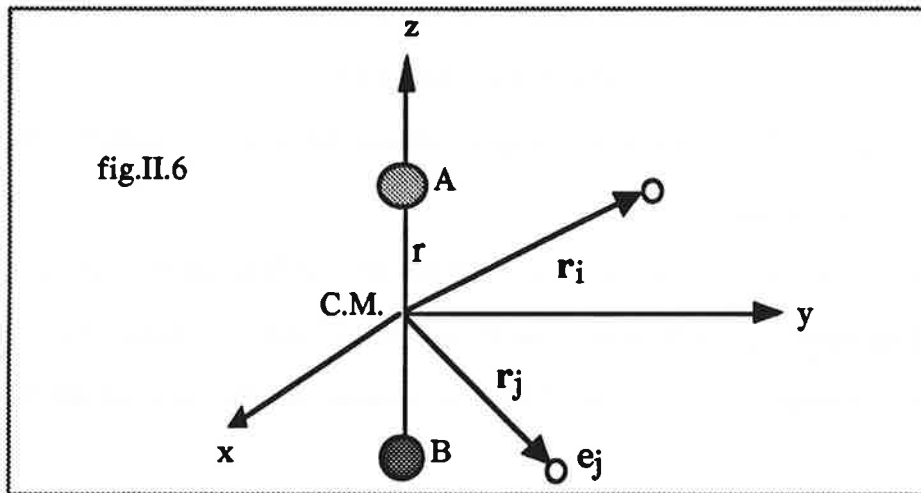
fig.II.5

Dans le référentiel (O, X, Y, Z) du laboratoire, H_0 s'écrit sous la forme:

$$H_0 = \frac{P_A^2}{2M_A} + \frac{P_B^2}{2M_B} + \sum_{i=1}^Z \frac{P_i^2}{2m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \sum_{i=1}^Z \left(\frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{R}_i|} + \frac{Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_i|} \right) \right\} \quad (II.9)$$

| T_N | | T_e | | V |

Une première approximation consiste à confondre le centre de masse de la molécule et le centre de masse des deux noyaux (C.M.) (fig.II.6).



Dans le référentiel du centre de masse, l'hamiltonien H_0 s'écrit sous la forme:

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} + \sum_{i=1}^Z \frac{P_i^2}{2m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{Z_A Z_B}{r} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^Z \left(\frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \frac{M_B}{M} \vec{r}|} + \frac{Z_B}{|\vec{r}_i - \frac{M_A}{M} \vec{r}|} \right) \right\} \quad (II.10)$$

| T_N | | T_e | | $V(r_i, r)$ |

où:

- * μ est la masse réduite des noyaux
- * M est la masse totale de la molécule
- * p est l'impulsion de la particule de masse μ et de coordonnée r
- * p_i est l'impulsion du i-ème électron de coordonnée r_i .

L'expression de l'énergie potentielle $V(r_i, r)$ dans l'équation (II.10) montre que les mouvements des électrons et des noyaux sont liés. En se plaçant dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on peut séparer ces deux mouvements et écrire l'hamiltonien H_0 sous la forme:

$$H_0 = H_e + H_{vib} \quad (II.11)$$

H_e et H_{vib} étant l'hamiltonien électronique et l'hamiltonien de vibration. L'énergie associée à H_0 ne dépend alors que du nombre quantique électronique n et du nombre quantique vibrationnel v .

II.5. Expression de H_{rot}

L'expression de l'hamiltonien de rotation est la suivante:

$$H_{rot} = B(r) |\vec{R}|^2 = B(r) (R_x^2 + R_y^2 + R_z^2) \quad (II.12)$$

où $B(r) = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2}$ est la partie radiale de l'opérateur associé à l'énergie de rotation et r la distance internucléaire. La projection R_z est nulle car l'axe oz est confondu avec l'axe internucléaire.

En écrivant $\vec{R} = \vec{J} - \vec{L} - \vec{S}$ et en utilisant les opérateurs A^\pm ($A = J, L$ ou S), on peut mettre l'hamiltonien H_{rot} sous la forme suivante:

$$H_{rot} = B(r) \left(J^2 - J_z^2 + L^2 - L_z^2 + S^2 - S_z^2 + L^+ S^- + L^- S^+ - J^+ S^- - J^- S^+ - J^+ L^- - J^- L^+ \right) \quad (II.13)$$

II.6. Expression de H_{sf}

L'hamiltonien de structure fine dépend, d'une manière assez complexe, des moments orbitaux l_i et des moments de spin s_i de chaque électron, des distances r_{ij} entre chaque paire d'électrons, des distances r_{ki} entre chaque électron i et chaque noyau k et finalement de la distance internucléaire r .

Les trois parties de cet hamiltonien (II.17) sont représentées par les expressions suivantes [4, 5, 6]:

$$H_{s-o} = \sum_i a_i(r) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \equiv A(r) \left\{ L_z S_z + \frac{1}{2} (L^+ S^- + L^- S^+) \right\} \quad (II.14)$$

$$H_{s-s} = \varepsilon(r) (3S_z^2 - S^2) + \alpha(r) (S_x^2 - S_y^2) \delta_{|\Lambda|1} \quad (II.15)$$

$$H_{s-rot} = \gamma(r) \vec{R} \cdot \vec{S} = \gamma(r) \left\{ J_z S_z - L_z S_z - S^2 + \frac{1}{2} (J^+ S^- - J^- S^+) - \frac{1}{2} (L^+ S^- - L^- S^+) \right\} \quad (II.16)$$

III. Notions de symétrie et règles de sélection

Dans ce paragraphe nous allons définir certains opérateurs de symétrie et exprimer leur effet sur les coordonnées moléculaires [7]. Nous classerons ensuite les différents types de symétrie d'une molécule diatomique et nous rappellerons enfin les règles de sélections des transitions électroniques [3].

III.1. Opérateurs de symétrie

En général, on repère la position d'une molécule diatomique, soit dans le référentiel du laboratoire par les coordonnées $(X_N, Y_N, Z_N, \dots, X_i, Y_i, Z_i, \dots)$ où $N = A, B$ et $i = 1, 2, \dots, Z$, soit dans le référentiel moléculaire par les coordonnées $(r, \theta, \phi, \dots, x_i, y_i, z_i, \dots)$. La position relative de ces deux référentiels est déterminée à l'aide des angles d'Euler (Φ, Θ, χ) . Dans le cas des molécules linéaires, le choix de l'angle χ est arbitraire et dans notre étude nous adopterons la convention $\chi = \pi/2$. La matrice de passage d'un référentiel à l'autre est telle que:

$$\begin{pmatrix} X_i \\ Y_i \\ Z_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin \Phi & -\cos \Phi \cos \Theta & \cos \Phi \sin \Theta \\ \cos \Phi & -\sin \Phi \cos \Theta & \sin \Phi \sin \Theta \\ 0 & \sin \Theta & \cos \Theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$$

Les principaux opérateurs de symétrie d'une molécule diatomique sont les suivants:

- * I : opérateur d'inversion de toutes les coordonnées du système:

$$\begin{aligned} (X_N, Y_N, Z_N, \dots, X_i, Y_i, Z_i, \dots) &\text{----- I -----} \rightarrow (-X_N, -Y_N, -Z_N, \dots, -X_i, -Y_i, -Z_i, \dots) \\ (r, \theta, \phi, \dots, x_i, y_i, z_i, \dots) &\text{----- I -----} \rightarrow (r, \pi - \theta, \pi + \phi, \dots, x_i, -y_i, z_i, \dots) \end{aligned}$$

- * P : opérateur de permutation des deux noyaux:

$$\begin{aligned} (X_N, Y_N, Z_N, \dots, X_i, Y_i, Z_i, \dots) &\text{----- P -----} \rightarrow (-X_N, -Y_N, -Z_N, \dots, X_i, Y_i, Z_i, \dots) \\ (r, \theta, \phi, \dots, x_i, y_i, z_i, \dots) &\text{----- P -----} \rightarrow (r, \pi - \theta, \pi + \phi, \dots, -x_i, y_i, -z_i, \dots) \end{aligned}$$

- * $\sigma_v(x, y)$: opérateur de réflexion par rapport au plan contenant les deux noyaux dans le référentiel moléculaire.

$$(\dots, x_i, y_i, z_i, \dots) \text{----- } \sigma_v(x, y) \text{-----} \rightarrow (\dots, x_i, -y_i, z_i, \dots)$$

- * i : opérateur d'inversion des coordonnées électroniques dans le référentiel moléculaire.

$$(\dots, x_i, y_i, z_i, \dots) \text{----- i -----} \rightarrow (\dots, -x_i, -y_i, -z_i, \dots)$$

III.2. Symétries d'une molécule diatomique

Nous allons distinguer plusieurs types de symétrie, suivant qu'ils sont relatifs à la fonction d'onde électronique ou à la fonction d'onde totale.

III.2.1. Symétrie + et - de la fonction d'onde électronique

Cette symétrie ne concerne que les états avec $\Lambda = 0$ (état Σ).

Un état Σ est dit de symétrie + si la fonction d'onde électronique ψ_e reste inchangée dans une réflexion par rapport au plan contenant les deux noyaux. Dans le cas inverse, l'état est dit Σ^- . On représente cette convention sous la forme condensée:

$$\sigma_v(x, y) \psi_e = \begin{cases} +\psi_e \text{ -----} \rightarrow \text{état } \Sigma^+ \\ -\psi_e \text{ -----} \rightarrow \text{état } \Sigma^- \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

III.2.2. Symétrie g et u de la fonction d'onde électronique

Cette symétrie n'est à considérer que pour les molécules diatomiques homonucléaires.

Si une inversion des coordonnées des électrons par rapport au centre de symétrie laisse la fonction d'onde électronique ψ_e inchangée, l'état moléculaire est défini comme un état g (gerade = pair). Dans le cas où la fonction d'onde change de signe, l'état est u (ungerade = impair). Sous une forme condensée on écrit:

$$i \psi_e = \begin{cases} +\psi_e \text{ -----} \rightarrow \text{état g} \\ -\psi_e \text{ -----} \rightarrow \text{état u} \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

III.2.3. Symétrie s et a de la fonction d'onde totale

Dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire, la fonction d'onde totale ψ est dite symétrique (s) si elle ne change pas de signe après une permutation des noyaux, et antisymétrique (a) dans le cas contraire. Sous une forme condensée on écrit:

$$P \psi = \begin{cases} +\psi \text{ -----} \rightarrow \text{état s} \\ -\psi \text{ -----} \rightarrow \text{état a} \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

III.2.4. Symétrie + et - de la fonction d'onde totale

Cette symétrie, appelée aussi parité des niveaux rotationnels, caractérise le comportement de la fonction d'onde totale ψ lors d'une inversion de toutes les coordonnées moléculaires.

Pour les états électroniques Σ , les configurations Σ^+ ont une parité + ou - selon que le niveau rotationnel a respectivement un nombre J pair ou impair; et inversement pour les configurations Σ^- . Pour les états électroniques avec $\Lambda \neq 0$, il existe une composante + et une autre - pour chaque valeur de J (sauf pour les molécules diatomiques homonucléaires avec un spin nucléaire nul).

En utilisant les opérateurs de symétrie, on écrit cette convention sous la forme:

$$I \psi = \begin{cases} + \psi \text{ -----} \rightarrow \text{état +} \\ - \psi \text{ -----} \rightarrow \text{état -} \end{cases} \quad (\text{III.4})$$

III.2.5. Symétrie e et f de la fonction d'onde totale

Cette symétrie, définie par Brown et al [8], caractérise la symétrie des niveaux rotationnels par rapport à la parité Π de la fonction d'onde totale ($\Pi = (-1)^{[-\Lambda + S - \Sigma + J - \Omega]}$ pour une fonction d'onde de type $|n \Lambda S \Sigma J M \Omega \rangle$).

La détermination du type e ou f d'un niveau rotationnel se fait de la façon suivante:

- si le nombre d'électrons d'une molécule est pair (états singulets, triplets, ...), les niveaux rotationnels caractérisés par la parité $\Pi = (-1)^J$ sont appelés niveaux e et ceux caractérisés par la parité $\Pi = -(-1)^J$ sont appelés niveaux f.
- si le nombre d'électrons est impair (états doublets, quadruplets, ...), les niveaux rotationnels caractérisés par la parité $\Pi = (-1)^{J - 1/2}$ sont appelés niveaux e et ceux caractérisés par la parité $\Pi = -(-1)^{J - 1/2}$ sont appelés niveaux f.

III.3. Règles de selection et notations

Nous n'allons considérer ici que les transitions dipolaires électriques. En tenant compte des symétries du moment dipolaire électrique, on montre [3] que les règles de sélection sont

les suivantes:

- a) $\Delta J = 0, \pm 1$ avec la restriction $J = 0 \leftrightarrow J = 0$
- b) Les niveaux de symétrie positive se combinent uniquement avec les niveaux de symétrie négative et vice-versa : $+ \leftrightarrow -$
- c) Les états symétriques se combinent uniquement avec les états symétriques; de même pour les états antisymétriques: $s \leftrightarrow s$ et $a \leftrightarrow a$
- d) Pour les molécules homonucléaires, les états g ne se combinent qu'avec les états u et vice-versa: $g \leftrightarrow u$

Nous utiliserons par la suite les notations classiques suivantes:

- i) $\Delta J = J' - J''$ où J' est le nombre quantique du moment cinétique total du niveau supérieur de la transition et J'' celui du niveau inférieur:

$\Delta J = -1$	correspond à une branche P
$\Delta J = 0$	" " " Q
$\Delta J = +1$	" " " R

- ii) Les transitions entre deux niveaux rovibrationnels sont classées en considérant:

- * la différence ΔJ
- * la différence des caractères F_i de chaque niveau. Les composantes F_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) de spin-orbite d'un état multiplet sont classées par ordre d'énergie croissante: la composante F_1 a la plus basse énergie et la $2S+1$ ème composante a l'énergie la plus élevée
- * le nombre J'' du niveau inférieur
- * les symétries e et f

Par exemple, la raie R_{21e} (4) de la bande (1, 0) du système ($B^3\Pi - X^3\Delta$) représente une transition telle que:

- R $\Rightarrow \Delta J = J' - J'' = +1$
- 2 \Rightarrow la composante du niveau du haut est F_2 c'est-à-dire $B^3\Pi_1$
- 1 \Rightarrow la composante du niveau du haut est F_1 c'est-à-dire $X^3\Delta_1$
- e \Rightarrow la symétrie du niveau du haut est e
- (4) $\Rightarrow J'' = 4$

IV. Éléments de matrice de l'hamiltonien

IV.1. Dédoublément Λ

L'hamiltonien total d'une molécule diatomique est invariant sous l'effet d'une réflexion par rapport au plan passant par l'axe internucléaire, c'est-à-dire H commute avec σ_v . Ceci implique l'indiscernabilité de l'état correspondant à une projection $+\Omega$ du moment cinétique total J sur l'axe internucléaire et celui correspondant à la projection $-\Omega$. En d'autres termes, un niveau rotationnel peut aussi bien être décrit par la fonction d'onde $|\Lambda S \Sigma J M \Omega\rangle$ que par la fonction $|\Lambda S -\Sigma J M -\Omega\rangle$. Il y a donc une double dégénérescence du niveau. La levée de cette dégénérescence est due à l'interaction entre états électroniques voisins et conduit à deux niveaux rotationnels e et f . Ce phénomène, appelé dédoublément Λ et caractérisé par l'écart énergétique entre le niveau e et le niveau f , a été observé dans les spectres de certaines molécules diatomiques, en particulier dans les états Π et Σ [3].

IV.2. Base symétrisée de Wang

Field et al. [9] ont démontré que l'effet de l'opérateur σ_v sur les fonctions d'onde du cas a) de Hund s'exprime de la façon suivante:

$$\sigma_v |\Lambda S \Sigma J M \Omega\rangle = (-1)^{J+S+2\Omega-\delta} |\Lambda S -\Sigma J M -\Omega\rangle \quad (\text{IV.1})$$

avec $\delta = 1$ pour les états Σ^- et $\delta = 0$ pour tous les autres états. Les fonctions d'onde du cas a) de Hund ne sont donc pas fonctions propres de l'opérateur σ_v .

La transformation de Wang consiste à construire une base de fonctions paires ou impaires par rapport à l'opérateur σ_v . Ces fonctions sont des combinaisons linéaires des fonctions d'onde du cas a) de Hund et sont en accord avec la convention de symétrie e et f définie par Brown et al [8]:

$$|\psi_{e,f}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\Lambda S \Sigma J M \Omega\rangle \pm |\Lambda S -\Sigma J M -\Omega\rangle \right\} \quad (\text{IV.2})$$

$\{\Psi_{e,f}\}$ est appelée base symétrisée de Wang.

L'intérêt de cette transformation réside dans le fait que seuls les éléments de matrice de l'hamiltonien entre niveaux de même parité interviennent dans le calcul, les autres éléments

$$\text{étant nuls:} \quad \langle \Psi_{e,f} | H | \Psi_{e,f} \rangle \neq 0 \quad (\text{IV.3})$$

$$\langle \Psi_e | H | \Psi_f \rangle = 0 \quad (\text{IV.4})$$

Autrement dit, la matrice de l'hamiltonien se décompose dans la base de $\{\Psi_{e,f}\}$ en deux blocs, e et f.

IV.3. Expression des éléments de matrice

Regroupons à présent les différents termes de l'hamiltonien total explicités dans les paragraphes II.4., II.5. et II.6.:

$$\begin{aligned} H = H_0 + B(r) & \left[(J^2 - J_z^2) + (L^2 - L_z^2) + (S^2 - S_z^2) + (L^+ S^- + L^- S^+) - (J^+ S^- + J^- S^+) - (J^+ L^- + J^- L^+) \right] + \\ & A(r) \left[L_z S_z + \frac{1}{2} (L^+ S^- + L^- S^+) \right] + \varepsilon(r) (3S_z^2 - S^2) + \alpha(r) (S_x^2 - S_y^2) \delta_{|\Lambda|,1} + \\ & \gamma(r) \left[J_z S_z - L_z S_z - S^2 + \frac{1}{2} (J^+ S^- - J^- S^+) - \frac{1}{2} (L^+ S^- - L^- S^+) \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.5})$$

Les différents termes de l'hamiltonien conduisent à plusieurs types d'éléments de matrice selon que l'on considère des interactions dans un même état électronique ou entre états électroniques différents.

IV.3.1. Éléments de matrice diagonaux

Dans un état électronique $|n \nu \Lambda S \Sigma J M \Omega\rangle$ donné, les termes de l'hamiltonien total qui conduisent à des éléments de matrice diagonaux sont les suivants:

- * $H_0 + B(r) (L^2 - L_z^2)$
- * $B(r) [(J^2 - J_z^2) + (S^2 - S_z^2)]$
- * $A(r) L_z S_z$
- * $\varepsilon(r) (3S_z^2 - S^2)$
- * $\gamma(r) (J_z S_z - L_z S_z - S^2)$

Les fonctions de base du cas a) de Hund n'étant pas fonctions propres de l'opérateur L^2 , on ne sait pas calculer l'élément de matrice $\langle \Lambda S \Sigma J M \Omega | B(r) L^2 | \Lambda S \Sigma J M \Omega \rangle$. Par convention [10], les éléments de matrice dus au terme $B(r) (L^2 - L_z^2)$ sont alors incorporés, sous forme d'une constante additive, dans les éléments de matrice diagonaux dus à H_0 .

Les éléments de matrice correspondants représentent respectivement les interactions électronique et vibrationnelle, rotationnelle, spin-orbite, spin-spin et spin-rotation. Leur expression est la suivante:

$$* \langle \Lambda \Sigma | H_0 + B(r) (L^2 - L_z^2) | \Lambda \Sigma \rangle = T_v \quad (IV.6)$$

$$* \langle \Lambda \Sigma | B(r) \left\{ (J^2 - J_z^2) + (S^2 - S_z^2) \right\} | \Lambda \Sigma \rangle = B_v \left\{ J(J+1) - \Omega^2 + S(S+1) - \Sigma^2 \right\} \quad (IV.7)$$

$$* \langle \Lambda \Sigma | A(r) L_z S_z | \Lambda \Sigma \rangle = A_v \Lambda \Sigma \quad (IV.8)$$

$$* \langle \Lambda \Sigma | \varepsilon(r) (3S_z^2 - S^2) | \Lambda \Sigma \rangle = \varepsilon_v [3\Sigma^2 - S(S+1)] \quad (IV.9)$$

$$* \langle \Lambda \Sigma | \gamma(r) (J_z S_z - L_z S_z - S^2) | \Lambda \Sigma \rangle = \gamma_v [\Omega \Sigma - \Lambda \Sigma - S(S+1)] \quad (IV.10)$$

$$\text{où:} \quad A_v = \langle n v | A(r) | n v \rangle \quad (IV.11) \quad B_v = \langle n v | B(r) | n v \rangle \quad (IV.12)$$

$$\varepsilon_v = \langle n v | \varepsilon(r) | n v \rangle \quad (IV.13) \quad \gamma_v = \langle n v | \gamma(r) | n v \rangle \quad (IV.14)$$

IV.3.2. Eléments de matrice avec $\Delta\Lambda = \Delta S = 0$ et $\Delta\Sigma = \Delta\Omega = \pm 1$

Deux termes de l'hamiltonien total couplent ces états: la partie $-B(r) (J^+ S^- + J^- S^+)$ de l'hamiltonien de rotation et la partie $1/2 \gamma(r) (J^+ S^- + J^- S^+)$ de l'hamiltonien spin-rotation.

Les éléments de matrice correspondants représentent respectivement les interactions rotationnelles et de spin-rotation entre les sous états du même multiplet (par exemple entre $^3\Pi_0$, $^3\Pi_1$ et $^3\Pi_2$). Leur expression est la suivante:

$$\langle \Lambda \Sigma | -B(r) (J^+ S^- + J^- S^+) | \Lambda \Sigma \pm 1 \rangle = -B_v \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)} \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)} \quad (IV.15)$$

$$\langle \Lambda \Sigma | \frac{\gamma(r)}{2} (J^+ S^- + J^- S^+) | \Lambda \Sigma \pm 1 \rangle = \frac{\gamma_v}{2} \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)} \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)} \quad (IV.16)$$

IV.3.3. Eléments de matrice avec $\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1$ et $\Delta S = \Delta\Omega = 0$

Trois termes de l'hamiltonien total couplent ces états : la partie $B(r)$ ($L^+ S^- + L^- S^+$) de H_{rot} , la partie $\frac{A(r)}{2}$ ($L^+ S^- + L^- S^+$) de H_{s-o} et la partie $-\frac{\gamma(r)}{2}$ ($L^+ S^- + L^- S^+$) de H_{s-rot} .

Les éléments de matrice correspondants sont les suivants:

$$\langle \Lambda \Sigma | B(r) (L^+ S^- + L^- S^+) | \Lambda \mp 1 \Sigma \pm 1 \rangle = \langle \Lambda | B(r) L^\pm | \Lambda \mp 1 \rangle \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)} \quad (\text{IV.17})$$

$$\langle \Lambda \Sigma | \frac{A(r)}{2} (L^+ S^- + L^- S^+) | \Lambda \mp 1 \Sigma \pm 1 \rangle = \langle \Lambda | \frac{A(r)}{2} L^\pm | \Lambda \mp 1 \rangle \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)} \quad (\text{IV.18})$$

$$\langle \Lambda \Sigma | -\frac{\gamma(r)}{2} (L^+ S^- + L^- S^+) | \Lambda \mp 1 \Sigma \pm 1 \rangle = \langle \Lambda | -\frac{\gamma(r)}{2} L^\pm | \Lambda \mp 1 \rangle \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)} \quad (\text{IV.19})$$

Ces éléments représentent respectivement les interactions rotationnelles, spin-orbite et spin-rotation entre des états électroniques différents mais de même multiplicité ($\Delta\Lambda = \pm 1$ et $\Delta S = 0$). Leur contribution est indépendante de J .

IV.3.4. Eléments de matrice avec $\Delta\Lambda = \Delta\Omega = \pm 1$ et $\Delta S = \Delta\Sigma = 0$

C'est le terme $-B(r)$ ($J^+ L^- + J^- L^+$) de l'hamiltonien de rotation qui couple de tels états. L'élément de matrice correspondant est:

$$\langle \Lambda \Omega | -B(r) (J^+ L^- + J^- L^+) | \Lambda \pm 1 \Omega \pm 1 \rangle = \langle \Lambda \pm 1 | -B(r) L^\pm | \Lambda \rangle \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)} \quad (\text{IV.20})$$

Il représente l'interaction rotationnelle entre états électroniques différents ($\Delta\Lambda = \pm 1$) ayant une même multiplicité ($\Delta S = 0$). Il diffère du cas précédent par le fait qu'il dépend de J .

IV.3.5 Eléments de matrice entre les sous états $^3\Pi_0^+$ et $^3\Pi_0^-$

C'est la partie $\alpha(r)$ ($S_x^2 - S_y^2$) $\delta_{|\Lambda|1}$ de l'hamiltonien d'interaction spin-spin qui couple ces deux états. L'élément de matrice correspondant est le suivant:

$$\langle ^3\Pi_0^+ | H_{s-s} | ^3\Pi_0^- \rangle = \alpha_v \quad (\text{IV.21})$$

IV.4. Distorsion centrifuge. Paramètres D , H , a_D et A_D

Outre les interactions entre états électroniques différents, H_{rot} et H_{sf} induisent des interactions entre niveaux vibrationnels voisins d'un même état électronique. Cet effet, appelé distorsion centrifuge, est dû à la dépendance radiale de B_v , A_v , ϵ_v et γ_v . Les contributions les plus importantes sont dues à H_{rot} et H_{s-o} . Nous négligerons dans cette étude les contributions plus faibles dues à H_{s-s} et H_{s-rot} .

Le calcul de ce type de perturbation se fait, pour la majorité des molécules diatomiques, en utilisant la théorie des perturbations indépendante du temps sous la forme proposée par Van Vleck [11].

D'une façon générale, l'élément de matrice représentant la perturbation au deuxième ordre due à un terme quelconque h de l'hamiltonien total s'écrit:

$$H_{ij}^{(2)} = \sum_{k \neq i, j} \frac{\langle i | h | k \rangle \langle k | h | j \rangle}{E_{nv} - E_{n'v'}} \quad (IV.22)$$

IV.4.1. Effet de H_{rot} seul

Au deuxième ordre, la perturbation due à H_{rot} , d'un niveau vibrationnel v par les autres niveaux voisins v' , est représentée par l'élément de matrice suivant [12]:

$$H_{ij}^{(2)} = \sum_{\substack{v' \neq v \\ \Omega' \Sigma'}} \frac{\langle n v \Omega_i \Sigma_i | H_{rot} | n v' \Omega' \Sigma' \rangle \langle n v' \Omega' \Sigma' | H_{rot} | n v \Omega_j \Sigma_j \rangle}{E_{nv} - E_{n'v'}} \quad (IV.23)$$

soit, en séparant les sommes:

$$H_{ij}^{(2)} = \left[\sum_{v' \neq v} \frac{\langle n v | B(r) | n v' \rangle^2}{E_{nv} - E_{n'v'}} \right] \sum_{\Omega' \Sigma'} \langle \Omega_i \Sigma_i | \vec{R}^2 | \Omega' \Sigma' \rangle \langle \Omega' \Sigma' | \vec{R}^2 | \Omega_j \Sigma_j \rangle \quad (IV.24)$$

ce qui s'écrit sous la forme:

$$H_{ij}^{(2)} = -D_v \langle \Omega_i \Sigma_i | \vec{R}^4 | \Omega_j \Sigma_j \rangle \quad (IV.25)$$

où D_v est la constante de distorsion centrifuge du premier ordre définie par:

$$D_v = - \sum_{v' \neq v} \frac{\langle n v | B(r) | n v' \rangle^2}{E_{nv} - E_{n'v'}} \quad (IV.26)$$

Au troisième ordre, un calcul similaire conduit à l'élément de matrice suivant [12]:

$$H_{ij}^{(3)} = H_v \langle \Omega_i \Sigma_i | \vec{R}^6 | \Omega_j \Sigma_j \rangle \quad (\text{IV.27})$$

où H_v est la constante de distorsion centrifuge du deuxième ordre.

L'étude de la distorsion centrifuge due à H_{rot} par la méthode des perturbations est donc équivalente à remplacer l'hamiltonien de rotation $H_{\text{rot}} = B(r) \vec{R}^2$ par l'hamiltonien effectif de rotation:

$$H_{\text{rot}}^{\text{eff}} = B_v \vec{R}^2 - D_v \vec{R}^4 + H_v \vec{R}^6 \quad (\text{IV.28})$$

IV.4.2. Effet de $H_{\text{rot}} + H_{s-o}$

Un traitement plus correct de la distorsion centrifuge doit prendre en compte simultanément les deux hamiltoniens H_{s-o} et H_{rot} . Le calcul de perturbation au troisième ordre en $H_{\text{rot}} + H_{s-o}$ conduit aux éléments de matrice suivants [12]:

$$\begin{aligned} \langle \Lambda \Sigma | H_{\text{rot}} + H_{s-o} | \Lambda \Sigma \rangle = & -D_v [f_1^2(\Omega, \Sigma) + f_2(\Omega, \Sigma) + f_3(\Omega, \Sigma)] \\ & + H_v \{ f_1^3(\Omega, \Sigma) + 2 f_1(\Omega, \Sigma) [f_2(\Omega, \Sigma) + f_3(\Omega, \Sigma)] + \\ & + f_1(\Omega+1, \Sigma+1) f_2(\Omega, \Sigma) + f_1(\Omega-1, \Sigma-1) f_3(\Omega, \Sigma) \} \\ & + a_{D_v} \Lambda^2 \Sigma^2 + A_{D_v} \Lambda \Sigma f_1(\Omega, \Sigma) \end{aligned} \quad (\text{IV.29})$$

$$\begin{aligned} \langle \Lambda \Sigma | H_{\text{rot}} + H_{s-o} | \Lambda \Sigma \pm 1 \rangle = & -D_v f_4(\Omega, \Sigma) [f_1(\Omega, \Sigma) + f_1(\Omega \pm 1, \Sigma \pm 1)] \\ & + H_v f_4(\Omega, \Sigma) \{ f_1^2(\Omega, \Sigma) + f_1(\Omega, \Sigma) f_1(\Omega \pm 1, \Sigma \pm 1) \\ & + f_1^2(\Omega \pm 1, \Sigma \pm 1) + f_4^2(\Omega \pm 1, \Sigma \pm 1) [1 + f_4^2(\Omega, \Sigma)] \} \\ & + A_{D_v} \Lambda (\Sigma \pm \frac{1}{2}) f_4(\Omega, \Sigma) \end{aligned} \quad (\text{IV.30})$$

$$\begin{aligned} \langle \Lambda \Sigma | H_{\text{rot}} + H_{s-o} | \Lambda \Sigma \pm 2 \rangle = & -D_v f_4(\Omega, \Sigma) f_4(\Omega \pm 1, \Sigma \pm 1) \\ & + H_v f_4(\Omega, \Sigma) f_4(\Omega \pm 1, \Sigma \pm 1) [f_1(\Omega, \Sigma) \\ & + f_1(\Omega \pm 1, \Sigma \pm 1) + f_1(\Omega \pm 2, \Sigma \pm 2)] \end{aligned} \quad (\text{IV.31})$$

$$\langle \Lambda \Sigma | H_{\text{rot}} + H_{s-o} | \Lambda \Sigma \pm 3 \rangle = H_v f_4(\Omega, \Sigma) f_4(\Omega \pm 1, \Sigma \pm 1) f_4(\Omega \pm 2, \Sigma \pm 2) \quad (\text{IV.32})$$

où a_{D_v} et A_{D_v} sont les paramètres de distorsion centrifuge définis par les expressions

suivantes:

$$a_{D_v} = \sum_{v' \neq v} \frac{\langle n v | A(r) | n v' \rangle^2}{E_{n v} - E_{n v'}} \quad (\text{IV.33})$$

$$A_{D_v} = 2 \sum_{v' \neq v} \frac{\langle n v | A(r) | n v' \rangle \langle n v' | B(r) | n v \rangle}{E_{n v} - E_{n v'}} \quad (\text{IV.34})$$

et f_1, f_2, f_3 et f_4 sont des fonctions de nombres quantiques définies de la façon suivante:

$$f_1(\Omega, \Sigma) = J(J+1) - \Omega^2 + S(S+1) - \Sigma^2 \quad (\text{IV.35})$$

$$f_2(\Omega, \Sigma) = \{J(J+1) - \Omega(\Omega+1)\} \{S(S+1) - \Sigma(\Sigma+1)\} \quad (\text{IV.36})$$

$$f_3(\Omega, \Sigma) = \{J(J+1) - \Omega(\Omega-1)\} \{S(S+1) - \Sigma(\Sigma-1)\} \quad (\text{IV.37})$$

$$f_4(\Omega, \Sigma) = \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)} \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)} \quad (\text{IV.38})$$

IV.5. Paramètres de dédoublement Λ

Les paramètres du dédoublement Λ d'un état électronique Π sont définis par les expressions suivantes [12]:

$$o^{\pi}(^3\Sigma) = \sum_{v' \neq v} \frac{\langle v, ^3\Pi | H_{s-o} | v', ^3\Sigma \rangle^2}{E(v, ^3\Pi) - E(v', ^3\Sigma)} \quad (\text{IV.39})$$

$$p^{\pi}(^3\Sigma) = \sum_{v' \neq v} \frac{\langle v, ^3\Pi | H_{s-o} | v', ^3\Sigma \rangle \langle v, ^3\Pi | H_{rot} | v', ^3\Sigma \rangle}{E(v, ^3\Pi) - E(v', ^3\Sigma)} \quad (\text{IV.24})$$

$$q^{\pi}(^3\Sigma) = \sum_{v' \neq v} \frac{\langle v, ^3\Pi | H_{rot} | v', ^3\Sigma \rangle^2}{E(v, ^3\Pi) - E(v', ^3\Sigma)} \quad (\text{IV.40})$$

Ces paramètres caractérisent l'interaction au deuxième ordre d'un état $^3\Pi$ avec un état $^3\Sigma$. Les interactions d'un état $^3\Pi$ avec les états $^1\Sigma, ^1\Pi$ et $^1, ^3\Delta$ sont représentées par des expressions analogues.

Nous allons à présent appliquer les notions développées ci-dessus pour construire la matrice de l'hamiltonien dans les deux états B $^3\Pi$ et X $^3\Delta$ de la molécule TiO.

IV.6. Caractéristiques des états B $^3\Pi$ et X $^3\Delta$ de TiO

* L'état $^3\Pi$ est caractérisé par les nombres quantiques suivants:

$$\Lambda = 1 \quad S = 1 \quad \Sigma = 0, \pm 1 \quad \Omega = 0, 1, 2$$

Les vecteurs de base utilisés ici sont ceux de la base symétrisée de Wang:

$$|^3\Pi_{0f,e}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |11-1JM0\rangle \pm |-111JM0\rangle \} \quad (IV.41)$$

$$|^3\Pi_{1f,e}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |110JM1\rangle \pm |-110JM-1\rangle \} \quad (IV.42)$$

$$|^3\Pi_{2f,e}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |111JM2\rangle \pm |-11-1JM-2\rangle \} \quad (IV.43)$$

* L'état $^3\Delta$ est caractérisé par les nombres quantiques suivants:

$$\Lambda = 2 \quad S = 1 \quad \Sigma = 0, \pm 1 \quad \Omega = 1, 2, 3$$

Les vecteurs de la base symétrisée de Wang sont:

$$|^3\Delta_{1f,e}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |21-1JM1\rangle \pm |-211JM-1\rangle \} \quad (IV.44)$$

$$|^3\Delta_{2f,e}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |210JM2\rangle \pm |-210JM-2\rangle \} \quad (IV.45)$$

$$|^3\Delta_{3f,e}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |211JM3\rangle \pm |-21-1JM-3\rangle \} \quad (IV.46)$$

Le dédoublement Λ dans les états Δ est en général très faible par rapport à celui dans les états Π [3]. Pour l'état fondamental X $^3\Delta$ de TiO, on considère donc que les niveaux rotationnels e et f sont confondus.

En appliquant les notions développées dans le paragraphe IV, on construit la matrice de l'hamiltonien de TiO représentant les états B $^3\Pi$ et X $^3\Delta$. Les tableaux IV.1 et IV.2 représentent ces deux matrices avec $v' = 1$ et $v'' = 0$ [13].

	${}^3\Pi_0$	${}^3\Pi_1$	${}^3\Pi_2$
${}^3\Pi_0$	$T - A + B(x+1) - D(x^2 + 4x + 1)$ $+ H(x^3 + 9x^2 + 9x + 1) - A_D(x+1)$ $- \frac{1}{2}(\pm 1 - 1)(\tilde{p} + \tilde{q}) + \frac{1}{4}\tilde{q}x + \tilde{\varepsilon} \pm \tilde{\alpha} - \tilde{\gamma}$	$[-B + 2D(x+1) - H(3x^2 + 10x - 1)$ $+ \frac{1}{8}(\pm 2 - 1)(\tilde{p} + 2\tilde{q})$ $+ \frac{1}{2}A_D + \frac{1}{2}\tilde{\gamma}]\sqrt{2x}$	$- [2D - H(6x - 2) \pm \frac{1}{4}\tilde{q}] \sqrt{x(x - 2)}$
${}^3\Pi_1$		$T + B(x+1) - D(x^2 + 6x - 3)$ $+ H(x^3 + 15x^2 - 5x + 5)$ $+ \frac{1}{2}(\tilde{p} + \tilde{q}) - \frac{1}{4}(\pm 1 - 1)\tilde{q} - 2\tilde{\gamma} - 2\tilde{\varepsilon}$	$[-B + 2D(x-1) - H(3x^2 - 2x + 3)$ $- \frac{1}{8}(\tilde{p} + 2\tilde{q}) - \frac{1}{2}A_D + \frac{1}{2}\tilde{\gamma}] \sqrt{2(x - 2)}$
${}^3\Pi_2$			$T + A + B(x - 3) - D(x^2 - 4x + 5)$ $+ H(x^3 - 3x^2 + 5x - 7)$ $+ A_D(x - 3) + \tilde{\varepsilon} - \tilde{\gamma} + \frac{1}{4}\tilde{q}(x - 2)$

Tableau V.1 : Matrice symétrique de l'hamiltonien total dans l'état électronique $B^3\Pi$

$$x = J(J + 1)$$

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon + \varepsilon_J x \quad \tilde{\alpha} = \alpha + \alpha_J x \quad \tilde{p} = p + p_J x \quad \tilde{q} = q + q_J x \quad \tilde{\gamma} = \gamma + \gamma_J x + \gamma_{JJ} x^2$$

Les signes \pm correspondent respectivement aux niveaux rotationnels e et f.

	${}^3\Delta_1$	${}^3\Delta_2$	${}^3\Delta_3$
${}^3\Delta_1$	$T - 2A + (B - 2A_D)x - D(x^2 + 2x - 4) + \epsilon - \gamma$	$[-B + A_D + 2D(x - 1) + \frac{1}{2}\gamma]\sqrt{2(x - 2)}$	$-2D\sqrt{(x - 2)(x - 6)}$
${}^3\Delta_2$		$T + B(x - 2) - D(x^2 - 12) - 2\epsilon - 2\gamma$	$[-B - A_D + 2D(x - 5) + \frac{1}{2}\gamma]\sqrt{2(x - 6)}$
${}^3\Delta_3$			$T + 2A + (B + 2A_D)(x - 8) - D(x^2 - 14x + 52) + \epsilon - \gamma$

Tableau V.2 : Matrice symétrique de l'hamiltonien total dans l'état électronique $X^3\Delta$

$$x = J(J + 1)$$

V. Détermination des constantes moléculaires

V.1. Introduction

Les constantes moléculaires tirent leur importance du fait qu'elles sont reliées aux paramètres physiques fondamentaux de la molécule, comme par exemple, l'énergie potentielle, la longueur de la liaison moléculaire, etc ...; leur connaissance est essentielle pour tout ce qui concerne la physique moléculaire.

La voie "naturelle" de détermination des constantes moléculaires à partir d'un spectre peut être résumée schématiquement en trois étapes:

- 1 - étude du spectre observé, c'est-à-dire mesure des nombres d'ondes et identification des raies spectrales.
- 2 - construction d'un hamiltonien tenant compte des interactions intervenant dans la molécule. Ensuite on choisit une base de fonctions adéquate où la matrice de l'hamiltonien, explicitée à l'aide des paramètres d'essai, est diagonalisée numériquement. Enfin on effectue le calcul des nombres d'ondes des transitions considérées.
- 3 - ajustement direct des nombres d'ondes calculés σ_{cal} aux nombres d'ondes observés σ_{obs} en utilisant la méthode des moindres carrés. Ce procédé est utilisé de façon itérative jusqu'à l'obtention d'un écart minimal entre σ_{obs} et σ_{cal} .

Ces trois étapes sont étroitement liées. D'une part, la construction d'un hamiltonien contenant des interactions de plus en plus fines n'a de sens que si les spectres enregistrés mettent en évidence ces interactions, la qualité des spectres dépendant bien évidemment des performances expérimentales et de la sensibilité des appareils de mesure utilisés. D'autre part, le calcul de constantes moléculaires de plus en plus précises nécessite des moyens de calcul de plus en plus performants.

Dans notre étude, la matrice de l'hamiltonien est construite avec des constantes moléculaires approchées, dites constantes d'essai. L'énergie des niveaux de la molécule, dans l'état inférieur et dans l'état supérieur de la transition considérée, est alors obtenue par diagonalisation numérique de cette matrice. Le nombre d'ondes d'une raie, différence du terme spectral du niveau supérieur et du terme spectral du niveau inférieur de la transition,

est ensuite calculé en tenant compte des règles de selection. Enfin la comparaison entre les nombres d'ondes observés et les nombres d'ondes calculés, en utilisant la méthode des moindres carrés, permet de corriger les constantes moléculaires initiales. Ce procédé est utilisé de façon itérative jusqu'à l'obtention du meilleur accord entre σ_{obs} et σ_{cal} . La caractéristique essentielle de cette méthode est qu'aucune expression analytique de l'énergie en fonction de J n'est utilisée: les constantes moléculaires obtenues conservent ainsi leur signification physique.

V.2. Ajustement des constantes moléculaires par moindres carrés [14]

Soit n observables y_1, y_2, \dots, y_n supposées dépendre linéairement de p paramètres a_1, a_2, \dots, a_p et auxquelles sont associées les erreurs aléatoires $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_n$. Chaque observable s'écrit sous la forme suivante:

$$y_i = \sum_{j=1}^p x_{ij} a_j + \delta_i \quad (\text{V.1})$$

où les $\{x_{ij}\}$ sont des coefficients constants connus.

Dans notre étude de la transition $B^3\Pi - X^3\Delta$ de TiO , les observables $\{y_i\}$ sont les nombres d'ondes σ_{obs} des raies observées dans le spectre et les paramètres $\{a_j\}$ sont les constantes moléculaires nécessaires à la description des états intervenant dans la transition étudiée.

Nous allons supposer que les variables aléatoires $\{\delta_i\}$ ont une valeur moyenne nulle, une variance commune égale à σ^2 et qu'elles ne sont pas corrélées. Ceci est traduit par les expressions mathématiques suivantes [15, 16]:

$$E(\delta_i) = 0 \quad E(\delta_i, \delta_i) = \sigma^2 \quad E(\delta_i, \delta_j) = 0 \quad (\text{V.2})$$

Les conditions (V.2) seront satisfaites si les erreurs associées aux nombres d'ondes observés ne sont pas corrélées (condition (a)) et appartiennent à la même distribution statistique (condition (b)).

Du point de vue physique, la première mesure qui intervient dans l'étude d'un spectre est le pointé de la raie, c'est-à-dire la position relative de celle-ci par rapport à une référence

spectrale bien définie. Dans notre cas, c'est le spectre de la molécule d'iode qui nous sert de référence pour la mesure des nombres d'ondes (cf. Partie I. Chp. 1). Pour éviter de possibles corrélations entre les erreurs de mesures, nous avons mesuré plusieurs fois chaque raie de TiO. De plus, pour chaque mesure, nous avons utilisé comme référence spectrale les deux raies de l'iode qui encadrent la raie de TiO. Lors de ces mesures, le balayage de la fréquence laser a été contrôlé en permanence à l'aide de l'étalon Fabry-Perot selon la technique exposée au chapitre 1 de la partie I. Ceci nous permet de considérer que les erreurs associées aux nombres d'ondes observés satisfont la condition (a).

La condition (b) implique que toutes les raies du spectre soient d'égale qualité ce qui n'est pas le cas en général. En effet, un spectre contient des raies "bonnes" (intenses, fines, bien résolues, ...) et d'autres "mauvaises" (larges, diffuses ou superposées, ...). Deux attitudes sont alors possibles:

1- si l'on a peu de "bonnes" raies, on peut artificiellement intégrer les "mauvaises" raies dans la même distribution en affectant celles-ci d'un poids statistique. Le choix de ces poids statistiques est un problème délicat [17]. On montre toutefois que, même si ce choix n'est pas absolument correct, l'estimation des paramètres est toujours sans erreur systématique; en revanche, sa variance dépend de la cohérence des poids statistiques choisis.

2- si l'on a peu de "mauvaises" raies, le système étant très nettement surdéterminé ($n \gg p$), on perd très peu d'informations en les éliminant. Dans notre cas, les raies de TiO observées sont très fines et très intenses (la largeur de raie est de l'ordre de 2 mK et le rapport signal sur bruit est de l'ordre de 100). Toutefois, nos spectres contiennent un nombre négligeable ($\approx 2\%$ des raies observées) de raies superposées ou de faible intensité. Ces raies n'ont pas été prises en compte dans le calcul des constantes moléculaires.

Le système (V.1) de n équations s'écrit sous la forme matricielle suivante:

$$Y = X A + \Delta \quad (V.3)$$

où: Y est la matrice unicolonne des observables (dimension n);

X est la matrice des coefficients des paramètres (dimension $n \times p$);

A est la matrice unicolonne des paramètres (dimension p);

Δ est la matrice unicolonne des erreurs associées aux observables (dimension n).

La meilleure estimation \hat{A} du vecteur des paramètres A est celle qui minimise la norme du vecteur erreur Δ :

$$S = \|Y - X A\|^2 \quad (V.4)$$

S est minimale si:

$$\frac{\partial S}{\partial \hat{a}_k} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, p) \quad (V.5)$$

Ceci entraîne, compte tenu de l'équation (V.1):

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p x_{ij} x_{ik} \hat{a}_j = \sum_{i=1}^n x_{ik} y_i \quad (V.6)$$

Soit en notation matricielle:

$$N \hat{A} = X^t Y \quad (V.7)$$

X^t étant la matrice transposée de X et $N = X^t X$. Toute solution \hat{A} de l'équation (V.7), appelée équation normale du système, est un estimateur au sens des moindres carrés. La matrice N , symétrique et carrée de rang p , est inversible si les p colonnes de la matrice X sont linéairement indépendantes. Dans ce cas on peut calculer:

$$\hat{A} = N^{-1} X^t Y \quad (V.8)$$

et montrer que l'estimateur ainsi obtenu est sans erreur systématique et de variance minimale:

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{S}{n - p} \quad (V.9)$$

La matrice carrée définie par:

$$\hat{V} = \hat{\sigma}^2 N^{-1} \quad (V.10)$$

est la matrice variance-covariance des paramètres. Ses éléments diagonaux représentent les carrés des écarts types des paramètres estimés \hat{A} et les éléments non diagonaux sont leurs covariances estimées.

Une raie spectrale sera décrite par la valeur de son nombre d'onde:

$$\sigma(J'') = T_{i'}^{J'} - T_{i''}^{J''} \quad (V.11)$$

où les indices ' et '' correspondent respectivement à l'état supérieur et à l'état inférieur et où T_i^J est la valeur numérique du terme spectral du sous-niveau i pour une valeur donnée du nombre quantique J . Cette énergie est une valeur propre obtenue par diagonalisation numérique de la

matrice de l'hamiltonien:

$$T_i^J = (U^{-1} H^J U)_{i,i} \quad (V.12)$$

où U est une matrice de transformation et H^J est la matrice de l'hamiltonien pour un J donné.

On l'écrit sous la forme:

$$H^J = \sum_{k=1}^p A_k P_k^J \quad (V.13)$$

où P_k^J est la matrice des coefficients du paramètre A_k . En combinant les relations (V.12) et (V.13) on obtient:

$$T_i^J = \left[U^{-1} \left(\sum_{k=1}^p A_k P_k^J \right) U \right]_{i,i} = \sum_{k=1}^p A_k (U^{-1} P_k^J U)_{i,i} = \sum_{k=1}^p A_k X_{1k} \quad (V.14)$$

l'indice 1 résumant les indices i et J . L'énergie du niveau (i, J) dépend bien linéairement des paramètres, mais les coefficients $\{X_{1k}\}$ ne sont pas parfaitement connus. D'après (V.11) et (V.14), $\sigma(J'')$ s'écrit sous la forme:

$$\sigma(J'') = \sum_{k=1}^{p'} A'_k X_{1'k} - \sum_{k=1}^{p''} A''_k X_{1''k} \quad (V.15)$$

Pour calculer les $\sigma(J'')$, on construit d'abord les matrices $H^{J'}$ et $H^{J''}$ avec des paramètres de départ approchés A_0 (V.13) puis on diagonalise numériquement ces matrices pour chaque valeur de J (V.12). Les nombres d'ondes des transitions sont ensuite calculés (V.11) et comparés à ceux des transitions observées. Les corrections à apporter aux paramètres sont enfin calculées en utilisant la relation (V.8) sous la forme différentielle suivante [17]:

$$\Delta A = N^{-1} X^t \Delta \sigma \quad (V.16)$$

où: ΔA est la matrice unicolonne des corrections à apporter aux paramètres d'essai (dimension $p = p' + p''$)

$\Delta \sigma$ est la matrice unicolonne des écarts entre les nombres d'ondes observés et calculés (dimension n)

X est la matrice rectangulaire de dimension $n \times p$ construite avec les éléments X_{1k} affectés du signe + pour l'état supérieur et du signe - pour l'état inférieur.

La matrice A des paramètres obtenue par un tel premier calcul est:

$$A = A_0 + \Delta A \quad (\text{V.17})$$

Elle est plus correcte que la matrice d'essai A_0 et peut servir de matrice de départ pour un nouveau cycle de calcul. Au cours des itérations successives, on améliore ainsi simultanément les paramètres et la matrice X. Le processus est arrêté lorsque la variance σ^2 [éq. (V.9)] passe par un minimum, ce qui se produit en général au bout de deux à cinq itérations. On calcule alors l'écart quadratique moyen entre σ_{obs} et σ_{cal} , et les écarts types sur les paramètres.

Le calcul des constantes moléculaires de TiO a été fait à l'aide d'un programme numérique développé au laboratoire Aimé Cotton par C. Amiot.

Références du chapitre 3

- [1] J. T. Hougen, Nat. Bur. Stand., Monographie 115 (1970)
- [2] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, "Mécanique Quantique I", Ed. Hermann, Paris (1977)
- [3] G. Herzberg, "Molecular spectra and molecular structure, I: Spectra of diatomic molecules" (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950)
- [4] R. P. Fontana, Phys. Rev., 125, 220 (1962)
- [5] K. Kayama, J. Chem. Phys., 42, 622 (1965)
- [6] L. Veseth, J. Phys. B., 4, 20 (1971)
- [7] A. Beswick, "Physique moléculaire", Cours de D. E. A., Orsay (1990)
- [8] J. M. Brown, J. T. Hougen, K.-P. Huber, J.W.C. Johns, I. Kopp, H. Lefebvre-Brion, A. J. Merer, D. A. Ramay, J. Rostas R. N. Zare, J. Mol. Spectrosc. 55, 500 (1975)
- [9] R. W. Field and Gottscho, J. Mol. Spectrosc., 58, 394 (1975)
- [10] H. Lefebvre-Brion, "Perturbations hétérogènes", G. E. S. E. M., Paris (1969)
- [11] G. Verhaegen, "Structure électronique des molécules diatomiques", G. E. S. E. M., Paris (1969)
- [12] R. N. Zare, A. L. Schmeltekopf, W. J. Harrop, D. L. Albritton, J. Mol. Spectrosc., 46, 66 (1973)
- [13] T. Gustavsson, C. Amiot, J. Vergès, J. Mol. Spectrosc., 145, 56 (1991)
- [14] C. Atherour, "Thèse de Doctorat d'Etat", Université de Nice (1975)
- [15] H. Scheffe, "The analysis of variance" (Wiley, New-York 1959)
- [16] W. E. Deming, "Statistical adjustment of data" (Dover Pub., New-York, 1964)
- [17] I. Kopp and J. T. Hougen, Can. J. Phys., 88, 2561 (1967)

ANALYSE ROTATIONNELLE DE LA BANDE (1, 0) DU SYSTEME (B $^3\Pi$ - X $^3\Delta$) DE TiO

I. Introduction

II. Résumé des études antérieures

III. Enregistrement et dépouillement des spectres

III.1. Techniques expérimentales

III.2. Caractéristiques des enregistrements

III.3. Dépouillement des spectres

III.4. Identification des raies

IV. Description des spectres

V. Analyse des résultats

V.1. Diagrammes de Fortrat

V.2. Structure fine des niveaux X $^3\Delta$ ($v'' = 0$) et B $^3\Pi$ ($v' = 1$)

V.3. Dédoublément Λ dans le niveau B $^3\Pi$ ($v' = 1$)

V.4. Constantes moléculaires des états X $^3\Delta$ et B $^3\Pi$

V.5. Liste des nombres d'ondes de la bande (1, 0)

I. Introduction

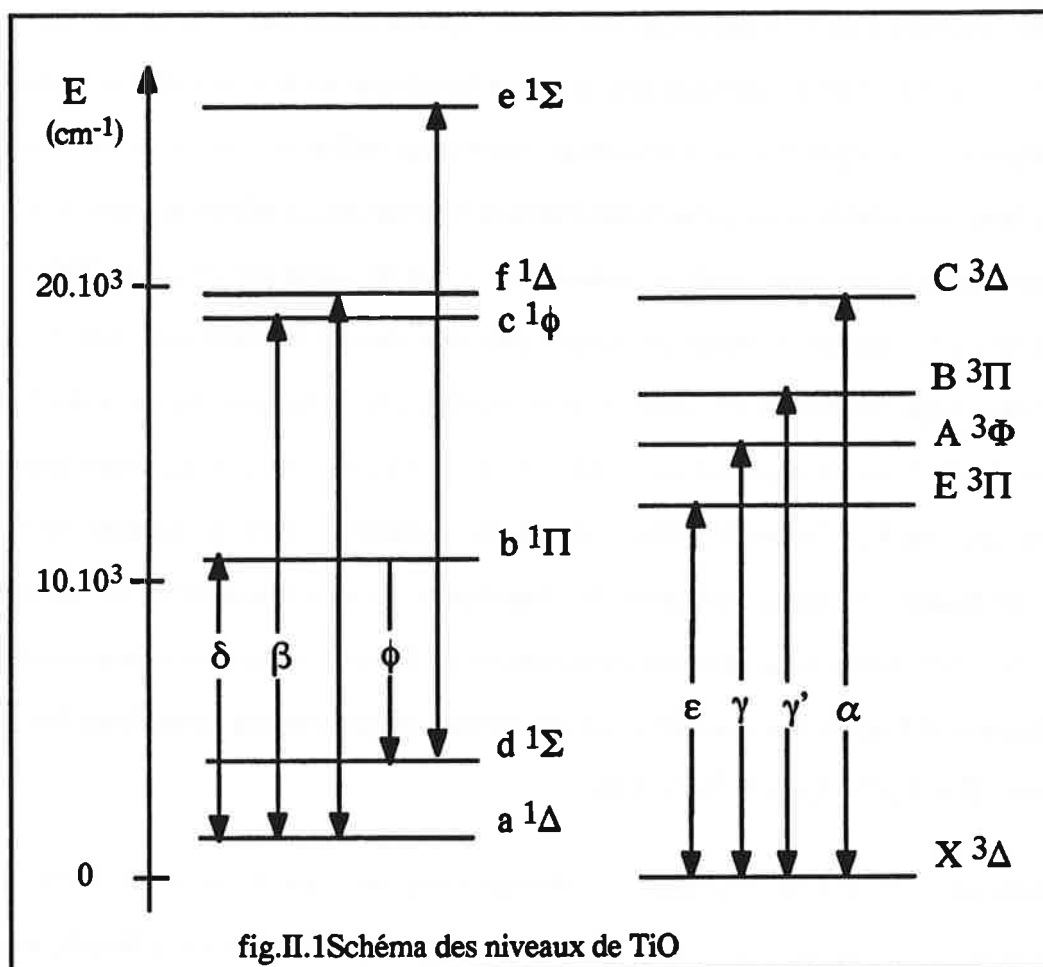
La transition électronique $B^3\Pi - X^3\Delta$ de la molécule TiO, qui fait l'objet de notre étude, a été observée et analysée par plusieurs auteurs (cf.§.II). Cependant l'analyse rotationnelle des bandes de cette transition ne s'étendait qu'aux valeurs du nombre quantique de rotation J inférieures à 55 et la résolution effective était limitée par les instruments interférentiels d'analyse et par l'effet Doppler associé à la nature des sources utilisées. Puisque notre montage de jet et de laser accordable nous permettrait d'obtenir une résolution effective nettement plus élevée, nous avons repris cette étude en remplaçant le jet de titane par un jet de TiO et en utilisant la même technique de détection. Nous avons ainsi mesuré le nombre d'onde de 1200 raies spectrales appartenant aux 42 branches de la bande (1, 0), la largeur des raies observées étant de l'ordre de 2 mK et la précision des mesures de l'ordre de 1 mK. Nous avons identifié ces raies jusqu'à des J de l'ordre de 100 et calculé leur nombre d'ondes, en parallèle et étape par étape, par diagonalisation de la matrice de l'hamiltonien et ajustement direct par moindres carrés (cf.chp.3.V). Ainsi, 15 constantes moléculaires de TiO ont été redéterminées avec une grande précision et 8 nouvelles constantes ont été introduites pour mieux caractériser les deux états étudiés : $B^3\Pi$ ($v'' = 1$) et $X^3\Delta$ ($v' = 0$).

Après un bref résumé des études antérieures réalisées sur la molécule TiO, nous présenterons dans ce chapitre les techniques expérimentales utilisées, les caractéristiques des enregistrements et la structure du spectre de la bande (1, 0) du système ($B^3\Pi - X^3\Delta$). Nous donnerons enfin les valeurs de nos constantes moléculaires et nous les comparerons avec les valeurs obtenues lors des études antérieures.

II. Résumé des études antérieures

Le monoxyde de titane joue un rôle particulier en Astrophysique. En effet, de nombreuses raies dans le spectre d'absorption visible des étoiles de type M ont été attribuées à TiO [1]. De plus, dans certains cas, une connaissance très précise de la structure rotationnelle de cette molécule peut être utilisée pour déterminer la température stellaire [2].

Quatre transitions entre états triplets et cinq transitions entre états singulets de TiO ont été identifiées et analysées jusqu'à présent. Ceci a conduit à la détermination des niveaux d'énergie de six états électroniques singulets et cinq états électroniques triplets (fig.II.1).



Phillips [4] a publié en 1973 un article exhaustif sur la spectroscopie de TiO dans lequel il a regroupé les résultats des différentes études effectuées sur cette molécule. Il a analysé les bandes vibrationnelles des systèmes α ($C^3\Delta - X^3\Delta$), γ ($A^3\Phi - X^3\Delta$) et γ' ($B^3\Pi - X^3\Delta$) et déterminé les constantes moléculaires des états électroniques $X^3\Delta$, $A^3\Phi$, $B^3\Pi$ et $C^3\Delta$. Il a aussi présenté les constantes moléculaires des six états électroniques singulets dont la détermination résulte des analyses des systèmes ($b^1\Pi - a^1\Delta$) [5], ($c^1\Phi - a^1\Delta$) [5, 6], ($f^1\Delta - a^1\Delta$) [7], ($b^1\Pi - d^1\Sigma$) [8, 9] et ($e^1\Sigma - d^1\Sigma$) [10, 11].

Depuis cette époque, TiO a fait l'objet de plusieurs études dont les plus importantes sont les suivantes :

- * Linton et Broida [12] ont observé en 1977 une nouvelle transition électronique de TiO : $E^3\Pi - X^3\Delta$. Ils ont fait une analyse vibrationnelle des têtes de bandes pour $0 \leq v' \leq 5$ et $0 \leq v'' \leq 5$ et ils ont déterminé les constantes vibrationnelles T_{00} , ω_e et $\omega_e x_e$ de l'état $E^3\Pi$. La source utilisée par ces auteurs est une flamme de TiO produit par réaction d'une vapeur de Ti issue d'un creuset et de plusieurs types d'oxydant (O_2 , N_2O , NO_2 , NO ou CO_2). Le spectre d'émission (chimiluminescence de la flamme) de la transition $E^3\Pi - X^3\Delta$ a été enregistré à l'aide d'un spectromètre Czerny-Turner et une détection photoélectrique. En utilisant la même source de TiO, ces auteurs [13] ont étudié la transition $C^3\Delta - X^3\Delta$ en enregistrant et en analysant le spectre d'émission induite par des raies laser fixes (laser à Ar^+ et laser à colorant).

- * Simard et Hackett [14] ont repris en 1991 l'étude du système ($E^3\Pi - X^3\Delta$). Ils ont utilisé un jet de TiO, obtenu par vaporisation par laser de Ti en présence de O_2 , et un laser à colorant pompé par un laser à excimer pulsé. Ils ont ainsi enregistré le spectre de fluorescence induite par laser de la bande (0, 0) avec une résolution de $0,1 \text{ cm}^{-1}$. L'analyse rotationnelle de cette bande a été faite pour des $J \leq 14$.

- * Hocking, Gerry et Merer [15] ont fait une analyse rotationnelle de quatre bandes ($0 \leq v' \leq 1$ et $0 \leq v'' \leq 1$) du système ($B^3\Pi - X^3\Delta$) avec $J_{\max} = 55$. Ils ont déterminé les constantes moléculaires des états $B^3\Pi$ et $X^3\Delta$ et analysé, en fonction de $J \leq 50$, le dédoublement Λ de l'état $B^3\Pi$ pour $v' = 0$. La molécule de TiO a été obtenue par une décharge micro-onde dans un caloduc contenant un mélange de $TiCl_4$, O_2 et He. Le spectre d'émission a été enregistré à l'aide d'un spectrographe Ebert.

- * Gustavsson, Amiot et Vergès [16] ont repris l'étude des systèmes α et γ' par fluorescence induite par laser associée à la Spectrométrie par Transformation de Fourier. Ils ont analysé simultanément six bandes ($0 \leq v' \leq 1$ et $0 \leq v'' \leq 3$) de la transition $B^3\Pi - X^3\Delta$ et quatre bandes ($v' = 2$ et $v'' = 1, 2, 4, 5$) de la transition $C^3\Delta - X^3\Delta$. Ils ont ainsi amélioré la description de l'état fondamental $X^3\Delta$. La molécule de TiO a été produite dans une cathode creuse où le titane métallique est vaporisé par une décharge électrique et réagit ensuite avec O_2 ou N_2O .

* Galehouse, Brault et Davis [17] ont fait une analyse vibrationnelle et rotationnelle de 25 bandes ($0 \leq v' \leq 4$ et $0 \leq v'' \leq 5$) du système ($b^1\Pi - d^1\Sigma$) avec $J_{\max} = 92$. La molécule de TiO a été obtenue par une décharge micro-onde dans un mélange de $TiCl_4$, O_2 et He. Le spectre d'émission a été enregistré à l'aide d'un spectromètre à Transformation de Fourier avec une résolution de $0,01 \text{ cm}^{-1}$.

* Kobylyanskii, Kulikov et Gurvich [18] ont observé et identifié trois raies appartenant à la transition $C^3\Delta \rightarrow a^1\Delta$ avec ($v' = 2, v'' = 0, J' = 17$ et $J'' = 16, 17, 18$) et ils ont ainsi déterminé à quelques mK près l'énergie du niveau $v'' = 0$ de l'état $a^1\Delta$.

* Brandes et Galehouse [19] ont observé cinq nouvelles bandes ($0 \leq v' \leq 1$ et $0 \leq v'' \leq 2$) du système ($f^1\Delta - a^1\Delta$) et ils en ont fait l'analyse rotationnelle pour des $J \leq 70$.

* Merer [3] a publié récemment un article de revue dans lequel il a résumé l'état des connaissances de la spectroscopie de neuf monoxydes de métaux de transition (de ScO jusqu'à CuO). Il en a conclu que TiO, le monoxyde le plus abondant dans les étoiles de type M, est la molécule la plus étudiée dans cette série.

Sur le plan théorique, des calculs *ab initio*, relativement peu nombreux, ont été développés pour déterminer les propriétés spectroscopiques de la molécule TiO :

* Carlson et Nesbet [20] et Carlson et Moser [21] ont fait des calculs SCF "Self Consistent Field" pour les états $X^3\Delta, a^1\Delta$ et $d^1\Sigma^+$. Ils en ont déduit certains paramètres moléculaires de TiO comme par exemple la distance internucléaire d'équilibre, les constantes vibrationnelles, les moments dipolaires ou encore les énergies de liaisons.

* Baushclider, Bagus et Nelin [22] ont déterminé, par des calculs similaires, les énergies et les orbitales de valence des états $X^3\Delta, a^1\Delta, A^3\Phi$ et $E^3\Pi$.

* Sennesal et Schamps [23] ont développé des calculs SCF en introduisant les interactions de configurations et déterminé les configurations électroniques prédominantes, les énergies, les moments dipolaires et les constantes moléculaires des états électroniques $X^3\Delta, E^3\Pi, A^3\Phi, B^3\Pi, C^3\Delta, a^1\Delta, d^1\Sigma^+, b^1\Pi, c^1\phi$ et $f^1\Delta$.

III. Enregistrement et dépouillement des spectres

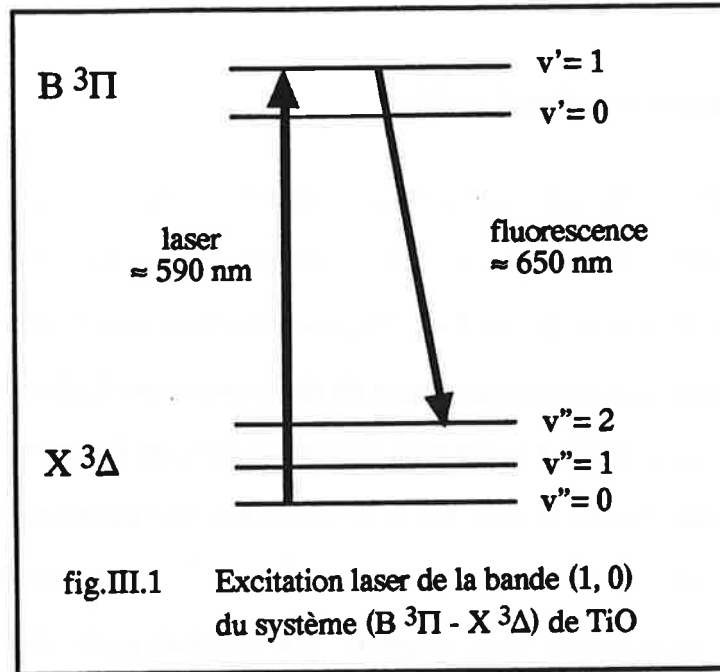
III.1. Techniques expérimentales

Le dispositif expérimental ainsi que le système de détection utilisés pour l'étude de la spectroscopie de TiO sont les mêmes que ceux décrits dans le premier chapitre, sauf que nous avons remplacé le jet de Ti par un jet de TiO. Ce jet a été obtenu en chauffant à 2200 K le creuset chargé de quelques grammes de monoxyde de titane en poudre. Le jet se propage dans la chambre de collisions où il croise à angle droit le faisceau du laser à colorant modulé à 750 Hz. Le colorant utilisé étant la Rhodamine 6G, le domaine spectral accessible s'étend de 560 nm à 600 nm et couvre la bande (1, 0) de la transition $B^3\Pi - X^3\Delta$. La fluorescence émise par les molécules de TiO est collectée par le miroir parabolique, focalisée sur le photomultiplicateur et enfin détectée par l'amplificateur à détection synchrone qui envoie le signal à l'enregistreur. Ce dernier, trace simultanément le spectre de fluorescence induite par laser de TiO, le spectre de fluorescence induite de l'iode qui nous sert de référence spectrale, et les franges d'interférence de l'étalon Fabry-Perot utilisées comme échelle pour la mesure des nombres d'ondes (chp.1).

III.2. Caractéristiques des enregistrements

Nous avons enregistré le spectre de la bande (1, 0) du système ($B^3\Pi - X^3\Delta$) dans le domaine spectral s'étendant de 16850 cm^{-1} à 17120 cm^{-1} . Ceci a été effectué en balayant le laser cm^{-1} par cm^{-1} . La fluorescence émise par les molécules de TiO vers le niveau vibrationnel $v'' = 2$ de l'état fondamental (fig.III.1) est détectée par le photomultiplicateur et la fluorescence émise vers les autres niveaux ainsi que la lumière laser diffusée sont éliminées par l'utilisation d'un filtre spectral passe-bande centré sur 650 nm et de 100 nm de largeur spectrale.

Chaque enregistrement du spectre sur un domaine spectral de 1 cm^{-1} dure 10 minutes et a été refait cinq fois en moyenne. Les nombres d'ondes d'une même raie, mesurés lors de ces différents enregistrements, ont une dispersion de l'ordre de 1 mK autour de la valeur moyenne. La densité moyenne des raies dans le domaine spectral étudié (de 16850 cm^{-1} à 17120 cm^{-1}) est de l'ordre d'une dizaine par cm^{-1} .



La transition B $^3\Pi$ - X $^3\Delta$ de TiO met en jeu deux états triplets avec un dédoublement Λ observable dans l'état B $^3\Pi$. Chaque bande vibrationnelle contient donc 42 branches rotationnelles dont 18 principales (fig.III.2.a) et 24 satellites (fig.III.2.b) qui sont énumérées ci-dessous :

	$^3\Pi_0 - ^3\Delta_1$	$^3\Pi_1 - ^3\Delta_2$	$^3\Pi_2 - ^3\Delta_3$
Branches principales	R _{1ee} R _{1ff} Q _{1ef} Q _{1fe} P _{1ee} P _{1ff}	R _{2ee} R _{2ff} Q _{2ef} Q _{2fe} P _{2ee} P _{2ff}	R _{3ee} R _{3ff} Q _{3ef} Q _{3fe} P _{3ee} P _{3ff}

	$^3\Pi_0 - ^3\Delta_2$	$^3\Pi_1 - ^3\Delta_1$	$^3\Pi_1 - ^3\Delta_3$	$^3\Pi_2 - ^3\Delta_2$
Branches satellites	R _{12e} R _{12f} Q _{12e} Q _{12f} P _{12e} P _{12f}	R _{21e} R _{21f} Q _{21e} Q _{21f} P _{21e} P _{21f}	R _{23e} R _{23f} Q _{23e} Q _{23f} P _{23e} P _{23f}	R _{32e} R _{32f} Q _{32e} Q _{32f} P _{32e} P _{32f}

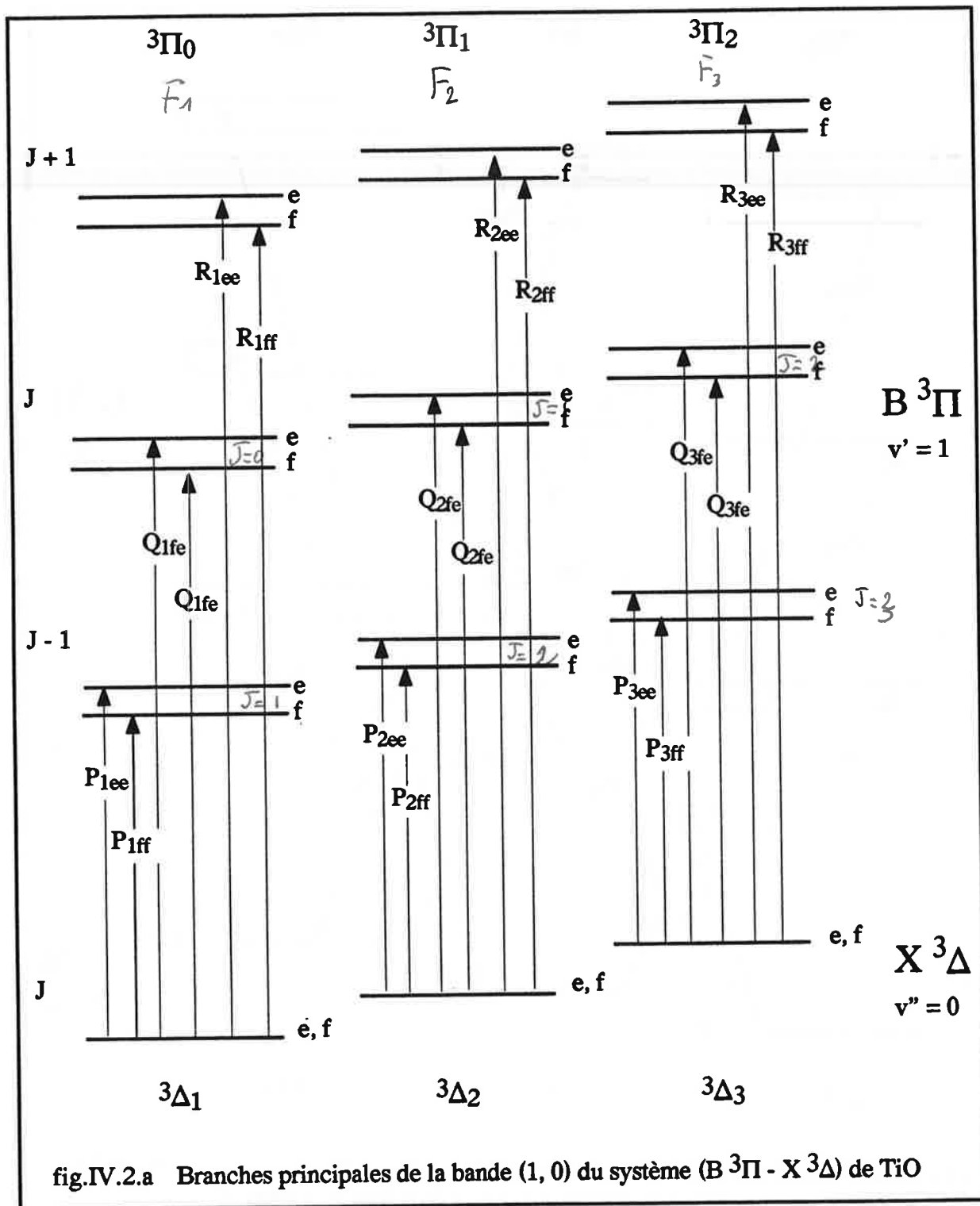
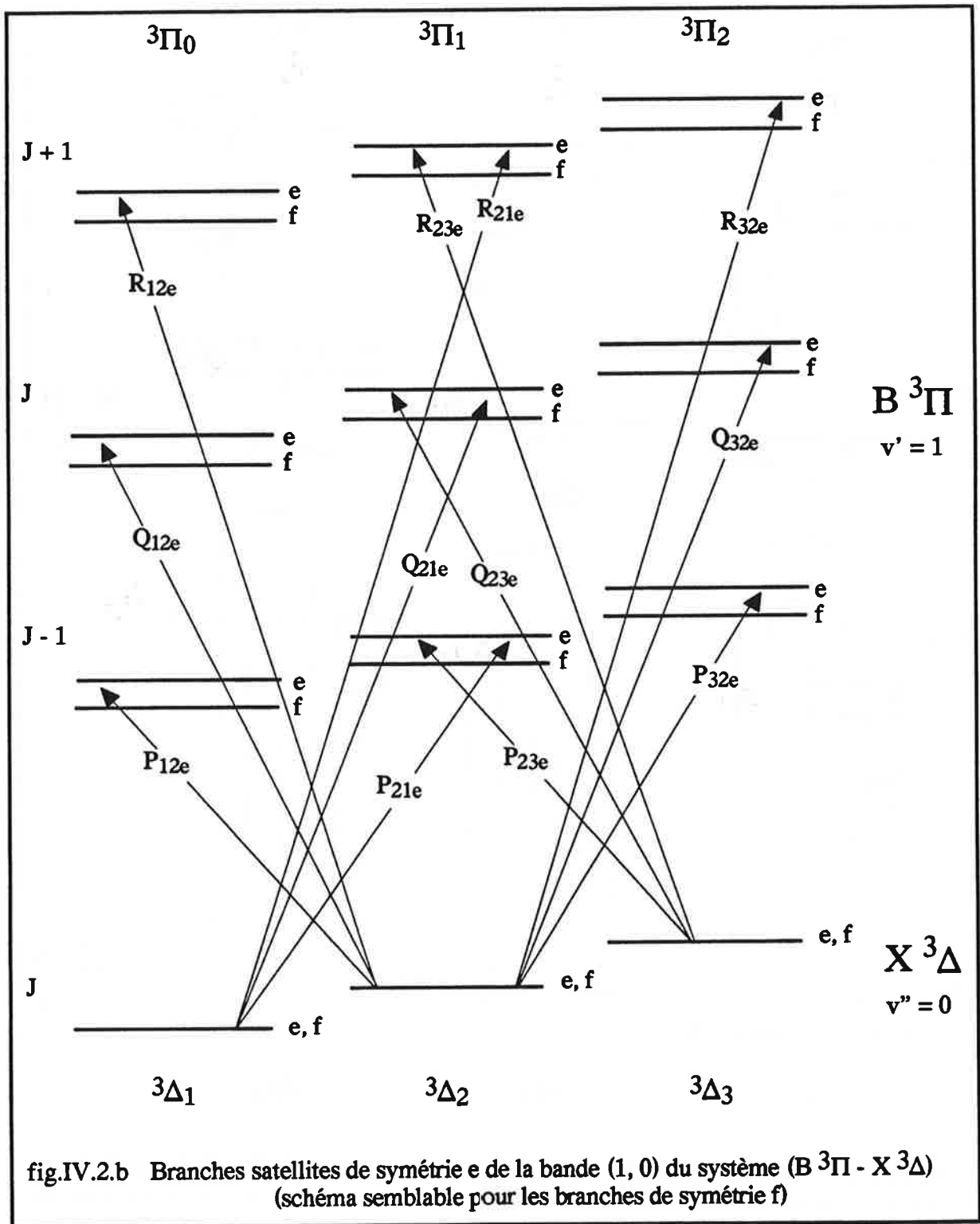


fig.IV.2.a Branches principales de la bande (1, 0) du système ($B^3\Pi - X^3\Delta$) de TiO



Pour faire une analyse rotationnelle complète et cohérente de la bande (1, 0), il faut mesurer les nombres d'ondes des raies de toutes les branches pour des J aussi élevés que possible. Ainsi, au cours de nos enregistrements, nous avons visé les trois objectifs suivants :

1. la résolution des raies appartenant aux têtes des branches. Ces raies ne sont espacées dans certains cas que de quelques mK et n'ont pas été résolues dans les spectres de Hocking et al.[15] et de Gustavsson et al. [16] en raison de la largeur Doppler des sources utilisées. Ainsi, nous avons observé et identifié les raies des têtes des branches R_1 , R_2 , R_3 , R_{21} et R_{32} .
2. l'observation des raies appartenant aux branches satellites. Ces branches ont été peu observées par Hocking et al.[15] et par Gustavsson et al. [16] à cause de leur faible intensité par rapport aux branches principales. Nous avons ainsi observé des raies appartenant aux branches de type $(^3\Pi_0 - ^3\Delta_2)$, $(^3\Pi_1 - ^3\Delta_1)$, $(^3\Pi_1 - ^3\Delta_3)$ et $(^3\Pi_2 - ^3\Delta_2)$.
3. l'observation des raies ayant des nombres quantiques $J \geq 50$. Elle a été menée essentiellement sur les branches R_1 , Q_1 , R_2 , Q_{21} , P_{21} , R_{32} et Q_{32} . Ceci nous a permis d'étendre l'analyse rotationnelle de la bande (1, 0) jusqu'à des $J \leq 94$.

III.3. Dépouillement des spectres

Notre expérience étant en cours d'informatisation, le dépouillement des spectres a été effectué manuellement de la façon suivante :

- * on pointe les raies de TiO.
- * on pointe les raies de l'iode dont les nombres d'ondes sont donnés par l'atlas de l'iode [24].
- * on mesure le nombre d'onde de chaque raie de TiO en prenant comme référence la raie de l'iode la plus proche et la plus intense et en utilisant les franges d'interférence de l'étalon Fabry-Perot comme échelle (25 mK d'intervalle spectral libre). L'enregistrement de ces franges est aussi un moyen de vérifier qu'il n'y a pas eu de saut de mode au cours du balayage de laser.

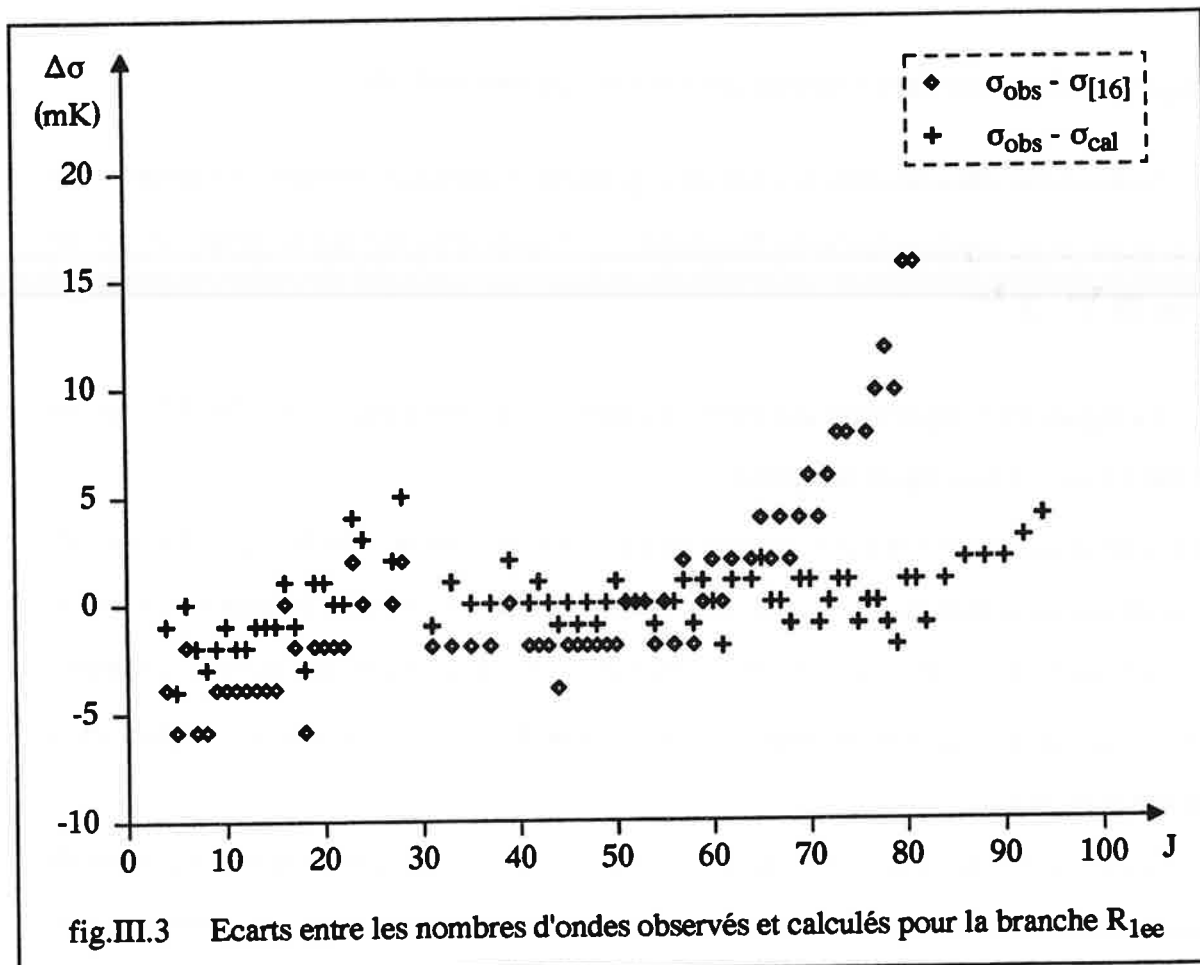
Chaque raie de TiO ayant été mesurée plusieurs fois, la valeur adoptée pour son nombre d'onde est la moyenne des nombres d'ondes mesurés. La dispersion des mesures par rapport à cette valeur moyenne est de l'ordre de 1 mK. Nous avons aussi mesuré la largeur à mi-hauteur de chaque raie : les valeurs obtenues sont de l'ordre de 2 mK.

III.4. Identification des raies

La première identification des raies de la bande (1, 0), c'est-à-dire l'attribution des niveaux de structure fine des états $B^3\Pi$ et $X^3\Delta$ et des nombres quantiques de rotation J' et J'' qui sont associés à chaque raie, a été effectuée en utilisant les constantes moléculaires proposées par Gustavsson et al [16]. Toutefois les nombres d'ondes calculés $\sigma_{[16]}$ par ces auteurs ne coïncidaient pas exactement avec les nombres d'ondes que nous avons mesurés σ_{obs} . En effet, pour la branche R_{1ee} par exemple (fig.III.3), on constate que l'écart $\sigma_{obs} - \sigma_{[16]}$ augmente sensiblement avec J jusqu'à atteindre 20 mK pour $J \approx 85$.

En fait, pour la bande (1, 0), les 668 raies identifiées par ces auteurs ont des $J \leq 50$ et appartiennent essentiellement aux branches principales; les raies des branches satellites d'intensités plus faibles n'ont pas été observées. Dans cette étude, l'écart quadratique moyen entre les nombres d'ondes observés et les nombres d'ondes calculés était de 10 mK. La même remarque peut être faite pour le travail de Hocking et al [15] qui ont observé 721 raies de la bande (1, 0) avec $J \leq 55$.

Nous avons donc décidé de recalculer (selon la méthode exposée au chapitre 3) les constantes moléculaires en utilisant les nombres d'ondes que nous avons mesurés pour des $J \leq 50$. Après ce premier calcul, des constantes moléculaires corrigées ont été obtenues et l'écart quadratique moyen entre les nombres d'ondes observés et les nombres d'ondes calculés a été réduit à moins de 4 mK. En extrapolant ce calcul à des valeurs de $J \leq 60$, des raies non attribuées au début, de J compris entre 50 et 60, ont été identifiées. Leurs nombres d'ondes mesurés ainsi que les constantes corrigées ont été alors introduits dans un nouveau calcul. Des constantes moléculaires améliorées ont été alors déterminées et l'écart quadratique moyen a été réduit à moins de 3 mK. Des démarches similaires et successives nous ont ainsi permis d'identifier 1200 raies ayant des nombres quantiques $J \leq 94$ et appartenant aux 42 branches de la bande (1, 0). L'écart quadratique moyen finalement obtenu pour ces 1200 raies est de 2 mK. Pour la branche R_{1ee} par exemple (fig.III.3), on remarque que l'écart entre les nombres d'ondes observés σ_{obs} et les nombres d'ondes calculés σ_{cal} reste compris entre - 4 mK et + 4 mK pour des $J \leq 94$.



IV. Description des spectres

Un spectre d'absorption obtenu par la technique de fluorescence induite par laser contient des informations sur la fréquence des raies, leur largeur à mi-hauteur et leur intensité relative. Dans notre étude nous n'avons pu tirer de résultats quantitatifs que sur les deux premiers points. En effet, nos spectres ont été enregistrés en balayant la fréquence laser cm^{-1} par cm^{-1} et une information sur les intensités relatives des raies ne peut être donnée en toute rigueur que sur un domaine spectral de 1 cm^{-1} . Néanmoins, nous pouvons faire deux remarques concernant les intensités des raies :

1. Les raies des branches principales (transitions permises dans le cas a) de Hund) sont plus intenses que celles des branches satellites (transitions dites interdites), et pour chaque type de branche, les raies Q sont plus intenses que les raies P et R.

2. La molécule TiO étant une molécule hétéronucléaire, les niveaux symétriques et antisymétriques sont également peuplés [25]; il n'y a donc pas, en fonction du nombre

quantique J, d'alternance dans l'intensité des raies due au spin nucléaire.

Nous allons présenter dans la suite de ce paragraphe quelques exemples de spectres qui sont, à notre avis, représentatifs de l'ensemble du travail effectué sur la bande (1, 0) du système (B $^3\Pi$ - X $^3\Delta$).

1. La figure IV.1 représente une partie du spectre enregistré entre $\sigma = 17022,5 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 17023,4 \text{ cm}^{-1}$. Cette figure comprend :

* onze raies $R_{2ee}(J)$ avec $9 \leq J \leq 19$ correspondant à la tête de la branche R_{2ee} . Le nombre d'ondes de ces raies croît de $J = 9$ jusqu'à $J = 14$ puis décroît : le nombre d'ondes mesuré de la tête de la branche R_{2ee} est $\sigma [R_{2ee}(14)] = 17023,293 \text{ cm}^{-1}$. Toutes ces raies sont bien résolues sauf $R_{2ee}(12)$ qui est exactement superposée avec la raie $R_{2ff}(11)$: on notera son intensité et sa largeur plus élevées.

* dix raies de la tête de la branche R_{2ff} avec $9 \leq J \leq 13$ et $16 \leq J \leq 20$. Le nombre d'ondes de ces raies est croissant entre $J = 9$ et $J = 13$ et décroissant entre $J = 16$ et $J = 20$, la tête de cette branche se trouve donc entre $J = 13$ et $J = 16$ (cf.fig.IV.2).

A partir des différences de nombres d'ondes $\sigma [R_{2ee}(J)] - \sigma [R_{2ff}(J)]$ des raies de ces deux branches, on déduit le dédoublement Λ du niveau B $^3\Pi_1$, noté $\Delta\sigma_{ef}(B^3\Pi_1, J+1)$, pour des J compris entre 9 et 13 et entre 16 et 19 (cf.V.3). Par exemple :

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_{ef}(B^3\Pi_1, J = 11) &= -0,122 \text{ cm}^{-1} & \Delta\sigma_{ef}(B^3\Pi_1, J = 16) &= -0,223 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta\sigma_{ef}(B^3\Pi_1, J = 12) &= -0,139 \text{ cm}^{-1} & \Delta\sigma_{ef}(B^3\Pi_1, J = 17) &= -0,234 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

* deux raies voisines et peu intenses : $P_{32e}(9)$ et $P_{32f}(9)$. Ces raies ont un J petit et appartiennent à deux branches satellites. La différence de leur nombre d'ondes représente le dédoublement Λ du niveau B $^3\Pi_2$ pour $J = 8$: $\Delta\sigma_{ef}(B^3\Pi_2, J = 8) = -0,022 \text{ cm}^{-1}$.

* deux raies de type Q appartenant à deux branches satellites : $Q_{32e}(28)$ et $Q_{32f}(28)$. Elles sont intenses et relativement éloignées l'une de l'autre. La différence de leur nombre d'ondes représente le dédoublement Λ du niveau B $^3\Pi_2$ pour $J = 28$:

$$\Delta\sigma_{ef}(B^3\Pi_2, J = 28) = -0,425 \text{ cm}^{-1}.$$

* deux raies très intenses appartenant à deux branches principales : $Q_{1ef}(41)$ et $P_{1ee}(30)$

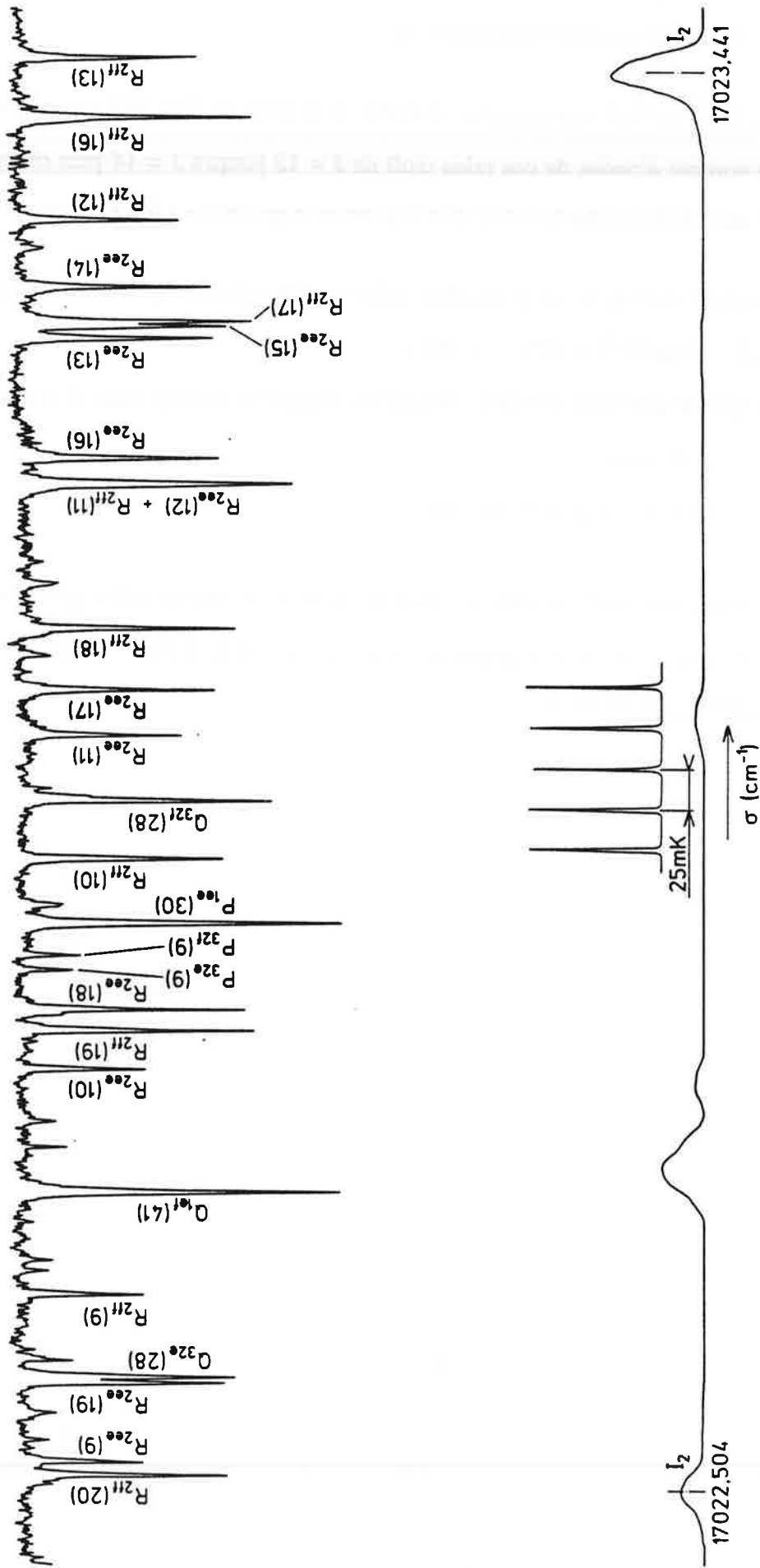


fig.IV.1. Spectre de la bande (1, 0) du système (B 3Π - X 3Δ) de TiO entre 17022,5 cm⁻¹ et 17023,4 cm⁻¹

2. La figure IV.2 représente une partie du spectre enregistrée entre $\sigma = 17023,3 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 17024 \text{ cm}^{-1}$. On observe sur cet enregistrement :

* cinq raies R_{2ff} ($12 \leq J \leq 16$) correspondant à la tête de la branche R_{2ff} déjà montrée dans la figure IV.1. Le nombre d'ondes de ces raies croît de $J = 12$ jusqu'à $J = 14$ puis décroît : le nombre d'ondes mesuré de la tête de la branche R_{2ff} est $\sigma [R_{2ff} (14)] = 17023,491 \text{ cm}^{-1}$.

* deux raies Q_{32e} (27) et Q_{32f} (27) à partir des quelles on déduit le dédoublement Λ du niveau $B^3\Pi_2$ pour $J = 27$: $\Delta\sigma_{ef} (B^3\Pi_2, 27) = -0,393 \text{ cm}^{-1}$.

* trois raies de type R avec des grands J : R_{1ee} (57), R_{32e} (59) et R_{32f} (60). Ces raies sont assez intenses et bien résolues.

* une raie très intense ayant un petit J : P_{32e} (8).

Sur cet enregistrement, comme sur tous les autres, on observe des raies de faible intensité et peu résolues. Ces raies n'ont pas été identifiées et appartiennent probablement aux raies d'autres bandes du système ($B^3\Pi - X^3\Delta$).

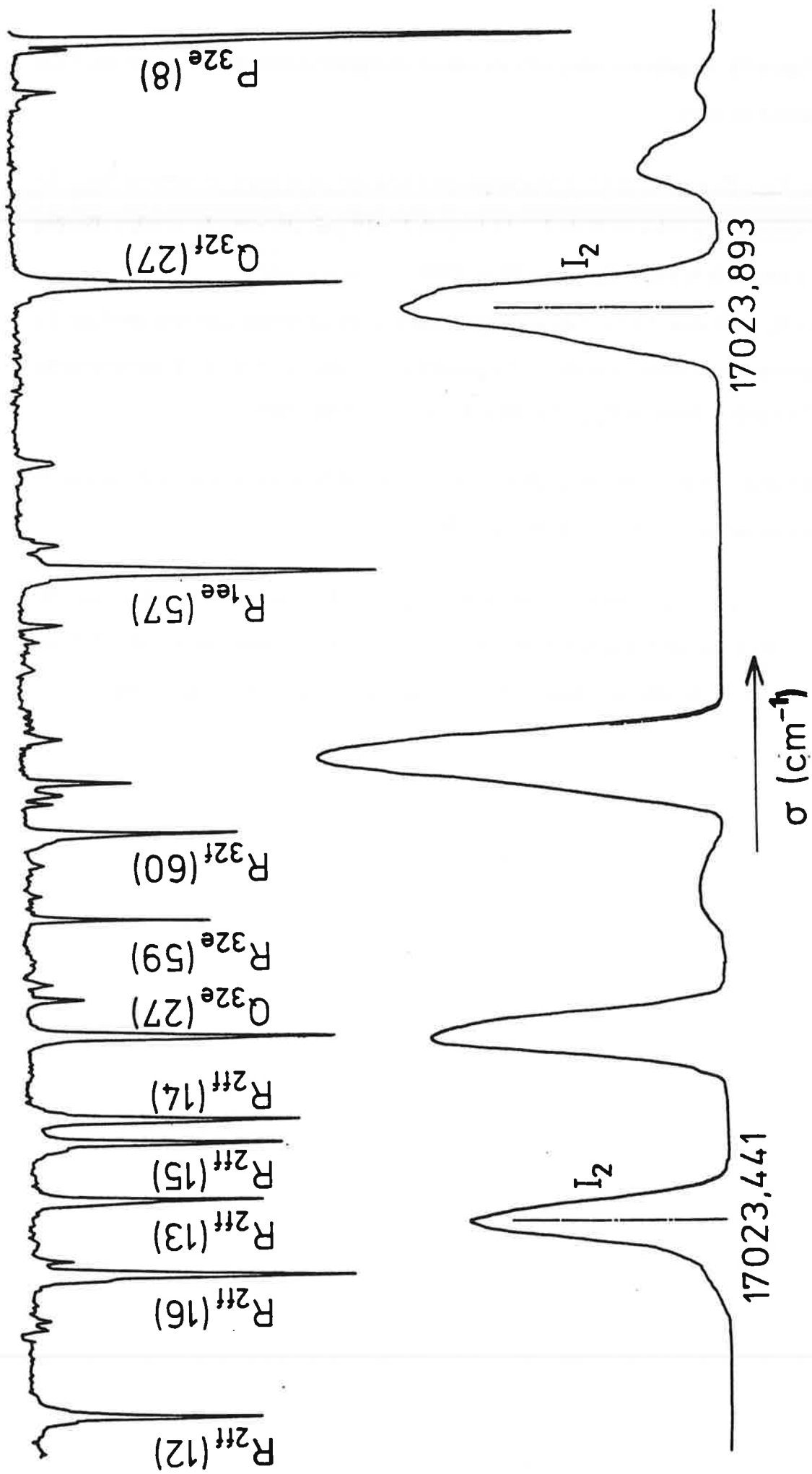


fig.IV.2. Spectre de la bande (1, 0) du système ($B^3\Pi - X^3\Delta$) de TiO entre $17023,3 \text{ cm}^{-1}$ et 17024 cm^{-1}

3 . La figure IV.3 représente une partie du spectre enregistré autour de $\sigma = 17121 \text{ cm}^{-1}$. Ce domaine spectral contient :

* neuf raies $R_{21e}(J)$ avec $14 \leq J \leq 22$ correspondant à la tête de la branche satellite R_{21e} . Le nombre d'ondes de ces raies croît de $J = 14$ jusqu'à $J = 18$ puis décroît : le nombre d'ondes mesuré de la tête de la branche R_{21e} est $\sigma [R_{21e}(18)] = 17121,650 \text{ cm}^{-1}$.

* onze raies $R_{21f}(J)$ avec $13 \leq J \leq 23$ correspondant à la tête de la branche satellite R_{21f} . Le nombre d'ondes de ces raies croît de $J = 13$ jusqu'à $J = 18$ puis décroît : le nombre d'ondes mesuré de la tête de la branche R_{21f} est $\sigma [R_{21f}(18)] = 17121,889 \text{ cm}^{-1}$.

De chaque couple de raies $R_{21e}(J)$ et $R_{21f}(J)$ on déduit le dédoublement Λ du niveau $B^3\Pi_1$ qui est toujours négatif et décroissant (cf.V.3).

Sur cette partie du spectre, trois raies observées dont une intense n'ont pas été identifiées. Elles appartiennent probablement à d'autres bandes ou correspondent à des J élevés (supérieurs à 100) ?. On note qu'autour de $17121,6 \text{ cm}^{-1}$ sept raies bien résolues sont réparties sur 40 mK.

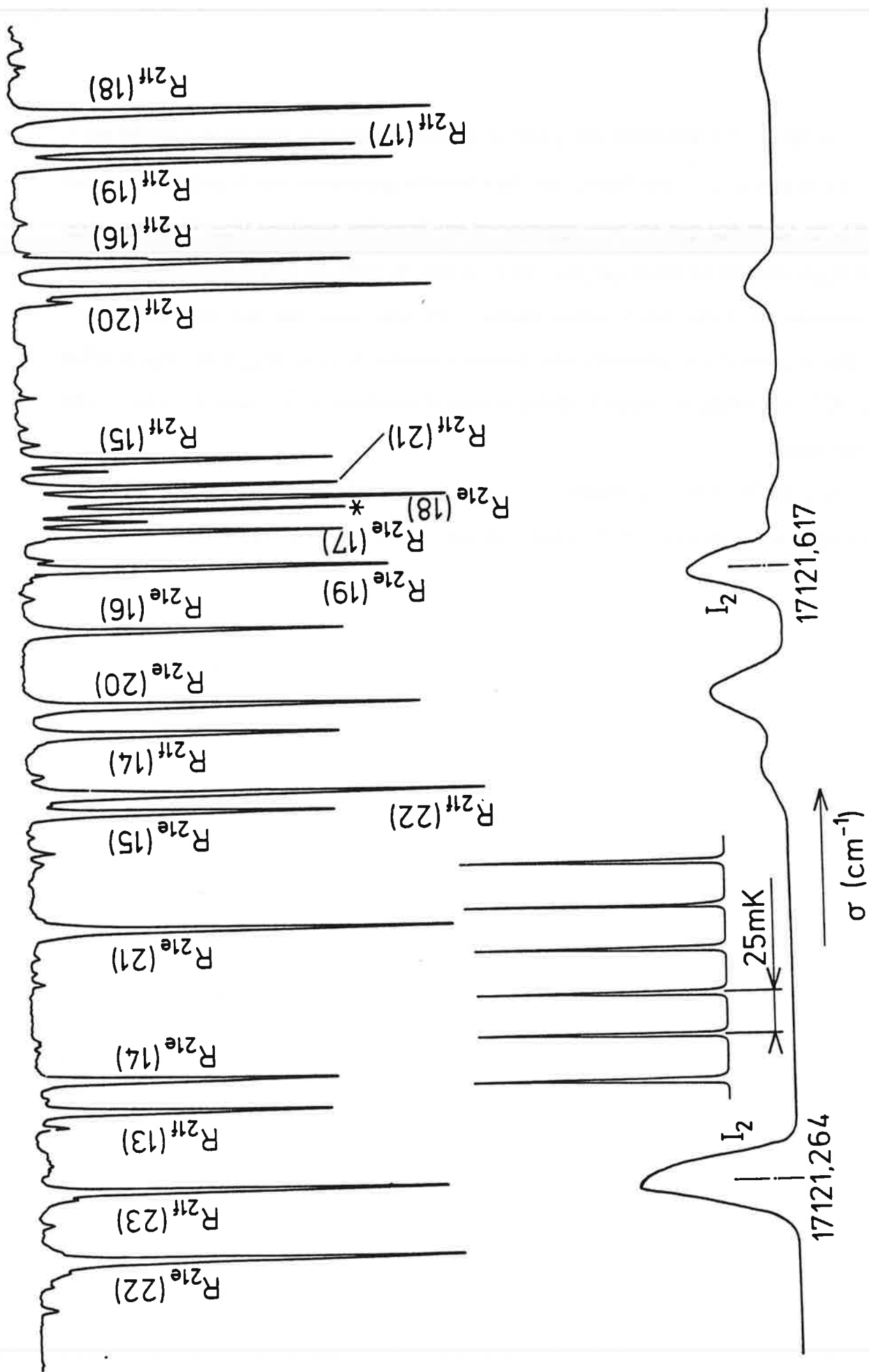


fig.IV.3. Spectre de la bande (1, 0) du système ($B^3\Pi - X^3\Delta$) de TiO autour de 17121 cm^{-1}

4. La figure IV.4 représente une partie du spectre enregistré autour de $\sigma = 16994 \text{ cm}^{-1}$. Dans ce domaine spectral on observe aussi bien les raies appartenant aux branches principales (P_1, R_1, P_2, Q_2 et R_2) que les raies appartenant aux branches satellites ($P_{21}, Q_{21}, R_{21}, R_{12}, P_{32}$ et Q_{32}). On note toutefois que pour des J voisins, les raies des branches principales sont plus intenses que celles des branches satellites. On note aussi une raie de J très élevé : R_{21f} (86). A partir des nombres d'ondes des deux couples de raies [P_{2ee} (14) , P_{2ff} (14)] et [R_{2ee} (45) , R_{2ff} (45)], on déduit le dédoublement Λ du niveau $B^3\Pi_1$ pour $J = 13$ et $J = 46$ respectivement:

$$\Delta\sigma_{ef}(B^3\Pi_1, 13) = -0,198 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta\sigma_{ef}(B^3\Pi_1, 46) = +0,018 \text{ cm}^{-1}.$$

Ce dédoublement Λ du niveau $B^3\Pi_1$ change donc de signe entre $J = 13$ et $J = 46$.

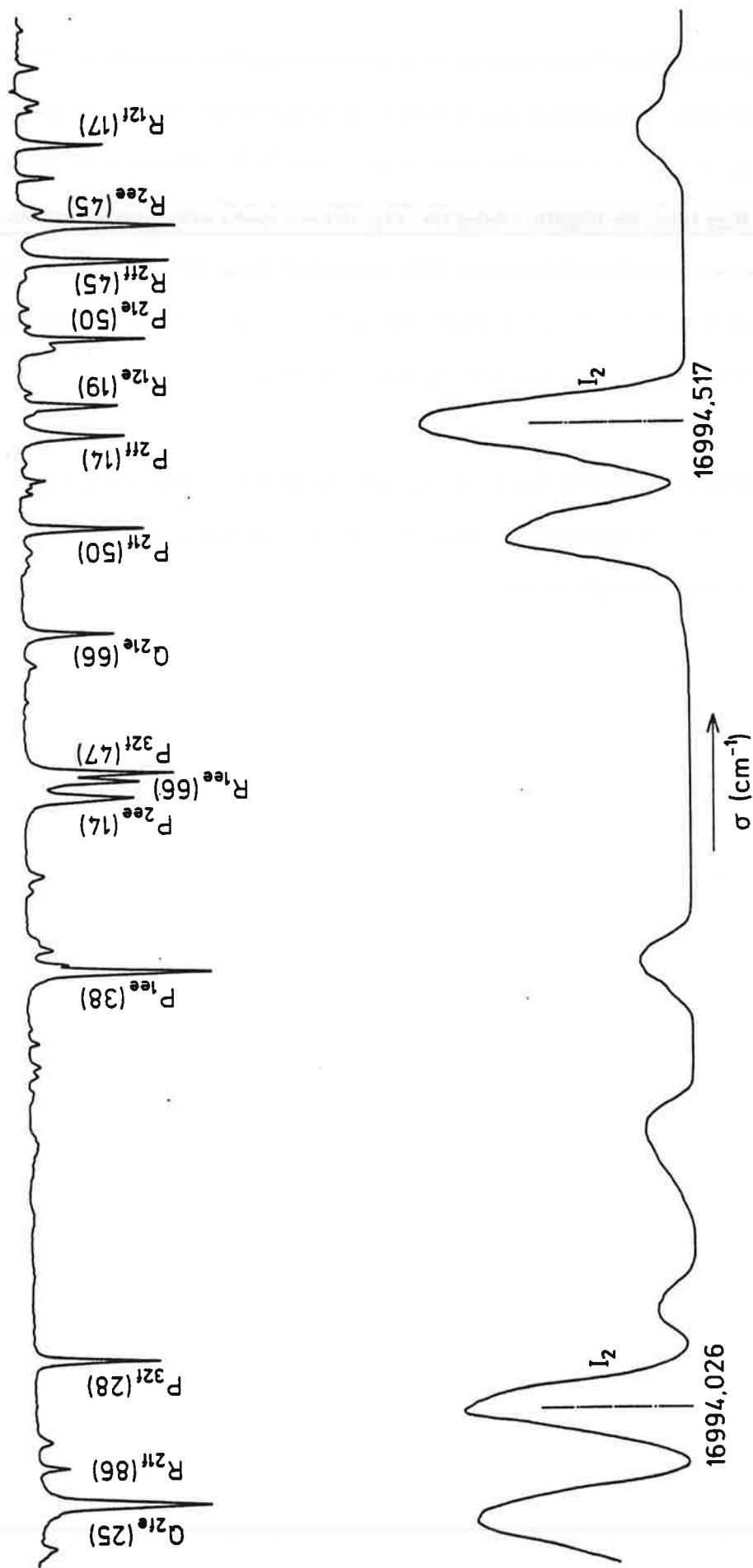


fig.IV.4. Spectre de la bande (1, 0) du système (B 3Π - X 3Δ) de TiO autour de 16994 cm^{-1}

5. La figure IV.5 représente une partie du spectre enregistré autour de $\sigma = 17018 \text{ cm}^{-1}$. On y observe les raies appartenant aux branches principales (P_1 , Q_1 , R_1 et R_2) et satellites (Q_{21} , P_{32} , Q_{32} et R_{32}). Le dédoublement Λ du niveau $B^3\Pi_1$ pour $J = 29$, déduit des raies R_{2ee} (28) et R_{2ff} (28), est négatif : $\Delta\sigma_{ef}(B^3\Pi_1, 29) = -0,241 \text{ cm}^{-1}$. En revanche, celui pour $J = 59$, déduit des raies Q_{21e} (59) et Q_{21f} (59), est positif : $\Delta\sigma_{ef}(B^3\Pi_1, 59) = +0,395 \text{ cm}^{-1}$. A partir des raies P_{32e} (13) et P_{32f} (13) observées dans ce spectre, on déduit le dédoublement Λ du niveau $B^3\Pi_2$ pour $J = 12$: $\Delta\sigma_{ef}(B^3\Pi_2, 12) = -0,061 \text{ cm}^{-1}$.

L'ensemble de ces cinq figures montre bien la haute résolution effectivement atteinte et la précision que l'on peut en attendre. On remarque que d'un enregistrement à l'autre, il est très difficile de calibrer l'intensité des raies.

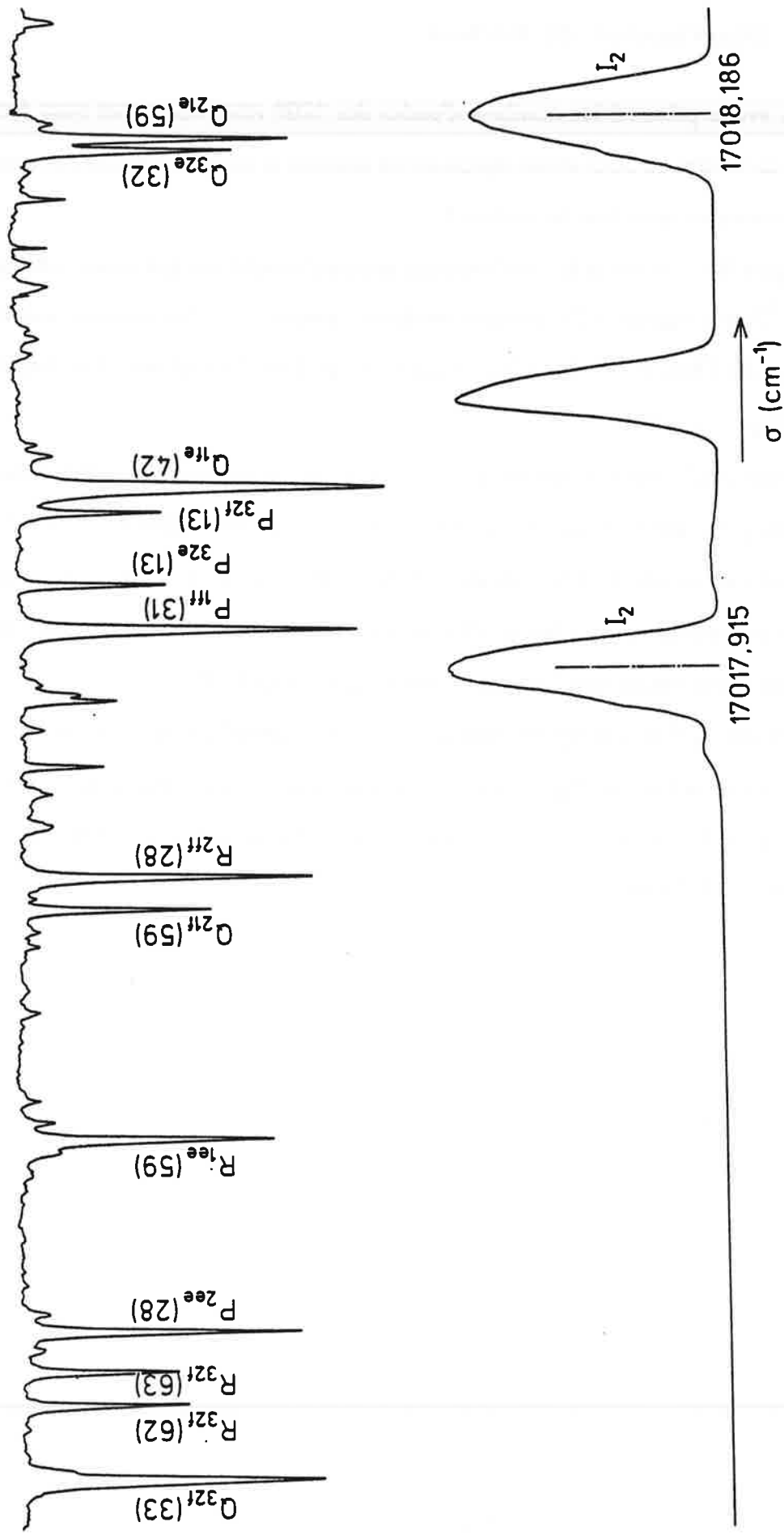


fig.IV.5. Spectre de la bande (1, 0) du système (B 3Π - X 3Δ) de TiO autour de 17018 cm⁻¹

V. Analyse des résultats

V.1. Diagrammes de Fortrat

Nous avons présenté les nombres d'ondes des 1200 raies observées sous forme de diagrammes de Fortrat où nous avons représenté en abscisse le nombre d'ondes des raies et en ordonnée leur nombre quantique de rotation J .

La figure V.1 représente les neuf branches principales relatives aux niveaux de symétrie e de l'état $B^3\Pi$ et la figure V.2 représente les douze branches satellites relatives aux niveaux de symétrie e de l'état $B^3\Pi$. Pour les niveaux de symétrie f on obtient des diagrammes semblables (figs. V.3 et V.4).

Les raies des branches satellites sont en général moins intenses que celles appartenant aux branches principales et par conséquent elles sont rarement observées [15, 16]. En revanche, sur l'ensemble de nos mesures, on remarque que nous avons autant de raies appartenant aux branches principales que de raies appartenant aux branches satellites. Ceci nous a permis de faire une analyse rotationnelle cohérente de la bande (1, 0).

Les figures V.5 et V.6 représentent des "agrandissements" des diagrammes de Fortrat relatifs à la tête de la branche R_{1ee} et à la tête de la branche R_{21e} (cf. fig. IV.3). Les nombres d'ondes mesurés de ces têtes sont respectivement $\sigma [R_{1ee} (11)] = 17096,304 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma [R_{21e} (18)] = 17121,650 \text{ cm}^{-1}$.

fig. V.1: Branches principales de symétrie e

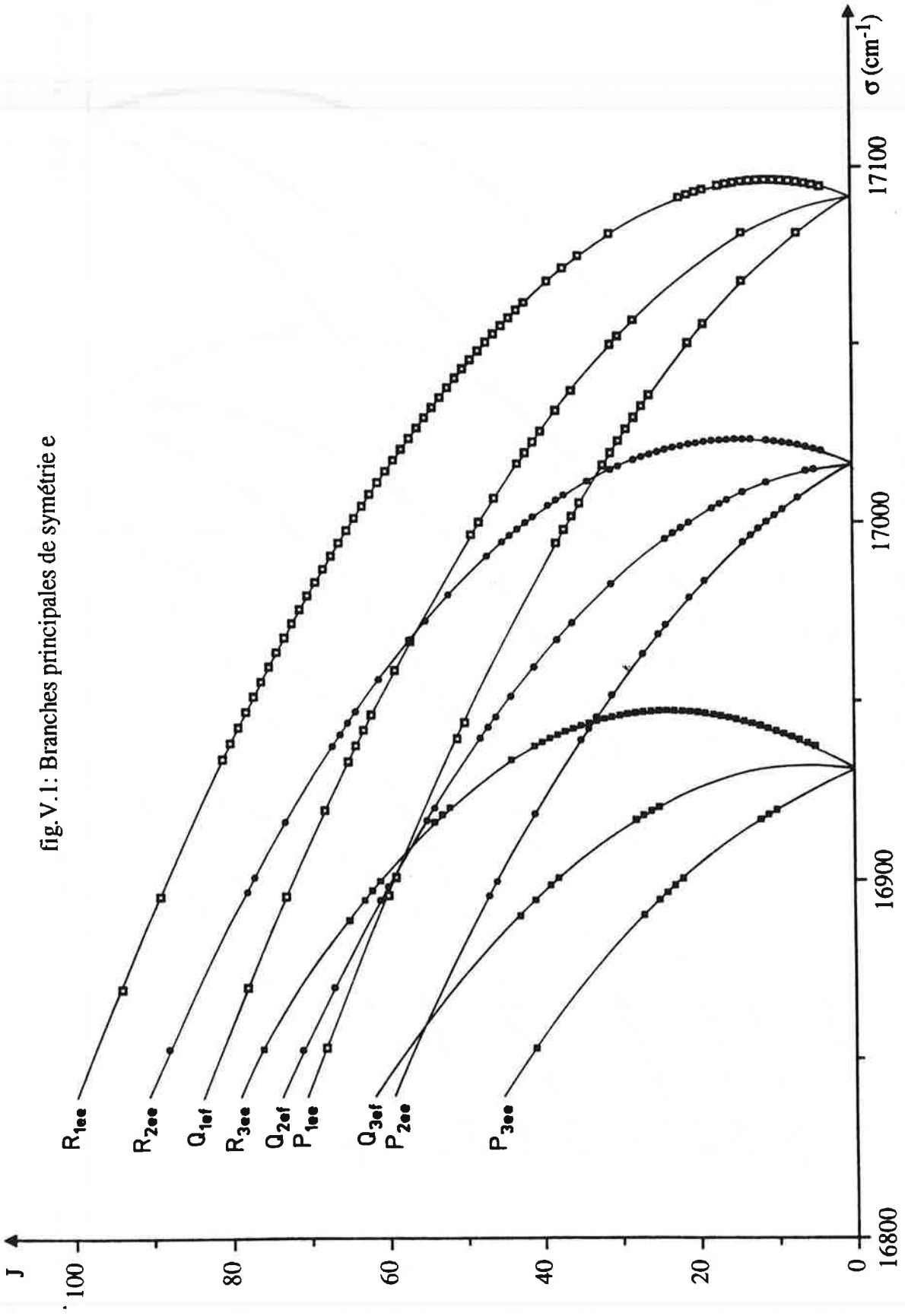


fig. V.2: Branches satellites de symétrie e

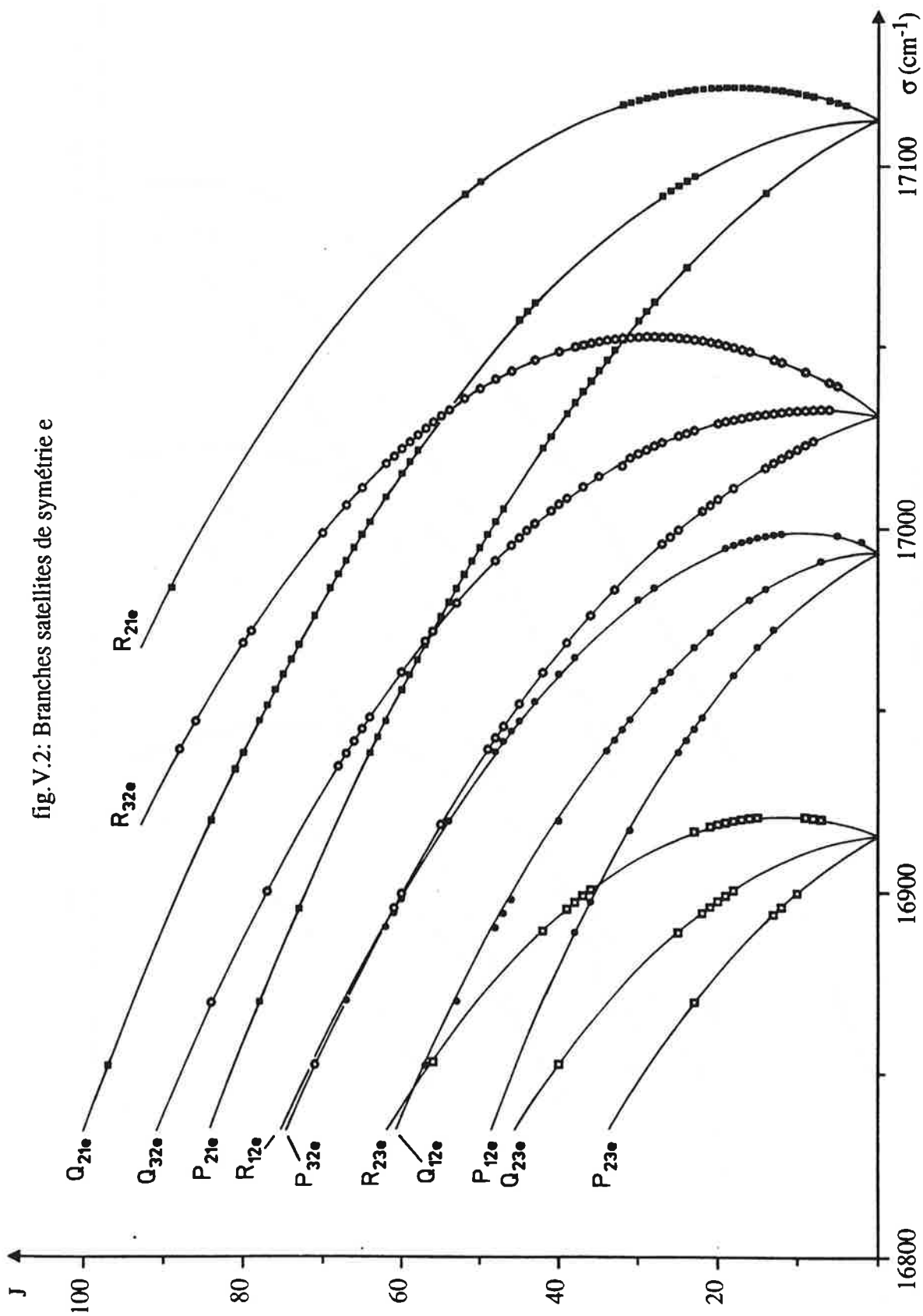


fig. V.3: Branches principales de symétrie f

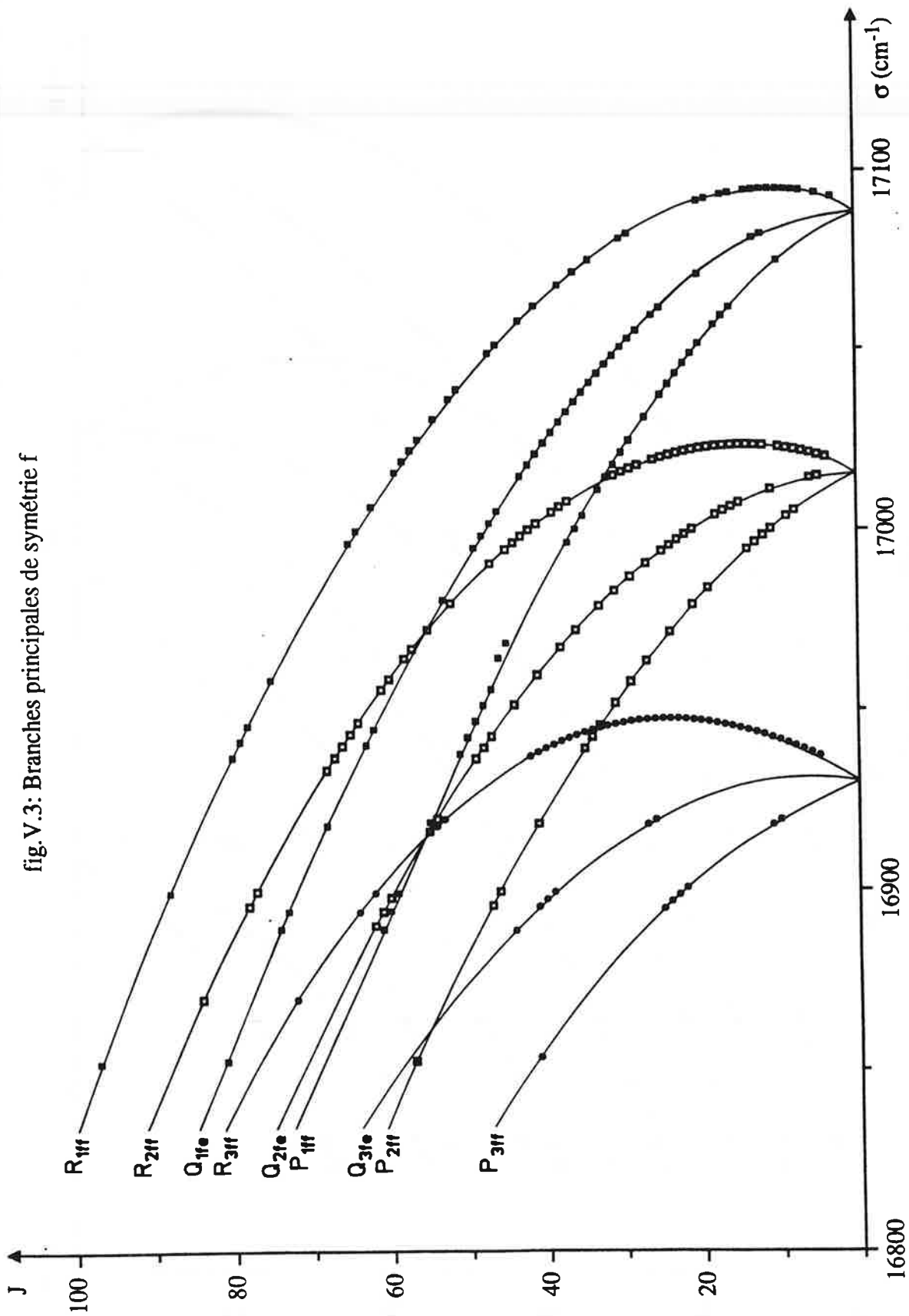


fig.V.4: Branches satellites de symétrie f

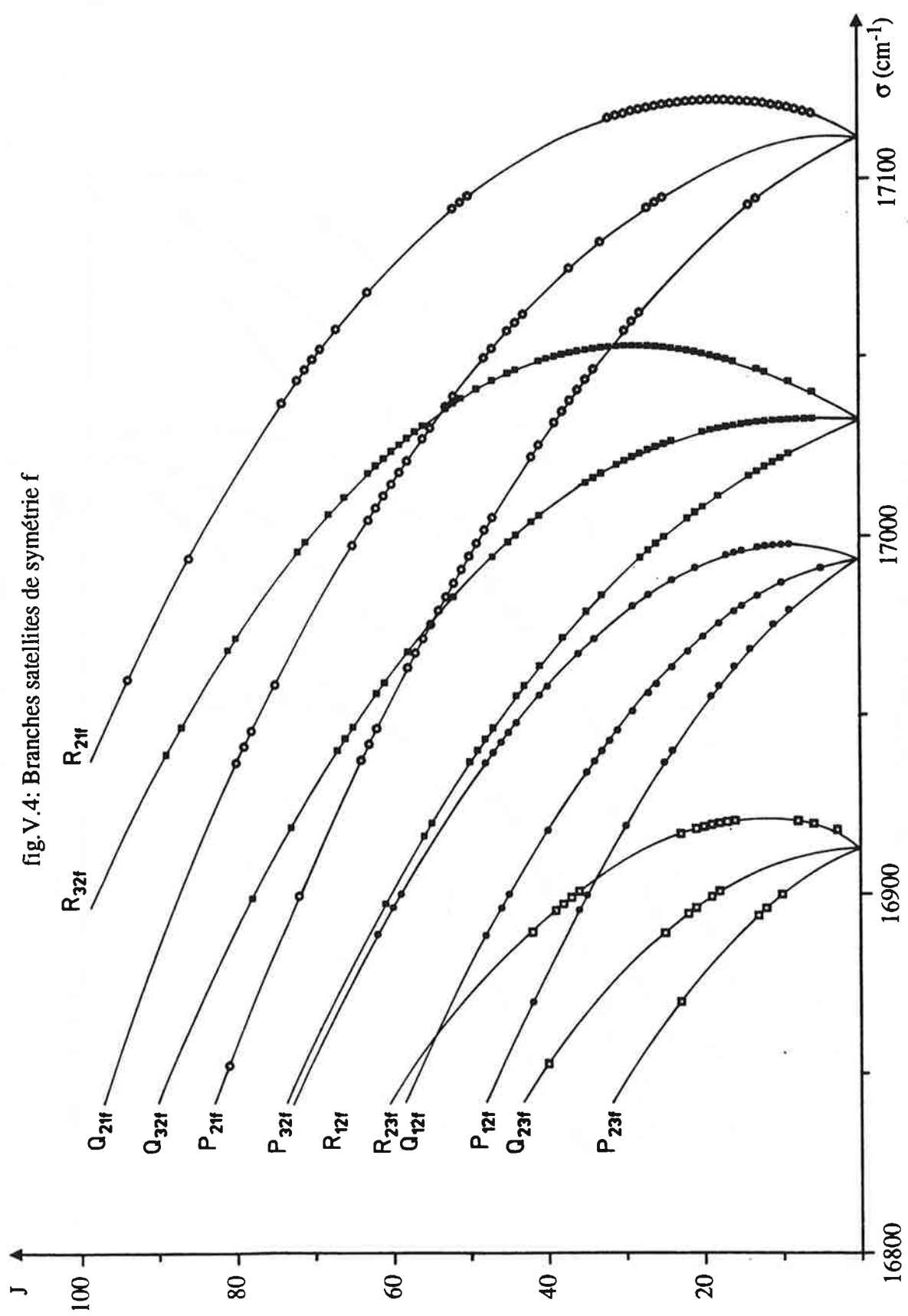


fig.V.5: tête de la branche R_{1ee}

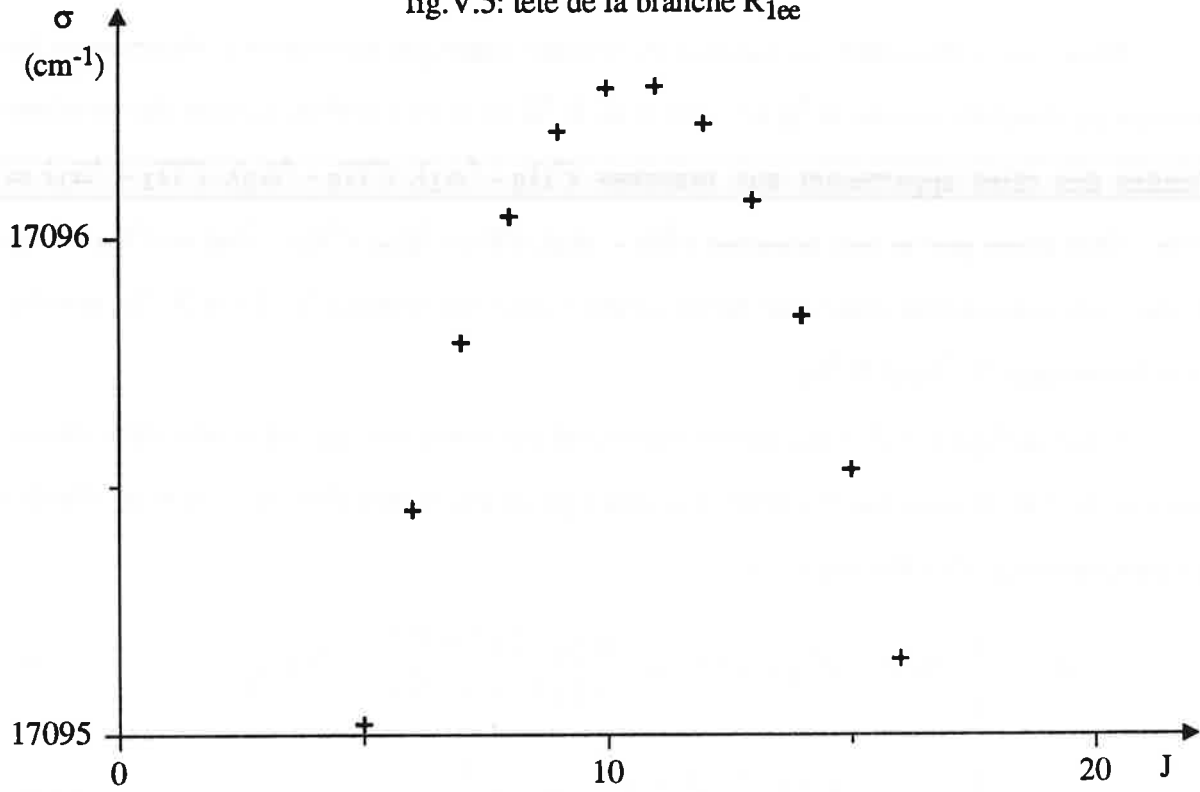
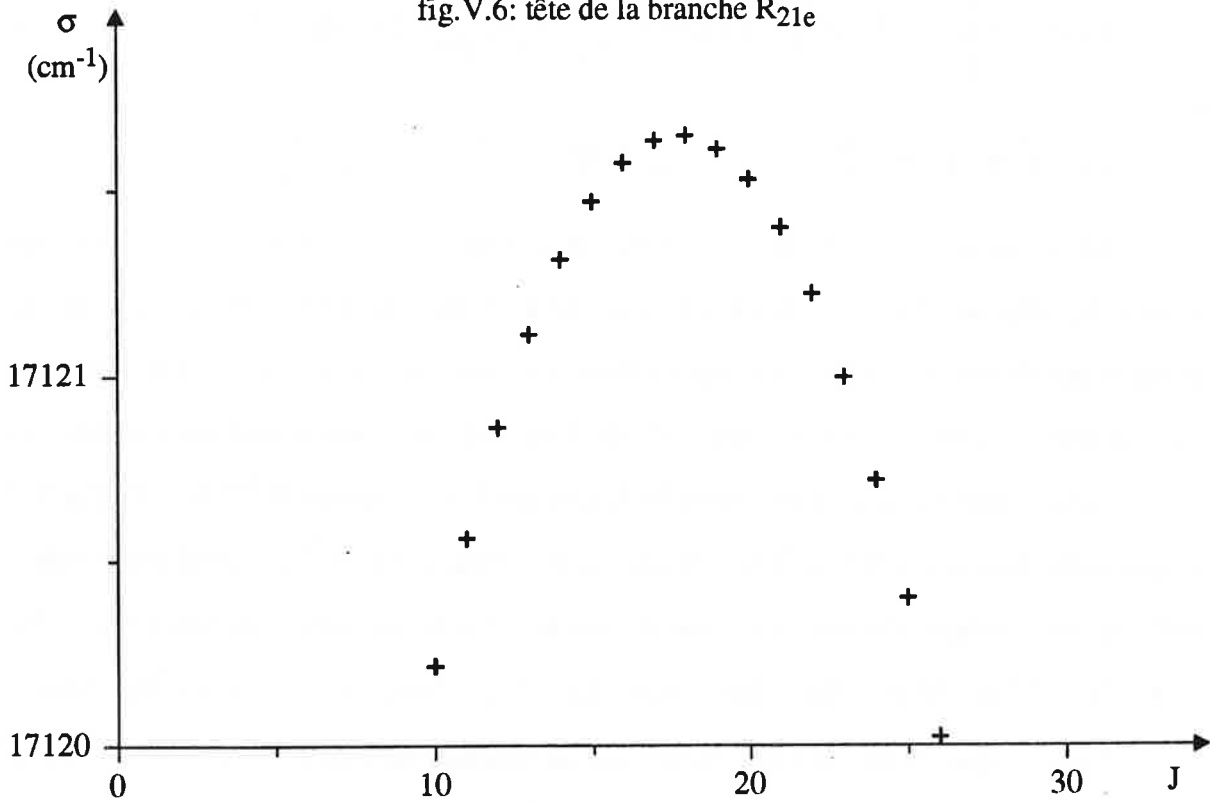


fig.V.6: tête de la branche R_{21e}



V.2. Structure fine des niveaux X $^3\Delta$ ($v'' = 0$) et B $^3\Pi$ ($v' = 1$)

Nous avons déterminé, en fonction du nombre quantique de rotation J, l'écart entre les niveaux de structure fine de X $^3\Delta$ ($v'' = 0$) et de B $^3\Pi$ ($v' = 1$). En effet, à partir des nombres d'ondes des raies appartenant aux branches ($^3\Pi_0 - ^3\Delta_1$), ($^3\Pi_0 - ^3\Delta_2$), ($^3\Pi_1 - ^3\Delta_1$) et ($^3\Pi_1 - ^3\Delta_2$) d'une part et aux branches ($^3\Pi_1 - ^3\Delta_3$), ($^3\Pi_1 - ^3\Delta_2$), ($^3\Pi_2 - ^3\Delta_3$) et ($^3\Pi_2 - ^3\Delta_2$) d'autre part, nous avons déterminé l'écart observé entre les niveaux X $^3\Delta_2$ et X $^3\Delta_1$ et celui entre les niveaux X $^3\Delta_3$ et X $^3\Delta_2$.

Dans la figure V.7, nous avons représenté les variations de ces écarts observés en fonction de J (J+1) ainsi que les écarts calculés à partir des termes d'énergie rotationnelle des trois sous-niveaux d'un état triplet [26] :

$$F_3(J) = B \left[J(J+1) + \sqrt{y_1 + 4J(J+1)} - \frac{2}{3} \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)} \right] + D \left(J + \frac{3}{2} \right)^4 \quad (V.1)$$

$$F_2(J) = B \left[J(J+1) + \frac{4}{3} \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)} \right] + D \left(J + \frac{1}{2} \right)^4 \quad (V.2)$$

$$F_1(J) = B \left[J(J+1) - \sqrt{y_1 + 4J(J+1)} - \frac{2}{3} \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)} \right] + D \left(J - \frac{1}{2} \right)^4 \quad (V.3)$$

où :

$$y_1 = \Lambda^2 Y(Y-4) + \frac{4}{3} \quad y_2 = \Lambda^2 Y(Y-1) - \frac{4}{9} \quad Y = \frac{A}{B}$$

Les équations (V.1), (V.2) et (V.3) ne sont que des expressions approchées où chaque niveau de structure fine est décrit par trois paramètres : A (constante de spin-orbite), B (constante de rotation) et D (constante de distorsion centrifuge du premier ordre). Néanmoins, l'accord entre les écarts observés et ceux calculés à partir de ces équations est assez satisfaisant.

De la même façon nous avons étudié la structure fine du niveau B $^3\Pi$ ($v' = 1$) (fig.V.8). L'écart entre les niveaux $^3\Pi_2$ et $^3\Pi_1$ et celui entre les niveaux $^3\Pi_1$ et $^3\Pi_0$ ont été déterminés en utilisant les nombres d'ondes des raies observées appartenant aux branches ($^3\Pi_1 - ^3\Delta_1$), ($^3\Pi_0 - ^3\Delta_1$), ($^3\Pi_1 - ^3\Delta_2$), ($^3\Pi_0 - ^3\Delta_2$), ($^3\Pi_2 - ^3\Delta_2$), ($^3\Pi_1 - ^3\Delta_2$), ($^3\Pi_2 - ^3\Delta_3$) et ($^3\Pi_1 - ^3\Delta_3$).

On note que les écarts entre les niveaux de structure fine sont de l'ordre de 100 cm^{-1} dans X $^3\Delta$ ($v'' = 0$) et de l'ordre de 20 cm^{-1} dans B $^3\Pi$ ($v' = 1$).

fig. V.8: Structure fine du niveau $B^3\Pi$ ($v' = 1$)

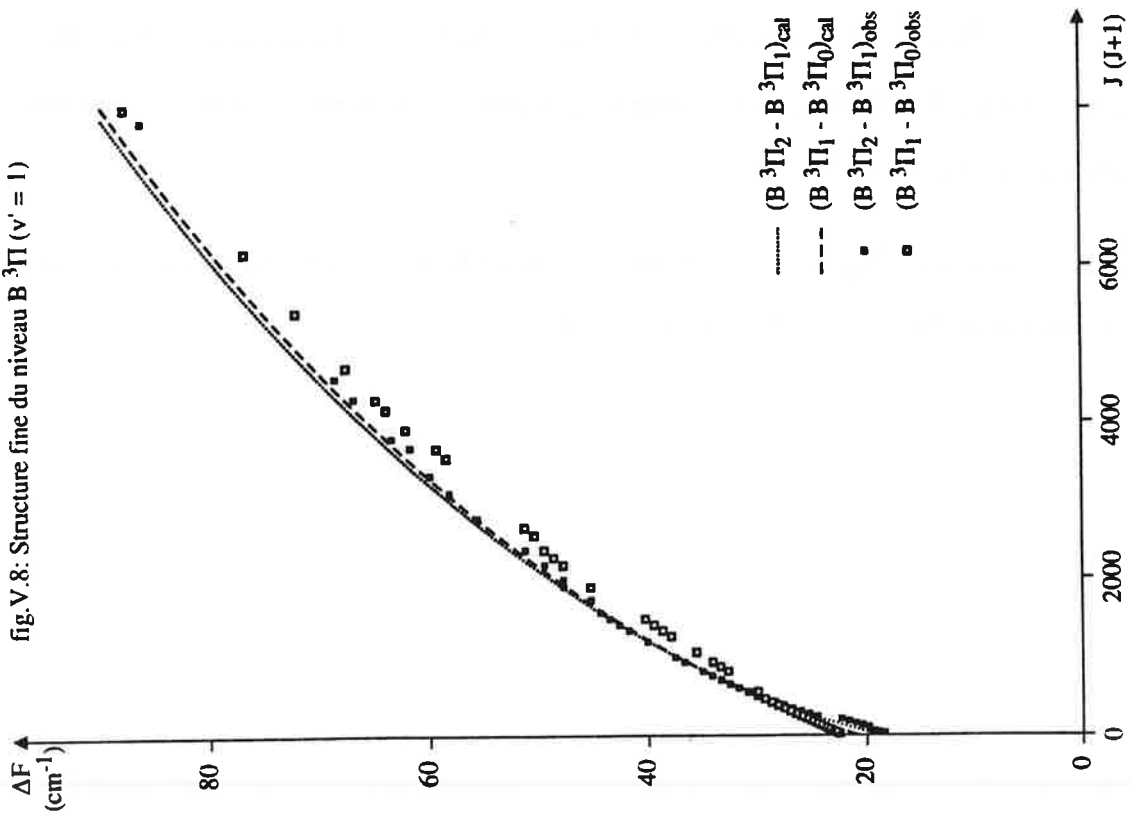
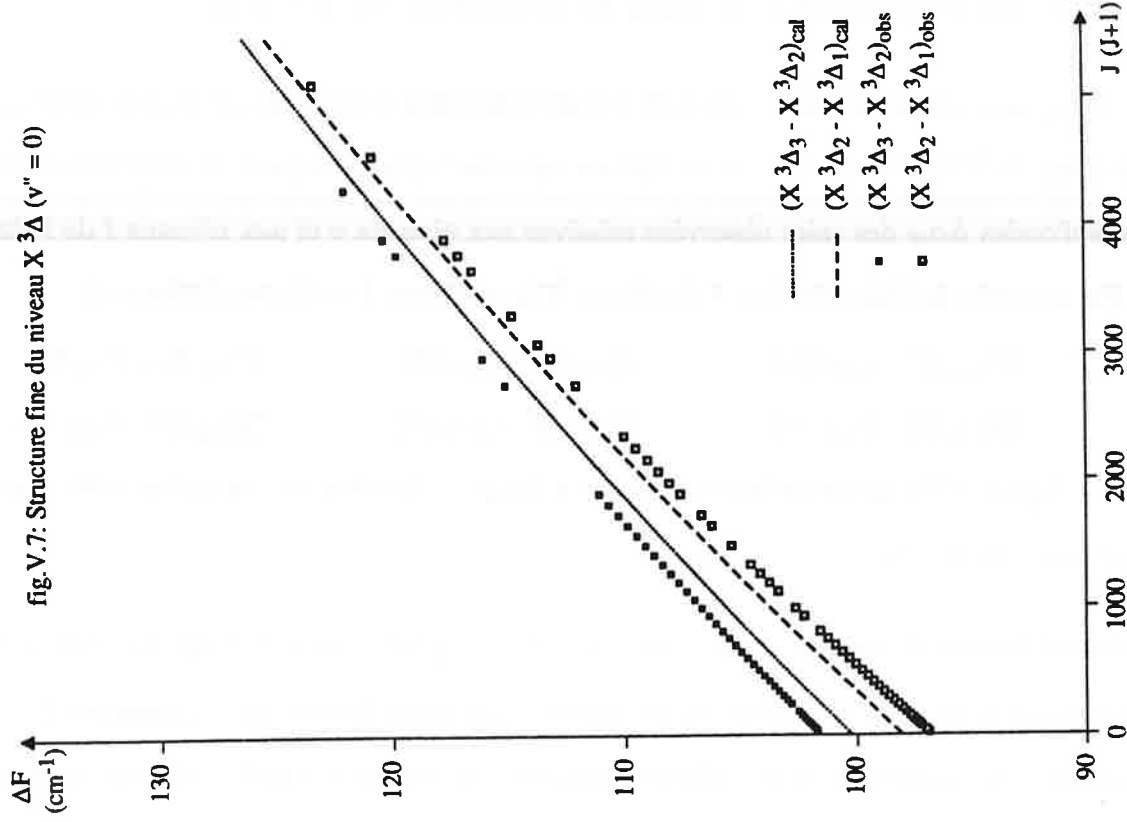


fig. V.7: Structure fine du niveau $X^3\Delta$ ($v'' = 0$)



V.3. Dédoublément Λ dans le niveau B $^3\Pi$ ($v' = 1$)

Nous avons déterminé en fonction de J le dédoublément Λ des trois niveaux de structure fine de l'état B $^3\Pi$ ($v' = 1$). Ceci a été fait en calculant, pour chaque J, la différence des nombres d'ondes $\Delta\sigma_{ef}$ des raies observées relatives aux niveaux e et aux niveaux f de l'état B $^3\Pi$. Par exemple, le dédoublément Λ du niveau $^3\Pi_0$ est obtenu à partir des différences :

$$\begin{array}{lll} [P_{1ee}(J) - P_{1ff}(J)] & [Q_{1ef}(J) - Q_{1fe}(J)] & [R_{1ee}(J) - R_{1ff}(J)] \\ [P_{12e}(J) - P_{12f}(J)] & [Q_{12e}(J) - Q_{12f}(J)] & [R_{12e}(J) - R_{12f}(J)] \end{array}$$

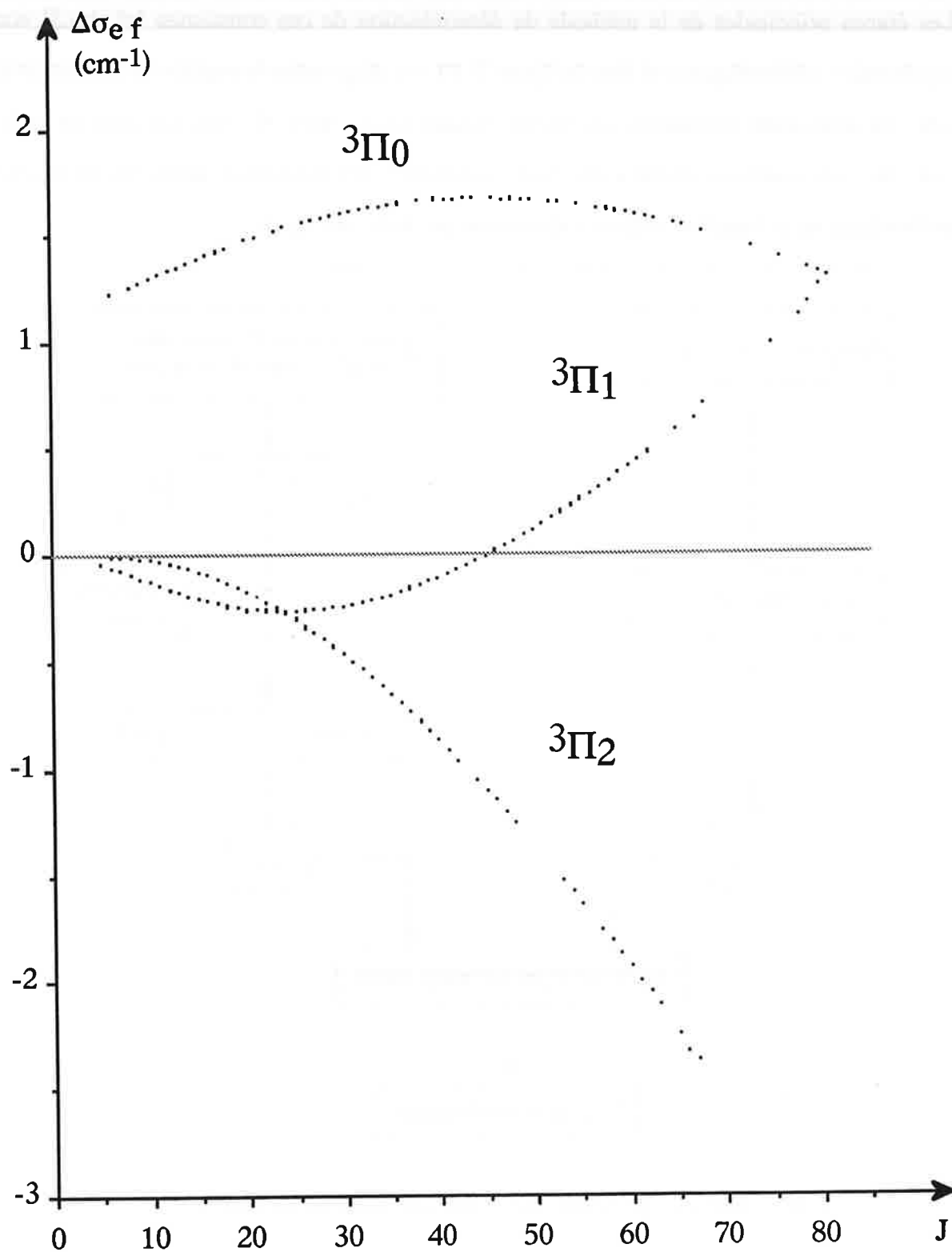
La figure V.9 représente les variations de $\Delta\sigma_{ef}$ en fonction de J pour les trois sous-niveaux $^3\Pi_0$, $^3\Pi_1$ et $^3\Pi_2$:

* le dédoublément Λ mesuré dans le niveau $^3\Pi_0$ est positif pour $J \leq 80$. Les niveaux rotationnels de symétrie e sont donc plus hauts en énergie que les niveaux de symétrie f. Ce dédoublément Λ , visible dès les premières valeurs de J, est croissant pour $J \leq 43$ et décroissant pour $43 \leq J \leq 80$, ceci signifie qu'au fur et à mesure que J croît, les niveaux e et f s'écartent jusqu'à atteindre une valeur maximale $\Delta\sigma_{ef} = 1,667 \text{ cm}^{-1}$ pour $J = 43$, puis ils se resserrent et atteignent une valeur $\Delta\sigma_{ef} = 1,296 \text{ cm}^{-1}$ pour $J = 80$.

* Pour le niveau $^3\Pi_1$, le dédoublément Λ est négatif et décroissant pour $0 \leq J \leq 44$ et positif et croissant pour $45 \leq J \leq 78$, d'où une inversion de la position relative des niveaux rotationnels de symétrie e et f à partir de $J = 45$.

* dans le cas du niveau $^3\Pi_2$, le dédoublément Λ mesuré pour $J \leq 62$ est négatif et décroissant et atteint une valeur $\Delta\sigma_{ef} = -2,107 \text{ cm}^{-1}$ pour $J = 62$.

fig.V.9 : Dédoublément Λ dans ($B\ ^3\Pi, v' = 1$)



V.4. Constantes moléculaires des états $X^3\Delta$ et $B^3\Pi$

A partir du spectre de la bande (1, 0) et à l'aide d'un programme de calcul numérique, nous avons déterminé les constantes moléculaires des états $X^3\Delta$ et $B^3\Pi$ pour $v'' = 0$ et $v' = 1$. Les étapes principales de la méthode de détermination de ces constantes (cf.chp.3) sont représentées schématiquement dans la figure V.10 : on diagonalise la matrice de l'hamiltonien dans les deux états considérés, on calcule ensuite les nombres d'ondes des raies et on les compare aux nombres d'ondes des raies observées. On détermine enfin les constantes moléculaires en utilisant la méthode d'ajustement par moindres carrés.

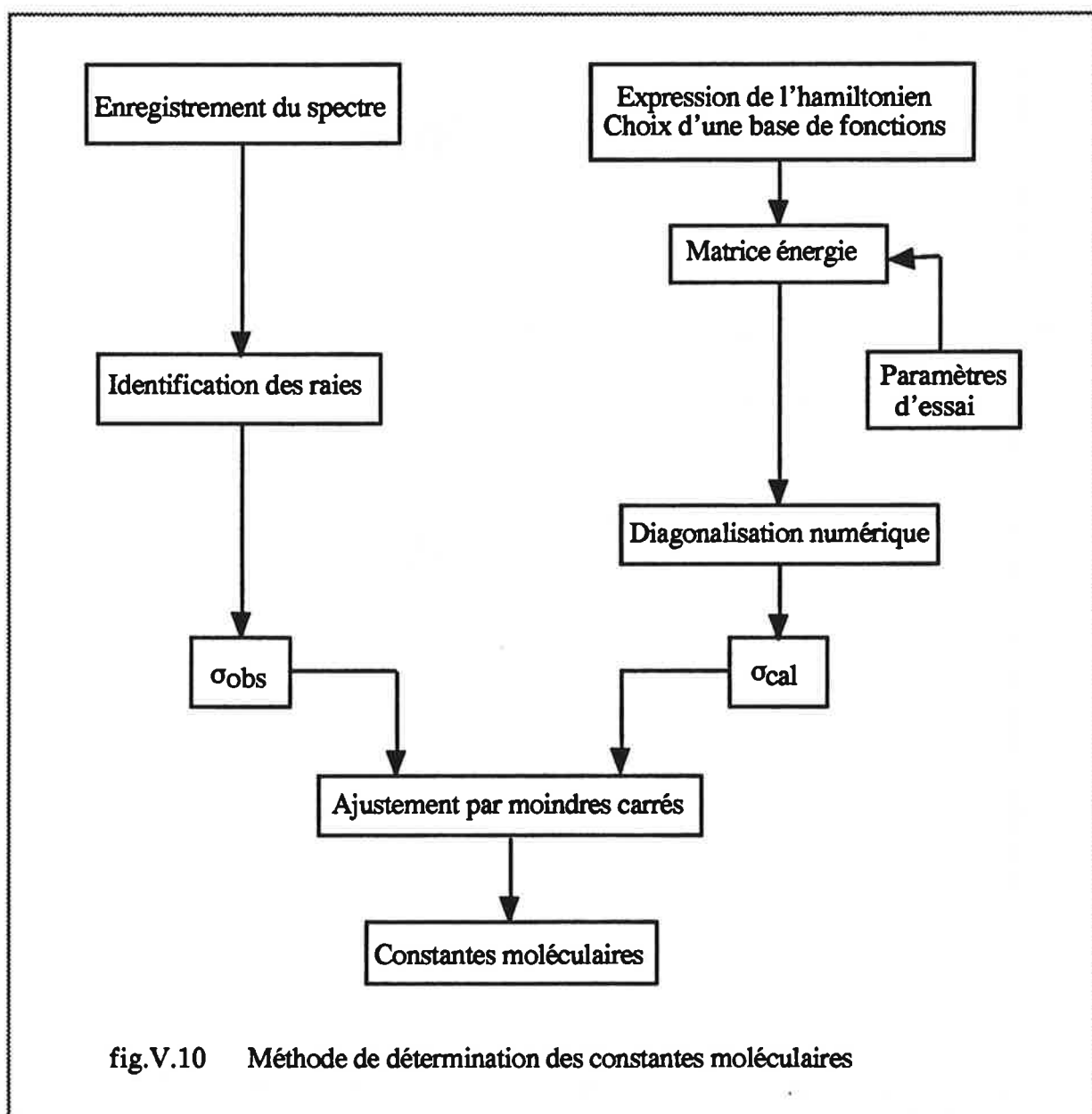


fig.V.10 Méthode de détermination des constantes moléculaires

Pour décrire le spectre observé de la bande (1, 0), nous avons utilisé 23 paramètres : 6 pour le niveau X $^3\Delta$ ($v'' = 0$) et 17 pour le niveau B $^3\Pi$ ($v' = 1$). Le tableau V.1 regroupe les valeurs de ces constantes moléculaires ainsi que celles déterminées par Hocking et al [15] et par Gustavsson et al [16]. Les valeurs entre parenthèses représentent une "déviation standard" et permettent de comparer la précision des constantes que nous avons déterminées par rapport à celles déterminées par Hocking et al [15] et par Gustavsson et al [16].:

* L'écart quadratique moyen $(\sigma_{\text{obs}} - \sigma_{\text{cal}})_{\text{moy}}$ entre les nombres d'ondes observés et les nombres d'ondes calculés est de 2 mK, soit le même ordre de grandeur que la largeur à mi-hauteur des raies observées.

* pour l'état X $^3\Delta$ ($v'' = 0$), nous avons déterminé la constante de spin-rotation du premier ordre γ et nous avons amélioré la valeur de cinq autres constantes :

A (constante de spin-orbite), B (constante de rotation), ϵ (constante de spin-spin), D (constante de distorsion centrifuge du premier ordre) et A_D (paramètre de distorsion centrifuge).

* pour l'état B $^3\Pi$ ($v' = 1$), nous avons déterminé sept nouvelles constantes : H (constante de distorsion centrifuge du second ordre), p_J et q_J (paramètres de dédoublement Λ du second ordre), ϵ_J et α_J (constantes de spin-spin du second ordre) et γ_J et γ_{JJ} (constantes de spin-rotation d'ordre deux et trois). Par ailleurs, nous avons amélioré six autres constantes : A, D, p, q, A_D , et γ (constante de spin-rotation du premier ordre).

	Notre étude	Hocking et al [15]	Gustavsson et al [16]
nombre de raies	1200	721	668
$(\sigma_{\text{obs}} - \sigma_{\text{cal}})_{\text{moy}}$	2.10^{-3}	5.10^{-3}	10.10^{-3}

Constantes moléculaires de l'état X $^3\Delta$ v'' = 0

A	50,650683 (94)		50,650746 (340)
ϵ	1,164431 (86)		1,165083 (193)
B	0,5338072 (19)	0,5338040 (160)	0,5338397 (80)
D 10^6	0,60262 (33)	0,60320 (670)	0,60898 (259)
$\gamma 10^3$	0,650 (15)		
$A_D 10^4$	-0,2122 (58)	-0,2340 (140)	

Constantes moléculaires de l'état B $^3\Pi$ v' = 1

T	17010,82935 (18)		17010,83046 (72)
A	20,82667 (21)		20,82480 (102)
ϵ	-0,61999 (12)		-0,62055 (48)
α	0,61883 (18)		0,61709 (59)
B	0,5027073 (19)	0,5028520 (160)	0,5027394 (81)
D 10^6	0,68925 (34)	0,68900 (670)	0,69461 (269)
H 10^{13}	0,644 (83)		
p 10	0,522488 (14)		0,524267 (588)
q 10^3	0,59122 (44)		0,58554 (233)
p _J 10^6	0,2167 (41)		
q _J 10^9	-0,225 (85)		
$A_D 10^3$	-0,1135 (20)	-0,1010 (160)	-0,1176 (98)
$\gamma 10$	0,37990 (40)		0,38055 (195)
$\epsilon_J 10^5$	-0,4301 (82)		
$\alpha_J 10^5$	-0,279 (10)		
$\gamma_J 10^6$	0,1806 (50)		
$\gamma_{JJ} 10^{11}$	0,118 (53)		

V.5. Liste des nombres d'ondes de la bande (1, 0)

Dans le tableau suivant, nous avons répertorié les nombres d'ondes calculés des raies de la bande (1, 0) du système ($B^3\Pi - X^3\Delta$) de TiO. Pour chaque branche, nous avons noté en caractères plus petits les nombres d'ondes extrapolés au delà de J_{\max} observé.

	R1ee	R1ff	Q1ef	Q1fe	P1ee	P1ff
1	17092,432	17091,240	17090,502	17089,315	0,000	0,000
2	17093,215	17092,016	17090,320	17089,128	17088,390	17087,203
3	17093,908	17092,700	17090,047	17088,848	17087,152	17085,960
4	17094,511	17093,292	17089,684	17088,476	17085,823	17084,625
5	17095,025	17093,793	17089,231	17088,012	17084,404	17083,196
6	17095,451	17094,205	17088,690	17087,458	17082,896	17081,677
7	17095,791	17094,530	17088,060	17086,814	17081,299	17080,067
8	17096,045	17094,767	17087,344	17086,083	17079,614	17078,368
9	17096,215	17094,919	17086,543	17085,265	17077,842	17076,581
10	17096,301	17094,988	17085,657	17084,362	17075,985	17074,707
11	17096,306	17094,974	17084,688	17083,375	17074,044	17072,748
12	17096,230	17094,880	17083,637	17082,306	17072,019	17070,706
13	17096,075	17094,707	17082,506	17081,156	17069,914	17068,582
14	17095,843	17094,456	17081,297	17079,928	17067,728	17066,378
15	17095,535	17094,129	17080,009	17078,622	17065,463	17064,094
16	17095,151	17093,728	17078,646	17077,241	17063,121	17061,734
17	17094,694	17093,253	17077,208	17075,785	17060,703	17059,298
18	17094,164	17092,707	17075,696	17074,256	17058,210	17056,787
19	17093,563	17092,090	17074,112	17072,655	17055,645	17054,204
20	17092,892	17091,403	17072,458	17070,984	17053,007	17051,549
21	17092,152	17090,648	17070,733	17069,243	17050,298	17048,824
22	17091,344	17089,825	17068,939	17067,434	17047,519	17046,030
23	17090,468	17088,936	17067,077	17065,558	17044,672	17043,168
24	17089,527	17087,981	17065,148	17063,616	17041,757	17040,238
25	17088,519	17086,961	17063,154	17061,608	17038,775	17037,243
26	17087,447	17085,877	17061,093	17059,535	17035,728	17034,182
27	17086,310	17084,729	17058,968	17057,399	17032,615	17031,057
28	17085,109	17083,519	17056,780	17055,199	17029,438	17027,869
29	17083,846	17082,246	17054,527	17052,937	17026,198	17024,617
30	17082,520	17080,911	17052,212	17050,612	17022,894	17021,303
31	17081,131	17079,514	17049,835	17048,226	17019,527	17017,927
32	17079,681	17078,056	17047,395	17045,778	17016,099	17014,490
33	17078,169	17076,537	17044,895	17043,270	17012,609	17010,992
34	17076,596	17074,958	17042,332	17040,701	17009,058	17007,433
35	17074,962	17073,318	17039,710	17038,072	17005,446	17003,814
36	17073,267	17071,618	17037,026	17035,383	17001,774	17000,136
37	17071,511	17069,859	17034,282	17032,634	16998,041	16996,398
38	17069,696	17068,039	17031,478	17029,825	16994,249	16992,600
39	17067,819	17066,160	17028,614	17026,958	16990,396	16988,744
40	17065,883	17064,221	17025,690	17024,031	16986,485	16984,828
41	17063,887	17062,223	17022,706	17021,045	16982,513	16980,854
42	17061,830	17060,165	17019,663	17018,000	16978,483	16976,821
43	17059,714	17058,048	17016,560	17014,896	16974,393	16972,730
44	17057,537	17055,872	17013,398	17011,733	16970,245	16968,580
45	17055,301	17053,636	17010,176	17008,511	16966,037	16968,580
46	17053,005	17051,341	17006,895	17005,230	16961,770	16964,372
47	17050,648	17048,986	17003,554	17001,891	16957,445	16955,780
48	17048,232	17046,572	17000,154	16998,492	16953,061	16951,397
49	17045,755	17044,098	16996,695	16995,035	16948,617	16946,955
50	17043,218	17041,565	16993,175	16991,519	16944,115	16942,455

51	17040,621	17038,972	16989,597	16987,943	16939,554	16937,897
52	17037,964	17036,319	16985,958	16984,309	16934,933	16933,280
53	17035,246	17033,606	16982,260	16980,615	16930,254	16928,605
54	17032,467	17030,833	16978,502	16976,862	16925,516	16923,871
55	17029,628	17028,000	16974,683	16973,049	16920,718	16919,078
56	17026,727	17025,106	16970,805	16969,178	16915,861	16914,227
57	17023,766	17022,152	16966,867	16965,246	16910,945	16909,317
58	17020,744	17019,138	16962,868	16961,255	16905,969	16904,348
59	17017,660	17016,063	16958,809	16957,204	16900,934	16899,320
60	17014,515	17012,927	16954,690	16953,092	16895,839	16894,233
61	17011,308	17009,729	16950,509	16948,921	16890,684	16889,087
62	17008,039	17006,471	16946,268	16944,689	16885,469	16883,881
63	17004,709	17003,151	16941,966	16940,397	16880,194	16878,616
64	17001,316	16999,770	16937,602	16936,044	16874,859	16873,291
65	16997,861	16996,326	16933,178	16931,631	16869,464	16867,906
66	16994,344	16992,821	16928,691	16927,156	16864,008	16862,461
67	16990,763	16989,254	16924,143	16922,621	16858,491	16856,956
68	16987,120	16985,624	16919,534	16918,024	16852,914	16851,391
69	16983,414	16981,931	16914,862	16913,365	16847,275	16845,765
70	16979,645	16978,176	16910,128	16908,645	16841,576	16840,079
71	16975,811	16974,358	16905,331	16903,863	16835,815	16834,332
72	16971,915	16970,477	16900,472	16899,019	16829,992	16828,524
73	16967,954	16966,532	16895,551	16894,113	16824,108	16822,655
74	16963,929	16962,524	16890,566	16889,144	16818,162	16816,725
75	16959,840	16958,452	16885,518	16884,113	16812,154	16810,733
76	16955,686	16954,315	16880,406	16879,018	16806,084	16804,679
77	16951,467	16950,115	16875,231	16873,861	16799,952	16798,564
78	16947,184	16945,850	16869,993	16868,640	16793,757	16792,386
79	16942,835	16941,520	16864,690	16863,356	16787,499	16786,147
80	16938,420	16937,126	16859,323	16858,009	16781,178	16779,845
81	16933,940	16932,666	16853,892	16852,597	16774,794	16773,480
82	16929,394	16928,140	16848,396	16847,121	16768,347	16767,052
83	16924,782	16923,550	16842,835	16841,581	16761,836	16760,562
84	16920,103	16918,893	16837,209	16835,976	16755,262	16754,008
85	16915,358	16914,170	16831,518	16830,307	16748,623	16747,391
86	16910,546	16909,380	16825,761	16824,573	16741,920	16740,710
87	16905,666	16904,524	16819,938	16818,773	16735,153	16733,965
88	16900,720	16899,602	16814,050	16812,908	16728,322	16727,156
89	16895,705	16894,612	16808,095	16806,977	16721,425	16720,283
90	16890,623	16889,554	16802,074	16800,981	16714,464	16713,346
91	16885,473	16884,430	16795,987	16794,918	16707,438	16706,344
92	16880,254	16879,237	16789,832	16788,789	16700,346	16699,277
93	16874,967	16873,976	16783,610	16782,593	16693,188	16692,145
94	16869,611	16868,647	16777,321	16776,330	16685,964	16684,947
95	16864,186	16863,249	16770,965	16770,001	16678,675	16677,684
96	16858,691	16857,783	16764,540	16763,604	16671,319	16670,355
97	16853,127	16852,247	16758,048	16757,139	16663,897	16662,961
98	16847,493	16846,642	16751,487	16750,607	16656,408	16655,500
99	16841,788	16840,967	16744,858	16744,007	16648,852	16647,972
100	16836,014	16835,223	16738,160	16737,338	16641,229	16640,378

J	R2ee	R2ff	Q2ef	Q2fe	P2ee	P2ff
1	17017,880	17017,889	17015,900	17015,903	0,000	0,000
2	17018,692	17018,710	17015,721	17015,730	17013,741	17013,744
3	17019,452	17019,480	17015,488	17015,505	17012,517	17012,526
4	17020,137	17020,178	17015,179	17015,207	17011,215	17011,233
5	17020,750	17020,805	17014,796	17014,837	17009,839	17009,867
6	17021,292	17021,364	17014,341	17014,397	17008,388	17008,429
7	17021,766	17021,854	17013,816	17013,887	17006,865	17006,921
8	17022,173	17022,279	17013,222	17013,310	17005,272	17005,343
9	17022,515	17022,638	17012,562	17012,667	17003,610	17003,699
10	17022,794	17022,933	17011,836	17011,959	17001,882	17001,988
11	17023,010	17023,165	17011,047	17011,187	17000,090	17000,212
12	17023,164	17023,335	17010,196	17010,352	16998,234	16998,373
13	17023,258	17023,444	17009,283	17009,455	16996,315	16996,471
14	17023,292	17023,491	17008,310	17008,496	16994,336	16994,507
15	17023,266	17023,478	17007,278	17007,477	16992,296	16992,482
16	17023,181	17023,404	17006,186	17006,397	16990,197	16990,397
17	17023,038	17023,270	17005,035	17005,257	16988,039	16988,251
18	17022,835	17023,075	17003,825	17004,057	16985,822	16986,045
19	17022,574	17022,821	17002,557	17002,797	16983,547	16983,779
20	17022,254	17022,506	17001,231	17001,477	16981,214	16981,454
21	17021,875	17022,130	16999,846	17000,097	16978,823	16979,069
22	17021,437	17021,695	16998,402	16998,658	16976,373	16976,625
23	17020,940	17021,198	16996,900	16997,158	16973,865	16974,120
24	17020,384	17020,641	16995,339	16995,597	16971,299	16971,556
25	17019,768	17020,023	16993,719	16993,977	16968,674	16968,932
26	17019,092	17019,344	16992,039	16992,295	16965,991	16966,249
27	17018,356	17018,604	16990,301	16990,553	16963,249	16963,504
28	17017,560	17017,802	16988,502	16988,751	16960,447	16960,700
29	17016,703	17016,939	16986,644	16986,887	16957,587	16957,835
30	17015,786	17016,013	16984,726	16984,961	16954,667	16954,910
31	17014,808	17015,026	16982,748	16982,975	16951,688	16951,923
32	17013,769	17013,976	16980,709	16980,927	16948,649	16948,876
33	17012,668	17012,864	16978,610	16978,817	16945,550	16945,768
34	17011,506	17011,689	16976,450	16976,645	16942,391	16942,598
35	17010,283	17010,452	16974,228	16974,411	16939,172	16939,367
36	17008,997	17009,152	16971,946	16972,115	16935,892	16936,074
37	17007,649	17007,788	16969,602	16969,757	16932,551	16932,720
38	17006,239	17006,362	16967,197	16967,336	16929,149	16929,304
39	17004,767	17004,872	16964,730	16964,852	16925,687	16925,826
40	17003,231	17003,318	16962,201	16962,306	16922,163	16922,286
41	17001,633	17001,701	16959,609	16959,696	16918,578	16918,683
42	16999,972	17000,020	16956,956	16957,023	16914,932	16915,019
43	16998,248	16998,275	16954,240	16954,288	16911,224	16911,291
44	16996,461	16996,465	16951,462	16951,488	16907,454	16907,502
45	16994,610	16994,592	16948,621	16948,626	16903,623	16903,649
46	16992,695	16992,653	16945,717	16945,699	16899,729	16899,734
47	16990,716	16990,651	16942,751	16942,709	16895,773	16895,755
48	16988,674	16988,583	16939,721	16939,655	16891,755	16891,714
49	16986,567	16986,451	16936,628	16936,546	16887,675	16887,609
50	16984,396	16984,254	16933,471	16933,355	16883,532	16883,441

51	16982,161	16981,991	16930,251	16930,108	16879,326	16879,210
52	16979,861	16979,663	16926,967	16926,797	16875,057	16874,915
53	16977,496	16977,270	16923,620	16923,422	16870,726	16870,556
54	16975,067	16974,811	16920,208	16919,982	16866,331	16866,134
55	16972,572	16972,287	16916,732	16916,477	16861,874	16861,647
56	16970,013	16969,696	16913,192	16912,907	16857,353	16857,097
57	16967,387	16967,039	16909,588	16909,272	16852,768	16852,482
58	16964,697	16964,317	16905,919	16905,571	16848,120	16847,804
59	16961,941	16961,528	16902,186	16901,806	16843,409	16843,061
60	16959,118	16958,672	16898,388	16897,975	16838,633	16838,253
61	16956,230	16955,750	16894,524	16894,078	16833,794	16833,381
62	16953,276	16952,761	16890,596	16890,116	16828,890	16828,444
63	16950,256	16949,705	16886,603	16886,087	16823,923	16823,442
64	16947,169	16946,582	16882,544	16881,993	16818,891	16818,376
65	16944,015	16943,392	16878,420	16877,833	16813,795	16813,244
66	16940,795	16940,134	16874,230	16873,606	16808,634	16808,047
67	16937,508	16936,809	16869,974	16869,313	16803,408	16802,784
68	16934,154	16933,416	16865,652	16864,953	16798,118	16797,457
69	16930,732	16929,955	16861,264	16860,526	16792,762	16792,063
70	16927,243	16926,426	16856,810	16856,033	16787,342	16786,604
71	16923,687	16922,829	16852,290	16851,472	16781,856	16781,079
72	16920,062	16919,163	16847,702	16846,845	16776,305	16775,488
73	16916,370	16915,429	16843,049	16842,150	16770,689	16769,831
74	16912,610	16911,627	16838,328	16837,387	16765,007	16764,107
75	16908,781	16907,755	16833,540	16832,557	16759,259	16758,318
76	16904,884	16903,814	16828,686	16827,659	16753,445	16752,461
77	16900,919	16899,804	16823,763	16822,693	16747,565	16746,538
78	16896,884	16895,725	16818,774	16817,659	16741,618	16740,548
79	16892,781	16891,576	16813,716	16812,557	16735,606	16734,491
80	16888,608	16887,357	16808,591	16807,386	16729,527	16728,367
81	16884,367	16883,068	16803,398	16802,147	16723,381	16722,176
82	16880,055	16878,710	16798,137	16796,839	16717,168	16715,917
83	16875,675	16874,280	16792,807	16791,461	16710,889	16709,590
84	16871,223	16869,781	16787,409	16786,015	16704,542	16703,196
85	16866,702	16865,210	16781,942	16780,500	16698,128	16696,734
86	16862,110	16860,569	16776,406	16774,915	16691,646	16690,204
87	16857,448	16855,857	16770,801	16769,260	16685,097	16683,606
88	16852,716	16851,073	16765,127	16763,535	16678,480	16676,939
89	16847,912	16846,218	16759,384	16757,741	16671,795	16670,203
90	16843,038	16841,291	16753,571	16751,876	16665,042	16663,399
91	16838,092	16836,292	16747,688	16745,941	16658,221	16656,526
92	16833,074	16831,221	16741,735	16739,935	16651,331	16649,584
93	16827,985	16826,078	16735,712	16733,859	16644,372	16642,573
94	16822,824	16820,863	16729,618	16727,712	16637,345	16635,492
95	16817,591	16815,575	16723,455	16721,493	16630,249	16628,342
96	16812,286	16810,213	16717,220	16715,203	16623,083	16621,122
97	16806,908	16804,779	16710,914	16708,842	16615,849	16613,832
98	16801,457	16799,271	16704,538	16702,409	16608,544	16606,472
99	16795,933	16793,690	16698,090	16695,904	16601,170	16599,042
100	16790,336	16788,035	16691,570	16689,327	16593,726	16591,541

J	R3ee	R3ff	Q3ef	Q3fe	P3ee	P3ff
1	16933,356	16933,356	16931,232	16931,232	0,000	0,000
2	16934,405	16934,406	16931,221	16931,221	16929,097	16929,097
3	16935,412	16935,413	16931,169	16931,170	16927,985	16927,985
4	16936,396	16936,398	16931,097	16931,098	16926,855	16926,855
5	16937,354	16937,358	16931,003	16931,004	16925,704	16925,705
6	16938,285	16938,291	16930,883	16930,886	16924,531	16924,533
7	16939,184	16939,194	16930,735	16930,741	16923,332	16923,336
8	16940,049	16940,064	16930,556	16930,566	16922,106	16922,113
9	16940,877	16940,898	16930,342	16930,357	16920,849	16920,859
10	16941,665	16941,694	16930,092	16930,114	16919,558	16919,573
11	16942,410	16942,448	16929,802	16929,831	16918,230	16918,252
12	16943,110	16943,159	16929,470	16929,508	16916,863	16916,892
13	16943,762	16943,823	16929,093	16929,142	16915,453	16915,491
14	16944,365	16944,440	16928,668	16928,729	16913,999	16914,048
15	16944,916	16945,007	16928,194	16928,269	16912,497	16912,559
16	16945,413	16945,521	16927,669	16927,759	16910,947	16911,022
17	16945,856	16945,982	16927,090	16927,198	16909,345	16909,436
18	16946,241	16946,388	16926,456	16926,583	16907,690	16907,798
19	16946,569	16946,738	16925,766	16925,913	16905,981	16906,108
20	16946,837	16947,029	16925,019	16925,188	16904,216	16904,363
21	16947,045	16947,262	16924,212	16924,404	16902,394	16902,562
22	16947,192	16947,435	16923,346	16923,562	16900,513	16900,705
23	16947,276	16947,546	16922,418	16922,661	16898,572	16898,789
24	16947,297	16947,596	16921,429	16921,699	16896,571	16896,813
25	16947,254	16947,583	16920,376	16920,675	16894,508	16894,778
26	16947,147	16947,506	16919,261	16919,589	16892,383	16892,682
27	16946,974	16947,366	16918,081	16918,441	16890,195	16890,524
28	16946,735	16947,161	16916,836	16917,228	16887,943	16888,303
29	16946,430	16946,890	16915,526	16915,952	16885,627	16886,019
30	16946,058	16946,554	16914,150	16914,610	16883,246	16883,672
31	16945,618	16946,151	16912,708	16913,204	16880,800	16881,260
32	16945,111	16945,682	16911,199	16911,732	16878,288	16878,784
33	16944,536	16945,146	16909,622	16910,193	16875,710	16876,243
34	16943,892	16944,542	16907,979	16908,588	16873,065	16873,636
35	16943,180	16943,871	16906,267	16906,917	16870,353	16870,963
36	16942,399	16943,131	16904,487	16905,178	16867,574	16868,224
37	16941,548	16942,323	16902,639	16903,371	16864,727	16865,418
38	16940,627	16941,446	16900,718	16901,497	16861,816	16862,546
39	16939,637	16940,501	16898,736	16899,555	16858,831	16859,606
40	16938,577	16939,486	16896,681	16897,545	16855,780	16856,599
41	16937,446	16938,402	16894,557	16895,466	16852,661	16853,525
42	16936,245	16937,248	16892,363	16893,318	16849,473	16850,382
43	16934,974	16936,024	16890,099	16891,102	16846,217	16847,172
44	16933,631	16934,731	16887,766	16888,816	16842,891	16843,894
45	16932,218	16933,367	16885,362	16886,462	16839,497	16840,547
46	16930,734	16931,933	16882,889	16884,038	16836,033	16837,132
47	16929,178	16930,429	16880,344	16881,544	16832,499	16833,649
48	16927,551	16928,854	16877,730	16878,981	16828,897	16830,096
49	16925,852	16927,208	16875,045	16876,348	16825,224	16826,475
50	16924,082	16925,492	16872,289	16873,645	16821,482	16822,785

51	16922,240	16923,705	16869,463	16870,873	16817,670	16819,026
52	16920,326	16921,846	16866,565	16868,030	16813,788	16815,198
53	16918,341	16919,916	16863,597	16865,116	16809,836	16811,300
54	16916,283	16917,915	16860,557	16862,133	16805,814	16807,333
55	16914,153	16915,842	16857,447	16859,079	16801,721	16803,297
56	16911,950	16913,698	16854,265	16855,954	16797,559	16799,191
57	16909,676	16911,482	16851,011	16852,759	16793,326	16795,016
58	16907,328	16909,195	16847,687	16849,493	16789,022	16790,770
59	16904,908	16906,835	16844,290	16846,157	16784,649	16786,455
60	16902,416	16904,404	16840,822	16842,749	16780,204	16782,070
61	16899,850	16901,900	16837,282	16839,270	16775,689	16777,616
62	16897,212	16899,324	16833,671	16835,721	16771,103	16773,091
63	16894,501	16896,676	16829,987	16832,100	16766,446	16768,496
64	16891,716	16893,956	16826,232	16828,408	16761,719	16763,831
65	16888,858	16891,163	16822,404	16824,644	16756,920	16759,096
66	16885,927	16888,297	16818,504	16820,809	16752,050	16754,290
67	16882,923	16885,359	16814,533	16816,902	16747,110	16749,414
68	16879,845	16882,348	16810,488	16812,924	16742,098	16744,468
69	16876,694	16879,264	16806,372	16808,874	16737,015	16739,451
70	16873,468	16876,107	16802,182	16804,753	16731,860	16734,363
71	16870,169	16872,877	16797,920	16800,559	16726,635	16729,205
72	16866,796	16869,573	16793,586	16796,293	16721,337	16723,976
73	16863,349	16866,196	16789,179	16791,956	16715,968	16718,676
74	16859,828	16862,746	16784,699	16787,546	16710,528	16713,305
75	16856,233	16859,222	16780,145	16783,064	16705,016	16707,863
76	16852,563	16855,625	16775,519	16778,509	16699,432	16702,350
77	16848,819	16851,954	16770,820	16773,882	16693,776	16696,766
78	16845,000	16848,209	16766,047	16769,182	16688,048	16691,111
79	16841,106	16844,389	16761,201	16764,410	16682,249	16685,384
80	16837,138	16840,496	16756,282	16759,565	16676,377	16679,586
81	16833,094	16836,528	16751,289	16754,647	16670,433	16673,716
82	16828,976	16832,486	16746,222	16749,656	16664,416	16667,774
83	16824,782	16828,370	16741,081	16744,592	16658,327	16661,761
84	16820,513	16824,179	16735,867	16739,454	16652,166	16655,676
85	16816,169	16819,913	16730,578	16734,244	16645,932	16649,519
86	16811,749	16815,572	16725,216	16728,959	16639,625	16643,290
87	16807,253	16811,156	16719,779	16723,602	16633,246	16636,989
88	16802,682	16806,665	16714,268	16718,170	16626,793	16630,616
89	16798,034	16802,098	16708,682	16712,665	16620,268	16624,170
90	16793,310	16797,456	16703,021	16707,085	16613,669	16617,652
91	16788,510	16792,738	16697,286	16701,432	16606,997	16611,061
92	16783,633	16787,945	16691,476	16695,704	16600,252	16604,398
93	16778,680	16783,076	16685,591	16689,902	16593,433	16597,662
94	16773,650	16778,130	16679,630	16684,026	16586,541	16590,852
95	16768,543	16773,108	16673,595	16678,075	16579,575	16583,970
96	16763,360	16768,010	16667,484	16672,049	16572,535	16577,015
97	16758,098	16762,836	16661,297	16665,948	16565,421	16569,986
98	16752,760	16757,584	16655,035	16659,772	16558,233	16562,884
99	16747,344	16752,256	16648,696	16653,521	16550,971	16555,708
100	16741,850	16746,851	16642,282	16647,194	16543,634	16548,459

J	R21e	R21f	Q21e	Q21f	P21e	P21f
1	17114,620	17114,629	17112,640	17112,643	0,000	0,000
2	17115,480	17115,497	17112,509	17112,517	17110,529	17110,532
3	17116,276	17116,304	17112,312	17112,329	17109,341	17109,350
4	17117,010	17117,051	17112,052	17112,080	17108,088	17108,106
5	17117,683	17117,739	17111,730	17111,771	17106,772	17106,801
6	17118,299	17118,371	17111,348	17111,404	17105,395	17105,436
7	17118,858	17118,947	17110,908	17110,980	17103,957	17104,013
8	17119,363	17119,468	17110,412	17110,500	17102,461	17102,533
9	17119,815	17119,937	17109,861	17109,966	17100,910	17100,998
10	17120,214	17120,354	17109,257	17109,379	17099,303	17099,408
11	17120,564	17120,719	17108,601	17108,741	17097,644	17097,766
12	17120,863	17121,034	17107,895	17108,051	17095,933	17096,072
13	17121,114	17121,300	17107,140	17107,311	17094,171	17094,327
14	17121,317	17121,516	17106,335	17106,521	17092,361	17092,532
15	17121,471	17121,683	17105,483	17105,682	17090,502	17090,688
16	17121,579	17121,801	17104,583	17104,795	17088,595	17088,794
17	17121,638	17121,870	17103,636	17103,858	17086,640	17086,852
18	17121,651	17121,891	17102,641	17102,873	17084,638	17084,861
19	17121,616	17121,862	17101,599	17101,839	17082,589	17082,821
20	17121,533	17121,785	17100,510	17100,757	17080,493	17080,733
21	17121,403	17121,658	17099,373	17099,625	17078,350	17078,597
22	17121,224	17121,482	17098,189	17098,445	17076,160	17076,412
23	17120,997	17121,256	17096,957	17097,215	17073,922	17074,178
24	17120,722	17120,980	17095,677	17095,936	17071,637	17071,985
25	17120,398	17120,654	17094,349	17094,607	17069,305	17069,563
26	17120,025	17120,277	17092,972	17093,228	17066,924	17067,181
27	17119,602	17119,850	17091,547	17091,799	17064,494	17064,750
28	17119,129	17119,371	17090,071	17090,320	17062,016	17062,269
29	17118,606	17118,841	17088,547	17088,789	17059,489	17059,737
30	17118,032	17118,259	17086,972	17087,207	17056,913	17057,155
31	17117,407	17117,625	17085,347	17085,574	17054,287	17054,522
32	17116,731	17116,938	17083,671	17083,889	17051,611	17051,838
33	17116,004	17116,199	17081,945	17082,152	17048,885	17049,103
34	17115,224	17115,407	17080,167	17080,363	17046,108	17046,316
35	17114,392	17114,561	17078,338	17078,521	17043,281	17043,476
36	17113,507	17113,662	17076,456	17076,626	17040,402	17040,585
37	17112,570	17112,709	17074,523	17074,677	17037,472	17037,641
38	17111,579	17111,702	17072,537	17072,676	17034,489	17034,644
39	17110,535	17110,640	17070,498	17070,620	17031,455	17031,594
40	17109,436	17109,523	17068,405	17068,510	17028,368	17028,491
41	17108,284	17108,351	17066,260	17066,346	17025,229	17025,334
42	17107,076	17107,124	17064,060	17064,128	17022,036	17022,123
43	17105,814	17105,841	17061,807	17061,854	17018,790	17018,858
44	17104,497	17104,502	17059,499	17059,525	17015,491	17015,538
45	17103,124	17103,106	17057,136	17057,141	17012,138	17012,164
46	17101,696	17101,655	17054,719	17054,700	17008,730	17008,735
47	17100,211	17100,146	17052,246	17052,204	17005,268	17005,250
48	17098,671	17098,580	17049,717	17049,652	17001,752	17001,710
49	17097,073	17096,957	17047,133	17047,043	16998,180	16998,115
50	17095,419	17095,276	17044,493	17044,377	16994,554	16994,463

51	17093,707	17093,537	17041,797	17041,654	16990,872	16990,755
52	17091,938	17091,740	17039,044	17038,874	16987,134	16986,991
53	17090,111	17089,884	17036,234	17036,036	16983,338	16983,170
54	17088,225	17087,970	17033,367	17033,140	16979,490	16979,292
55	17086,282	17085,996	17030,442	17030,186	16975,583	16975,357
56	17084,280	17083,963	17027,460	17027,174	16971,620	16971,364
57	17082,219	17081,871	17024,419	17024,103	16967,599	16967,314
58	17080,098	17079,718	17021,321	17020,973	16963,522	16963,205
59	17077,918	17077,506	17018,164	17017,784	16959,386	16959,038
60	17075,679	17075,232	17014,948	17014,535	16955,193	16954,813
61	17073,379	17072,899	17011,673	17011,227	16950,942	16950,530
62	17071,019	17070,504	17008,339	17007,858	16946,633	16946,187
63	17068,598	17068,047	17004,945	17004,430	16942,265	16941,785
64	17066,117	17065,530	17001,492	17000,941	16937,839	16937,323
65	17063,574	17062,950	16997,978	16997,391	16933,353	16932,802
66	17060,969	17060,308	16994,404	16993,780	16928,808	16928,221
67	17058,303	17057,604	16990,769	16990,108	16924,204	16923,580
68	17055,575	17054,837	16987,073	16986,374	16919,539	16918,878
69	17052,785	17052,007	16983,317	16982,579	16914,815	16914,116
70	17049,932	17049,114	16979,498	16978,721	16910,030	16909,292
71	17047,016	17046,158	16975,618	16974,801	16905,185	16904,408
72	17044,037	17043,137	16971,677	16970,819	16900,279	16899,462
73	17040,994	17040,053	16967,672	16966,773	16895,312	16894,455
74	17037,888	17036,904	16963,606	16962,665	16890,284	16889,385
75	17034,717	17033,691	16959,476	16958,493	16885,194	16884,254
76	17031,483	17030,413	16955,284	16954,257	16880,043	16879,060
77	17028,184	17027,069	16951,028	16949,958	16874,829	16873,803
78	17024,820	17023,660	16946,709	16945,594	16869,554	16868,483
79	17021,391	17020,185	16942,326	16941,166	16864,215	16863,101
80	17017,896	17016,645	16937,879	16936,674	16858,814	16857,655
81	17014,336	17013,038	16933,367	16932,116	16853,350	16852,145
82	17010,710	17009,364	16928,791	16927,493	16847,823	16846,571
83	17007,017	17005,624	16924,150	16922,805	16842,232	16840,934
84	17003,258	17001,816	16919,444	16918,051	16836,577	16835,232
85	16999,432	16997,941	16914,673	16913,230	16830,858	16829,465
86	16995,540	16993,998	16909,835	16908,344	16825,075	16823,633
87	16991,579	16989,988	16904,932	16903,391	16819,228	16817,736
88	16987,551	16985,909	16899,963	16898,371	16813,316	16811,774
89	16983,455	16981,761	16894,927	16893,284	16807,338	16805,747
90	16979,291	16977,545	16889,824	16888,130	16801,296	16799,653
91	16975,058	16973,259	16884,654	16882,908	16795,187	16793,493
92	16970,757	16968,904	16879,417	16877,618	16789,013	16787,267
93	16966,386	16964,479	16874,113	16872,260	16782,773	16780,974
94	16961,946	16959,985	16868,740	16866,834	16776,467	16774,614
95	16957,436	16955,420	16863,300	16861,338	16770,094	16768,187
96	16952,857	16950,784	16857,791	16855,774	16763,654	16761,693
97	16948,207	16946,078	16852,213	16850,141	16757,148	16755,131
98	16943,486	16941,300	16846,567	16844,438	16750,573	16748,501
99	16938,695	16936,451	16840,851	16838,665	16743,932	16741,803
100	16933,832	16931,531	16835,066	16832,823	16737,222	16735,036

J	R12e	R12f	Q12e	Q12f	P12e	P12f
1	16995,692	16994,500	16993,762	16992,575	0,000	0,000
2	16996,428	16995,229	16993,533	16992,341	16991,603	16990,416
3	16997,084	16995,876	16993,223	16992,024	16990,328	16989,136
4	16997,638	16996,419	16992,811	16991,603	16988,951	16987,752
5	16998,091	16996,859	16992,297	16991,078	16987,471	16986,263
6	16998,444	16997,198	16991,683	16990,451	16985,889	16984,670
7	16998,699	16997,437	16990,968	16989,722	16984,206	16982,975
8	16998,855	16997,577	16990,155	16988,893	16982,424	16981,178
9	16998,915	16997,620	16989,244	16987,966	16980,543	16979,281
10	16998,880	16997,567	16988,236	16986,941	16978,564	16977,286
11	16998,752	16997,420	16987,134	16985,821	16976,490	16975,194
12	16998,531	16997,181	16985,938	16984,606	16974,320	16973,007
13	16998,219	16996,851	16984,650	16983,300	16972,057	16970,726
14	16997,818	16996,431	16983,272	16981,903	16969,703	16968,353
15	16997,329	16995,924	16981,804	16980,417	16967,258	16965,889
16	16996,754	16995,331	16980,249	16978,843	16964,724	16963,337
17	16996,093	16994,653	16978,607	16977,184	16962,102	16960,697
18	16995,349	16993,891	16976,881	16975,449	16959,395	16957,972
19	16994,522	16993,048	16975,071	16973,613	16956,603	16955,162
20	16993,613	16992,124	16973,178	16971,705	16953,727	16952,270
21	16992,625	16991,120	16971,205	16969,716	16950,700	16949,296
22	16991,557	16990,038	16969,152	16967,647	16947,732	16946,243
23	16990,411	16988,878	16967,020	16965,501	16944,633	16943,110
24	16989,188	16987,642	16964,810	16963,277	16941,418	16939,900
25	16987,888	16986,331	16962,523	16960,977	16938,145	16936,612
26	16986,514	16984,944	16960,160	16958,602	16934,795	16933,249
27	16985,064	16983,484	16957,723	16956,153	16931,369	16929,812
28	16983,541	16981,950	16955,211	16953,630	16927,869	16926,300
29	16981,944	16980,343	16952,625	16951,034	16924,295	16922,715
30	16980,274	16978,665	16949,967	16948,366	16920,648	16919,057
31	16978,532	16976,915	16947,236	16945,627	16916,928	16915,328
32	16976,719	16975,094	16944,433	16942,816	16913,137	16911,528
33	16974,834	16973,202	16941,559	16939,935	16909,274	16907,657
34	16972,878	16971,240	16938,615	16936,983	16905,341	16903,716
35	16970,852	16969,209	16935,600	16933,962	16901,337	16899,705
36	16968,756	16967,108	16932,516	16930,872	16897,263	16895,625
37	16966,591	16964,938	16929,361	16927,713	16893,121	16891,477
38	16964,356	16962,699	16926,138	16924,485	16888,909	16887,260
39	16962,051	16960,392	16922,846	16921,190	16884,628	16882,976
40	16959,678	16958,017	16919,485	16917,826	16880,280	16878,624
41	16957,237	16955,573	16916,056	16914,395	16875,863	16874,204
42	16954,726	16953,061	16912,559	16910,896	16871,379	16869,717
43	16952,148	16950,482	16908,994	16907,329	16866,827	16865,164
44	16949,501	16947,835	16905,362	16903,696	16862,208	16860,543
45	16946,786	16945,121	16901,662	16899,996	16857,522	16855,857
46	16944,004	16942,340	16897,894	16896,229	16852,769	16851,104
47	16941,153	16939,491	16894,059	16892,396	16847,950	16846,285
48	16938,235	16936,575	16890,158	16888,496	16843,064	16841,400
49	16935,249	16933,592	16886,189	16884,529	16838,111	16836,449
50	16932,196	16930,543	16882,153	16880,496	16833,093	16831,433

51	16929,075	16927,426	16878,051	16876,397	16828,008	16826,351
52	16925,887	16924,242	16873,882	16872,232	16822,857	16821,204
53	16922,631	16920,992	16869,646	16868,001	16817,640	16815,991
54	16919,308	16917,674	16865,343	16863,703	16812,357	16810,712
55	16915,918	16914,290	16860,974	16859,340	16807,009	16805,369
56	16912,460	16910,839	16856,538	16854,910	16801,594	16799,960
57	16908,935	16907,321	16852,036	16850,415	16796,114	16794,486
58	16905,342	16903,736	16847,467	16845,853	16790,568	16788,947
59	16901,682	16900,085	16842,831	16841,226	16784,956	16783,342
60	16897,954	16896,366	16838,129	16836,532	16779,278	16777,673
61	16894,159	16892,581	16833,361	16831,772	16773,535	16771,938
62	16890,297	16888,728	16828,525	16826,947	16767,726	16766,138
63	16886,366	16884,809	16823,623	16822,055	16761,852	16760,273
64	16882,369	16880,822	16818,655	16817,097	16755,911	16754,343
65	16878,303	16876,768	16813,619	16812,073	16749,905	16748,347
66	16874,169	16872,647	16808,517	16806,982	16743,833	16742,287
67	16869,968	16868,458	16803,348	16801,825	16737,696	16736,161
68	16865,699	16864,202	16798,112	16796,602	16731,492	16729,969
69	16861,362	16859,879	16792,809	16791,313	16725,223	16723,713
70	16856,956	16855,488	16787,439	16785,957	16718,887	16717,391
71	16852,483	16851,029	16782,002	16780,534	16712,486	16711,003
72	16847,941	16846,503	16776,498	16775,045	16706,018	16704,550
73	16843,330	16841,908	16770,927	16769,489	16699,485	16698,031
74	16838,651	16837,246	16765,288	16763,866	16692,885	16691,447
75	16833,904	16832,516	16759,582	16758,177	16686,218	16684,797
76	16829,088	16827,717	16753,808	16752,420	16679,486	16678,081
77	16824,202	16822,850	16747,967	16745,596	16672,687	16671,299
78	16819,248	16817,915	16742,057	16740,705	16665,822	16664,451
79	16814,225	16812,911	16736,080	16734,747	16658,889	16657,537
80	16809,133	16807,838	16730,035	16728,721	16651,891	16650,557
81	16803,971	16802,696	16723,922	16722,628	16644,825	16643,510
82	16798,740	16797,486	16717,741	16716,467	16637,692	16636,398
83	16793,439	16792,206	16711,491	16710,238	16630,493	16629,218
84	16788,068	16786,857	16705,173	16703,941	16623,226	16621,973
85	16782,627	16781,439	16698,787	16697,576	16615,892	16614,660
86	16777,117	16775,951	16692,332	16691,143	16608,491	16607,281
87	16771,536	16770,394	16685,807	16684,642	16601,022	16599,834
88	16765,884	16764,766	16679,214	16678,072	16593,486	16592,321
89	16760,162	16759,069	16672,552	16671,434	16585,882	16584,740
90	16754,370	16753,301	16665,821	16664,727	16578,211	16577,092
91	16748,506	16747,463	16659,020	16657,951	16570,471	16569,377
92	16742,572	16741,554	16652,149	16651,106	16562,663	16561,594
93	16736,566	16735,575	16645,209	16644,192	16554,787	16553,744
94	16730,489	16729,525	16638,199	16637,208	16546,843	16545,825
95	16724,340	16723,404	16631,119	16630,156	16538,830	16537,839
96	16718,120	16717,212	16623,969	16623,033	16530,748	16529,784
97	16711,828	16710,948	16616,749	16615,840	16522,598	16521,662
98	16705,464	16704,613	16609,458	16608,578	16514,379	16513,470
99	16699,027	16698,206	16602,096	16601,246	16506,090	16505,211
100	16692,518	16691,727	16594,664	16593,843	16497,733	16496,882

J	R23e	R23f	Q23e	Q23f	P23e	P23f
1	16916,186	16916,295	16914,306	16914,309	0,000	0,000
2	16917,122	16917,139	16914,151	16914,160	16912,171	16912,174
3	16917,849	16917,878	16913,886	16913,903	16910,915	16910,924
4	16918,492	16918,534	16913,535	16913,563	16909,571	16909,588
5	16919,052	16919,108	16913,099	16913,140	16908,141	16908,170
6	16919,532	16919,603	16912,581	16912,636	16906,627	16906,668
7	16919,932	16920,020	16911,981	16912,053	16905,030	16905,086
8	16920,255	16920,360	16911,303	16911,320	16903,353	16903,425
9	16920,502	16920,624	16910,548	16910,653	16901,597	16901,685
10	16920,675	16920,814	16909,717	16909,840	16899,764	16899,869
11	16920,775	16920,931	16908,813	16908,952	16897,855	16897,978
12	16920,804	16920,975	16907,836	16907,991	16895,873	16896,013
13	16920,761	16920,947	16906,787	16906,958	16893,819	16893,980
14	16920,649	16920,848	16905,667	16905,853	16891,693	16891,864
15	16920,466	16920,678	16904,478	16904,677	16889,497	16889,682
16	16920,215	16920,437	16903,219	16903,431	16887,231	16887,430
17	16919,894	16920,126	16901,891	16902,114	16884,895	16885,107
18	16919,504	16919,744	16900,494	16900,726	16882,492	16882,714
19	16919,046	16919,293	16899,029	16899,269	16880,019	16880,251
20	16918,519	16918,771	16897,496	16897,742	16877,479	16877,719
21	16917,923	16918,178	16895,894	16896,145	16874,870	16875,117
22	16917,258	16917,516	16894,223	16894,479	16872,194	16872,446
23	16916,525	16916,783	16892,484	16892,742	16869,450	16869,705
24	16915,722	16915,980	16890,677	16890,936	16866,637	16866,895
25	16914,850	16915,106	16888,801	16889,059	16863,756	16864,015
26	16913,909	16914,161	16886,857	16887,112	16860,808	16861,066
27	16912,898	16913,146	16884,843	16885,096	16857,791	16858,047
28	16911,818	16912,060	16882,760	16883,009	16854,705	16854,958
29	16910,668	16910,903	16880,609	16880,851	16851,551	16851,800
30	16909,448	16909,675	16878,388	16878,623	16848,329	16848,571
31	16908,158	16908,376	16876,098	16876,325	16845,038	16845,273
32	16906,798	16907,005	16873,738	16873,956	16841,678	16841,905
33	16905,368	16905,563	16871,309	16871,516	16838,249	16838,467
34	16903,867	16904,050	16868,810	16869,005	16834,751	16834,958
35	16902,296	16902,465	16866,241	16866,424	16831,184	16831,380
36	16900,654	16900,808	16863,603	16863,772	16827,548	16827,731
37	16898,941	16899,080	16860,894	16861,049	16823,843	16824,012
38	16897,158	16897,280	16858,115	16858,255	16820,068	16820,223
39	16895,304	16895,409	16855,267	16855,389	16816,224	16816,363
40	16893,379	16893,465	16852,348	16852,453	16812,311	16812,433
41	16891,383	16891,450	16849,359	16849,445	16808,328	16808,433
42	16889,334	16889,363	16846,299	16846,367	16804,275	16804,362
43	16887,177	16887,204	16843,170	16843,217	16800,153	16800,221
44	16884,968	16884,972	16839,969	16839,996	16795,962	16796,009
45	16882,687	16882,669	16836,699	16836,703	16791,700	16791,727
46	16880,335	16880,294	16833,358	16833,340	16787,369	16787,374
47	16877,912	16877,846	16829,946	16829,904	16782,968	16782,950
48	16875,417	16875,326	16826,464	16826,398	16778,498	16778,457
49	16872,850	16872,734	16822,911	16822,820	16773,958	16773,892
50	16870,213	16870,070	16819,187	16819,171	16769,348	16769,257

51	16867,503	16867,333	16815,593	16815,450	16764,668	16764,552
52	16864,722	16864,524	16811,828	16811,658	16759,918	16759,776
53	16861,869	16861,643	16807,993	16807,795	16755,099	16754,929
54	16858,945	16858,689	16804,086	16803,860	16750,209	16750,012
55	16855,949	16855,663	16800,109	16799,853	16745,250	16745,024
56	16852,881	16852,665	16796,061	16795,775	16740,221	16739,965
57	16849,742	16849,394	16791,942	16791,626	16735,122	16734,836
58	16846,530	16846,150	16787,753	16787,405	16729,953	16729,637
59	16843,246	16842,834	16783,492	16783,112	16724,714	16724,367
60	16839,891	16839,445	16779,160	16778,747	16719,406	16719,026
61	16836,464	16835,983	16774,758	16774,311	16714,027	16713,614
62	16832,964	16832,449	16770,284	16769,804	16708,578	16708,132
63	16829,392	16828,842	16765,739	16765,224	16703,059	16702,579
64	16825,749	16825,162	16761,124	16760,573	16697,471	16696,955
65	16822,033	16821,409	16756,437	16755,850	16691,812	16691,261
66	16818,244	16817,583	16751,679	16751,055	16686,083	16685,496
67	16814,384	16813,684	16746,849	16746,188	16680,284	16679,660
68	16810,451	16809,713	16741,949	16741,250	16674,415	16673,754
69	16806,445	16805,668	16736,977	16736,239	16668,475	16667,776
70	16802,367	16801,550	16731,934	16731,157	16662,466	16661,728
71	16798,216	16797,359	16726,819	16726,002	16656,386	16655,609
72	16793,993	16793,094	16721,633	16720,775	16650,236	16649,419
73	16789,697	16788,756	16716,376	16715,477	16644,016	16643,158
74	16785,328	16784,345	16711,047	16710,106	16637,725	16636,826
75	16780,887	16779,860	16705,646	16704,662	16631,364	16630,423
76	16776,372	16775,302	16700,173	16699,147	16624,932	16623,949
77	16771,784	16770,670	16694,629	16693,559	16618,430	16617,404
78	16767,124	16765,964	16689,013	16687,898	16611,858	16610,787
79	16762,390	16761,185	16683,325	16682,166	16605,214	16604,100
80	16757,582	16756,331	16677,565	16676,360	16598,501	16597,341
81	16752,702	16751,404	16671,733	16670,482	16591,716	16590,511
82	16747,748	16746,402	16665,829	16664,531	16584,861	16583,609
83	16742,720	16741,326	16659,853	16658,507	16577,935	16576,636
84	16737,619	16736,176	16653,804	16652,411	16570,937	16569,592
85	16732,443	16730,952	16647,684	16646,241	16563,869	16562,476
86	16727,194	16725,653	16641,490	16639,999	16556,730	16555,288
87	16721,871	16720,280	16635,224	16633,683	16549,520	16548,029
88	16716,474	16714,832	16628,886	16627,294	16542,239	16540,697
89	16711,003	16709,309	16622,475	16620,832	16534,886	16533,294
90	16705,457	16703,711	16615,990	16614,296	16527,462	16525,819
91	16699,837	16698,038	16609,433	16607,687	16519,966	16518,272
92	16694,143	16692,290	16602,803	16601,004	16512,399	16510,653
93	16688,374	16686,467	16596,100	16594,247	16504,761	16502,961
94	16682,529	16680,568	16589,324	16587,417	16497,050	16495,198
95	16676,610	16674,594	16582,474	16580,513	16489,268	16487,361
96	16670,616	16668,544	16575,000	16573,534	16481,414	16479,453
97	16664,547	16662,418	16568,554	16566,481	16473,488	16471,471
98	16658,402	16656,217	16561,483	16559,354	16465,490	16463,417
99	16652,182	16649,939	16554,339	16552,153	16457,419	16455,290
100	16645,886	16643,585	16547,120	16544,877	16449,276	16447,091

J	R32e	R32f	Q32e	Q32f	P32e	P32f
1	17034,950	17034,950	17032,826	17032,826	0,000	0,000
2	17035,976	17035,976	17032,792	17032,792	17030,668	17030,668
3	17037,014	17037,015	17032,771	17032,772	17029,587	17029,587
4	17038,040	17038,042	17032,742	17032,742	17028,499	17028,499
5	17039,052	17039,055	17032,700	17032,702	17027,401	17027,402
6	17040,045	17040,052	17032,643	17032,647	17026,291	17026,293
7	17041,018	17041,028	17032,569	17032,575	17025,167	17025,170
8	17041,968	17041,983	17032,474	17032,484	17024,025	17024,031
9	17042,890	17042,911	17032,356	17032,371	17022,863	17022,873
10	17043,783	17043,812	17032,211	17032,232	17021,677	17021,692
11	17044,644	17044,682	17032,037	17032,066	17020,465	17020,486
12	17045,470	17045,519	17031,830	17031,869	17019,223	17019,252
13	17046,259	17046,320	17031,589	17031,638	17017,950	17017,988
14	17047,008	17047,083	17031,311	17031,372	17016,642	17016,691
15	17047,716	17047,806	17030,994	17031,069	17015,297	17015,358
16	17048,380	17048,488	17030,635	17030,726	17013,913	17013,989
17	17048,999	17049,126	17030,234	17030,342	17012,489	17012,580
18	17049,572	17049,719	17029,787	17029,914	17011,021	17011,129
19	17050,097	17050,266	17029,294	17029,441	17009,509	17009,636
20	17050,572	17050,764	17028,754	17028,923	17007,951	17008,098
21	17050,997	17051,214	17028,164	17028,356	17006,346	17006,514
22	17051,371	17051,613	17027,525	17027,741	17004,691	17004,883
23	17051,692	17051,962	17026,834	17027,076	17002,987	17003,204
24	17051,959	17052,258	17026,090	17026,360	17001,232	17001,475
25	17052,172	17052,500	17025,294	17025,593	16999,426	16999,696
26	17052,330	17052,689	17024,444	17024,772	16997,566	16997,865
27	17052,431	17052,824	17023,539	17023,898	16995,653	16995,981
28	17052,477	17052,903	17022,578	17022,970	16993,685	16994,045
29	17052,465	17052,926	17021,562	17021,987	16991,663	16992,055
30	17052,396	17052,892	17020,488	17020,949	16989,584	16990,010
31	17052,269	17052,802	17019,358	17019,854	16987,450	16987,911
32	17052,082	17052,653	17017,170	17018,703	16985,259	16985,755
33	17051,837	17052,447	17016,923	17017,494	16983,011	16983,544
34	17051,532	17052,182	17015,618	17016,228	16980,704	16981,275
35	17051,167	17051,858	17014,254	17014,904	16978,340	16978,950
36	17050,742	17051,474	17012,830	17013,521	16975,917	16976,567
37	17050,256	17051,031	17011,347	17012,079	16973,435	16974,126
38	17049,709	17050,527	17009,803	17010,578	16970,894	16971,627
39	17049,100	17049,963	17008,199	17009,018	16968,293	16969,069
40	17048,429	17049,338	17006,534	17007,397	16965,633	16966,452
41	17047,697	17048,652	17004,807	17005,716	16962,912	16963,775
42	17046,902	17047,905	17003,020	17003,975	16960,130	16961,039
43	17046,045	17047,095	17001,170	17002,173	16957,288	16958,243
44	17045,124	17046,224	16999,259	17000,309	16954,384	16955,387
45	17044,141	17045,290	16997,285	16998,384	16951,419	16952,470
46	17043,094	17044,293	16995,248	16996,398	16948,393	16949,492
47	17041,983	17043,234	16993,149	16994,349	16945,304	16946,453
48	17040,808	17042,111	16990,987	16992,238	16942,154	16943,353
49	17039,569	17040,925	16988,762	16990,065	16938,941	16940,192
50	17038,266	17039,676	16986,473	16987,829	16935,666	16936,969

51	17036,898	17038,362	16984,121	16985,530	16932,328	16933,684
52	17035,465	17036,985	16981,704	16983,169	16928,927	16930,337
53	17033,968	17035,543	16979,224	16980,743	16925,463	16926,927
54	17032,405	17034,037	16976,679	16978,255	16921,936	16923,455
55	17030,776	17032,466	16974,070	16975,702	16918,345	16919,920
56	17029,082	17030,830	16971,396	16973,086	16914,690	16916,322
57	17027,321	17029,128	16968,657	16970,405	16910,972	16912,661
58	17025,495	17027,362	16965,853	16967,660	16907,189	16908,937
59	17023,602	17025,529	16962,984	16964,851	16903,343	16905,149
60	17021,643	17023,631	16960,050	16961,976	16899,431	16901,298
61	17019,617	17021,667	16957,049	16959,037	16895,456	16897,382
62	17017,524	17019,636	16953,983	16956,033	16891,415	16893,403
63	17015,364	17017,540	16950,851	16952,963	16887,309	16889,359
64	17013,136	17015,376	16947,652	16949,828	16883,139	16885,251
65	17010,841	17013,146	16944,387	16946,627	16878,903	16881,078
66	17008,478	17010,848	16941,055	16943,360	16874,601	16876,841
67	17006,047	17008,483	16937,657	16940,027	16870,234	16872,538
68	17003,548	17006,051	16934,191	16936,627	16865,801	16868,171
69	17000,981	17003,551	16930,659	16933,161	16861,302	16863,738
70	16998,344	17000,983	16927,058	16929,629	16856,736	16859,239
71	16995,639	16998,347	16923,391	16926,029	16852,105	16854,675
72	16992,865	16995,642	16919,655	16922,363	16847,406	16850,045
73	16990,022	16992,869	16915,852	16918,629	16842,641	16845,349
74	16987,110	16990,028	16911,980	16914,827	16837,810	16840,586
75	16984,127	16987,117	16908,040	16910,958	16832,911	16835,758
76	16981,075	16984,137	16904,032	16907,021	16827,944	16830,862
77	16977,953	16981,088	16899,954	16903,016	16822,911	16825,900
78	16974,761	16977,969	16895,808	16898,943	16817,809	16820,871
79	16971,498	16974,781	16891,593	16894,801	16812,640	16815,775
80	16968,164	16971,522	16887,308	16890,591	16807,403	16810,612
81	16964,759	16968,193	16882,953	16886,312	16802,097	16805,381
82	16961,284	16964,794	16878,529	16881,963	16796,724	16800,082
83	16957,736	16961,324	16874,035	16877,546	16791,281	16794,715
84	16954,118	16957,783	16869,471	16873,059	16785,770	16789,281
85	16950,427	16954,171	16864,837	16868,502	16780,190	16783,778
86	16946,665	16950,488	16860,132	16863,875	16774,541	16778,206
87	16942,830	16946,733	16855,356	16859,178	16768,822	16772,566
88	16938,923	16942,906	16850,509	16854,411	16763,035	16766,857
89	16934,943	16939,007	16845,591	16849,574	16757,177	16761,079
90	16930,890	16935,036	16840,601	16844,665	16751,249	16755,232
91	16926,764	16930,993	16835,540	16839,686	16745,251	16749,316
92	16922,565	16926,876	16830,407	16834,636	16739,183	16743,329
93	16918,292	16922,687	16825,202	16829,514	16733,045	16737,273
94	16913,945	16918,425	16819,925	16824,321	16726,836	16731,147
95	16909,524	16914,089	16814,575	16819,055	16720,556	16724,951
96	16905,029	16909,680	16809,153	16813,718	16714,204	16718,684
97	16900,459	16905,196	16803,658	16808,308	16707,782	16712,347
98	16895,815	16900,639	16798,089	16802,826	16701,288	16705,938
99	16891,095	16896,007	16792,447	16797,272	16694,722	16699,459
100	16886,300	16891,301	16786,732	16791,644	16688,084	16692,909

Références du chapitre 4

- [1] P. W. Merrill, A. J. Deutsch, P. C. Keenan, *Astrophys. J.* **136**, 21 (1962)
- [2] J. G. Phillips, *Astrophys. J.* **115**, 567 (1952)
- [3] A. J. Merer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**, 407 (1989)
- [4] J. G. Phillips, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **26**, 313 (1973)
- [5] J. G. Phillips, *Astrophys. J.* **111**, 314 (1950)
- [6] C. Linton, R. W. Nicholls, *J. Phys. B* **2**, 490 (1969)
- [7] C. Linton, *Can. J. Phys.* **50**, 312 (1972)
- [8] A. V. Pettersson, *Ark. f. Fys.* **16**, 185 (1959)
- [9] A. V. Pettersson, B. Lindgren, *Ark. f. Fys.* **22**, 491 (1959)
- [10] J. G. Phillips, *S. P. Davis Ap. J.* **167**, 209 (1971)
- [11] B. Lindgren, *J. Mol. Spectrosc.* **43**, 474 (1972)
- [12] C. Linton, H. P. Broida, *J. Mol. Spectrosc.* **64**, 382 (1977)
- [13] C. Linton, H. P. Broida, *J. Mol. Spectrosc.* **64**, 389 (1977)
- [14] B. Simard, P. A. Hackett, *J. Mol. Spectrosc.* **148**, 128 (1991)
- [15] W. H. Hocking, M. C. L. Gerry, A. J. Merer, *Can. J. Phys.* **57**, 54 (1979)
- [16] T. Gustavsson, C. Amiot, J. Vergès, *J. Mol. Spectrosc.* **145**, 56 (1991)
- [17] D. C. Galehouse, J. W. Brault, S. P. Davis, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **42**, 241 (1980)
- [18] A. I. Kobylanskii, A. N. Kulikov, L. V. Gurvich *Opt. Spectrosc. Engl. Transl.* **54**, 254 (1983)
- [19] G. R. Brandes, D. C. Galehouse, *Mol. Spectrosc.* **109**, 351 (1985)
- [20] D. E. Carlson, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **41**, 1051 (1964)
- [21] D. E. Carlson, C. Moser, *J. Chem. Phys.* **46**, 35 (1967)
- [22] C. W. Bauschlicher, P. S. Bagus, C. J. Nelin, *Chem. Phys. Letters* **101**, 229 (1983)
- [23] J. M. Sennesal, J. Schamps, *Chem. Phys.* **114**, 37 (1987)
- [24] "Atlas d'absorption de la molécule d'iode", Eds. S. Gerstenkorn and P. Luc (Laboratoire Aimé Cotton, Orsay, 1987)
- [25] G. Herzberg, "Molecular spectra and molecular structure, I : Spectra of diatomic molecules" (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950)
- [26] A. Budo, *ZS. f. Phys.* **96**, 219 (1935)

ETUDE PRELIMINAIRE DE LA COLLISION REACTIVE



I. Introduction

II. Dispositif expérimental

III. Considérations énergétiques

III.1. Système {Ti + O₂}

III.2. Système {Ti + NO}

III.3. Distributions rovibrationnelles des produits TiO

III.4. Largeur Doppler des profils de fluorescence

IV. Détection des produits TiO

I. Introduction

Notre étude de la collision réactive $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO} + \text{O}$ consiste à appliquer les techniques laser d'analyse à haute résolution pour déterminer les mécanismes élémentaires de cette réaction. En effet, la détection par fluorescence induite par laser des produits TiO et l'analyse des profils Doppler correspondants devraient conduire à la mesure de leur vitesse dans le centre de masse, donc à la mesure de l'énergie cinétique qu'ils ont acquise : on identifierait ainsi le ou les niveaux responsables de la réaction. Bien entendu, ceci n'est pas le seul but à atteindre, la détermination des distributions rovibrationnelles et angulaires des produits, l'étude de l'influence de l'énergie de collision et des effets de symétrie sont des observables dont la connaissance est capitale pour la compréhension des mécanismes réactionnels.

Une autre réaction intéressante consisterait à étudier le système $\{\text{Ti} + \text{NO}\}$ qui conduirait normalement aux produits $\text{TiO} + \text{N}$ mais qui, en présence d'une excitation électronique adéquate de l'atome de titane, conduirait aux produits $\text{TiN} + \text{O}$.

La dynamique des réactions d'oxydation de titane n'a été étudiée à notre connaissance qu'à deux reprises :

* Dubois et Gole [1] ont étudié les collisions réactives de Ti avec O_2 , NO_2 et N_2O en géométrie jet sur gaz. Leur expérience consistait en la détection et l'analyse de la chimiluminescence des produits TiO. Ils ont ainsi observé le spectre de TiO correspondant aux transitions $\text{C } ^3\Delta \rightarrow \text{X } ^3\Delta$, $\text{B } ^3\Pi \rightarrow \text{X } ^3\Delta$ et $\text{c } ^1\phi \rightarrow \text{a } ^1\Delta$ et étudié l'influence de la pression de O_2 et de la température de la source de Ti sur l'intensité de la chimiluminescence de TiO produit dans le niveau $v' = 0$ de l'état $\text{C } ^3\Delta$. Ils en ont déduit que la réaction $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO} + \text{O}$ se fait en une collision unique et que ce sont les niveaux métastables de Ti qui conduiraient à la formation de TiO ($\text{C } ^3\Delta, v' = 0$). En revanche, pour le système $\{\text{Ti} + \text{N}_2\text{O}\}$, ils ont conclu que c'est l'état fondamental de Ti qui conduirait à la formation de TiO ($\text{C } ^3\Delta, v' = 0$). A partir de cette étude, ils ont déterminé l'énergie de dissociation de TiO :

$$D_0^0(\text{TiO}) = 159,8 \pm 3 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad (1 \text{ kcal.mole}^{-1} \approx 4,33 \cdot 10^{-2} \text{ eV}).$$

* Parson, Geiger et Conway [2] ont détecté et analysé la chimiluminescence des états $C^3\Delta$, $B^3\Pi$, $A^3\Phi$ et $E^3\Pi$ de TiO produit de la réaction $Ti + O_2 \rightarrow TiO + O$ en jets croisés et ils ont déterminé les populations relatives des produits dans ces différents états électroniques. Ils ont étudié les variations de l'intensité de cette chimiluminescence en fonction de la température de la source de Ti et en fonction de l'énergie de O_2 (chauffage et ensemencement du jet de O_2). Ils en ont conclu que la réaction se fait en collision unique et que c'est l'état fondamental de Ti qui conduit à la formation de TiO dans l'état $A^3\Phi$. Ils ont aussi déterminé la distribution vibrationnelle des produits TiO ($A^3\Phi$) pour $0 \leq v' \leq 6$ et montré qu'elle est en bon accord avec une distribution statistique. A noter, que ces auteurs ont fait le même type d'étude pour la réaction d'oxydation du vanadium : $V + O_2 \rightarrow VO + O$.

Dans ces études, d'une part la détection de la chimiluminescence ne permet pas d'avoir des renseignements sur la population de l'état fondamental des produits, d'autre part la résolution est limitée par le dispositif d'analyse utilisé d'où l'impossibilité de déterminer la distribution rotationnelle des produits.

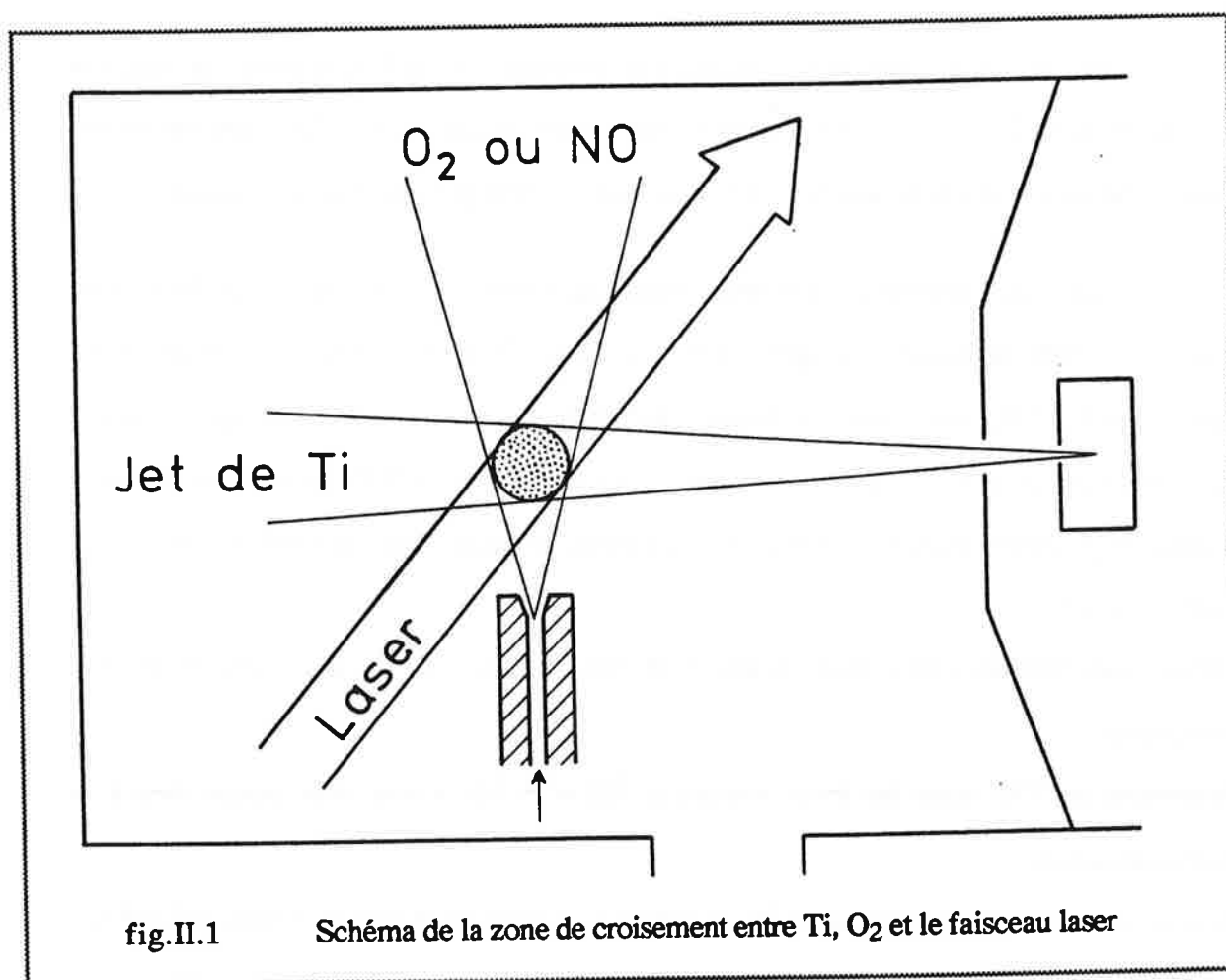
La cinétique des réactions du titane avec O_2 , NO et N_2O a été étudiée récemment par Ritter et al.[3, 4]. Ils ont mesuré la vitesse de ces réactions dans des conditions expérimentales se rapprochant de celles obtenues en géométrie jet sur gaz dans la mesure où ils utilisaient soit une cathode creuse, soit une source à évaporation laser pour obtenir la vapeur de titane. Leurs mesures à 300 K indiquent de faibles vitesses de réaction et montrent l'existence d'une barrière de potentiel non négligeable sur le chemin de réaction. En considérant les corrélations électroniques des réactants et produits, ces auteurs ont montré que la réaction du titane atomique dans son état fondamental $3d^2 4s^2$ à 3F avec O_2 , NO ou N_2O peut difficilement conduire aux produits TiO dans leur état fondamental $X^3\Delta$ mais plutôt à certains états excités. A 300 K, ils ont obtenu une section efficace de $0,26 \text{ \AA}^2$ pour $Ti + O_2$ et $1,33 \text{ \AA}^2$ pour $Ti + NO$. Pour ces deux réactions, la barrière de potentiel serait de l'ordre 0,17 eV.

Dans ce chapitre, nous présenterons l'étude préliminaire de la collision réactive $Ti + O_2 \rightarrow TiO + O$. Elle concerne la détermination des conditions énergétiques de la réaction,

le calcul des distributions rovibrationnelles des produits TiO dans l'hypothèse où elles seraient statistiques, l'observation de la chimiluminescence des produits TiO et les essais de détection de la fluorescence induite par laser. L'étude sera faite aussi pour la réaction, moins exoénergétique, $\text{Ti} + \text{NO} \rightarrow \text{TiO} + \text{N}$ qui, elle, ne donne pas lieu à la chimiluminescence des produits TiO.

II. Dispositif expérimental

Le montage expérimental utilisé pour l'étude de la collision réactive $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO} + \text{O}$ en géométrie jet sur gaz a déjà été décrit en partie dans le premier chapitre (chp.1.fig.V.2).



La figure II.1 représente le schéma de principe de l'expérience : le jet de titane (chp.1.III) croise dans la chambre de collisions une vapeur de O_2 (ou NO) introduite à travers une seringue hypodermique réglable en position, de 0,1 mm de diamètre et dont la direction est

perpendiculaire à l'axe du jet. Le laser à colorant (chp.1.V), perpendiculaire au plan de collisions, excite les molécules de TiO immédiatement après leur formation au volume de collisions. La lumière de fluorescence induite par laser émise par ces molécules est collectée par le miroir parabolique, focalisée sur le photomultiplicateur par le système optique et enfin détectée par l'amplificateur à détection synchrone. Nombres d'ondes et largeurs des profils de fluorescence sont mesurés, par interpolation, en prenant comme référence le spectre d'absorption de l'iode et les franges d'interférence de l'étalon Fabry-Perrot.

III. Considérations énergétiques

III.1. Système {Ti + O₂}

En considérant les énergies cinétiques et internes des espèces intervenant dans la collision réactive $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO} + \text{O}$ en géométrie jet sur gaz, nous allons déterminer les niveaux rotationnels et vibrationnels de TiO susceptibles d'être peuplés dans la collision.

La figure III.1 représente le schéma énergétique relatif à la formation de TiO. Nous avons pris comme référence l'énergie des trois atomes {Ti + O + O} isolés et nous avons supposé que Ti et O₂ sont dans leur niveau fondamental. Cette figure montre que l'énergie disponible dans le système {Ti + O₂} permet la formation de TiO selon trois chemins réactionnels possibles, dans l'hypothèse où il n'y a pas de barrière de potentiel ou que celle-ci est inférieure à E_c :

- formation de TiO dans l'état fondamental $X^3\Delta$ avec population d'une quinzaine de niveaux vibrationnels.

- formation de TiO dans les états excités $E^3\Pi$ et $A^3\Phi$. Cette voie donne lieu à la chimiluminescence.

- formation de TiO dans le niveau ($X^3\Delta, v'' = 0$) et excitation de O dans le niveau $2s^2 4p^4 1D$.

Ce chemin est cependant très peu probable [1] et on n'en tiendra pas compte par la suite.

Le bilan d'énergie de la réaction est :

$$-D_0^0(\text{O}_2) + E_c = -D_0^0(\text{TiO}) + E_{v,J} + \Delta E \quad (\text{III.1})$$

où :

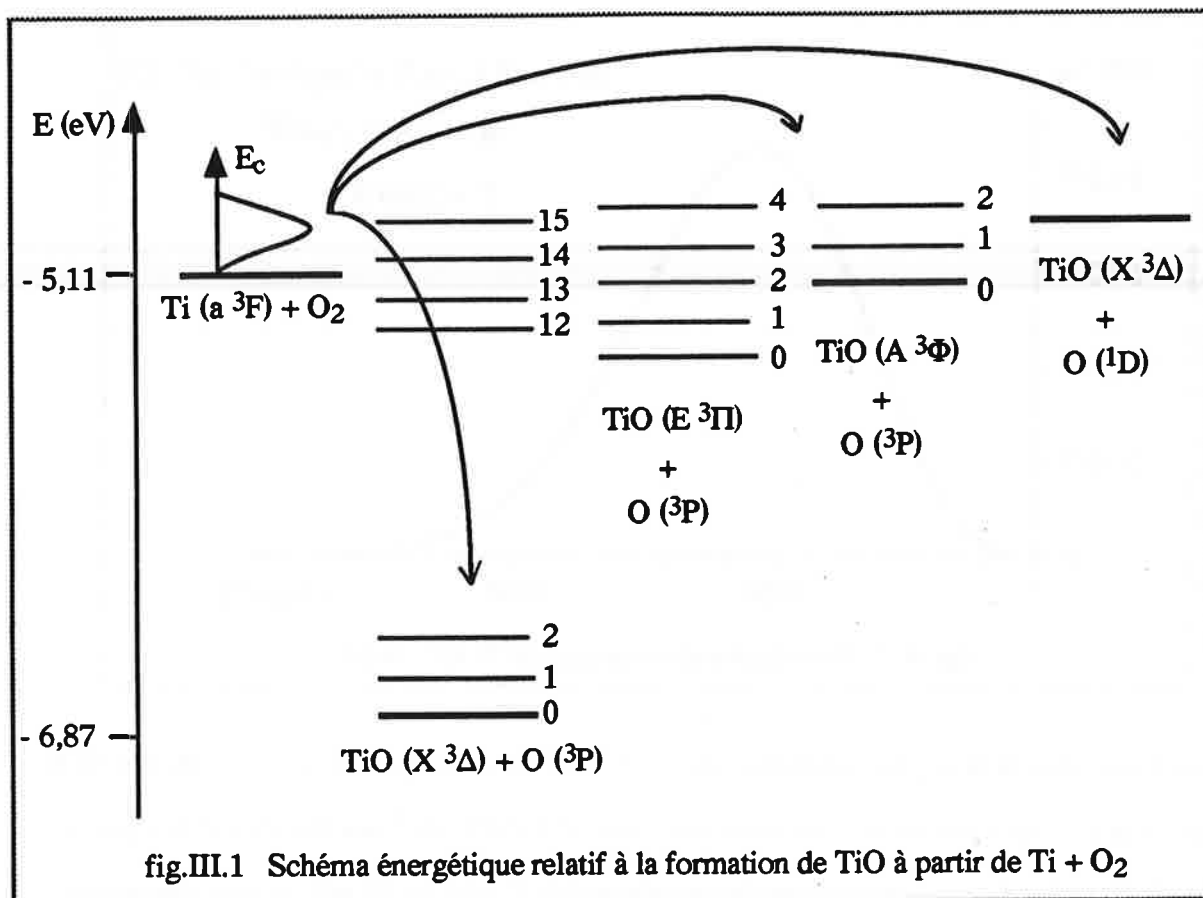


fig.III.1 Schéma énergétique relatif à la formation de TiO à partir de Ti + O₂

* $D_0^0(\text{TiO}) \approx 6,87 \pm 0,06 \text{ eV}$ [1] et $D_0^0(\text{O}_2) \approx 5,11 \text{ eV}$ [6] sont les énergies de dissociation, à partir de $v'' = 0$, des molécules TiO et O₂. L'exoénergéticité du système est donc :

$$D_0^0(\text{TiO}) - D_0^0(\text{O}_2) \approx 1,76 \text{ eV} \approx 14200 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{III.2})$$

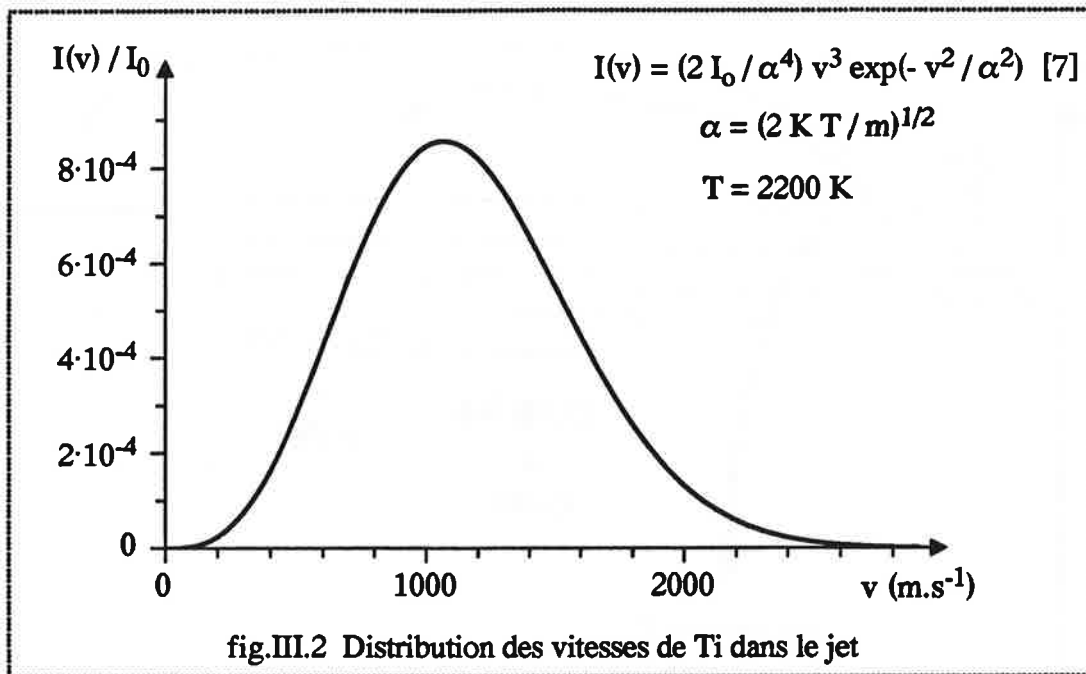
* E_c est l'énergie cinétique des réactants dans le référentiel du centre de masse. Son expression est la suivante :

$$E_c = \frac{1}{2} \mu V_r^2 = \frac{1}{2} \frac{m_{\text{Ti}} m_{\text{O}_2}}{m_{\text{Ti}} + m_{\text{O}_2}} (v_{\text{Ti}}^2 + v_{\text{O}_2}^2) \quad (\text{III.3})$$

où μ la masse réduite des réactants, V_r leur vitesse relative, m_i la masse de l'espèce i et V_i sa vitesse dans le référentiel du laboratoire.

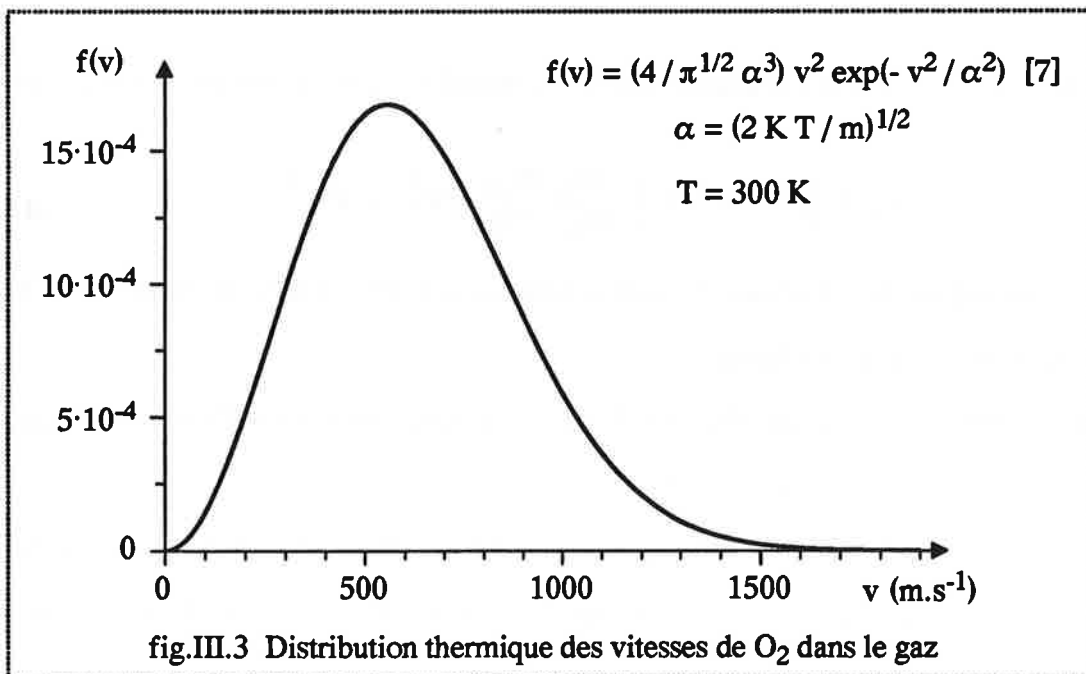
La dispersion de l'énergie cinétique E_c est due essentiellement à la divergence angulaire et à la distribution des vitesses de O₂ et Ti :

- Pour le jet de titane (cf.chp.1), la divergence angulaire est très faible ($\pm 1^\circ$). En revanche, la distribution des vitesses dans le jet présente une dispersion de l'ordre de 100 % comme indiqué dans la figure II.2.

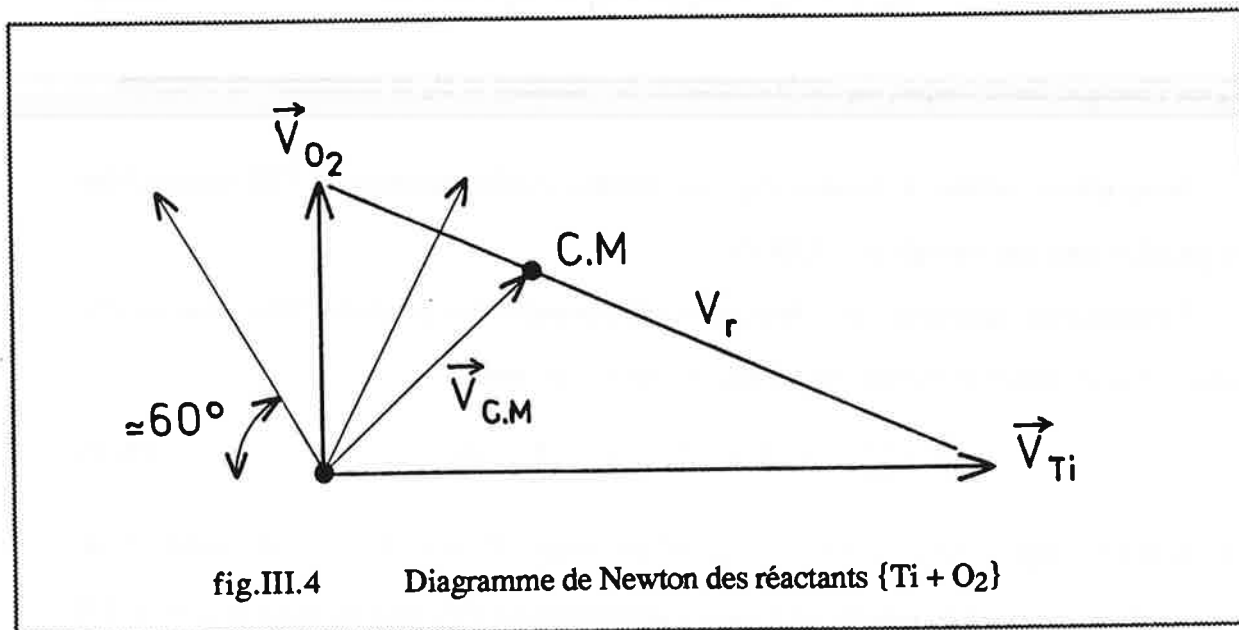


- Pour déterminer la divergence angulaire de O₂, nous avons remplacé O₂ par NO₂ et détecté sa fluorescence induite par laser. Les raies observées à 17025 cm⁻¹ ont été identifiées grâce à l'atlas de NO₂ [8]. La largeur Doppler de ces raies est de l'ordre de 30 mK, ce qui correspond à une divergence angulaire de l'ordre de ± 30°.

Dans la figure III.3, nous avons représenté la distribution thermique des vitesses dans la vapeur d'oxygène.



Dans la figure III.4 (diagramme de Newton), nous avons représenté les variations de la vitesse relative V_r en fonction de la dispersion angulaire de l'oxygène.



Ce diagramme indique qu'en l'absence d'une dispersion de vitesses très élevée, la vitesse relative aurait une direction privilégiée.

Pour une vitesse moyenne des atomes de Ti dans le jet de l'ordre de 1000 m.s⁻¹ (chp.1) et une vitesse moyenne des molécules de O₂ de l'ordre de 400 m.s⁻¹, l'énergie cinétique moyenne des réactants dans le référentiel du centre de masse est $E_c \approx 0,15$ eV.

L'énergie disponible dans le système {Ti + O₂} est alors :

$$E = D_0^0(\text{TiO}) - D_0^0(\text{O}_2) + E_c \quad (\text{III.4})$$

elle est de l'ordre de 1,95 eV. Cette énergie E est l'un des paramètres les plus importants de la collision. Malheureusement, elle est assez mal définie dans notre cas à cause de la dispersion de l'énergie cinétique.

* ΔE est l'énergie cinétique des produits TiO et O dans le référentiel du centre de masse. Elle est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta E = \frac{1}{2} \frac{m_{\text{TiO}} m_{\text{O}}}{m_{\text{TiO}} + m_{\text{O}}} (v_{\text{TiO}}^2 + v_{\text{O}}^2) = \frac{1}{2} M \frac{m_{\text{TiO}}}{m_{\text{O}}} w_{\text{TiO}}^2 \quad (\text{III.5})$$

où M est la masse des trois atomes {Ti + O + O} et w_{TiO} la vitesse de TiO dans le référentiel du centre de masse.

* $E_{v,J}$ est l'énergie interne (électronique, vibrationnelle et rotationnelle) des produits TiO, elle

s'écrit dans l'approximation du rotateur rigide sous la forme suivante [6] :

$$E_{v,J} \approx T_e + \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J (J + 1) \quad (\text{III.6})$$

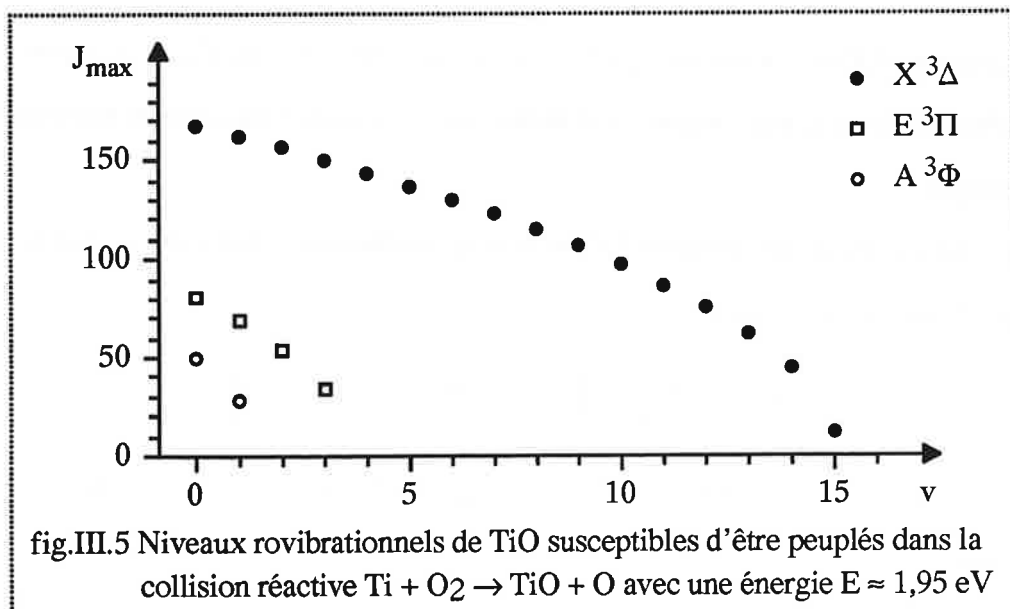
où T_e est l'énergie électronique, ω_e est la constante de vibration et B_e la constante de rotation.

Nous allons estimer le nombre $N_{v,J}$ de niveaux rovibrationnels de TiO susceptibles d'être peuplés avec une énergie $E \approx 1,95$ eV.

L'expression approchée de l'énergie rovibrationnelle des produits TiO, déduite des équations (III.1), (III.4) et (III.6), s'écrit sous la forme suivante :

$$\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J (J + 1) \approx E - T_e - \Delta E \quad (\text{III.7})$$

En utilisant cette expression pour les trois états électroniques $X^3\Delta$, $E^3\Pi$ et $A^3\Phi$, on détermine le nombre de niveaux vibrationnels ($v \leq v_{\max}$) susceptibles d'être peuplés dans la collision et pour chacun d'eux on détermine le niveau rotationnel J_{\max} le plus élevé. La figure III.5 montre qu'avec une énergie $E \approx 1,95$ eV on peut peupler 16 niveaux vibrationnels dans l'état $X^3\Delta$, 4 niveaux vibrationnels dans l'état $E^3\Pi$ et 2 niveaux vibrationnels dans l'état $A^3\Phi$. En tenant compte des niveaux de structure fine et du dédoublement Λ , le nombre total de niveaux rovibrationnels de TiO susceptibles d'être peuplés au cours de la collision avec $E \approx 1,95$ eV est $N_{v,J} = 6264$ (5319 niveaux dans l'état $X^3\Delta$, 714 niveaux dans l'état $E^3\Pi$ et 231 niveaux dans l'état $A^3\Phi$).



III.2. Système {Ti + NO}

Un raisonnement identique peut être appliqué à la réaction $\text{Ti} + \text{NO} \rightarrow \text{TiO} + \text{N}$.

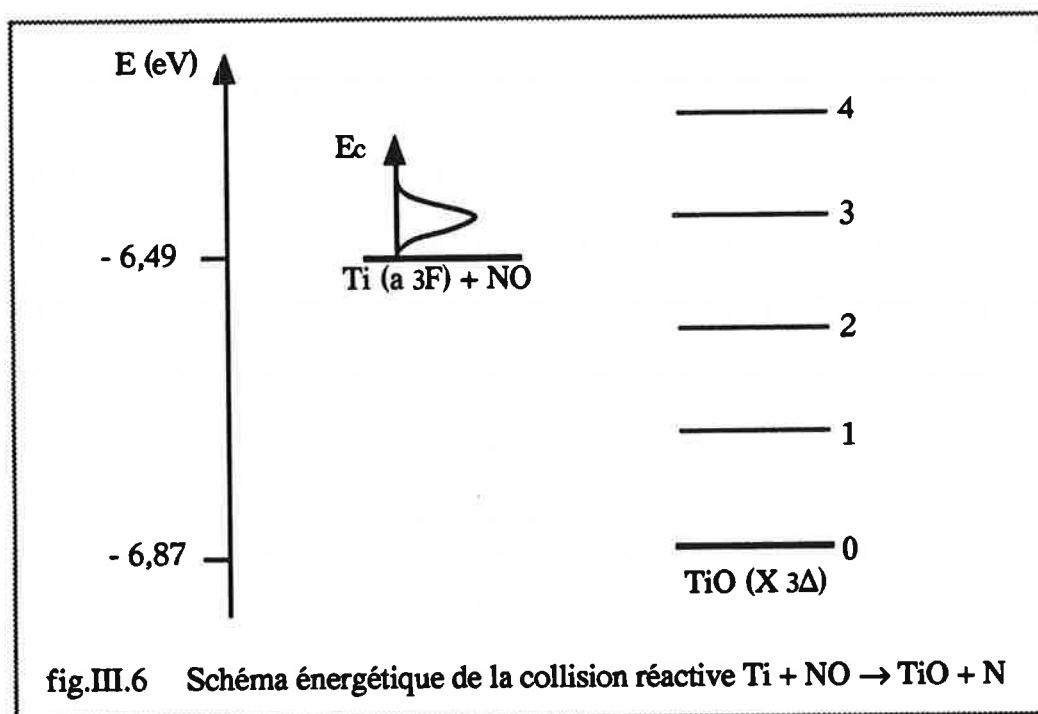
Le bilan d'énergie de cette réaction est :

$$-D_0^0(\text{NO}) + E_c = -D_0^0(\text{TiO}) + E_{v,J} + \Delta E$$

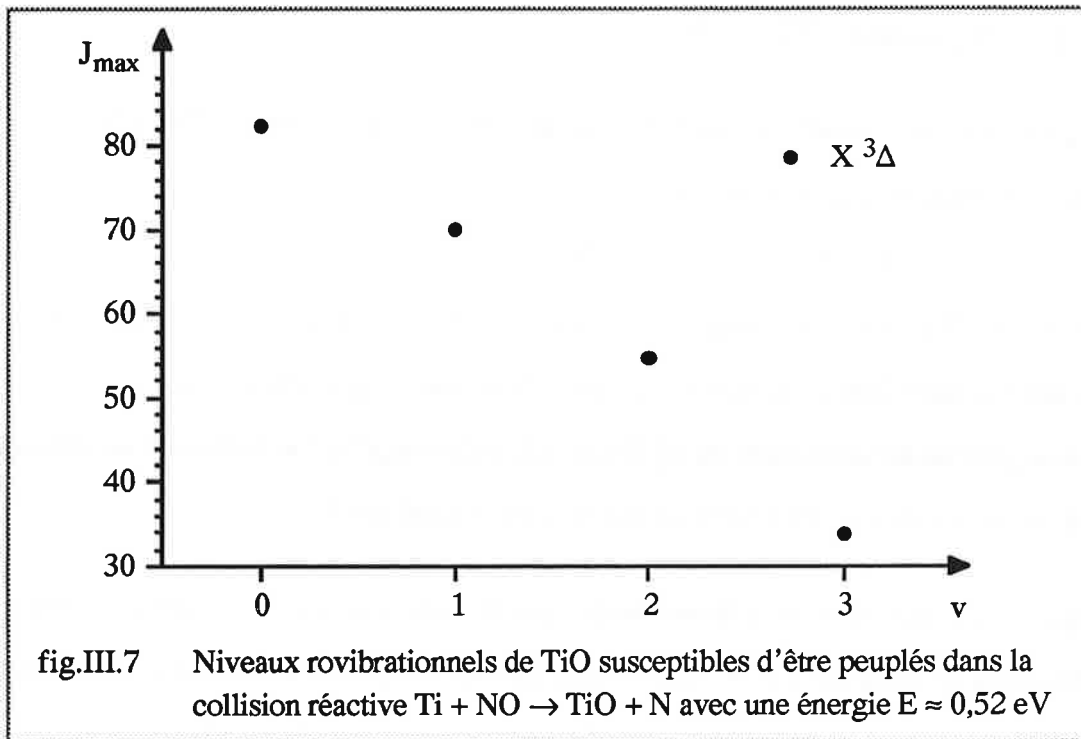
où $D_0^0(\text{NO}) \approx 6,49 \text{ eV}$ [6] est l'énergie de dissociation de NO et $E_c \approx 0,15 \text{ eV}$ est l'énergie cinétique des réactants dans le référentiel du centre de masse ($V_{\text{NO}} \approx 500 \text{ m.s}^{-1}$).

L'exoénergéticité de la réaction est $D_0^0(\text{TiO}) - D_0^0(\text{NO}) \approx 0,37 \text{ eV} \approx 2920 \text{ cm}^{-1}$ et l'énergie disponible dans le système {Ti + NO} est $E \approx 0,52 \text{ eV} \approx 4160 \text{ cm}^{-1}$.

La figure III.6 représente le schéma énergétique de cette réaction et montre que l'énergie disponible dans le système {Ti + NO} permettrait la formation de TiO dans 4 niveaux vibrationnels de l'état fondamental $X^3\Delta$ et ne donnerait pas lieu à la chimiluminescence.



En utilisant l'équation (III.7) et en tenant compte des niveaux de structure fine et du dédoublement Λ , nous avons déterminé (fig.III.7) le nombre de niveaux rovibrationnels susceptibles d'être peuplés dans la collision : $N_{v,J} = 720$, tous dans l'état $X^3\Delta$.



III.3. Distributions rovibrationnelles des produits TiO

La détermination expérimentale des distributions rotationnelles et vibrationnelles des produits TiO est l'un des buts à atteindre pour comprendre le mécanisme de la collision réactive. En l'absence d'informations expérimentales, le plus simple pour représenter ces distributions est de supposer qu'elles sont statistique. Dans ce cas, la probabilité de produire TiO dans un niveau rovibrationnel (v, J) est donnée par l'expression suivante [9] :

$$p(v, J) = P(v, J) / \sum_x \sum_{v=0}^{v_{\max}} \sum_{J=0}^{J_{\max}(v)} P(v, J) \quad (\text{III.8})$$

où

* x représente les états électroniques $X^3\Delta$, $E^3\Pi$ et $A^3\Phi$.

* v_{\max} est le niveau vibrationnel le plus élevé susceptible d'être peuplé énergétiquement dans un état électronique donné (fig.III.5).

* $J_{\max}(v)$ est le niveau rotationnel le plus élevé susceptible d'être peuplé pour un v donné dans chacun des trois états électroniques (fig.III.5).

* $P(v, J)$ est la distribution rovibrationnelle statistique dont l'expression est la suivante [9] :

$$P(v, J) = (2J + 1) (E - E_{v, J})^{1/2} \exp\left(\frac{-E_{v, J}}{E}\right) \quad (\text{III.9})$$

où E est l'énergie disponible dans le système et $E_{v, J}$ est l'énergie interne des produits.

Pour la réaction $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO} + \text{O}$, la figure III.8 représente la probabilité statistique $p(v, J)$ de produire TiO dans un niveau rovibrationnel (v, J) de l'état $X^3\Delta$, $E^3\Pi$ ou $A^3\Phi$ avec une énergie $E \approx 1,95$ eV. Cette figure montre que pour un (v, J) donné, la probabilité statistique de produire TiO dans l'état $X^3\Delta$ est 6 fois plus grande que celle correspondant à l'état $E^3\Pi$ et 12 fois plus grande que celle correspondant à l'état $A^3\Phi$. Le maximum de probabilité ($\approx 1,5 \cdot 10^{-3}$) est obtenu pour le niveau rovibrationnel $(v = 0, J = 90)$ de l'état $X^3\Delta$.

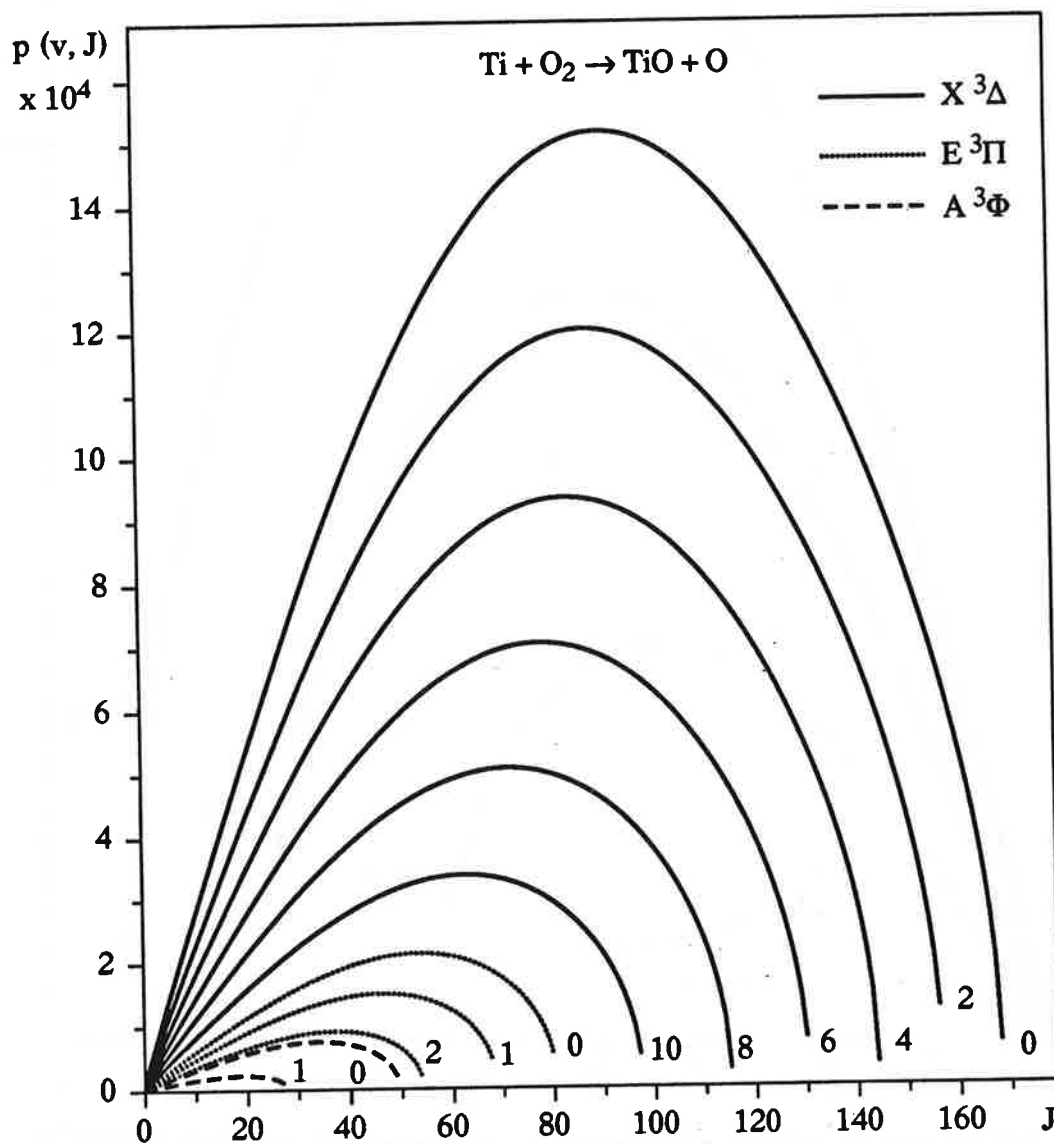


fig.III.8 Probabilité statistique de peupler les niveaux rovibrationnels de TiO

Pour la réaction $\text{Ti} + \text{NO} \rightarrow \text{TiO} + \text{N}$, nous avons représenté dans la figure III.9 la probabilité statistique $p(v, J)$ de produire TiO dans les niveaux rovibrationnels (v, J) de l'état $X^3\Delta$ avec une énergie $E \approx 0,52 \text{ eV}$. La probabilité maximale ($\approx 10^{-2}$) est obtenue pour le niveau rovibrationnel $(v = 0, J = 46)$ de l'état $X^3\Delta$.

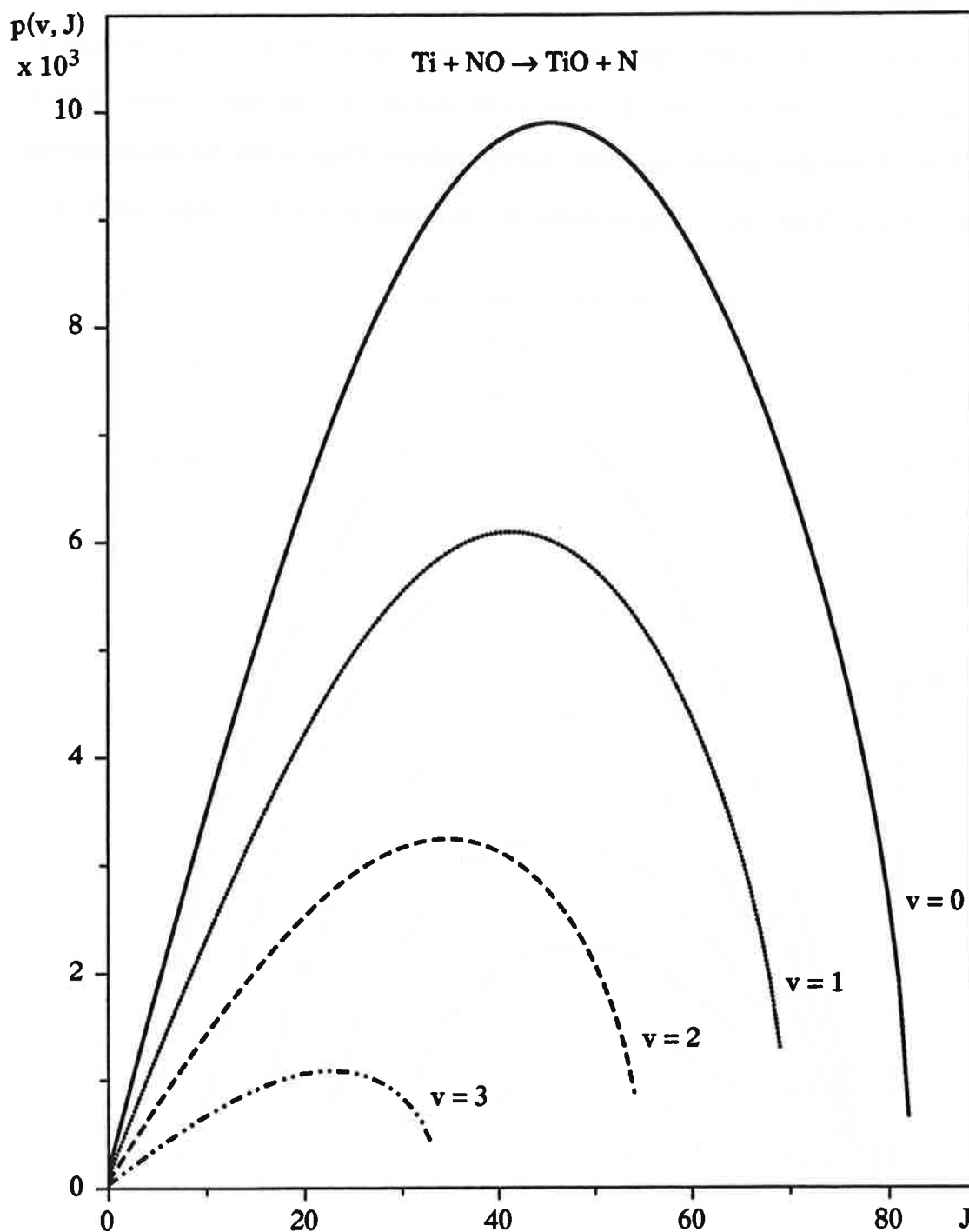


fig.II.8 Probabilité statistique de peupler les niveaux rovibrationnels de $\text{TiO} (X^3\Delta)$

III.4. Largeur Doppler des profils de fluorescence

La mesure de la largeur des profils de fluorescence permet d'établir un bilan précis de la réaction. Dans l'hypothèse la plus simple d'une diffusion isotrope des produits, la largeur Doppler $\Delta\sigma_D$ des profils de fluorescence de TiO correspondant à une vitesse w_{TiO} dans le référentiel du centre de masse s'écrit [9-11] :

$$\Delta\sigma_D = \sigma_0 \frac{2 w_{TiO}}{c} \quad (III.10)$$

où σ_0 est le nombre d'ondes de la transition considérée.

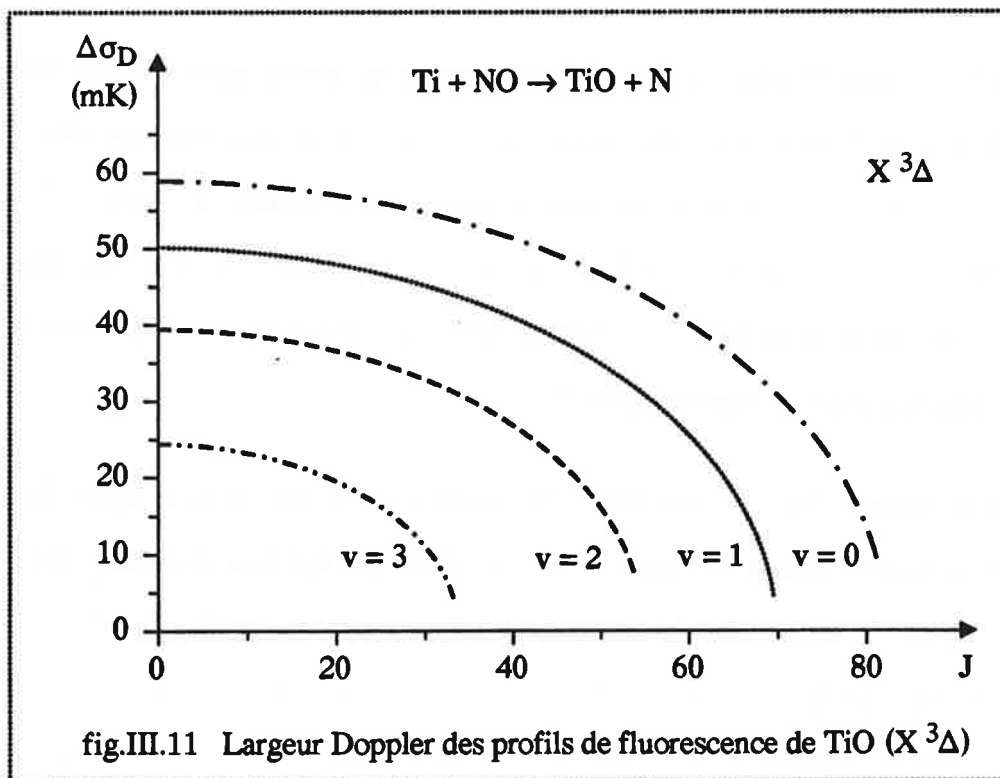
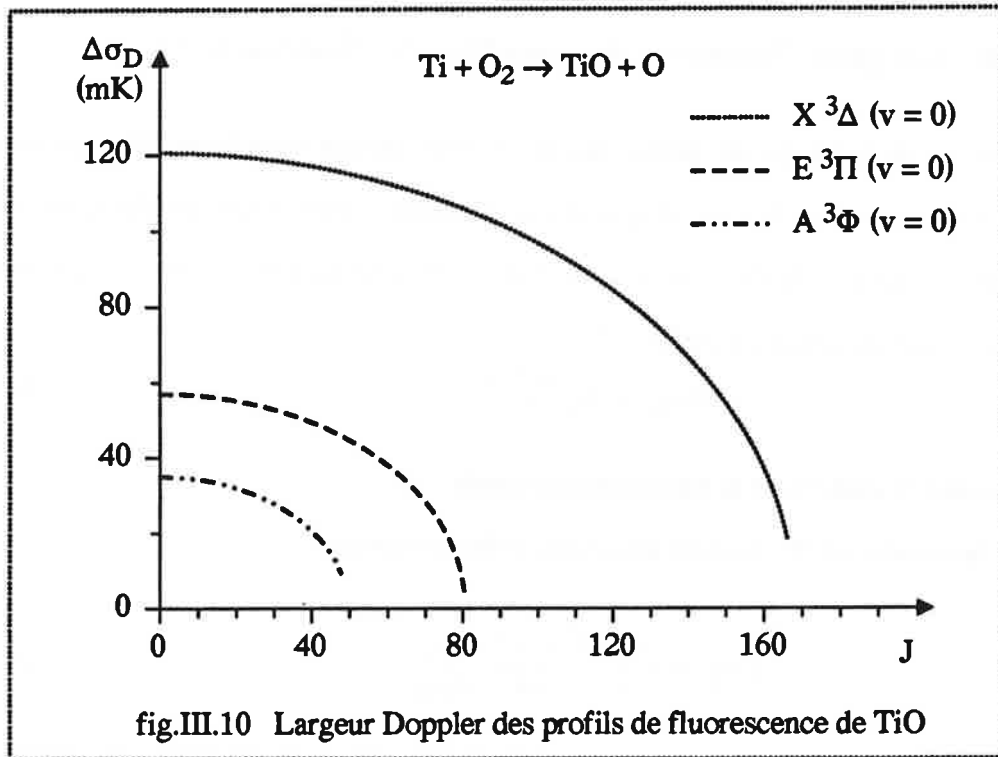
En utilisant l'équation (III.5), on écrit $\Delta\sigma_D$ sous la forme suivante :

$$\Delta\sigma_D = \frac{2 \sigma_0}{c} \left(\frac{2 \Delta E}{M} \frac{m_O}{m_{TiO}} \right)^{1/2} \quad (III.11)$$

Pour une énergie cinétique des réactants E_c donnée, l'énergie cinétique des produits ΔE et par conséquent leur vitesse dans le centre de masse dépend de l'état dans lequel la molécule de TiO a été produite. Pour chaque niveau rovibrationnel susceptible d'être peuplé, nous avons déterminé ΔE (éq.III.7) puis $\Delta\sigma_D$ (éq.III.11).

Pour la réaction $Ti + O_2 \rightarrow TiO + O$, nous avons représenté dans la figure III.10 les variations de $\Delta\sigma_D$ en fonction de J , dans le cas où TiO est produit dans le niveau vibrationnel $v = 0$ des états $X^3\Delta$, $E^3\Pi$ et $A^3\Phi$. Cette figure montre que si l'on excite la raie R_{1ee} (90) de la bande (1, 0) du système ($B^3\Pi - X^3\Delta$) à $\sigma_0 = 16890,623 \text{ cm}^{-1}$ et que l'on détecte la fluorescence vers les niveaux ($v'' = 2, J'' = 90, 91$ et 92) de l'état $X^3\Delta$, on doit s'attendre à un profil dont la largeur est de l'ordre de 100 mK.

Pour la réaction $Ti + NO \rightarrow TiO + N$, nous avons reporté dans la figure III.11 les variations de $\Delta\sigma_D$ en fonction de J dans le cas où TiO est produit dans le niveau vibrationnel $v = 0$ de l'état $X^3\Delta$. Cette figure montre que si l'on sonde le niveau $X^3\Delta$ ($v'' = 0, J'' = 46$) en excitant la raie Q_{1ef} (46) de la bande (1, 0) à $\sigma_0 = 17006,895 \text{ cm}^{-1}$ et que l'on détecte la fluorescence vers les niveaux $X^3\Delta$ ($v'' = 2, J'' = 45, 46$ et 47), on doit s'attendre à un profil de fluorescence dont la largeur Doppler est de l'ordre de 50 mK.

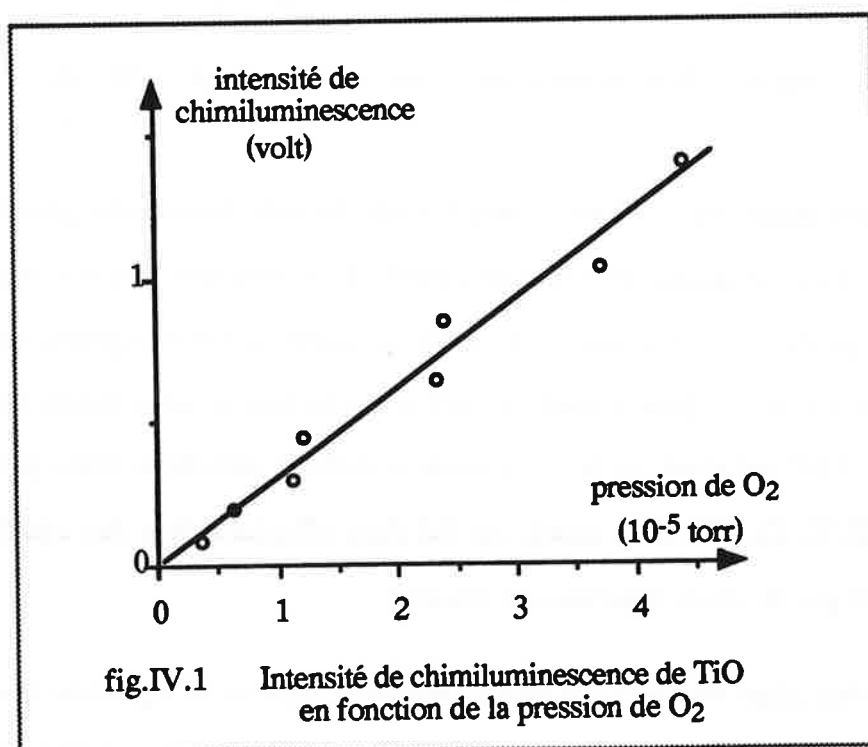


IV. Détection des produits TiO

Chimiluminescence

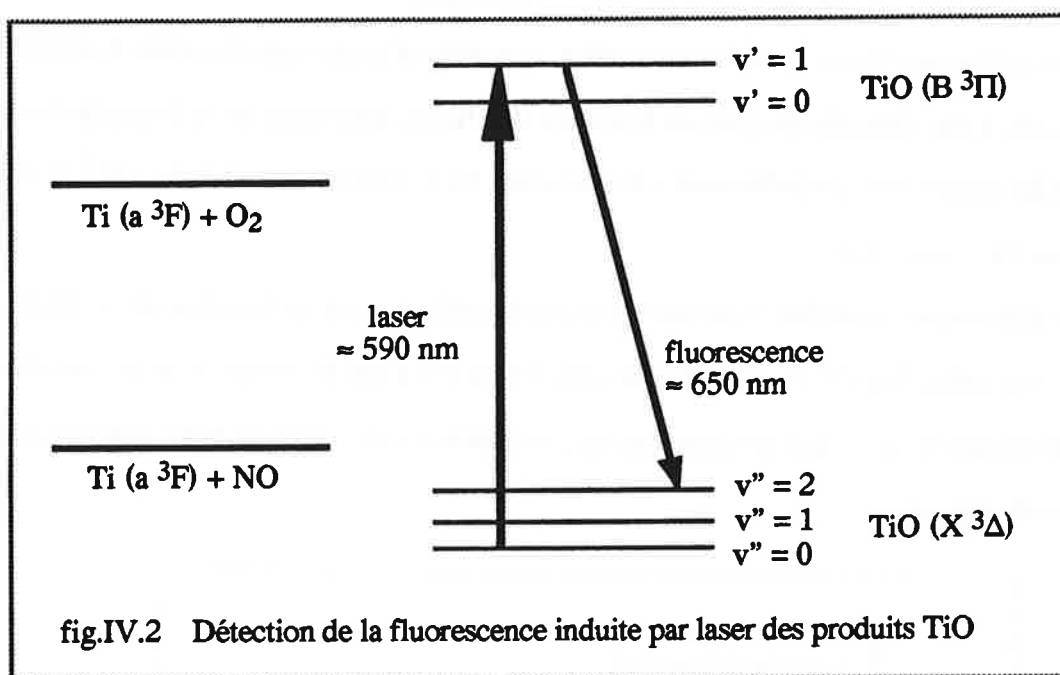
Nous avons observé à 632 nm la chimiluminescence des molécules TiO pour la réaction $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO} + \text{O}$. Ceci a été obtenu avec un jet de titane dont le flux était de l'ordre de 10^{14} atomes. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et une pression de vapeur d'oxygène de l'ordre de 10^{-5} torr dans la chambre de collisions. Cette chimiluminescence, que nous n'avons pas cherchée à analyser spectralement, a été détectée en continu à travers des filtres spectraux de ± 5 nm de bande passante. Elle correspond probablement à la séquence $\Delta v = 1$ du système ($A^3\Phi - X^3\Delta$) déjà observée par Parson et al [2].

Par ailleurs, en mesurant l'intensité de la chimiluminescence en fonction de la pression de vapeur d'oxygène (fig.IV.1), nous avons vérifié qu'il n'y a pas formation d'autres produits comme par exemple TiO_2 qui nécessiterait une collision à trois corps et donc une variation quadratique du signal.



Fluorescence induite

Les premières expériences de détection de la fluorescence induite par laser des molécules de TiO produites dans la collision réactive $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO} + \text{O}$ consistaient à exciter les transitions $X^3\Delta (v'' = 0, J'') \rightarrow B^3\Pi (v' = 1, J')$ et à détecter la fluorescence totale correspondant aux transitions $B^3\Pi (v' = 1, J') \rightarrow X^3\Delta (v'' = 2, J'')$ (fig.II.12).



Ces premiers essais ont été effectués avec le jet de titane de "la première génération" qui, malheureusement, émettait beaucoup de lumière parasite. Le tube d'arrivée d'oxygène avait une position fixée au préalable et on ne pouvait donc pas contrôler sous vide la position de la zone de collisions. Le signal de fluorescence de TiO a été recherché en sondant les niveaux ($X^3\Delta, v'' = 0, J'' \leq 50$) qui n'ont pas la plus grande probabilité statistique d'être peuplés dans la collision (cf.III.3). Ces premiers essais ont été donc effectués dans des conditions peu favorables et n'ont pas donné de résultats convaincants.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à détecter le signal de fluorescence induite de TiO suite à la réaction $\text{Ti} + \text{NO} \rightarrow \text{TiO} + \text{N}$. Si les conditions expérimentales n'ont pas changé par rapport aux essais effectués sur le système précédent, les conditions énergétiques de cette réaction sont plus favorables. En effet, comme on l'a vu précédemment, les niveaux sondés ($X^3\Delta, v'' = 0, J'' \leq 50$) de TiO ont une probabilité statistique dix fois plus

élevée d'être peuplés. Malgré cela, les résultats obtenus n'ont pas été reproductibles.

Pour surmonter ces multiples difficultés, nous avons décidé d'entreprendre une étude précise de la spectroscopie de TiO (cf.chp.4) afin de :

- sonder les niveaux rovibrationnels de TiO qui ont le maximum de probabilité statistique d'être peuplés, c'est à dire les niveaux ($X^3\Delta, v'' = 0, J'' \approx 90$) pour {Ti + O₂} et les niveaux ($X^3\Delta, v'' = 0, J'' \approx 46$) pour {Ti + NO}.
- choisir le meilleur système d'excitation et de détection de la fluorescence, en tenant compte de l'intensité des raies d'absorption (cf.chp.4) et des coefficients de Franck-Condon [2, 12].
- chercher des raies d'absorption suffisamment isolées pour observer des profils Doppler larges (≈ 100 mK).

Par ailleurs, nous avons introduit plusieurs améliorations au dispositif expérimental :

- le jet de titane de "la deuxième génération" (cf.chp.1.II), nous a permis, entre autres, de diminuer considérablement la lumière parasite émise par le four.
- le tube d'arrivée d'oxygène est placé sur un support réglable en position sous vide. Nous pouvons ainsi mieux définir la zone de croisement entre Ti, O₂ et le faisceau laser.
- les filtres optiques utilisés actuellement ont des bandes passantes plus étroites qui permettent de mieux éliminer la lumière diffusée par le four.

Ordre de grandeur du signal de fluorescence induite

Nous allons déterminer l'ordre de grandeur du signal S de la fluorescence induite par laser des molécules TiO en fonction des caractéristiques du dispositif expérimental.

La section efficace totale de réaction s'écrit sous la forme suivante [9, 11] :

$$\sigma = \frac{N_{\text{TiO}}/s}{n_{\text{Ti}} n_{\text{O}_2} V_r \Delta V} \quad (\text{IV.1})$$

où N_{TiO}/s est le nombre de molécules TiO produites par unité de temps, n_{Ti} et n_{O_2} sont les densités de Ti et O₂ au volume de collision ΔV et V_r est la vitesse relative des produits dans le référentiel du centre de masse.

Nous allons supposer que chaque molécule TiO sondée émet un photon et un seul. Comme il n'y a pas de redistribution collisionnelle dans une expérience en faisceaux croisés,

chaque molécule qui absorbe un photon a une probabilité très faible de retomber sur le niveau initialement excité. De plus, l'absorption est saturée [11, 13-15] : la fraction f des molécules excitées est égale à la quantité $[1 - \exp(-B \rho(\nu) \tau)]$ (en ne tenant pas compte de la dégénérescence des niveaux) [15] où B le coefficient d'émission stimulée, $\rho(\nu)$ la densité spectrale de rayonnement et τ le temps d'interaction ($\tau \approx 2,5 \mu\text{s}$). Dans notre cas, $B \rho(\nu) \tau \approx 200$ d'où $f \approx 1$.

Dans ces conditions, le nombre de photons collectés par le photomultiplicateur par unité de temps $N_{\text{ph}/s}$ est proportionnel au nombre de molécules TiO produites par unité de temps :

$$N_{\text{ph}/s} = N_{\text{TiO}/s} \varrho_{\text{P.M}} \varrho_{\text{M}} \varrho_{\text{L}} \varrho_{\text{F}} \varrho_{\text{F.I.L}} \quad (\text{IV.2})$$

où $\varrho_{\text{P.M}}$ est le rendement quantique du photomultiplicateur, ϱ_{M} est l'efficacité de collection du miroir parabolique, ϱ_{L} est la transmission des lentilles, ϱ_{F} est la transmission des filtres optiques et $\varrho_{\text{F.I.L}}$ est la fraction de la lumière de fluorescence détectée correspondant aux transitions $B \ ^3\Pi (\nu' = 1, J' = 90) \rightarrow X \ ^3\Delta (\nu'' = 2, J'' = 89, 90, 91)$, les autres transitions étant coupées par les filtres.

Les $N_{\text{ph}/s}$ détectés par le photomultiplicateur y génèrent un nombre égal d'électrons par seconde, d'où un courant :

$$I = e N_{\text{ph}/s} A_{\text{P.M}} \quad (\text{IV.3})$$

où $A_{\text{P.M}}$ est le coefficient d'amplification du photomultiplicateur et e la charge de l'électron.

La tension lue sur l'amplificateur à détection synchrone, de résistance R , est $U = R I$ et le signal S détecté (c'est à dire la tension par élément spectral) est :

$$S = U \frac{\delta\sigma}{\Delta\sigma_{\text{D}}} p(\nu, J) \quad (\text{IV.4})$$

où $\delta\sigma$ est la fonction d'appareil du dispositif, $\Delta\sigma_{\text{D}}$ est la largeur Doppler du profil de fluorescence et $p(\nu, J)$ est la probabilité statistique de peupler le niveau rovibrationnel (ν, J) sondé.

En utilisant les expressions (IV.1) - (IV.4), on écrit S sous la forme suivante :

$$S = R e A_{\text{P.M}} \left(\sigma n_{\text{Ti}} n_{\text{O}_2} w_r \Delta V \varrho_{\text{P.M}} \varrho_{\text{M}} \varrho_{\text{L}} \varrho_{\text{F}} \varrho_{\text{F.I.L}} \right) \frac{\delta\sigma}{\Delta\sigma_{\text{D}}} p(\nu, J) \quad (\text{IV.5})$$

Nous allons à présent donner, dans des conditions standard, l'ordre de grandeur des différents paramètres intervenant dans l'expression de S :

- * $n_{Ti} \approx 10^9$ atomes.cm⁻³ (chp.1.§.IV).
- * $\Delta V \approx 10$ mm³. Au volume de croisement, le faisceau laser et le jet de Ti ont des diamètres de l'ordre de 2,5 mm (fig.II.1).
- * $n_{O_2} \approx 2 \cdot 10^{13}$ molécules.cm⁻³. Cette densité au volume de collisions a été estimée à partir de la vitesse de pompage (≈ 1250 l / s) et de la pression de O₂ ($\approx 10^{-5}$ torr) maintenue dans la chambre de collisions.
- * $V_r \approx 1,24 \cdot 10^5$ cm.s⁻¹. Les vitesses de Ti et de O₂ dans le référentiel du laboratoire sont respectivement 1158 m.s⁻¹ et 500 m.s⁻¹ (fig.III.4).
- * Les rendements et efficacités des différents éléments du système de détection sont les suivants : $e_{P.M} \approx 0,15$ $e_M \approx 0,30$ $e_L \approx 0,25$ $e_F \approx 0,25$ $e_{F.I.L} \approx 0,30$
- * $R = 10^6 \Omega$; $A_{P.M} = 5 \cdot 10^5$
- * $\delta\sigma \approx 2$ mK (chp.1.VI et chp.4.II)
- * $\Delta\sigma_D \approx 100$ mK pour la raie R_{1ee} (90) de la bande (1, 0) du système (B ³Π - X ³Δ) à $\sigma_0 = 16890,623$ cm⁻¹ (fig.III.10).
- * $p(v, J) \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$ pour le niveau ($v'' = 0, J'' = 90$) de l'état X ³Δ (fig.III.8). En toute rigueur, cette valeur suppose que l'on peuple aussi les états E ³Π et A ³Φ.

Ainsi, pour une section efficace qui serait de 1 Å², le signal de fluorescence de TiO produit dans le niveau (X ³Δ, $v'' = 0, J'' = 90$) serait de l'ordre de 5 μV / élément spectral.

Pour la réaction Ti + NO → TiO + N, on suit la même démarche pour évaluer l'ordre de grandeur du signal :

- le niveau sondé (X ³Δ, $v'' = 0, J'' = 46$) pour détecter la fluorescence de TiO est celui qui a la probabilité maximale ($\approx 10^{-2}$) d'être peuplé dans la collision.
- on excite la raie Q_{1ef} (46) de la bande (1, 0) à $\sigma_0 = 17006,895$ cm⁻¹ et on détecte la fluorescence vers les niveaux ($v'' = 2, J'' = 45, 46$ et 47) de l'état X ³Δ, la largeur Doppler du profil attendu étant de l'ordre de 50 mK.
- on suppose que la densité de NO est du même ordre de grandeur que celle de O₂.

Ainsi, pour une section efficace qui serait de 1 \AA^2 , le signal de fluorescence de TiO produit dans le niveau ($X^3\Delta, v'' = 0, J'' = 46$) serait de l'ordre de $60 \mu\text{V} / \text{élément spectral}$.

Ces signaux sont-ils détectables avec notre dispositif expérimental ?

Lors des derniers essais de détection de la fluorescence induite, la réduction de la lumière parasite émise par le four et l'utilisation de filtres spectraux mieux adaptés ont permis de réduire le bruit détecté à des valeurs de $20 \mu\text{V}$. Pour $\text{Ti} + \text{O}_2$, nous avons en plus le bruit dû à la chimiluminescence émise au volume de collisions. Nous sommes donc à la limite de détection de signaux de l'ordre de $20 \mu\text{V} / \text{élément spectral}$. On arrive à la même conclusion en mesurant le bruit enregistré lors de l'étude de la bande (1, 0) du système ($B^3\Pi - X^3\Delta$) de TiO en jet : les signaux sont compris entre 2 et $20 \text{ mV} / \text{élément spectral}$ avec un rapport signal sur bruit de l'ordre de 100 (chp.4.figs.IV.1-IV.5).

Pour $\text{Ti} (a^3F) + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO} (X^3\Delta) + \text{O}$, Ritter et al.[4] et Brown et al.[5] ont mesuré une section efficace de $0,26 \text{ \AA}^2$ à 300 K, ce qui montre que le signal attendu est trop faible pour être détecté par notre dispositif actuel. En revanche, pour $\text{Ti} + \text{NO}$, la section efficace mesurée par Ritter et al.[4] est de $1,33 \text{ \AA}^2$ à 300 K et montre que le signal attendu est en principe détectable par notre dispositif expérimental, à la limite du rapport signal sur bruit.

Tout récemment, Clemmer et al.[16] ont étudié la cinétique des réactions du titane dans l'état fondamental $3d^2 4s^2 a^3F$ et l'état métastable $3d^3 4s a^5F$ avec NO, O_2 et N_2O . Ces auteurs ont d'une part confirmé les résultats de Ritter et al.[3, 4] en ce qui concerne la réactivité de $\text{Ti} (a^3F)$ et d'autre part, ils ont montré que la vitesse de réaction de $\text{Ti} (a^5F)$ avec NO, O_2 et N_2O est respectivement 20, 80 et 270 fois plus élevée que celle de $\text{Ti} (a^3F)$.

En tenant compte de ces résultats, plusieurs possibilités sont actuellement envisagées pour augmenter le signal de fluorescence de TiO :

- augmenter l'énergie de collision et surmonter la barrière de potentiel en ensemençant le jet de titane ou le jet d'oxygène, avec de l'hélium par exemple.
- exciter les atomes de titane pour augmenter la population des états métastables de la configuration $3d^3 4s$ dont on sait [4, 5] qu'ils corrélaient avec l'état $X^3\Delta$ de TiO. Ceci pourrait

être réalisé par une excitation électronique $3d^2 4s^2 \rightarrow 3d^2 4s 4p$ suivie d'une émission vers les états $3d^3 4s$.

Références du chapitre 5

- [1] L. H. Dubois, J. L. Gole, *J. Chem. Phys.* **66**, 779 (1977)
- [2] J. M. Parson, L. C. Geiger, T. J. Conway, *J. Chem. Phys.* **74**, 5595 (1981)
- [3] D. Ritter, J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* **93**, 1576 (1989)
- [4] D. Ritter, J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* **94**, 4907 (1990)
- [5] C. E. Brown, S. A. Mitchell, P. A. Hackett, *J. Phys. Chem.* **95**, 1062 (1991)
- [6] H. P. Huber and G. Herzberg, "Molecular spectra and molecular structure, IV : Constants of diatomic molecules", Van Nostrand Reinhold Company, New York 1979
- [7] N. F. Ramsey, "Molecular Beams", Oxford University Press, Oxford 1990
- [8] K. Uehara, H. Sassad, "High Resolution Spectral Atlas of Nitrogen Dioxide 559 - 597 nm", Ed. K. Shimoda, Springer-Verlag, New York (1985)
- [9] R. D. Levine and R. B. Bernstein, "Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity", Oxford University Press, Oxford 1987
- [10] J-M. L'Hermite, G. Rahmat, R. Vetter, *J. Chem. Phys.* **93**, 434 (1990)
- [11] J-M. L'Hermite, G. Rahmat, R. Vetter, *J. Chem. Phys.* **95**, 3347 (1991)
- [12] J. G. Collins, *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.*, Vol. 8, 2, 304 (1975)
- [13] J-M. L'Hermite, G. Rahmat, R. Vetter, *Laser Chem.* **10**, 377 (1990)
- [14] N. Billy, B. Girard, G. Gouédard, J. Vigué, *Mol. Phys.* **61**, 65 (1987)
- [15] N. Billy, B. Girard, G. Gouédard, J. Vigué, *Laser Chem.* **10**, 319 (1990)
- [16] D. E. Clemmer, K. Honma, I. Koyano, *J. Phys. Chem.* **97**, 11480 (1993)

Conclusion

Le travail présenté dans ce mémoire a consisté en la mise au point du dispositif expérimental, la réalisation et la caractérisation d'un jet effusif de titane, l'étude de la spectroscopie à haute résolution de la molécule de TiO, enfin l'étude préliminaire de la collision réactive $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO} + \text{O}$ en géométrie jet sur gaz.

Nous avons réalisé un jet continu de titane atomique en chauffant radiativement à 2200 K un creuset de tungstène. Nous avons caractérisé ce jet en mesurant son flux, sa stabilité temporelle et sa dispersion angulaire. Nous l'avons également caractérisé par la technique de fluorescence induite par laser qui nous a permis d'identifier sept transitions visibles. Grâce à la résolution spectrale effective de notre dispositif expérimental - la largeur des raies observées est de l'ordre de 2 mK - nous avons mesuré avec précision le déplacement isotopique des isotopes pairs (^{46}Ti , ^{48}Ti et ^{50}Ti) et mis en évidence la structure hyperfine des isotopes impairs (^{47}Ti et ^{49}Ti). Nous avons réussi à séparer la contribution de l'effet de volume de celle de l'effet de masse spécifique.

Le jet de titane ainsi réalisé et caractérisé, offre les propriétés requises pour son utilisation dans des expériences de dynamique réactionnelle en jets croisés.

Pour étudier la dynamique d'une collision réactive en utilisant les avantages de la fluorescence induite par laser, en particulier la mesure de la largeur Doppler associée à la vitesse de recul des produits, il est indispensable de très bien connaître la spectroscopie des molécules sondées : position des raies, intensité, largeur spectrale, etc ... En réalité, il faut disposer du spectre afin de décider du choix de la raie d'excitation. Notre étude du système $\{\text{Ti} + \text{O}_2\}$ passe par l'excitation des transitions ($X^3\Delta, v''=0, J''$) \rightarrow ($B^3\Pi, v'=1, J'$) des produits TiO. Nous avons donc entrepris l'analyse rotationnelle de cette bande (1, 0) en remplaçant le jet de Ti par un jet de TiO et en utilisant la même technique de détection. Ainsi, nous avons mesuré le nombre d'ondes de 1200 raies appartenant aux 42 branches de la bande, identifié ces raies pour des $J'' \leq 94$, calculé leur nombre d'ondes par diagonalisation numérique de la matrice de l'hamiltonien et ajustement direct par moindres carrés. Ceci nous a permis de

préciser la valeur de 15 constantes moléculaires, d'en introduire 8 nouvelles, et d'étudier la variation du dédoublement Λ et de la structure fine en fonction de J .

La qualité de nos spectres et la précision de nos calculs peuvent être résumées en deux phrases :

- * la largeur des raies observées est de l'ordre 2 mK.
- * l'écart quadratique moyen entre les nombres d'ondes observés et les nombres d'ondes calculés est inférieur à 2 mK.

Dans la dernière partie de ce travail nous avons abordé l'étude de la collision réactive $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO} + \text{O}$. Nous avons observé la chimiluminescence des produits TiO , déterminé les conditions énergétiques de cette réaction et calculé l'ordre de grandeur des signaux correspondant à la fluorescence induite. Une démarche similaire a été suivie pour la réaction, moins exoénergétique, $\text{Ti} + \text{NO} \rightarrow \text{TiO} + \text{N}$ qui, elle, ne donne pas lieu à la chimiluminescence des produits.

Cette étude préliminaire nous a permis de préciser les conditions les plus favorables pour détecter les produits TiO :

- pour le système $\{\text{Ti} + \text{O}_2\}$, il fautensemencer la vapeur d'oxygène ou le jet de titane ou encore exciter les atomes de titane afin de surmonter la barrière de potentiel.

- pour le système $\{\text{Ti} + \text{NO}\}$, on devrait observer un signal en sondant les niveaux de $(X^3\Delta, v'' = 0)$ autour de $J'' = 46$.

Nom : AZAROUAL

Prénom : El Mehdi

Titre : Réalisation et caractérisation de jets de Ti et TiO.
Spectroscopie et dynamique réactionnelle.

Résumé :

Le travail présenté dans ce mémoire consiste en la mise au point du dispositif expérimental, la réalisation et la caractérisation d'un jet effusif continu de titane et de monoxyde de titane, l'étude de la spectroscopie à haute résolution de TiO et enfin l'étude préliminaire de collisions réactives entre atomes de titane et molécules de O₂ ou de NO.

Le jet de titane a été obtenu en chauffant radiativement à 2200 K un creuset de tungstène. Ce jet présente un flux de l'ordre de 10^{14} atomes.cm⁻².s⁻¹ et une dispersion angulaire de 1 degré. Sa caractérisation optique a été effectuée en analysant la fluorescence induite par laser correspondant aux transitions $3d^2 4s^2 a^3F_J \rightarrow 3d^2 4s 4p z^5D_J$, la largeur des raies observées étant de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ cm⁻¹. Des mesures précises du déplacement isotopique entre ⁴⁶Ti, ⁴⁸Ti et ⁵⁰Ti ont été effectuées et la structure hyperfine de ⁴⁷Ti et ⁴⁹Ti a été observée. La présence d'un effet de volume dans le titane a été démontrée et sa contribution séparée de celle due à l'effet de masse spécifique.

L'étude des systèmes réactifs {Ti + O₂} et {Ti + NO} passe par l'excitation des transitions (X ³Δ, v" = 0, J") → (B ³Π, v' = 1, J') des produits TiO et la détection de leur fluorescence totale. L'analyse rotationnelle à haute résolution de cette bande a été entreprise en remplaçant le jet de Ti par un jet de TiO et en utilisant la même technique de détection. Ainsi, 1200 raies observées ont été identifiées pour des J" ≤ 94, 15 constantes moléculaires ont été déterminées avec une meilleure précision et 8 nouvelles ont été introduites pour mieux caractériser les états électroniques impliqués.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons abordé l'étude préliminaire de la réaction $Ti + O_2 \rightarrow TiO + O$ en géométrie jet sur gaz. Elle a consisté en l'observation de la chimiluminescence des produits TiO, la détermination du bilan énergétique de la réaction, le calcul de l'ordre de grandeur des signaux recherchés en fluorescence induite. Ceci nous a permis de préciser les conditions les plus favorables pour détecter les produits TiO. Une étude similaire a été faite pour le système {Ti + NO}.

Mots clés :

Titane

Monoxyde de titane

Jet effusif

Laser

Fluorescence induite

Déplacement isotopique

Spectroscopie moléculaire

Dynamique réactionnelle

