

M. Raymond VETTER
 M. Gabriel RAHMAT
 M. Jean-Marc L. HERMITE
 M. Christian BOULET
 M. J. Alberto BESWICK Rapporteur
 M. Jacques BAUDON Rapporteur

Soutenu le 31 octobre 1997 devant la Commission d'examen

**SUJET : LA COLLISION REACTIVE $L_i(3s) + H_2 \rightarrow LiH + H$.
 TRANSFERT DE STRUCTURE FINE $2P_{3/2}-2P_{1/2}$ ENTRE ISOTOPES DU
 LITHIUM DANS UN JET UNIQUE.**

Victoria CAVERO MANCHADO

PAR

DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY
 Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES

Pour obtenir

présentée

THESE

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
 U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

N° D'ORDRE :

ORSAY

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES

DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

PAR

Victoria CAVERO MANCHADO

S U J E T : LA COLLISION REACTIVE $L_i(3s) + H_2 \rightarrow LH + H$.
 TRANSFERT DE STRUCTURE FINE $2P_{3/2}-2P_{1/2}$ ENTRE ISOTOPES DU
 LITHIUM DANS UN JET UNIQUE.

Soutenu le 31 octobre 1997 devant la Commission d'examen

M. Jacques BAUDON Rapporteur

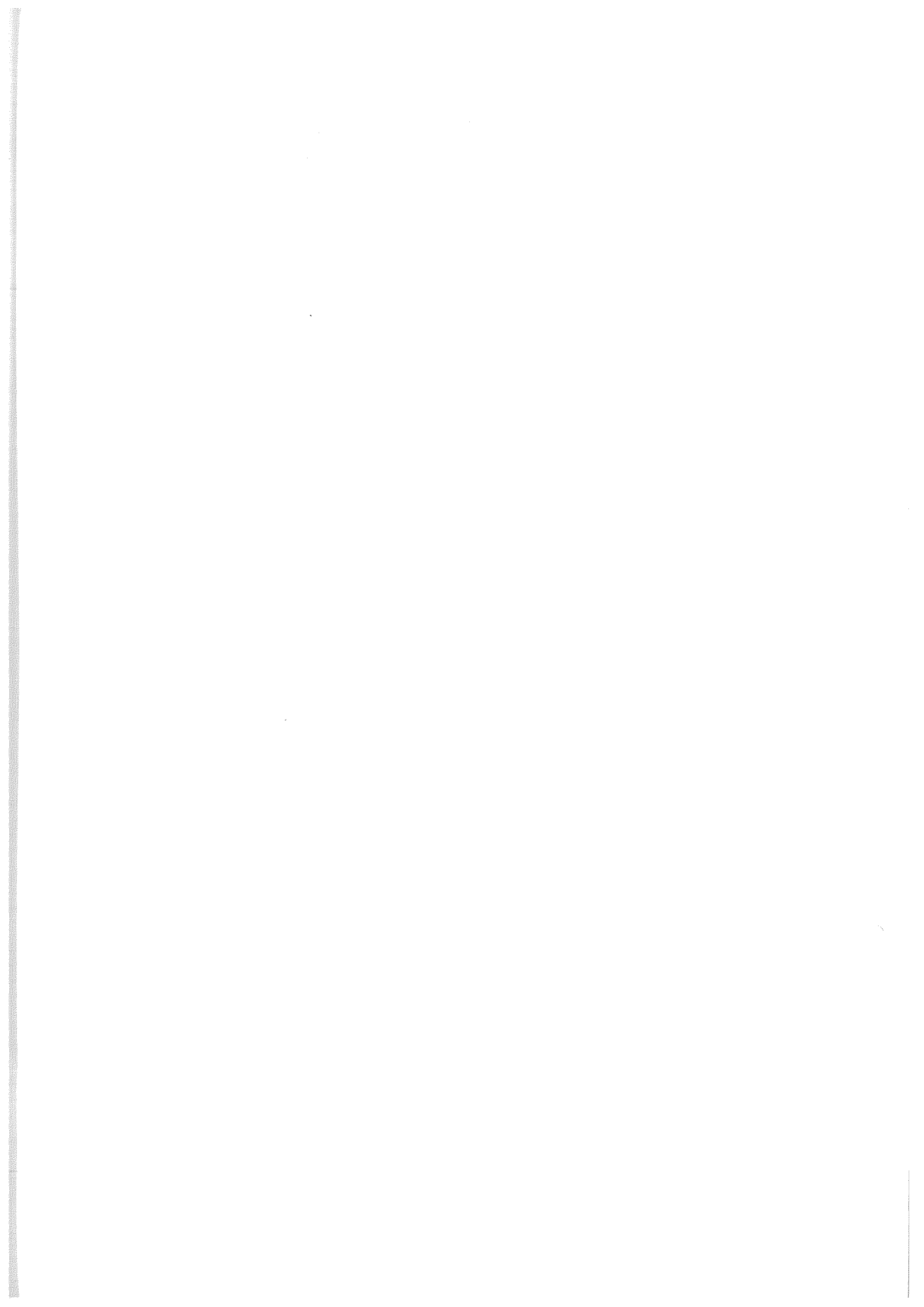
M. J. Alberto BESWICK Rapporteur

M. Christian BOULET

M. Jean-Marc L'HERMITE

M. Gabriel RAHMAT

M. Raymond VETTER



"Siempre que enseñes enseña a la vez a dudar de lo que enseñas"

1883-1955 Ortega y Gasset
Filósofo y Ensayista español

*A mis padres Eugenia y Enrique.
A mi hermano Jesús.*



Très volontiers.

MAÎTRE DE PHILOSOPHIE

Apprenez-moi l'orthographe.

MONSIEUR JOURDAN

Que voulez-vous donc que je vous apprenne?

MAÎTRE DE PHILOSOPHIE

Il y a trop de tintamarre là-dedans, trop de brouillamini.

MONSIEUR JOURDAN

tourbillons.

La physique est celle qui explique les principes des choses naturelles et les propriétés du corps; qui discourt de la nature des éléments, des métaux, des pierres, des plantes et des animaux, et nous enseigne les causes de toutes les météores, l'arc-en-ciel, les feux volants, les comètes, les éclairs, le tonnerre la foudre, la pluie, la neige, la grêle les vents et les

MAÎTRE DE PHILOSOPHIE

Qu'est-ce qu'elle chante, cette physique?

MONSIEUR JOURDAN

Est-ce la physique que vous voulez apprendre?

MAÎTRE DE PHILOSOPHIE

Remerciements

Que M. le Professeur Jacques Baudon et M. le Professeur Alberto Desnick trouvent ici mes plus sincères remerciements pour avoir accepté la tâche de rapporter sur mon "gros" mémoire de thèse.

Je tiens vivement à remercier M. le Professeur Christian Boulet et M. Jean Marie L'Herminie d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je suis particulièrement reconnaissant à Mme Catherine Brechignac et à M. Christian Collias de m'avoir fait bénéficier au laboratoire Aimé Cotton d'excellentes conditions de travail.

Ce travail de cette thèse a été effectué sous la direction de M. Raymond Retter. C'est grâce à lui et la collaboration Franco-Espagnole que mon travail de recherche a débuté ici. Je le remercie de m'avoir fait profiter de son expérience et de son dynamisme tout au long de cette période.

Je remercie Gabriel Rahma, pour le soutien quotidien qu'il m'a apporté. Sa disponibilité inépuisable et sa persévérance nous ont permis de croire en ce que nous avions "vu". Bon sens pédagogique et ses sévères critiques m'ont toujours servis. Il m'a encouragé dans les moments où l'enthousiasme manquait et m'a guidé en douceur jusqu'à l'aboutissement de ce travail. Qu'il soit convaincu de ma sincère gratitude.

Que Olivier Quieu soit remercié pour le temps qu'il m'a consacré, ses encouragements et son aide dans l'interprétation théorique.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la contribution des ingénieurs de l'Électronique au laboratoire. Un grand merci à M. Roger Crozes et M. Jacques Durand qui ont réalisé et mis au point l'électronique des diodes laser.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à ceux de l'Atelier pour leur rapidité dans la réalisation de mes petites pièces "pour tout de suite" et pour leur bonne humeur en attendant que le jour "pailla" arrive. Merci pour tout.

À mes amis du "Groupe de Miti", à ceux qui sont déjà partis, ceux qui sont encore là et ceux à venir, compagnons de conversations aussi bien folles que sérieuses je dit un grand merci. Ils m'ont toujours compris, même avec mon bel accent espagnol.

Merci à mon amie Maria de Frutos, toujours à mon côté quand il le fallait. Des conseils et les bons moments ensemble m'ont fait sentir un peu moins loin de chez moi. Gracias Maria.

Je ne voudrais pas oublier le dernier "carré du soir", mes copains Mihaila, Igor, Frédéric et Gabriel. Ils m'ont fait partager leur passion pour le thé à travers de fructueuses discussions de la vie et d'autres choses.

À toute l'équipe des chercheurs, techniciens et administratifs du Laboratoire Aimé Cotton, je tiens à exprimer ma plus sincère gratitude. D'une façon directe ou indirecte, vous m'avez tous aidé.

Abstract. This work is divided into three parts. The first part is the experimental study of the $\text{Cs}(6d) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ photochemical reaction. We use a supersonic hydrogen beam crossed by a cesium atomic beam excited in two steps $6s \rightarrow 6p \rightarrow 6d$ by two c.w. diode-lasers. The CsH products detected by laser-induced fluorescence with a c.w. laser beam are statistically distributed over the $X^1\Sigma^+(v''=0, 1, j'')$ rovibrational levels of the molecule. The total cross section for this reaction is 0.05 \AA^2 . The second part is the $\text{Li}(3s) + \text{H}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{H}$ photochemical reaction studied in this crossed-beam experimental device. The lithium beam is excited in two steps $2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s$ and laser-induced fluorescence technique is used to detect LiH . The atomic fluorescence background due to collisions between excited lithium in the beam forbears the detection of LiH products. Finally, we present a study of collision fine structure-changing processes which occur in the lithium beam between $\text{Li}(2p)$ excited atoms and $\text{Li}(2s)$ ground state ones. Fine structure $2P_{3/2} - 2P_{1/2}$ transfer collisions between alkali atoms have been widely studied in vapour cell experiments, except lithium. In this case the fine structure separation is only 10 GHz and a spectroscopic study is only possible by using a Doppler-free technique. The experimental cross sections found for transfer processes at thermal energies are very large: 10^4 \AA^2 . The theoretical calculations based on the semi-classical description of Nikitin for couplings between molecular states at large internuclear distance are in good agreement with experimental results.

THE $\text{Li}(3s) + \text{H}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{H}$ REACTIVE COLLISION. FINE STRUCTURE
 $2P_{3/2} - 2P_{1/2}$ TRANSFER BETWEEN LITHIUM ISOTOPES IN A SINGLE
 BEAM.

Table des matières

21	I	LA COLLISION REACTIVE $\text{Li}^* + \text{H}_2$
23		Introduction
29	I	Caractéristiques du système $\text{Li}^* + \text{H}_2$
29	1.1	Introduction
31	1.2	La Collision Réactive: $\text{Li}(2P) + \text{H}_2$
33	1.3	La Collision Réactive: $\text{Li}(3S) + \text{H}_2$
35	2	Etude expérimentale de la collision
35	2.1	Introduction
39	2.2	Les jets
39	2.2.1	Le jet effusif de lithium
41	2.2.2	Loi de distribution des vitesses atomiques dans le four
42	2.2.3	Distribution des vitesses dans le jet. Densité d'atomes
43	2.2.4	Flux d'un jet effusif
45	2.2.5	Le jet superphonique d'hydrogène
46	2.2.6	Vitesse des molécules dans le jet libre
46	2.2.7	L'alignement des faisceaux
48	2.3	Energie de collision
48	2.4	Bilan d'énergie de la réaction $\text{Li}(3S) + \text{H}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{H}$
51	2.5	L'excitation du jet de lithium
53	2.5.1	Absorption de la lumière laser à résonance: Densité d'atomes excités
54	2.5.2	Efficacité de détection de la fluorescence du jet de lithium

57	3	Estimation du signal de fluorescence des produits LiH
57	3.1	La méthode de détection des produits de réaction
57	3.1.1	Taux de réaction attendu
58	3.1.2	La fluorescence induite par laser (F.I.L.)
59	3.1.3	Le laser de F.I.L. utilisé
60	3.2	Spectroscopie de la molécule de LiH, filtrage spectral de la détection
60	3.2.1	La spectroscopie de la molécule de LiH
66	3.2.2	Choix du filtrage spectral pour la détection de LiH
69	3.2.3	Estimation du signal attendu. Rapport Signal-Fond
81	3.3	Distributions rovibrationnelles attendues des produits LiH
82	3.4	Largeurs Doppler des profils de fluorescence des produits LiH
85	3.5	Calcul de la fonction d'appareil pour la détection des produits LiH
85	3.5.1	Saturation cohérente
	3.5.2	Calcul de la pulsation de Rabi associée à une transition $\text{LiH } X^1\Sigma^+(v'')$,
86		$J'' \rightarrow \text{LiH } A^1\Sigma^+(v', J')$ en régime de saturation cohérente
89	3.5.3	Fonction d'interaction laser-molécule $\chi(\delta)$
91	3.5.4	Nombre de molécules excitées
97	3.6	Conclusion
105	II	LA COLLISION REACTIVE $\text{Cs}^* + \text{H}_2$
107	4	La collision Réactive $\text{Cs}(6D_{3/2}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ en jets croisés.
107	4.1	Introduction
108	4.2	Expérience
111	4.3	Bilan énergétique de la réaction $\text{Cs}(6D_{3/2}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$
113	4.4	Mesure de la section totale de réaction
113	4.4.1	Evaluation de (N_{CsH}/s) .
113	4.4.2	Evaluation de n_{Cs^*} .
115	4.4.3	Mesure absolue de la section de réaction pour $\text{Cs}(6D_{3/2})$ et distribu- tions rotationnelles des produits CsH

III TRANSFERTS D'EXCITATION DANS UN JET DE LITHIUM: LA COLLISION $Li(2p) + Li(2s)$

125

Introduction

5 Etude théorique. 131

5.1 Introduction 131

5.2 Théorie du transfert d'excitation par collisions entre atomes d'alcalins 134

5.3 Les courbes d'énergie potentielle 137

5.4 Interactions moléculaires 138

5.5 Transfert d'excitation $2P_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ dans la région d'interaction dipole-dipole. 143

5.5.1 Etats moléculaires adiabatiques à grande distance internucléaire 143

5.6 Couplage non-adiabatique entre deux états. Modèle exponentiel de Nikitin 148

5.6.1 Description Semi-classique du couplage 153

5.6.2 Probabilité de transition pour un passage dans la région de couplage 155

5.6.3 Probabilité de transition P_{12} pour deux passages dans la région de 157

croisement 157

5.6.4 Evaluation du paramètre d'impact "limite" 159

5.7 La section de transfert $3/2 \rightarrow 1/2$. Le couplage radial entre états de la même 160

symétrie 160

5.7.1 Couplage Radial $0\sigma_u^+$ 1605.7.2 Section efficace de transfert pour le couplage radial des états $0\sigma_u^+$ 1625.7.3 Section efficace de transfert pour le couplage radial des états $1\omega_u$ 168

Principe du calcul. 168

5.8 Section de transfert $3/2 \rightarrow 1/2$. Transition entre termes de différente symétrie. 173

Couplage de Coriolis 173

5.9 Section efficace de transfert par couplage de Coriolis 174

5.9.1 Couplage $1g \rightarrow 0g^+$ et $0g^+ \rightarrow 1u$. Calcul des paramètres. 1775.10 Section de transfert $\langle \sigma(3/2 \rightarrow 1/2) \rangle$ pour les paires Na-Na, 1795.11 Section de transfert $\langle \sigma^n(1/2 \rightarrow 3/2) \rangle$ pour Na-Na, 179

Cs-Cs, 179

5.11.1	Contribution du couplage $0^+_n - 1_n$ à la section $\sigma(3/2 \rightarrow 1/2)$ pour le système Li-Li aux énergies thermiques	181
5.12	La section maximale $\langle \sigma(3/2 \rightarrow 1/2) \rangle$ dans la région d'échange	185
5.13	Transfert d'excitation entre isotopes du lithium	189
5.13.1	Collision entre atomes identiques	189
5.13.2	Diffusion élastique et transfert d'excitation	189
5.14	Calcul de la section de transfert d'excitation $2p$ entre les isotopes 6 et 7 du lithium	194
5.14.1	Moyenne statistique sur les états	196
5.14.2	Sections Différentielles	197
5.14.3	Sections Totales. Dépendance avec la vitesse de collision	198
5.14.4	Résultats. Section de transfert d'excitation entre isotopes ^7Li et ^6Li	202
5.15	Conclusion	203
6	Etude expérimentale du transfert d'excitation	207
6.1	Appareillage	207
6.2	Principe de la mesure absolue de la section de transfert	213
6.3	$^7\text{Li}(2P_{3/2}) + ^6_7\text{Li}(2S_{1/2})$	217
6.4	$^7\text{Li}(2P_{1/2}) + ^6_7\text{Li}(2S_{1/2})$	220
6.5	$^7\text{Li}(2P_{3/2}) + ^6_7\text{Li}(2S_{1/2})$	225
6.6	$^6\text{Li}(2P_{1/2}) + ^7\text{Li}(2S_{1/2})$	229
6.7	$^7\text{Li}(2P_{1/2}) + ^6\text{Li}(2S_{1/2})$	232
6.8	$^6\text{Li}(2P_{3/2}) + ^7\text{Li}(2S_{1/2})$	235
6.9	$^6\text{Li}(2P_{3/2}) + ^7\text{Li}(2S_{1/2})$ et $^7\text{Li}(2P_{1/2}) + ^7\text{Li}(2S_{1/2})$	238
6.10	Variation du nombre de transfert avec la densité du jet de lithium	241
6.11	Excitation $\text{Li}(2s \rightarrow 2p)$	248
6.12	Excitation $\text{Li}(2p \rightarrow 3s)$. Intensités théoriques des raies	249
6.13	Conclusion	250
A	Molécule Diatomique. Symétrie et Transitions dipolaires	259
A.1	Energie électronique	259

260	A.1.1	Expression de l'hamiltonien total
261	A.2	Energie Totale. Transitions électroniques
262	A.2.1	Structure vibrationnelle.
264	A.2.2	Structure rotationnelle.
265	A.3	Classification des états électroniques
265	A.3.1	Moment Orbital électronique.
266	A.3.2	Spin
266	A.3.3	Moment orbital électronique total
267	A.4	Le spin électronique
271	A.5	Règles de sélection des transitions dipolaires
273	A.6	Notation
277	B	Transitions $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$
301	C	Les diodes laser
301	C.1	Introduction
302	C.1.1	Cavités étendues à réseau de diffraction
303	C.1.2	Montage expérimental
309	D	Modèle linéaire de Landau-Zener
311	D.1	Transitions non-adiabatiques dans une collision
313	D.2	Section efficace Landau Zener par Couplage Radial.
313	D.2.1	Probabilité de transition pour un passage
314	D.2.2	Probabilité de transition pour deux passages. Deux ondes cohérentes
319	D.3	Section efficace Landau Zener par Couplage Rotationnel
321	D.3.1	Cas d'un couplage rotationnel faible entre deux états
325	E	Distributions de vitesses
325	E.1	Distribution des vitesses relatives en cellule
326	E.1.1	Distribution de vitesse relative
327	E.1.2	Vitesse relative la plus probable

E.1.3	Vitesse relative moyenne	327
E.2	Distribution des vitesses relatives dans le jet	327
E.2.1	Vitesse relative dans l'axe du jet	328
E.2.2	Vitesse relative moyenne	329

Liste des figures

30	1.1	Bilan énergétique de la réaction $Li^* + H_2$.
38	2.1	Schéma du montage expérimental.
40	2.2	Pression de vapeur de Li et Li ₂ .
47	2.3	Schéma du jet supersonique d'hydrogène.
50	2.4	Bilan énergétique de la réaction $Li(3S) + H_2 \rightarrow LiH + H$.
52	2.5	Schema des niveaux fins et hyperfins pour ⁶ Li et ⁷ Li.
59	3.1	La fluorescence induite par laser.
61	3.2	Exemple type d'enregistrement lors d'une expérience. (a) avec H ₂ , (b) sans H ₂ . Les raies qui apparaissent sont les raies de fluorescence de Li ₂ . Le spectre inférieur correspond à la fluorescence de l'iode utilisée comme référence. On a indiqué la position estimée de la raie de LiH sondée: R ₁₄ (7-0), σ=16741,26 cm ⁻¹ , Δσ _{Doppl} =2400 MHz.
62	3.3	Exemple type d'enregistrement lors d'une expérience. (a) avec H ₂ , (b) sans H ₂ . Les raies qui apparaissent sont les raies de fluorescence de Li ₂ . Le spectre inférieur correspond à la fluorescence de l'iode utilisée comme référence. On a indiqué la position estimée de la raie de LiH sondée: R ₈ (7-0), σ=17158,57 cm ⁻¹ , Δσ _{Doppl} =3050 MHz.
67	3.4	Spectroscopie de LiH: Ecart entre les valeurs des raies calculées avec nos constantes et celles observées (repérées par Orth et Stwalley).
68	3.5	Spectroscopie de LiH: Ecart entre les valeurs des raies calculées avec nos constantes et celles observées (repérées par Orth et Stwalley).

- 3.6 Courbes de transmission des filtres utilisés: (a)LS-500,(b)LS-550,(c)LS-600 69
- 3.7 Courbes d'énergie Potentielle pour les états $X^1\Sigma^+$ et $A^1\Sigma^+$ de ^7LiH en fonction de la distance internucléaire (u.a.) avec les niveaux de vibration $v''(0-23)$ et $v'(0-26)$. Les régions de F-C sont indiquées pour $v=0$ 73
- 3.8 Rendement quantique du photomultiplicateur 650-S. 76
- 3.9 Evaluation du signal de fluorescence de LiH attendue avec 3 filtres LS-500 en saturation de pompage (en supposant que tous les produits LiH sont détectés avec la même efficacité). 78
- 3.10 Evaluation du signal de fluorescence de LiH attendue avec 3 filtres LS-500 compte tenu de la probabilité de pompage $|D(R)|^2$ (en pompage faible). 78
- 3.11 Evaluation du signal de fluorescence de LiH attendue avec 3 filtres LS-550 en saturation de pompage (en supposant que tous les produits LiH sont détectés avec la même efficacité). 79
- 3.12 Evaluation du signal de fluorescence de LiH attendue avec 3 filtres LS-550 compte tenu de la probabilité de pompage $|D(R)|^2$ (en pompage faible). 79
- 3.13 Evaluation du signal de fluorescence de LiH attendue avec 3 filtres LS-600 en saturation de pompage (en supposant que tous les produits LiH sont détectés avec la même efficacité). 80
- 3.14 Evaluation du signal de fluorescence de LiH attendue avec 3 filtres LS-600 compte tenu de la probabilité de pompage $|D(R)|^2$ (en pompage faible). 80
- 3.15 Distribution statistique "Prior" des produits de réaction LiH ($v''=0$ à 9) 82
- 3.16 Diagramme de Newton de la collision 83
- 3.17 Largeur Doppler calculée des profils de fluorescence de LiH pour $v''=0$ à 9 84
- 3.18 Représentation schématique de l'interaction laser-molécule. LiH est formé au temps $t=0$. Le temps τ_1 est le temps d'interaction de la molécule LiH avec le faisceau laser. 86
- 3.19 Calcul de $\sigma(j'')/D_0$ pour la transition de LiH $X^1\Sigma^+(v''=\gamma, j'') \rightarrow A^1\Sigma^+(v'=0, j'=j''+1)$ 89
- 3.20 Evolution avec le temps t et en fonction du décalage du laser δ de la probabilité de transition $|b(t)|^2$ pour une molécule LiH en saturation cohérente. 90

3.21 Taux de photons de fluorescence émis par une molécule de LiH en fonction du décalage spectral δ . Le temps τ_1 est le temps de transit moyen de la molécule dans le faisceau laser. 92

3.22 Détection des produits LiH par fluorescence induite: 93

4.1 Schéma de l'expérience.

Jet supersonique d'hydrogène: (1) tuyère, (2) écorceur, (3) pendule de torsion. Jet de césium: (4) réservoir, (5) pression d'argon, (6) première chambre, (7) deuxième chambre et tuyère, (8) diaphragme refroidi, (9) diaphragme, (10) fil chaud. Fluorescence des atomes de césium: (11) filtre, (12) photomulti-
plicateur P.M.I. Fluorescence des produits CsH: (13) miroir parabolique, (14)

filtres réjecteurs infrarouge, (15) lentille, (16) diaphragme, (17) photomulti-
plicateur refroidi P.M.II. Dans la partie inférieure les volumes de collision:

ΔV_{Cs^*} est la zone de fluorescence du jet de césium, ΔV est le volume de col-
lision effectif et $\Delta V'$ est le volume de détection vu par le P.M.II à travers le
diaphragme (16). 110

4.2 Bilan énergétique de la réaction $Cs(6D(3/2)) + H_2 \rightarrow CsH + H$ 111

- 4.3 Détection des produits CSH par fluorescence induite. Le produit détecté est dans les cas $CsH X^1\Sigma^+(v''=0, j''=11)$. Le laser de détection de puissance 100 mW environ balaye la transition $CsH X^1\Sigma^+(v''=0, j''=11) \rightarrow A^1\Sigma^+(v'=5, j'=12)$ (a) L'atome de cesium est excité sur le niveau $7P(1/2)$, on observe la réaction $Cs(7P(1/2)) + H_2 \rightarrow CSH + H$. La largeur du pic de fluorescence est de 90 MHz, elle correspond à une largeur Doppler de 60 MHz convolué par une fonction de détection de 40 MHz. La section de réaction pour ce processus est de l'ordre de $0,02 \text{ \AA}^2$. (b) L'atome de cesium est excité en deux étapes suivant $6S(1/2) \rightarrow 6P(1/2) \rightarrow 6D(3/2)$. La section de réaction pour ce processus est de l'ordre de $0,0015 \text{ \AA}^2$. On observe la réaction $Cs(6D(3/2)) + H_2 \rightarrow CSH + H$. La largeur du pic de fluorescence est alors de 220 MHz, elle correspond à une largeur Doppler de 180 MHz convolué par une fonction de détection de 40 MHz. Cet élargissement montre que la vitesse des produits CSH dans le centre de masses est plus élevée. En effet, dans ce cas l'énergie supplémentaire disponible (890 cm^{-1}) pour les produits de réaction correspond à l'écart énergétique entre les excitations $7P(1/2) - 6D(3/2)$ 114
- 4.4 Sections efficaces de réaction. Distribution des produits sur les niveaux de vibration v'' et de rotation j'' de CSH. Figure 1: réactivité de $Cs(7P(1/2))$ (expériences antérieures) seuls les niveaux ($v''=0, j''=1-16$) sont énergiquement accessibles. Figure 2: réactivité de $Cs(6D(3/2))$ à 890 cm^{-1} au dessus de $Cs(7P(1/2))$, les niveaux ($v''=0, j''=0-23$) et ($v''=1, j''=0-15$) sont énergiquement accessibles. Les lignes représentent une distribution purement statistique $P(v'', j'')$ 116
- 5.1 Courbes d'énergie potentielle pour 2Li_2 à courte distance internucléaire. 140
- 5.2 Diagramme de corrélation des états moléculaires Ω pour le système $M^*({}^2P_J) + M^2S(1/2)$ entre les états atomiques à grande distance (FA) et les états moléculaires dans la région d'Interaction Dipolaire (RDI). 144

5.3 Etats Moléculaires Adiabatiques pour les alcalins (Li_2, Na_2, \dots). Les éner-
gies U , calculées par diagonalisation de $H(0_g^+)$ et $H(1_u^-)$, sont représentées en
fonction de l'interaction $V_d^d(R) = d^2/R^3$ rapportées à l'écart de structure fine
 $\Delta\epsilon$. Les points A et B correspondent aux états initiaux ${}^2P(3/2)+{}^2S(1/2)$ et
 ${}^2P(1/2)+{}^2S(1/2)$ respectivement. Les points C et D signalent les interactions
de Coriolis aux croisements en $R_g(1_g-0_g^+)$ et en $R_u(1_u-0_u^+)$ 146

5.4 Energies U des états adiabatiques de la molécule de Li_2 dans la région
d'interaction dipolaire (RDI) (notre tracée). Classification issue du cas (c)
de Hund qui correspond à la base moléculaire Ω_u^m . Les états moléculaires de
symétrie $2g$ et $2u$ issus de l'asymptote ${}^2P_{3/2}+{}^2S_{1/2}$ ne sont pas indiqués. Le
point D à $R = 150 a_0$ indique le couplage de Coriolis entre les états 0_u^+ et 1_u^- 147

5.5 Energie des états adiabatiques. R_p est le centre de la zone de couplage. 148

5.6 Paramètres du modèle exponentiel. 150

5.7 Modèle exponentiel. On a représenté $Y = \Delta U/\Delta\epsilon$ en fonction de l'interaction
 $X = \exp(-\alpha(R-R_p))$. ΔU est la différence des énergies adiabatiques et $\Delta\epsilon$ est
l'écart d'énergie à la limite $R = \infty$. R_m correspond au minimum de ΔU et
 R_p au centre de la zone d'interaction. 152

5.8 Modèle exponentiel. On a représenté $Y = \Delta U/\Delta\epsilon$ en fonction de l'interaction
 $X = \exp(-\alpha(R-R_p))$. La force du couplage est liée au rapport $Y_p = \Delta U_p/\Delta\epsilon$,
où ΔU_p est l'écart des termes adiabatiques au centre de la région d'interaction
en $R = R_p$. Quatre cas de couplage exponentiel. Couplage fort (passage
adiabatique), couplage moyen (cas quasiparallèle), couplage faible (passage adi-
abatique) et couplage nul. 154

5.9 Modèle exponentiel. Vitesse radiale et trajectoire rectiligne 155

5.10 Modèle exponentiel. Evolution des amplitudes sur les états adiabatiques dans
la région de couplage, $t = 0$ est l'instant de passage dans la région de pseudo-
croisement $R = R_p$ 156

- 5.11 Probabilité de transition $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ moyenne, $\mathcal{P}_{ab} = 2p(1-p)$, pour deux passages dans la région d'interaction en $R = R_p$. L'axe x est proportionnel à la vitesse radiale v_p et y_p à l'écart des états adiabatiques en R_p (courbes de niveaux spacées de $0,05$). 158
- 5.12 Couplage radial $0\sigma^+ - 0\sigma^+$. Les différences d'énergies adiabatiques $\Delta U(0\sigma^+)$ sont représentées en fonction de $\lambda = \omega R_0^3/R^3$. λ_p correspond au milieu de la région d'interaction et λ_m au minimum de l'écart. 163
- 5.13 Couplage radial $1\omega^- - 1\omega^-$. Les différences d'énergie $\Delta U(1\omega^-)$ sont représentées en fonction de $\lambda = \omega R_0^3/R^3$. On a indiqué dans chaque cas la valeur de λ_p qui correspond au milieu de la région d'interaction et la valeur de λ_m utilisée pour le calcul des paramètres de couplage. 169
- 5.14 Couplage Coriolis $0^+ - 1_u^-$. Paramètre d'impact limite b^* , section de transfert $\sigma_n(v)$ et flux du jet $F(v)$ sortant du four à $T = 1300$ K en fonction de la vitesse v de collision ($v_0 = 1750$ m/s). La probabilité moyenne de transition $\mathcal{P}_{ab}(b, v)$ est représentée en fonction du paramètre d'impact b et de la vitesse radiale v_R au croisement. 184
- 5.15 Schéma du paramètre d'impact de capture b_c 186
- 5.16 Différence de phase $A_n - A_g$, reliée aux fonctions de déflexion élastique $\theta_g(b)$ et $\theta_n(b)$ 191
- 5.17 Transfert d'excitation et distance de plus courte approche 192
- 5.18 Probabilité de transfert et probabilité de diffusion directe en fonction du paramètre d'impact. 193
- 5.19 Energies potentielles des états de Li_2 issus à l'infini de $Li(2s) + Li(2p)$. Les états avec symétrie "ungerade" sont représentés en pointillé. 196
- 5.20 Energies potentielles des 16 états Ω_{ng} de Li_2 issus de $Li(2s) + Li(2p)$ 197
- 5.21 Sections différentielles $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ et $\frac{d\sigma}{db}$ en fonction du paramètre d'impact b (en a_0) pour différentes vitesses de collision: $\frac{1}{4}\langle v \rangle$, $\langle v \rangle$ et $4 \times \langle v \rangle$. La vitesse moyenne de collision $\langle v \rangle$ dans le jet étant de 1028 m/s à la température du four de 1300 K. 200

5.22 Graphique supérieur: sections totales $\sigma_{\Sigma}(v)$ et $\sigma_{\Pi}(v)$ en fonction de v/v_0 . v est la vitesse relative de collision dans le jet et $v_0 = 1822$ m/s. Les points sont le résultat de notre calcul. 201

6.1 Schéma du montage expérimental 210

6.2 Distribution de vitesses dans le jet de lithium et distribution de vitesses relatives. 212

6.3 Mesure du transfert. Le laser exciteur I est accordé sur la transition $Li(2s \rightarrow 2p)$. Le laser sonde II balaye la transition IR $Li(2p \rightarrow 3s)$. La fluorescence IR détectée par un photomultiplicateur donne la population de $Li(2p)$ qui a subi le transfert. 212

6.4 (Manip 670 A) Le laser exciteur I peuple le niveau ${}^7Li(2P(3/2))$. Spectre D: Le laser de détection II balaye les transitions ${}^7Li(2P(3/2) \rightarrow 3S(1/2))$. On obtient la fluorescence directe: F(directe). Spectre A: Le laser de détection balaye la transition ${}^7Li(2P(1/2) \rightarrow 3S(1/2))$. On obtient la fluorescence directe: F(directe). Spectre B: Le laser de détection balaye la transition ${}^6Li(2P(1/2) \rightarrow 3S(1/2))$. On obtient la fluorescence de transfert: F(transfert). Spectre C: Le laser de détection balaye la transition ${}^6Li(2P(3/2) \rightarrow 3S(1/2))$. On obtient la fluorescence de transfert: F(transfert). Spectre D: Fluorescence d'atomes ${}^6Li(3S(1/2))$ produits par un mécanisme à deux photons très proches de la résonance. 222

6.5 (Manip 672 A, 671) Le laser exciteur I peuple le niveau ${}^7Li(2P(1/2))$. Spectre A: Le laser de détection II balaye la transition ${}^7Li(2P(1/2) \rightarrow 3S(1/2))$. On obtient la fluorescence directe: F(directe). Spectre B: Le laser de détection II balaye la transition ${}^7Li(2P(3/2) \rightarrow 3S(1/2))$. On obtient la fluorescence de transfert: F(transfert). Spectre C: Le laser de détection II balaye la transition ${}^6Li(2P(3/2) \rightarrow 3S(1/2))$. On obtient la fluorescence de transfert: F(transfert). Spectre D: Fluorescence d'atomes ${}^6Li(3S(1/2))$ produits par un mécanisme à deux photons très proches de la résonance. 222

- 6.6 Le laser excitateur I peuple le niveau ${}^7\text{Li}(2P(3/2))$. Spectre D:(Manip 701 et fluorescence de transfert: $F_A(\text{transfert})$. Spectre B:Le laser de detection II de detection II balaye la transition ${}^7\text{Li}(2P(1/2)) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluorescence de transfert: $F_B(\text{transfert})$ 226
- 6.7 (Manip 694 B) Le laser excitateur I peuple le niveau ${}^6\text{Li}(2P(1/2))$. Spectre A:Le laser de detection II balaye la transition ${}^6\text{Li}(2P(1/2)) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluorescence directe: $F_D(\text{directe})$. Spectre C:Le laser de detection II balaye la transition ${}^6\text{Li}(2P(1/2)) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluorescence de transfert: $F_A(\text{transfert})$. Spectre B:Le laser de detection II de detection II balaye la transition ${}^7\text{Li}(2P(1/2)) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluorescence de transfert: $F(\text{transfert})$ 230
- 6.8 (Manip 706 A) Le laser excitateur I peuple le niveau ${}^7\text{Li}(2P(1/2))$ (composante 2). Spectre A:Le laser de detection II balaye la transition ${}^7\text{Li}(2P(1/2)) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluorescence directe: $F(\text{directe})$. Spectre B:Le laser de detection II balaye la transition ${}^6\text{Li}(2P(1/2)) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluorescence de transfert: $F(\text{transfert})$ 233
- 6.9 (Manip 703B) Le laser excitateur I sur ${}^6\text{Li}(2S(1/2), F'=3/2) \rightarrow (2P(3/2))$. Spectre A:Le laser de detection II balaye la transition ${}^6\text{Li}(2P(3/2)) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluorescence directe: $F(\text{directe})$. Spectre B:Le laser de detection II balaye la transition ${}^7\text{Li}(2P(3/2)) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluorescence de transfert: $F(\text{transfert})$ 236
- 6.10 (Manip 705B) Le laser excitateur I sur ${}^6\text{Li}(2S_{1/2}, F'' = 1/2 \rightarrow 2P_{3/2}, F' = 1/2, 3/2)$ qui est coincidente (à 29 MHz près) avec la transition ${}^7\text{Li}(2S_{1/2}, F'' = 2 \rightarrow 2P_{1/2}, F' = 1)$. Spectre A:Le laser de detection II balaye la transition ${}^6\text{Li}(2P(3/2)) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluorescence directe: $F(\text{directe})$. Spectre B:Le laser de detection II balaye la transition ${}^7\text{Li}(2P(3/2)) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluorescence de transfert: $F(\text{transfert})$ 239

6.11 (Manip 585) On étudie l'évolution de la fluorescence de transfert (processus (b)) et de (processus (d)) réabsorption lorsqu'on descend la température du four de lithium. Pour ce faire on a utilisé le mélange isotopique naturel ${}^7\text{Li}$ (91,5%) et ${}^6\text{Li}$ (8,5%). Le laser I est asservi sur la transition ${}^7\text{Li} \{ (2S(1/2), F'' = 1) \rightarrow (2P(1/2), F' = 2) \}$. Dans la partie inférieure de la figure est enregistrée la fluorescence rouge F_R du jet de lithium. Les spectres B et C de fluorescence infrarouge sont obtenus en balayant le laser II sur les transitions $2P_{3/2} \rightarrow 3S_{1/2}$ de ${}^7\text{Li}$ et ${}^6\text{Li}$. Spectre B: Correspond au processus (b) de transfert ${}^7\text{Li} (2P(3/2) \rightarrow 2P(1/2))$. Spectre C: Correspond au processus (d) de réabsorption par ${}^6\text{Li}$. ($\sigma_a = 4600 \text{Å}^2$). L'évolution des

processus (b) et (d) avec la température du jet est tracé sur la figure suivante. 243

6.12 (Manip 585) Evolution du nombre de transfert ${}^7\text{Li} (2P(3/2) \rightarrow 2P(1/2))$ (processus (b)) et de réabsorption par ${}^6\text{Li}$ (processus (d)) avec la densité n_0 du jet de lithium. La puissance du laser I d'excitation reste constante et la puissance absorbée est faible (5-10%). Si on suppose que la fluorescence rouge, F_R , varie proportionnellement à la densité n_0 du jet, les processus (b) et (d) (fluorescences des pics B et C) doivent varier comme $F_R^2 \propto n_0^2$. Ceci est bien vérifié pour le processus (d) de réabsorption par ${}^6\text{Li}$ et assez bien pour le processus (b). 244

6.13 (Manip 576) On étudie l'évolution de la fluorescence de transfert en montant la température du four de lithium (processus (a) et (c)). Pour ce faire on a utilisé le mélange isotopique naturel ${}^7\text{Li}$ (91,5%) et ${}^6\text{Li}$ (8,5%). Le laser I est asservi sur la transition ${}^7\text{Li} \{ (2S(1/2), F'' = 1) \rightarrow (2P(3/2)) \}$ et sa puissance est constante. Dans la partie inférieure de la figure on enregistre la fluorescence rouge, F_R , du jet de lithium. Les spectres A et B de fluorescence infrarouge sont obtenus en balayant le laser II sur les transitions $2P_{1/2} \rightarrow 3S_{1/2}$ de ${}^7\text{Li}$ et ${}^6\text{Li}$. Spectre A: Correspond au processus (a) de transfert ${}^7\text{Li} (2P(3/2) \rightarrow 2P(1/2))$. Spectre B: Correspond au processus (c) de transfert

${}^7\text{Li} (2P(3/2) \rightarrow 6\text{Li} (2P(1/2)))$. ($\sigma_c = 600 \text{Å}^2$). 246

6.14 (Manip 576)	Evolution du nombre de transfert pour le processus (a) ${}^7\text{Li}(2P(3/2)) \rightarrow {}^7\text{Li}(2P(1/2))$ et pour le processus (c) ${}^7\text{Li}(2P(3/2)) \rightarrow {}^6\text{Li}(2P(1/2))$ avec la densité n_0 du jet de lithium. Si on suppose que la fluorescence rouge, F_R , varie proportionnellement à la densité n_0 du jet, les processus (a) et (c) (fluorescences de pics A et B) doivent varier comme $F_R^2 \propto n_0^2$.	247
6.15	Avec mélange isotopique ${}^7\text{Li}$ (50%) et ${}^6\text{Li}$ (50%). Le laser I balaye la transition $2s \rightarrow 2p$. $\overline{Pic\ 1.6Li}[(2S(1/2), F'' = 3/2) \rightarrow 2P(1/2)]$. $\overline{Pic\ 2.6Li}[(2S(1/2), F'' = 1/2) \rightarrow 2P(1/2)]$. $\overline{Pic\ 3.6Li}[(2S(1/2), F'' = 3/2) \rightarrow 2P(3/2)]$. $\overline{Pic\ 4.6Li}[(2S(1/2), F'' = 1/2) \rightarrow 2P(3/2)]$ et ${}^7\text{Li}[(2S(1/2), F'' = 2) \rightarrow 2P(1/2)]$. $\overline{Pic\ 5.7Li}[(2S(1/2), F'' = 1)]$. $\overline{Pic\ 6.7Li}[(2S(1/2), F'' = 1) \rightarrow (2P(1/2), F' = 1)]$. $\overline{Pic\ 7.7Li}[(2S(1/2), F'' = 1) \rightarrow (2P(1/2), F' = 2)]$.	248
6.16	Le laser II balaye la transition $2p \rightarrow 3s$. Intensités théoriques des raies de fluorescence infrarouge pour les deux isotopes ${}^7\text{Li}$ et ${}^6\text{Li}$.	249
A.1	Cas a) de Hund	269
A.2	Cas b) de Hund	270
A.3	Cas c) de Hund	270
A.4	Cas d) de Hund	271
C.1	Schema du principe de fonctionnement d'un laser à cavité étendue à réseau de diffraction. L'ordre 1 du réseau est réinjecté dans la diode, tandis que l'ordre 0 constitue l'émission laser de la cavité étendue. I) Diode laser, II) Montage de objectif, III) Réseau de diffraction monté sur élément piézo-electrique, IV) Support commercial équipée à vis différentielles, V) Plaque en Invar, VI) SoCLE thermostaté. theta angle de Litrow.	305
D.1	Modèle linéaire. Energies adiabatiques U_1 et U_2	310
D.2	J_N est le moment cinétique des noyaux, j_x est la projection sur l'axe X perpendiculaire au plan de rotation des noyaux du moment cinétique électronique	312
	total.	

313	D.3	Le couplage radial entre deux états 1_g , couple les états de même j_z .
314	D.4	Probabilité de transition pour deux passages dans la région de croisement. 2 chemins possibles (1) et (2).
315	D.5	Vitesse radiale et trajectoire rectiligne.
316	D.6	Modèle linéaire.
318	D.7	Modèle linéaire. Approximation de $\sin^2(\eta) = 1/2$ dans le calcul de $\sigma_{LZ}^{ab}(v)$. b^* est le limite d'intégration de $\tilde{P}_{LZ}^{ab}(v, b)$.
321	D.8	Couplage entre deux termes adiabatiques qui diffèrent de 1 dans la projection du moment cinétique total sur l'axe internucléaire.
328	E.1	(a) Distribution de vitesses $P(v)$ dans l'axe du jet sortant d'un four à la température T .
330	E.2	En haut, distribution de vitesses relatives, $P(v_R)$, dans le four qui produit le jet à la température T . En bas, distribution de vitesses relatives, $P(v_R)$, dans le jet à la température T .
331	E.3	$P_2(v_R)$ Approximation utilisée pour la distribution de vitesses relatives, $P(v_R)$, en jet à la température T . En bas $\Delta = P(v_R) - P_2(v_R)$ précision de l'approximation utilisée.

LA COLLISION REACTIVE $\text{Li}^+ + \text{H}_2$

Partie I

Introduction

Au niveau microscopique une réaction se produit à travers une collision entre les réactants au cours de laquelle les atomes se recombinaient entre eux pour donner naissance à des nouveaux éléments. L'étude et compréhension du comportement dynamique d'un système moléculaire au niveau élémentaire aussi bien dans le domaine de la Chimie que dans celui de la Physique fait l'objet de la dynamique réactionnelle. Les détails des mécanismes élémentaires du changement physique et de la réactivité chimique d'un système peuvent être observés expérimentalement et aussi interprétés théoriquement. Ils mettent en présence des photons, des électrons, des atomes, des molécules simples, des agrégats ou encore des surfaces. Cette discipline a la base de la cinétique macroscopique a pour objectifs [1]:

- L'étude de l'évolution dans le temps d'un système lorsqu'il passe de la configuration des produits à celle des réactants.

- L'étude des mouvements intramoléculaires et collisions intermoléculaires. Collisions molécule-surface, interaction molécule-photon...

- La compréhension des mécanismes élémentaires de réaction et l'influence des paramètres de la collision (orientation des réactants, énergie des réactants) de transition, électronique, de vibration, de rotation) sur ces mécanismes ainsi que sur la probabilité de réaction et sur l'état des produits. A titre d'exemple on peut dire que la distribution angulaire des produits nous donne une information sur la manière dont une réaction se produit. Si cette distribution est isotropique, la réaction se produit probablement via formation d'un complexe intermédiaire de longue durée. Si la distribution est anisotropique, la réaction se produit directement.

Du point de vue expérimental la préparation des réactants dans un état bien défini d'excitation électronique, de vibration, de rotation, etc, . . . , et la connaissance de ces mêmes paramètres en ce qui concerne les produits de réaction, nécessite un régime de collision unique.

Les expériences en faisceaux croisés présentent des avantages en comparaison avec les expériences en cellule, elles permettent de mieux définir les paramètres des réactants (vitesse, axe de la collision) et des produits (distribution angulaire des produits). Le laser constitue l'outil de choix pour l'étude de la collision. Il est utilisé pour sélectionner l'état quantique des réactants et/ou pour sonder l'état des produits (distribution d'énergie, vitesse des produits). L'introduction des lasers travaillant dans le domaine de la femtoseconde permettent d'étudier la dynamique d'un système en temps réel.

Le calcul de la collision est possible tout au moins pour des systèmes réactifs simples impliquant un petit nombre d'atomes et d'électrons et permet une comparaison détaillée avec l'expérience. A ce jour la seule réaction ayant été complètement étudiée est la réaction d'échange $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ et ses dérivés isotopiques et ce n'est que très récemment que la controverse entre théorie et expérience semble avoir été levée au moins à faibles énergies [2]. C'est un des rares systèmes pour lequel les surfaces de potentiel ont été calculées de manière très précise. Pour d'autres systèmes tels que $I_2+F \rightarrow IF+I$ on dispose de résultats expérimentaux précis et complets mais les surfaces de potentiel n'ont pas été calculées. D'autre part, l'étude de réactions mettant en jeu quatre atomes tels que $H+H_2O$, $O+H_2O$ ou encore $H+ICN$ posent à l'heure actuelle des problèmes considérables tant du point de vue expérimental que théorique.

Pour l'étude théorique de la dynamique d'un système triatomique, il est nécessaire de disposer de surfaces d'énergie potentielle de bonne qualité permettant une simulation réaliste de la dynamique des noyaux. Expérimentalement il faut que le système soit accessible énergiquement tant pour la préparation des réactants que pour la détection des produits. Deux expériences de ce type ont été réalisées au Laboratoire Aimé Cotton. Un jet super-sonique d'hydrogène croise à angle droit un jet effusif d'alcalins (cesium ou lithium) dans un enceinte sous vide. Les produits de réaction, quant à eux, sont excités à l'aide d'un laser continu, monomode et accordable et l'on détecte la lumière de fluorescence de désexcitation



et la vitesse des produits:

spontanée (fluorescence induite par laser F.I.L.). L'aspect sélectif du dispositif expérimental apparaît déjà sur cette description schématique. Le jet supersonique définit la vitesse et l'état rovibrationnel de l'hydrogène, le laser monomode, continu, définit l'état rovibrationnel

Cette réaction à trois atomes et trois électrons actifs, est actuellement une des mieux connues, expérimentalement et théoriquement [3][4][5]. Le système est fortement endoénergétique à l'état fondamental (2,7 eV). L'étude expérimentale de cette réaction photochimique a été réalisée au laboratoire en faisceaux croisés (jet de césium et jet supersonique d'hydrogène). Aux énergies de collisions thermiques (0,09 eV) le premier niveau réactif de l'atome de césium est le $7P_{1/2}$. Dans ce cas l'énergie disponible pour les produits de réaction est pratiquement égale à l'énergie de collision et seuls les 16 premiers niveaux rotationnels de CsH($v''=0$) sont accessibles. L'énergie de collision peut être ajustée de 0,03 à 0,12 eV en faisant varier la température du jet d'hydrogène. La molécule de CsH produite au volume de collision est détectée par sa lumière de fluorescence induite par un laser sondant l'état électronique fondamental sur les transitions $X^1\Sigma^+(v''=0, J'') \rightarrow A^1\Sigma^+(v'=5, J')$. Cette méthode permet de caractériser la population de chacun des niveaux rovibrationnels des produits CsH en mesurant la surface du profil de fluorescence obtenu en balayant la fréquence du laser autour de la raie d'absorption choisie. La distribution des produits CsH obtenue sur l'ensemble des niveaux rotationnels abordables est très proche d'une distribution "statistique" dans laquelle on suppose que tous les états quantiques sont peuplés avec la même probabilité. L'analyse Doppler de la raie de fluorescence avec le laser de détection envoyée suivant l'axe de la collision (pratiquement suivant l'axe du jet d'hydrogène) a permis de montrer que les produits CsH diffusent préférentiellement aux petits angles dans le repère lié au centre de masses. Les calculs classiques de trajectoires [4] reproduisent bien ces distributions rotationnelles et angulaires des produits. La section efficace de réaction a été évaluée à $0,3 \text{ \AA}^2$. La variation de la réactivité observée avec l'énergie de collision est en accord avec calculs théoriques effectués par F. X. Gadea et confirme le

mécanisme primordial de la réaction (harponnement) dû au couplage de la voie d'entrée covalente avec la voie ionique Cs^+H_2^- .

La collision réactive $\text{Cs}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ étudiée au seuil d'énergie $\text{Cs}(7P)$ donne des produits de réaction CsH peu énergétiques et des profils Doppler très étroits. L'étude de la réactivité de $\text{Cs}(6D)$ va mettre en évidence les effets dans la collision d'une excitation plus élevée de l'atome de césium.

L'étude expérimentale en faisceaux croisés de la réaction à partir de l'état $\text{Cs}(6D)$ a été réalisée par un pompage à deux étages en utilisant deux lasers diodes: $\text{Cs}(6S) \rightarrow \text{Cs}(6P)$, $\text{Cs}(6P) \rightarrow \text{Cs}(6D)$. La molécule CsH produite au volume de collisions est détectée par sa lumière de fluorescence induite par un laser continu monomode accordable sondant l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+(v'' = 0, 1, j'') \rightarrow A^1\Sigma^+(v' = 5, j')$. Le niveau $6D_{3/2}$ étant à 700 cm^{-1} au dessus du $7P_{1/2}$, les états de vibration $v'' = 0$ et 1 de CsH dans son état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ sont alors peuplés par la collision. De plus les profils Doppler sont plus larges. La réactivité de l'état $6D$ du césium a été comparée à celle de l'état $7P$ en ce qui concerne la section totale de réaction et les distributions rotationnelles des produits CsH . Pour $\text{Cs}(6D)$ la mesure des distributions angulaires des produits CsH n'est pas possible en raison du faible signal de fluorescence des produits lorsque le laser de détection est perpendiculaire à l'axe de la collision et en raison de l'important fond de diffusion lorsque le laser de détection est parallèle à l'axe de la collision. Les récents calculs quasi-classiques de trajectoires effectués pour la réaction à l'état $6D$ par J. M. L'Hermite font évoluer le système sur la même surface ionique que pour le $7P$ mais avec une énergie cinétique supérieure de $0,11 \text{ eV}$ due à la différence d'énergie $6D-7P$. Ces calculs confirment bien nos résultats expérimentaux concernant la répartition des produits suivant une distribution "statistique" sur les états de vibration et de rotation des produits CsH . L'étude de la réaction à partir de niveaux de césium encore plus élevés a été tentée sans succès et paraît très difficile à mettre en oeuvre car les produits de réaction se distribuent sur un plus grand nombre d'états (4 niveaux de vibration de CsH sont peuplés pour le niveau $8S_{1/2}$ du césium) et la fluorescence du césium atomique gêne la détection du signal de fluorescence de

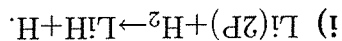
CsH qui est lui même très faible.

II Li!*+H₂→LiH+H.

Du point de vue théorique, l'étude du système Li+H₂, l'un des plus simples et des plus légers, intéresse particulièrement les théoriciens. En effet, le système offre bien des avantages car il s'agit d'un problème à cinq électrons dont seulement trois sont actifs (dans ce sens il est isoélectronique de H+H₂). Les calculs DIM (Diatomics in Molecules) des surfaces d'énergie potentielle (3-D) semi-empiriques du système Li(2P)-H₂ effectués à Meudon par D. Le Levier [6] et J.M.Launay indiquent que la réaction pourrait s'effectuer, comme avec le césium, suivant un mécanisme de harponnage (couplage de la voie d'entrée covalente avec l'état ionique Li⁺H₂⁻ à une distance de 5 ua).

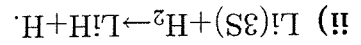
Des calculs de la dynamique de la collision deviennent possibles et devraient permettre une estimation de la section efficace totale de réaction et de sa variation avec l'énergie de collision, la distribution énergétique et angulaire des produits LiH qu'il sera possible de comparer aux résultats fournis par l'expérience.

Le système est fortement endoénergétique à l'état fondamental (2,05eV). Pour combler ce défaut d'énergie de la réaction on peut imaginer deux dispositifs expérimentaux différents:



L'étude expérimentale de la réactivité de Li(2P) avec la molécule de H₂ est réalisée en croisant à angle droit un jet atomique de lithium avec un jet supersonique d'hydrogène. L'excitation électronique de l'atome de lithium sur l'état Li(2P) (1,84 eV) s'effectue au volume de collisions à l'aide d'un laser diode continu monomode. Le défaut d'énergie de 0,2 eV pour former LiH dans son état électronique fondamentale X¹Σ⁺ ne peut pas être comblé par les 0,09 eV de l'énergie de collision lorsque le jet supersonique d'hydrogène fonctionne à la température ambiante. Pour déclencher la réaction nous utiliserons le jet supersonique d'hydrogène construit par R. Campargue au C.E.A. La tuyère du jet chauffée à 2000 K permet d'apporter 0,5 eV d'énergie cinétique à la collision. Un laser UV

continu monomode et accordable au voisinage de 370 nm sert à détecter le produit de réaction par sa lumière de fluorescence induite en excitant une transition A-X de LiH. Cette longueur d'onde correspond à la transition la plus favorable pour le pompage de LiH sur les états vibrationnels les plus bas. Nous utiliserons pour ce faire un laser saphir-titane doublé dans l'UV.



L'étude expérimentale de la réactivité de Li(3S) avec la molécule de H_2 est réalisée en croisant à angle droit un jet atomique de lithium avec un jet supersonique d'hydrogène travaillant à température ambiante (300K). Le défaut d'énergie de la réaction est comblé par l'excitation à deux étages à l'aide de deux lasers diodes des atomes de lithium: $\text{Li}(2S) \rightarrow \text{Li}(2P)$, $\text{Li}(2P) \rightarrow \text{Li}(3S)$. La molécule LiH produite au volume de collisions est détectée par sa lumière de fluorescence induite par un laser continu monomode accordable sondant l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+(v'' = 0 - 9, J'') \rightarrow A^1\Sigma^+(v' = 0, 1, J')$. L'excès d'énergie des réactants permet de peupler les états de vibration $v'' = 0$ à 9 de LiH dans son état électronique fondamentale $X^1\Sigma^+$. Les résultats préliminaires de la collision sont montrés dans cette mémoire de thèse.

Chapitre 1

Caractéristiques du système $\text{Li}^* + \text{H}_2$

1.1 Introduction

La figure 1.1 représente le schéma énergétique relatif à la formation de LiH . Le système $\text{Li} + \text{H}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{H}$ est fortement endoénergétique à l'état fondamental. L'endoénergétique de cette réaction (2,049 eV) [7] est égale à la différence des énergies de dissociation de H_2 et de LiH . Nous avons pris comme référence l'énergie des trois atomes séparés $\text{Li} + \text{H} + \text{H}$ et nous avons supposé que H_2 et LiH sont dans leur niveau fondamental.

$$D_0^0(\text{LiH}(v'' = 0)) = -2,428 \text{ eV}$$

$$D_0^0(\text{H}_2(v'' = 0)) = -4,478 \text{ eV}$$

On peut apprécier dans la figure que pour combler le défaut d'énergie de la réaction, on puisse soit exciter le lithium sur l'état $2P$ (1,84 eV) et apporter un complément d'énergie sous forme d'énergie cinétique (0,2 eV au moins), soit le porter sur l'état $3S$ à partir des niveaux relatifs $2P_{1/2,3/2}$.

En raison du rapport de masse des réactants (2/7), la plus grande partie de l'énergie cinétique disponible dans la collision provient de l'hydrogène moléculaire.

Dans l'hypothèse où il n'y a pas de barrière d'énergie potentielle ou que celle-ci est inférieure à l'énergie de collision dans le centre de masses E_c , on peut voir que l'énergie disponible dans les deux cas permet la formation de LiH dans l'état fondamental $X^1\Sigma^+(v'', j'')$. Le bilan

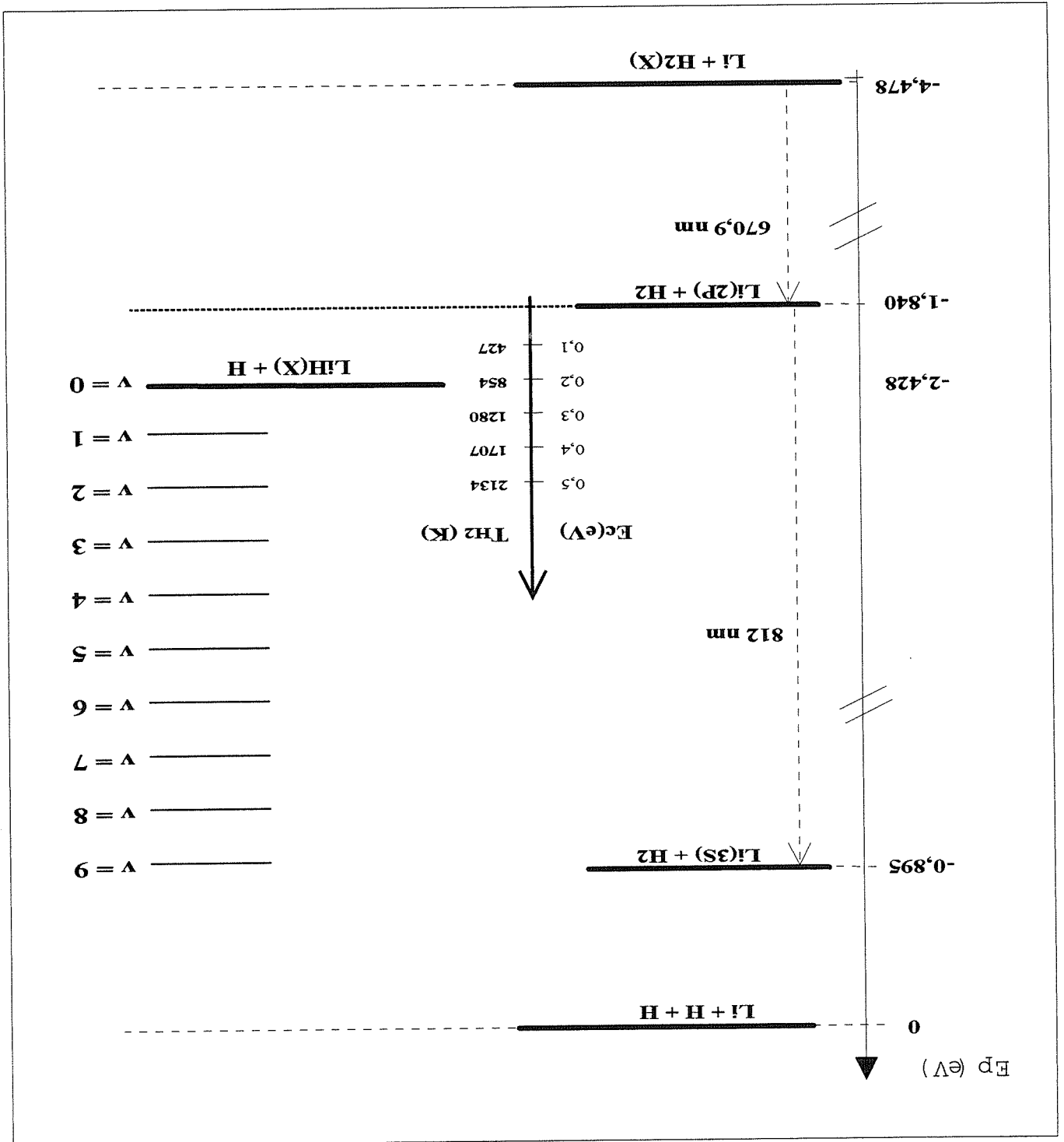


Figure 1.1: Bilan énergétique de la réaction $\text{Li}^* + \text{H}_2$.

énergétique de la réaction se calcule donc sous la forme:

$$(1.1) \quad -D_0^0(H_2) + h\nu(Li^*) + E_c = -D_0^0(LiH) + E(v'', j'') + \Delta E$$

$h\nu(Li^*)$: Energie d'excitation électronique de l'atome de lithium.

E_c : Energie cinétique des réactants dans le centre de masse.

ΔE : Energie cinétique des produits dans le référentiel du centre de masse.

$E(v'', j'')$: Energie interne (électronique, vibrationnelle et rotationnelle) des produits LiH de l'atome de lithium.¹

On peut définir l'énergie cinétique des produits LiH et H, ΔE , à partir de la relation

suivante:

$$(1.2) \quad \Delta E = \Delta E_p + E_c - E(v'', j'')$$

où ΔE_p est la différence entre l'endoénergétique de la réaction et l'excitation électronique

du lithium.

$$(1.3) \quad \Delta E_p = D_0^0(LiH) - D_0^0(H_2) + h\nu(Li^*).$$

1.2 La Collision Réactive: Li(2P)+H₂

Le seul travail expérimental réalisé jusqu'à maintenant pour déterminer la section efficace

de réaction $Li(2P) + H_2 \rightarrow LiH + H$ est à notre connaissance celui de E. G. Myers et collaborateurs en 1987 [8]. La réaction est étudiée en cellule à 505°C avec un mélange à pourcentage

égal des isotopes ⁶Li et ⁷Li et une vapeur d'hydrogène à 20 Torr de pression. La réaction est déclenchée en excitant sélectivement avec un laser de 230 mW un isotope ou l'autre sur les niveaux $2P_{1/2}$ ou $2P_{3/2}$. La section totale de réaction σ est calculée d'après la diminution

de l'isotope excité qui a conduit à la réaction, par absorption optique d'un laser de faible puissance. La section de réaction est évaluée à $0,10 \pm 0,03 \text{ \AA}^2$. Cependant le but des auteurs

est de montrer que la séparation isotopique du lithium peut être réalisée par cette technique.

¹Nota: Dans notre mémoire nous avons pris comme référence pour le calcul de l'énergie de vibration et de rotation de la molécule de LiH le zéro de la courbe d'énergie potentielle alors que les énergies de dissociation de H₂ et de LiH prennent comme référence le premier niveau de vibration $v''=0$ de l'état électronique fondamental. Il est donc nécessaire pour le calcul des $E(v'', j'')$ de faire la correction du ZPE ("zero point energy") équivalent à $697,88 \text{ cm}^{-1}$ pour l'état électronique fondamental de la molécule de LiH.

La valeur qu'ils annoncent pour la section totale de réaction est donnée avec de nombreuses réserves.

Comme pour toutes les études de collision réactive en cellule dans un milieu dense il est très difficile d'évaluer la section efficace de réaction car on ne peut pas assurer que le processus observé est dû à une collision unique. Les auteurs notent l'importance des processus de désexcitation par collisions qui sont 300 fois plus fréquents que la collision réactive. L'évaluation donnée est calculée avec des équations d'évolution de populations qui tiennent compte d'un grand nombre de paramètres mal définis tels que la densité d'atomes excités dans un milieu dense et la diffusion de ces atomes en dehors de la zone d'interaction avec le laser. La section donnée résulte d'une moyenne sur toutes les vitesses de collision. Cependant comme la valeur la plus probable de l'énergie de collision à 505°C est de $0,07\text{ eV}$ il manque $0,13\text{ eV}$ pour atteindre le seuil de réaction: une faible proportion de collision possède une énergie suffisante pour déclencher la réaction. En conséquence, la section de réaction doit être plus élevée que celle calculée sur cette moyenne de vitesses.

L'étude expérimentale de la réactivité de $\text{Li}(2P)$ avec la molécule de H_2 sera réalisée au Laboratoire en croisant à angle droit un jet effusif de lithium avec un jet supersonique d'hydrogène. L'excitation électronique de l'atome de lithium sur les transitions $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2,3/2}$ est réalisée au volume de collision à l'aide d'une diode laser continue monomode à $670,9\text{ nm}$. Un deuxième laser monomode, continu et accordable est utilisé pour détecter les produits de réaction en excitant une transition $X^1\Sigma^+(v'', J'') \rightarrow A^1\Sigma^+(v', J')$ de LiH et en détectant sa lumière de fluorescence (d'ordinaire le volume de collision représente le recouvrement des faisceaux de particules et des faisceaux laser).

Deux difficultés majeures apparaissent dans l'étude de la réactivité de $\text{Li}(2P)$. La première est que le défaut d'énergie de $0,2\text{ eV}$ pour former LiH sur le niveau vibrationnel le plus bas de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ ne peut pas être apporté par les $0,09\text{ eV}$ de l'énergie de collision lorsque le jet supersonique d'hydrogène fonctionne à la température ambiante. Pour déclencher la réaction, nous utiliserons un nouveau jet supersonique d'hydrogène construit par R. Campargue au C.E.A. dont la tuyère peut être chauffée à 2000 K et qui permet d'apporter jusqu'à $0,5\text{ eV}$ d'énergie cinétique à la collision.

La deuxième difficulté réside dans la nécessité d'utiliser pour la caractérisation des pro-

duits LiH d'un laser UV continu monomode et accordable au voisinage de 375 nm. Cette longueur d'onde correspond à la transition $X^1\Sigma^+$ ($v''=0, J''$) \rightarrow $A^1\Sigma^+$ ($v'=7, J'$) qui semble la plus favorable pour le pompage de LiH sur les états vibrationnels les plus bas d'après les facteurs de Franck - Condon [9]. Nous utiliserons pour ce faire un laser Saphir-Titane double dans l'UV.

En revanche l'étude de la collision Li(2P)+H₂ présente des nombreuses avantages: -Avec l'énergie de collision dont on dispose on ne peuple que les niveaux de vibration les plus bas de LiH ($v''=0, 1$) de l'état électronique fondamental.

-Les raies de LiH sondées sont plus fines.

-On n'a besoin que d'un seul laser pour exciter l'atome de lithium.

1.3 La Collision Réactive: Li(3S)+H₂

L'excitation du jet de lithium sur le niveau $3S_{1/2}$ est réalisée en deux étapes Li(2S) \rightarrow Li(2P) \rightarrow Li(3S) à l'aide de deux diodes laser continues, monomodes et accordables au voisinage de 671 nm et 813 nm. Ceci nous permet d'utiliser le jet d'hydrogène (non chauffé) actuellement monté sur notre expérience car l'énergie supplémentaire apportée au lithium par le deuxième photon (1,48 eV) est alors suffisante pour former des produits LiH sur les 9 premiers niveaux de vibration de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$.

Un autre avantage du point de vue expérimental est que la détection des produits LiH sur les niveaux de vibration ($v''=4$ à 9) de l'état fondamental peut s'effectuer avec un laser à colorant continu, monomode travaillant entre 550 et 610 nm. La difficulté technique pour l'étude de la réactivité du Li(3S) est moindre que pour celle du Li(2P). Cependant le signal de fluorescence attendu pour Li(3S) est beaucoup plus faible que pour Li(2P) car le nombre de niveaux peuplés par la réaction est beaucoup plus élevé.

En raison de l'indisponibilité du laser à Saphir-Titane dans l'immédiat, nous avons fait le choix de débiter l'étude expérimentale de la collision avec l'atome de lithium porté sur l'état 3S. Une description détaillée du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la collision est faite dans le chapitre qui suit.

Chapitre 2

Etude expérimentale de la collision

2.1 Introduction

Les techniques utilisées pour l'étude expérimentale de la réaction vont dans le sens d'une connaissance aussi complète que possible de l'état initial des réactants et de l'état final des produits (énergie cinétique, énergie interne, orientation entre autres). Un jet effusif de lithium croise à angle droit un jet supersonique d'hydrogène. L'énergie nécessaire pour se placer au dessus du seuil de réaction est apportée par deux faisceaux laser colinéaires qui excitent le jet de lithium en deux étapes : $2S \rightarrow 2P$ puis $2P \rightarrow 3S$. Ces deux laser continus, monomodes et accordables utilisent des diodes reinjectées à l'aide d'un réseau. Un laser à colorant continu monomode accordable est utilisé pour la détection des molécules de LiH par fluorescence induite. Les trois faisceaux laser colinéaires croisent le volume de collision perpendiculairement au plan défini par les jets atomique et moléculaire. La lumière de fluorescence émise au volume de collision est collectée par un miroir parabolique et envoyée sur un photomultiplicateur après passage par des filtres réjecteurs qui éliminent la fluorescence du jet de lithium. Le signal détecté sur le photomultiplicateur est alors dû à la fluorescence de LiH seul, il reflète la population de l'état de vibration et de rotation sondé. Ce signal est envoyé sur un discriminateur puis sur une chaîne de comptage reliée à un ordinateur qui mémorise le nombre de photons détectés en fonction du temps et de la fréquence du laser sonde.

Lorsqu'on veut mesurer une distribution d'états internes des produits de réaction, une des exigences est l'absence de collisions secondaires qui peuvent relaxer ces produits vers d'autres états¹. Dans notre cas (densité de molécules d'hydrogène au volume de collision de 10^{13} cm^{-3} correspondant à une pression de $3 \cdot 10^{-4}$ torr), avec un vide résiduel de l'ordre de 10^{-6} torr au volume de collision cette condition est largement satisfaite.

Le dispositif expérimental en jets croisés (figure (2.1)) nous permet de définir les paramètres suivants dans le cas où la vitesse des réactants est bien déterminée:

- L'axe de collision, c'est à dire, la direction de la vitesse relative des réactants,
- L'énergie de collision dans le centre des masses du système $\text{Li}+\text{H}_2$,
- Le choix d'une composante hyperfine bien définie des états 2P et 3S de Li car l'excitation du jet de lithium par des faisceaux lasers perpendiculaires se fait sans élargissement Doppler,
- L'état interne ro vibrationnel des produits de réaction LiH qui est également bien caractérisé par la méthode de détection utilisée dès lors que la spectroscopie de la molécule est connue,
- La vitesse des produits sur un niveau ro vibrationnel qui est connue par le bilan énergétique de la réaction,
- L'angle de diffusion des produits LiH dans le référentiel du centre de masse qui peut être déterminé par le déplacement Doppler de la fréquence absorbée par la molécule.

Les molécules d'hydrogène se répartissent presque uniquement entre les deux premiers niveaux de rotation de l'état fondamental (ortho et para hydrogène) avec une distribution en vitesse plus étroite que pour un jet effusif car la détente supersonique gèle les degrés de liberté internes. Dans notre cas, la vitesse des molécules d'hydrogène dans le jet supersonique Si on considère une "section de collision" de 100 \AA^2 (ce qui correspond à une distance de 6 \AA) de Li avec H_2 et avec une densité de molécules H_2 au volume de collision de 10^{13} cm^{-3} la probabilité de faire une collision sur 1 mm (volume de collision) est de 10^{-2} ; elle tombe à $0,25 \cdot 10^{-4}$ pour faire deux collisions successives

	Sans sélection Doppler		Avec sélection Doppler	
	v_{H_2}	Largeur Δv	$\Delta v/v$	Largeur Δv
v_{H_2}	2950 m/s	300 m/s	0,1	
v_{Li^*}	1650 m/s	1650 m/s	1	236 m/s
v_R	3380 m/s	1047 m/s	0,31	370 m/s
E_c	0,092 eV	Largeur ΔE_c	$\Delta E_c/E_c$	Largeur ΔE_c
		0,057 eV	0,62	0,02 eV
θ	29,2°	Largeur $\Delta \theta$	$\Delta \theta/\theta$	Largeur $\Delta \theta$
		26,6°		6°
				$\Delta \theta/\theta$

Tableau 2.1: Paramètres cinétiques de la collision avec et sans sélection Doppler.

à 300 K est suffisamment bien définie ($v_{H_2} = 2950 \pm 150$ m/s [10]) et l'incertitude sur les paramètres cinétiques de la collision provient de la distribution en vitesse du jet effusif de Lithium à 880°C ($v_{Li} = 1650 \pm 825$ m/s). Ils sont résumés sur le tableau (2.1). Pour notre système on a:

- Vitesse relative Li-H₂ $v_R = 3380 \pm 520$ m/s.

- Orientation de l'axe de collision par rapport au jet de H₂. $\theta = 29 \pm 12^\circ$.

- Energie cinétique dans le centre de masse du système Li-H₂ de masse réduite $\mu = 1,55$.
 $E_c = \frac{1}{2} \mu v_R^2 = 0,092 \pm 0,029$ eV.

Cependant, une bonne sélection Doppler en vitesse des atomes du jet est possible en disposant l'axe du laser excitateur 2F-3S (813 nm) avec un certain angle θ_{laser} par rapport à la perpendiculaire au jet: dans le cas où cet angle vaut $\sim 16^\circ$ on a un déplacement Doppler de 557 MHz pour la vitesse $v_o = 1650$ m/s et une largeur de distribution en vitesse réduite à 236 m/s, la largeur de la fonction d'interaction avec le laser étant de 80 MHz. Dans le tableau on a mis les paramètres correspondant à la sélection Doppler en vitesse de Li. De plus, cette technique Doppler nous permet de faire varier les différents paramètres cinétiques de la collision.

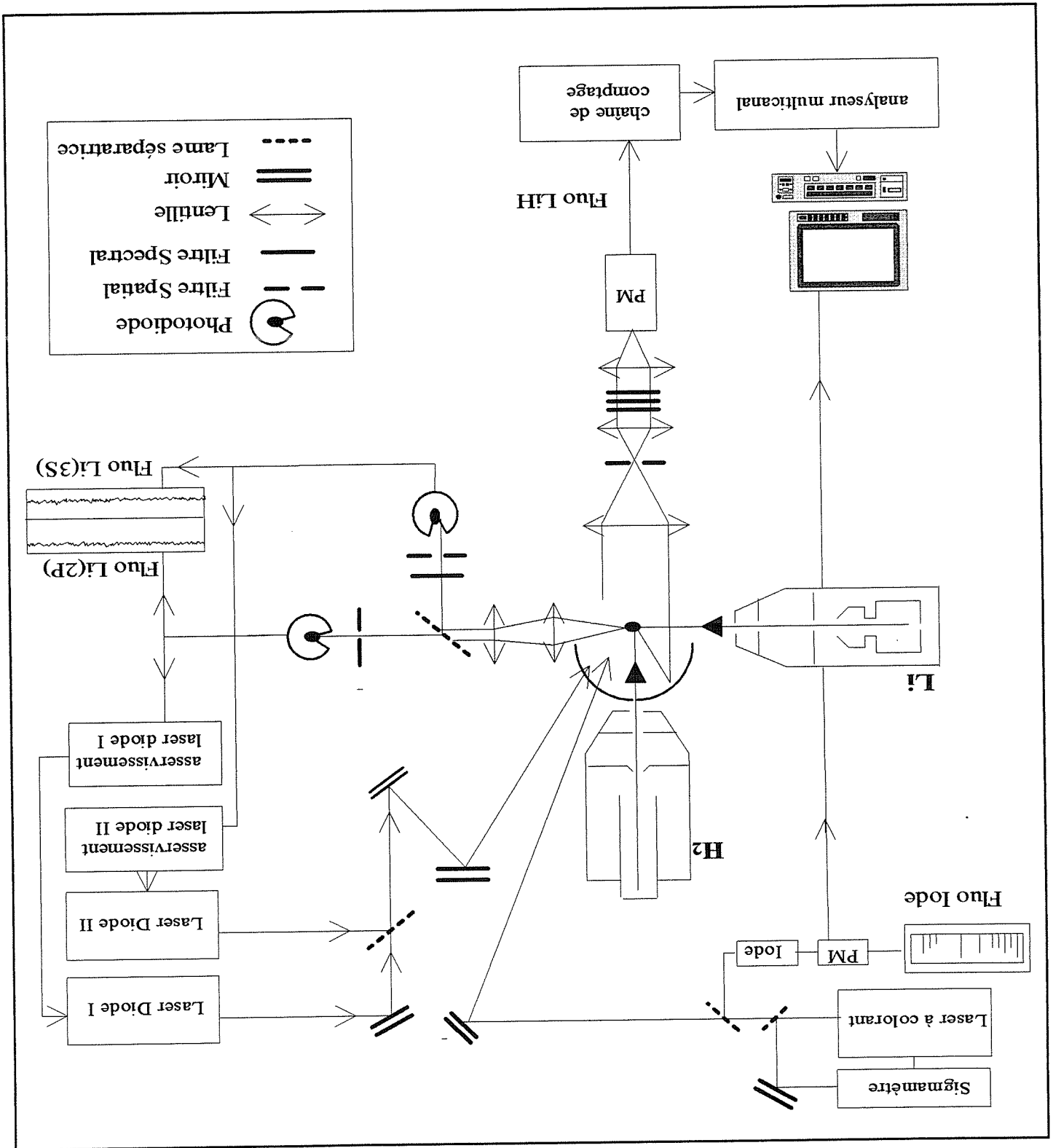


Figure 2.1: Schéma du montage expérimental

Nous allons dans un premier temps examiner plus en détail les caractéristiques des jets atomique et moléculaire, puis nous nous intéresserons à l'excitation de l'atome de lithium, et nous terminerons par l'étude du dispositif de détection par Fluorescence Induite par Laser (F.I.L.).

2.2 Les jets

2.2.1 Le jet effusif de lithium

Le four qui produit le jet effusif de lithium a été conçu et construit au laboratoire. Il donne un jet atomique stable sur plusieurs dizaines d'heures. Le corps du four est formé de deux chambres en communication par un trou de diamètre $\phi_1 = 5 \text{ mm}$. C'est dans la première chambre qu'on introduit une charge de lithium d'environ 10 grammes à chaque fois. Lors du chargement et afin d'éviter l'oxydation du lithium, on place le four de Li à l'intérieur d'une boîte à gants maintenue sous atmosphère neutre d'argon; le four de Li est ensuite placé dans l'enceinte à vide. Pour produire le jet de lithium la première chambre du four est chauffée à une température $T_1 = 800^\circ\text{C}$, elle est remplie d'une vapeur de lithium en équilibre avec le lithium liquide. Cet équilibre est caractérisé par la pression de vapeur saturante à l'intérieur du four à cette température (figure (2.2))[11].

La deuxième chambre est surchauffée à une température $T_2 = T_1 + \Delta T$ ($\Delta T = 80-100^\circ\text{C}$) afin de limiter la présence de lithium liquide capable de boucher la tuyère de sortie dont le diamètre est $\phi_2 = 0,25 \text{ mm}$.

Le choix de la température de fonctionnement du four est très critique car il est évident que la densité d'atomes de lithium augmente avec la température. Cependant, la formation de dimères de Li est aussi favorisée avec la température comme on peut le voir dans la figure (2.2). La présence de ces dimères dans le jet rend plus difficile l'identification du signal de fluorescence provenant des produits de la réaction. On aura l'occasion de discuter de cet aspect de la détection des produits dans les sections à venir.

Le four est placé dans un enceinte maintenue sous un vide de 10^{-6} torr. Dans ces conditions, les atomes de lithium qui s'échappent à travers le trou de la tuyère décrivent

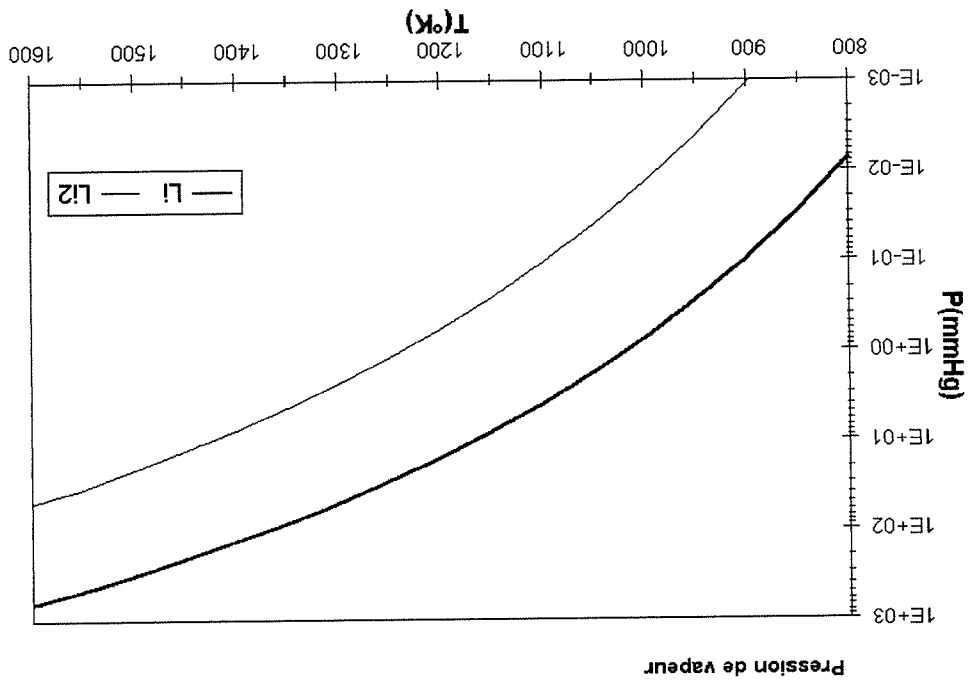


Figure 2.2: *Pression de vapeur de Li et Li₂*

des trajectoires rectilignes dans l'espace libre avec la vitesse qu'ils avaient dans le deuxième enceinte du four. Un diaphragme de diamètre $\phi_3 = 10$ mm refroidi à 30°C par une circulation d'eau et placé dans l'axe du jet à 30 mm du trou de sortie permet d'écranter une grande partie du rayonnement du four et de piéger sur sa surface les atomes du jet émis en dehors de l'axe. Ce piégeage provoque avec le temps l'obturation du diaphragme. Quand la situation se présente, on peut en chauffant cette partie par des résistances faire couler le lithium dont le point de fusion est 179°C .

Finalement un diaphragme de diamètre variable ϕ_4 situé à 60 mm du trou de sortie du four à l'entrée de la chambre de collision et réglable de l'extérieur permet de réduire le diamètre du jet de lithium de manière à définir sa taille au volume de collision situé à 120 mm du trou de sortie du four. En fonctionnellement normal, le jet de lithium présente au volume de collision un diamètre de 3 mm et une divergence de $1,5^\circ$. La température du four est de 800°C pour la première chambre et de 880°C pour la deuxième chambre du four.

2.2.2 Loi de distribution des vitesses atomiques dans le four

L'équilibre statistique d'un gaz est caractérisé par une loi de distribution de vitesses de translation des atomes. La position et la vitesse d'un atome changent constamment mais il y a toujours le même nombre d'atomes dans un volume donné de l'espace des vitesses.

Considérons un gaz de N atomes à l'équilibre thermodynamique à la température T . Soit $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ le vecteur vitesse pour chaque atome du gaz. Considérons un petit parallélépipède de côtés dv_x, dv_y, dv_z . Le nombre d'atomes du gaz dN dont les extrémités des vecteurs vitesse se trouvent à l'intérieur de cet élément de volume est donné par la fonction de distribution de Boltzmann [12].

$$(2.1) \quad \frac{dN}{N} = P(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

$$(2.2) \quad P(v_x, v_y, v_z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_x} \exp\left(-\frac{v_x^2}{2\sigma_x^2}\right) \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_y} \exp\left(-\frac{v_y^2}{2\sigma_y^2}\right) \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_z} \exp\left(-\frac{v_z^2}{2\sigma_z^2}\right)$$

$$(2.3) \quad v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

est la vitesse la plus probable.

$$(2.4) \quad \text{La valeur moyenne du module de la vitesse est: } \bar{v} = \frac{\sqrt{\pi}}{2v_0}$$

Dans les équations: T est la température en degrés Kelvin de l'enceinte, m la masse des particules et k la constante de Boltzmann. Pour Li dans un four à 1150 K la vitesse la plus probable est $v_0 = 1650 \text{ m/s}$ et la vitesse moyenne est $\bar{v} = 1870 \text{ m/s}$.

On remarque:

i) L'indépendance de la loi de répartition des différentes composantes de vitesses:

$$(2.5) \quad P(v_x, v_y, v_z) = P(v_x)P(v_y)P(v_z)$$

ii) L'isotropie de la répartition des vitesses. Lorsqu'on se déplace sur la surface d'une sphère d'équation $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = \text{cte}$, la distribution des vitesses $P(v_x, v_y, v_z) = \text{cte}$.

Le nombre d'atomes dN_v dont le module de vitesse est compris entre les limites données

v et $v+dv$ est:

$$(2.6) \quad \frac{dN_v}{N} = P(v)dv = 4\pi v^2 dv \times \frac{1}{\left(\frac{v_0}{v_2}\right)^3} \exp\left(-\frac{v_0^2}{v_2^2}\right)$$

$$(2.7) \quad \text{ou } P(v) = \frac{4}{v_2^3} \exp\left(-\frac{v_0^2}{v_2^2}\right) \exp\left(-\frac{v_0^2}{v_2^2}\right)$$

La valeur moyenne du module de la vitesse est:

$$(2.8) \quad \int_0^\infty v P(v) dv = \bar{v}$$

2.2.3 Distribution des vitesses dans le jet. Densité d'atomes

Les atomes sortant par le trou du four conservant la même vitesse dans l'espace libre, il s'ensuit que la fonction de distribution $P(v)$ pour les modules de vitesses dans le jet est la même que dans l'enceinte d'où s'échappe le jet [12].(2.2.2).

Le volume de collision se trouve à une distance de 120 mm du trou de sortie du four. Le nombre n_1 d'atomes de lithium par unité de volume dans le premier compartiment du four peut s'exprimer en fonction de la pression de vapeur saturante de l'équilibre liquide-vapeur à la température T_1 .

$$(2.9) \quad n_1 = \frac{P_1(T_1)}{kT_1}$$

Dans le deuxième compartiment du four à la température T_2 , la pression est égale à P_1 et

la densité n_2 est donnée par:

$$(2.10) \quad n_2 = n_1 \frac{T_1}{T_2}$$

La densité d d'atomes au volume de collision dans l'axe du trou de sortie du four est donnée

par la relation simple [13]:

$$(2.11) \quad d = n_2 \frac{\phi^2}{16} \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{atoms/cm}^3)$$

ϕ : Diamètre du trou de sortie du four, $\phi = 0,2\text{mm}$.

L : distance du trou au volume de collision, $L = 120\text{ mm}$.

Dans les conditions habituelles de l'expérience, la température du four est de 800° C pour la première chambre et de 880° C pour la deuxième chambre du four. Avec cette température dans le four et en utilisant l'équation (2.11) l'estimation de la densité d'atomes le lithium neutres présents au volume de collision est:

$$n_{Li(2S)} = 4 \cdot 10^9 \text{ (atomes/cm}^3\text{)} \quad (2.12)$$

La densité d'atomes au volume de collision ayant des vitesses comprises entre v et $v+dv$

est:

$$dn(v, v + dv) = dP(v)dv \text{ (atomes/cm}^3\text{)} \quad (2.13)$$

2.2.4 Flux d'un jet effusif

Le flux d'un jet Φ_o s'énonce comme le nombre d'atomes dN qui traversent par seconde

une surface S unité placée perpendiculairement au jet:

$$\Phi_o = \frac{dN}{Sdt} = \int_0^\infty v dn(v, v + dv)dv = d \int_0^\infty v P(v)dv \quad (2.14)$$

Φ_o peut s'écrire alors:

$$\Phi_o = \int_0^\infty \Phi(v)dv = d v \text{ (atomes/cm}^2\text{)} \quad (2.15)$$

où $\Phi(v)$ est la fonction de distribution en vitesse du flux.

$$\Phi(v) = d \frac{\sqrt{\pi}}{v^3} \exp\left(-\frac{v^2}{v_0^2}\right) \quad (2.16)$$

Le nombre de collisions par seconde qui se produisent avec des partenaires immobiles de

densité d' dans un volume ΔU est:

$$\frac{dN_{coll}}{dt} = \Delta U d' \int_0^\infty \Phi(v)\sigma(v)dv \quad (2.17)$$

T_1	Kelvin	$P(T_1)$ [11]	n_1	n_2	d
1000	1100	0,738	$7,125 \cdot 10^{15}$	$6,477 \cdot 10^{15}$	$1,121 \cdot 10^9$
1020	1120	1,057	$1,000 \cdot 10^{16}$	$9,111 \cdot 10^{15}$	$1,860 \cdot 10^9$
1040	1140	1,493	$1,385 \cdot 10^{16}$	$1,264 \cdot 10^{16}$	$2,187 \cdot 10^9$
1060	1160	2,080	$1,894 \cdot 10^{16}$	$1,730 \cdot 10^{16}$	$2,994 \cdot 10^9$
1080	1180	2,862	$2,557 \cdot 10^{16}$	$2,340 \cdot 10^{16}$	$4,048 \cdot 10^9$
1100	1200	3,890	$3,412 \cdot 10^{16}$	$3,128 \cdot 10^{16}$	$5,411 \cdot 10^9$
1120	1220	5,227	$4,504 \cdot 10^{16}$	$4,134 \cdot 10^{16}$	$7,153 \cdot 10^9$
1140	1240	6,950	$5,883 \cdot 10^{16}$	$5,409 \cdot 10^{16}$	$9,358 \cdot 10^9$
1160	1260	9,148	$7,610 \cdot 10^{16}$	$7,006 \cdot 10^{16}$	$1,212 \cdot 10^{10}$
1180	1280	13,567	$1,100 \cdot 10^{17}$	$1,015 \cdot 10^{17}$	$1,756 \cdot 10^{10}$
1200	1300	15,402	$1,239 \cdot 10^{17}$	$1,143 \cdot 10^{17}$	$1,978 \cdot 10^{10}$
1220	1320	19,721	$1,560 \cdot 10^{17}$	$1,442 \cdot 10^{17}$	$2,494 \cdot 10^{10}$
1240	1340	25,042	$1,949 \cdot 10^{17}$	$1,803 \cdot 10^{17}$	$3,120 \cdot 10^{10}$
1260	1360	31,550	$2,416 \cdot 10^{17}$	$2,239 \cdot 10^{17}$	$3,873 \cdot 10^{10}$
1280	1380	39,452	$2,974 \cdot 10^{17}$	$2,759 \cdot 10^{17}$	$4,773 \cdot 10^{10}$
1300	1400	48,981	$3,636 \cdot 10^{17}$	$3,376 \cdot 10^{17}$	$5,841 \cdot 10^{10}$
1320	1420	60,396	$4,415 \cdot 10^{17}$	$4,104 \cdot 10^{17}$	$7,101 \cdot 10^{10}$
1340	1440	73,987	$5,328 \cdot 10^{17}$	$4,958 \cdot 10^{17}$	$8,578 \cdot 10^{10}$
1360	1460	90,073	$6,391 \cdot 10^{17}$	$5,953 \cdot 10^{17}$	$1,030 \cdot 10^{11}$
1380	1480	109,005	$7,622 \cdot 10^{17}$	$7,107 \cdot 10^{17}$	$1,230 \cdot 10^{11}$
1400	1500	131,164	$9,041 \cdot 10^{17}$	$8,438 \cdot 10^{17}$	$1,460 \cdot 10^{11}$
1420	1520	156,967	$1,067 \cdot 10^{18}$	$9,965 \cdot 10^{17}$	$1,724 \cdot 10^{11}$
1440	1540	186,867	$1,252 \cdot 10^{18}$	$1,171 \cdot 10^{18}$	$2,026 \cdot 10^{11}$
1460	1560	221,348	$1,463 \cdot 10^{18}$	$1,369 \cdot 10^{18}$	$2,369 \cdot 10^{11}$

Tableau 2.2: Densité d'atomes de Lithium au volume de collision en fonction de la température du four

où $\sigma(v)$ est la section efficace de collision. Lorsque σ est indépendante de la vitesse

(modèle des sphères dures) on a:

$$\frac{dN_{coll}}{dt} = \Delta U d' \Phi_{\sigma}$$

$$= \Delta U d' \sigma v \tag{2.18}$$

Si les deux espèces sont en mouvement, la formule ci-dessus est valable en prenant pour v la vitesse relative v_R .

2.2.5 Le jet supersonique d'hydrogène

Un jet supersonique présente de nombreuses avantages sur un jet effusif classique dans une expérience où il est important de bien définir la vitesse et l'état interne des réactants. Le faisceau moléculaire d'hydrogène utilisé est un jet supersonique. Il est schématisé sur la figure (2.3). Nous allons en décrire très brièvement les caractéristiques et le principe de fonctionnement.

L'hydrogène moléculaire contenu dans une chambre à haute pression (60 bar) est éjecté à travers une tuyère vers une chambre de détente maintenue à une pression de l'ordre de 0,01 torr. L'orifice de sortie de la tuyère a un diamètre $(\phi = 37\mu m)$ très supérieur au libre parcours moyens des molécules. Celles-ci supportent un grand nombre de collisions au cours de la détente qui peut être considérée comme adiabatique. Le résultat est un refroidissement très important de la température du gaz en expansion et une transformation de presque toute l'énergie interne en énergie de translation dans la direction de l'axe du jet. Dans la détente supersonique il se forme une onde de choc (zone de Mach) en forme de bouteille qui "protège" le jet du gaz résiduel. Un diaphragme en forme de cône et de parois très fines (écorceur) prélève le jet à l'intérieur de la "zone de silence" ainsi créée et permet à l'écoulement de conserver ses propriétés inaltérées. Le jet traverse ensuite une enceinte à 10^{-5} torr pompée différentiellement avant de pénétrer dans la chambre de collisions où le vide est plus poussé. Le débit de pompage de première chambre doit être important, de l'ordre de 2000 m³ par heure. Il est assuré par des pompes à grand débit à moyenne pression (Roots). Le pompage

de la chambre numéro 2 et de la chambre de collision est effectué par des pompes secondaires à diffusion d'huile elles mêmes pompées par des pompes primaires à palettes. La jauge à ionisation située dans la chambre de collision face au jet d'hydrogène sert à mesurer son intensité (ou son flux). La calibration absolue de l'intensité du jet peut être effectuée à l'aide d'un pendule de torsion dans l'axe du jet. Dans les conditions habituelles de fonctionnement (60 bar, tuyère à 300 K) on obtient une intensité de 10^{22} molécules/stéradian/s pour une vitesse de 2900 m/s. Le jet est très directif, sa densité est de 10^{13} mol/cm³ au volume de collision et son diamètre au volume de collision est de l'ordre de 3 mm. Les molécules d'hydrogène dans le faisceau supersonique sont dans un état bien défini. En effet, les degrés de liberté sont gelés dans la détente ($T^{rotation} \approx 1$ K et $T^{vibration} \approx 10$ K) et presque toute l'énergie se trouve sous forme d'énergie translationnelle. La dispersion de vitesse dans le jet correspond à une température de 1K. On peut dire que les molécules d'hydrogène sont dans le niveau vibrationnel $v'' = 0$ de l'état $X^1\Sigma^+$ sur les deux plus bas niveaux de rotation $J'' = 0$ et 1 [10].

2.2.6 Vitesse des molécules dans le jet libre.

La vitesse v des molécules du jet supersonique d'hydrogène est donnée par la relation:

$$(2.19) \quad v = v_0 \sqrt{\frac{\lambda - 1}{\lambda}}$$

où γ est le rapport des chaleurs massiques à pression et à volume constants, T est la température de la tuyère et v_0 la vitesse la plus probable (équation (E.2)). Pour une molécule diatomique $\gamma = 7/5$ et pour une température de tuyère de 300 K on obtient une vitesse de:

$$(2.20) \quad v = v_0 \sqrt{\frac{7}{2}} = 2945 \text{ m/s}$$

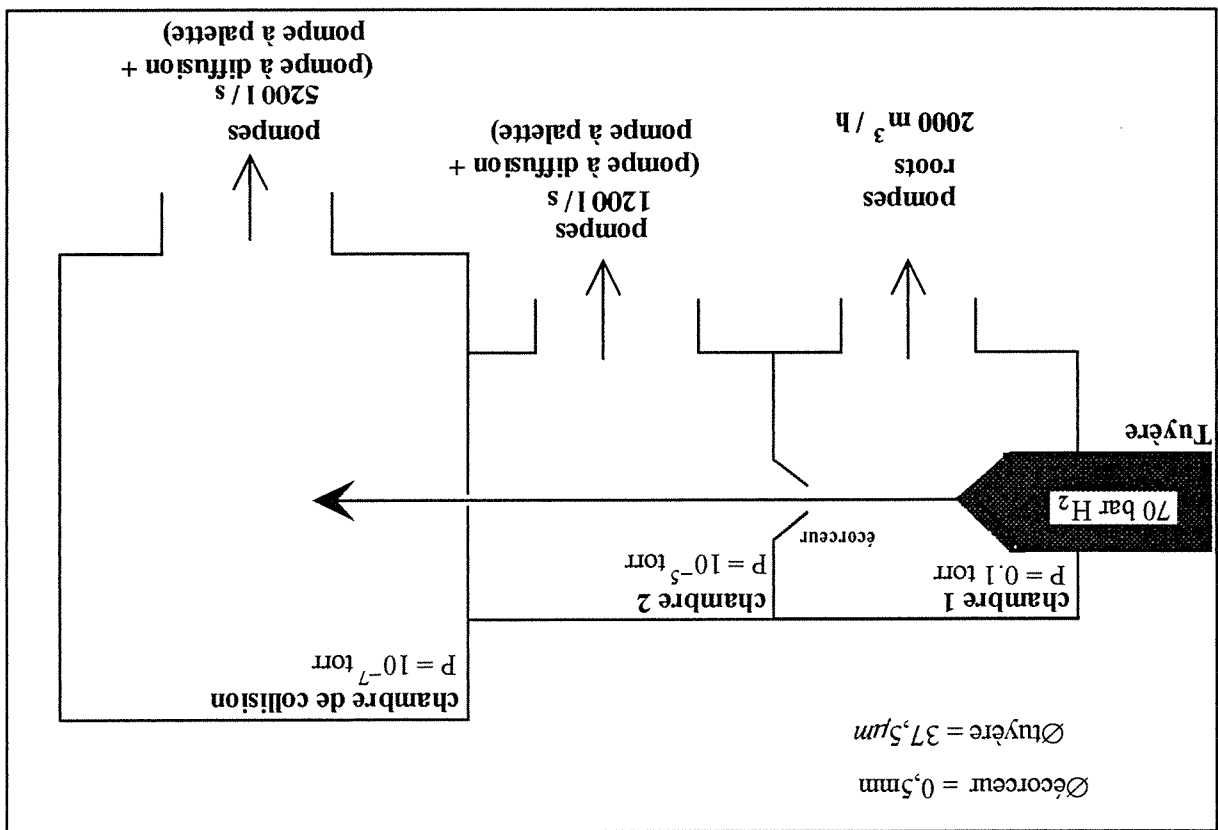
La largeur de la distribution en vitesse est $\Delta v \sim 300$ m/s [10].

2.2.7 L'alignement des faisceaux

Afin d'optimiser le nombre de collisions réactives et celui de molécules détectées il est évident que l'alignement des cinq faisceaux (deux faisceaux de particules et trois faisceaux

laser) est très important. Les deux faisceaux laser servant à l'excitation de l'atome de lithium sont conduits à l'extérieur de la chambre de collision grâce à une lame mélangeuse qui travaillant à un angle de 45° transmet une des deux longueurs d'onde et réfléchit l'autre. Le problème est donc réduit à l'alignement de quatre faisceaux au volume de collision. Le jet d'hydrogène est repéré à l'aide d'une petite boule mobile (diamètre 3mm) percée horizontalement d'un trou de 0,7 mm que l'on déplace au volume de collision en suivant l'indication de la jauge à ionisation placée dans l'axe du jet. La position de la boule au maximum de la jauge est alors repérée dans les réticles de deux lunettes qui visent le volume de collision suivant deux axes perpendiculaires. Dans un second temps on aligne les faisceaux laser en leur faisant traverser un trou de 0,7 mm percé verticalement au centre de la boule. Le jet de lithium est déplacé de façon à obtenir la fluorescence rouge du jet de lithium excitée par le premier diode laser à 671 nm au centre des réticles des deux lunettes

Figure 2.3: Schéma du jet supersonique d'hydrogène



de visée. Finalement, on positionne le photomultiplicateur de comptage pour qu'il observe le centre du volume de fluorescence.

2.3 Energie de collision

Par définition, l'énergie de collision est l'énergie cinétique dont disposent les réactants dans le référentiel du centre de masse. Comme les deux faisceaux croisent le volume de collision à angle droit avec les vitesses v_{Li} et v_{H_2} dans le référentiel du laboratoire, on peut calculer l'énergie cinétique de collision simplement comme:

$$E_c = \frac{1}{2} \mu v_R^2 \quad (2.21)$$

La vitesse relative est: $v_R = \sqrt{v_{Li}^2 + v_{H_2}^2}$ et la masse réduite: $\mu = \frac{m_{Li} m_{H_2}}{m_{Li} + m_{H_2}}$ (2.22)

Dans les conditions usuelles (tuyère à 300 K et four de Lithium à 1150 K), $v_{H_2} = 2945$ m/s et $v_o(Li) = 1650$ m/s, la vitesse relative $v_R = 3380$ m/s et la valeur de l'énergie de collision est de 0,092 eV.

2.4 Bilan d'énergie de la réaction $Li(3S) + H_2 \rightarrow LiH + H$

Dans le section (1.1) du chapitre d'introduction, on a déjà évalué le bilan énergétique de la réaction. Il s'agit maintenant de faire le bilan d'énergie de la collision $Li(3S) + H_2$.

Comme on peut l'apprecier dans la figure (2.4), la conséquence la plus évidente de l'excitation électronique de l'atome de Lithium sur l'état 3S est que la réaction est alors largement exoénergétique. Le problème qui se pose est celui de la répartition des produits de réaction sur les nombreux états de vibration et de rotation accessibles. L'énergie disponible permet la formation de LiH sur les 10 premiers niveaux vibrationnels de l'état fondamental $X^1\Sigma^+(v'', j'')$. Le bilan énergétique de la réaction se calcule en utilisant l'équation (1.1). On doit préciser que l'énergie d'excitation électronique de l'atome de Lithium dans le niveau 3S est égale à [14]:

$$h\nu_1(Li(2S - 2P)) + h\nu_2(Li(2P - 3S)) = 3,373 \text{ eV} \quad (2.23)$$

Tableau 2.3: *Energie de collision E_c en fonction de la température T_2 du four de lithium*

T_2	$v_o(\text{Li})$	v_R	E_c	Kelvin	$v_o(\text{Li})$	v_R	E_c
	m/s	m/s	eV		m/s	m/s	eV
800	1378,00	3251,45	0,0854	1220	1701,70	3401,30	0,0934
820	1395,12	3258,74	0,0858	1240	1715,59	3408,27	0,0938
840	1412,03	3266,01	0,0861	1260	1729,37	3415,22	0,0942
860	1428,74	3273,27	0,0865	1280	1743,05	3422,17	0,0946
880	1445,26	3280,52	0,0869	1300	1756,61	3429,10	0,0950
900	1461,59	3287,74	0,0873	1320	1770,07	3436,01	0,0953
920	1477,74	3294,96	0,0877	1340	1783,43	3442,91	0,0957
940	1493,71	3302,15	0,0881	1360	1796,69	3449,80	0,0961
960	1509,52	3309,33	0,0884	1380	1809,85	3456,67	0,0965
980	1525,16	3316,50	0,0888	1400	1822,92	3463,53	0,0969
1000	1540,65	3323,65	0,0892	1420	1835,90	3470,38	0,0973
1020	1555,98	3330,78	0,0896	1440	1848,78	3477,21	0,0976
1040	1571,16	3337,90	0,0900	1460	1861,57	3484,03	0,0980
1060	1586,20	3345,00	0,0904	1480	1874,28	3490,84	0,0984
1080	1601,09	3352,09	0,0907	1500	1886,90	3497,63	0,0988
1100	1615,85	3359,16	0,0911	1520	1899,44	3504,41	0,0992
1120	1630,47	3366,22	0,0915	1540	1911,90	3511,18	0,0996
1140	1644,96	3373,27	0,0919	1560	1924,27	3517,93	0,0999
1160	1659,33	3380,30	0,0923	1580	1936,57	3524,67	0,1003
1180	1673,57	3387,31	0,0927	1600	1948,78	3531,40	0,1007
1200	1687,70	3394,31	0,0930	1620	1960,93	3538,11	0,1011

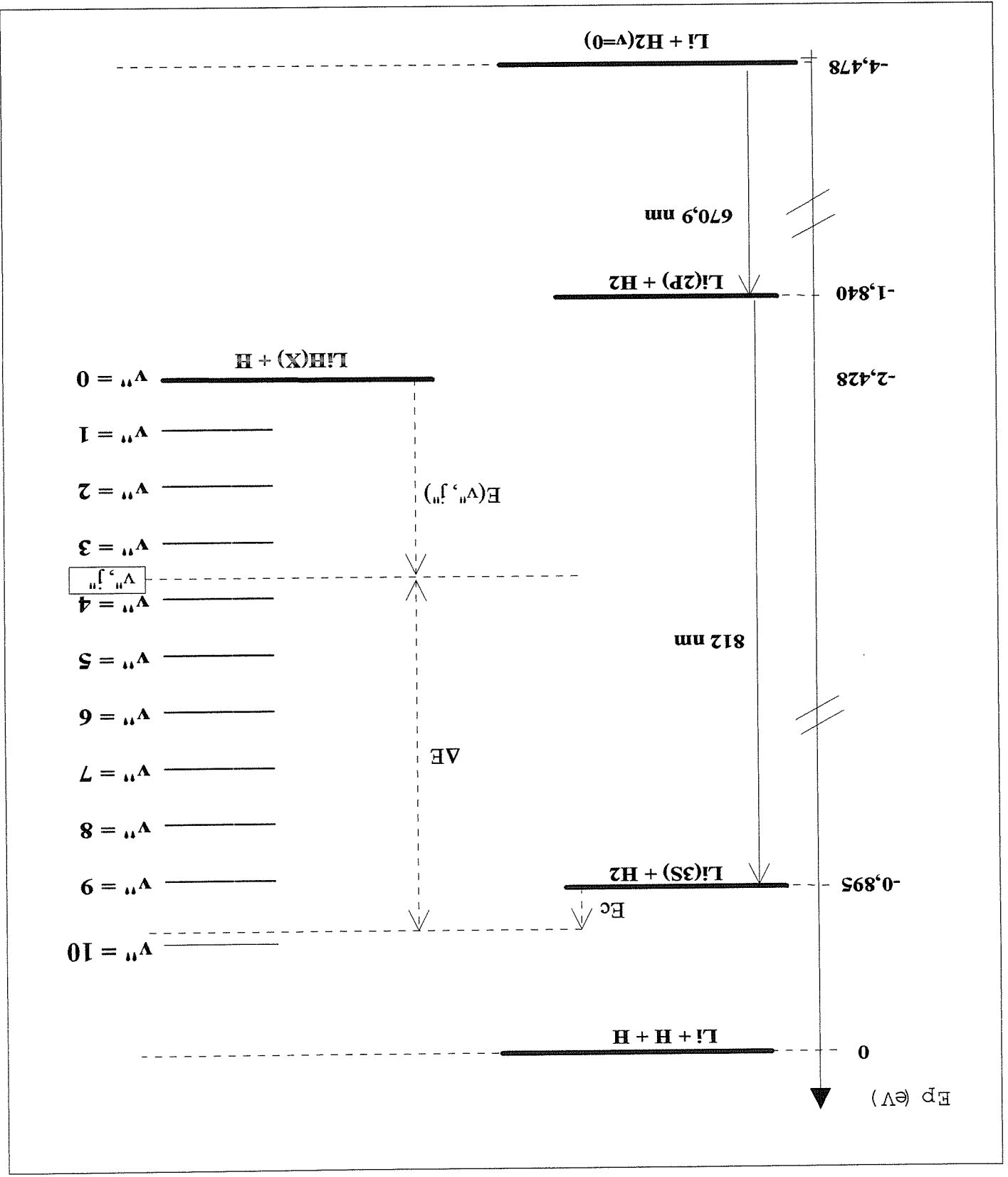


Figure 2.4: Bilan énergétique de la réaction $Li(3S) + H_2 \rightarrow LiH + H$

Avec une énergie cinétique E_c des réactants dans le référentiel du centre de masse de $0,092$ eV, l'énergie cinétique (ΔE) des produits dans le référentiel du centre de masse est de:

$$\Delta E = \Delta E_p + E_c - E(v'', j'') \quad (2.24)$$

$$\Delta E_p = D_0^0(LiH) - D_0^0(H_2) + h\nu_1(Li(2S - 2P)) + h\nu_2(Li(2P - 3S)) \quad (2.25)$$

où $E(v'', j'')$ est l'énergie interne (vibrationnelle et rotationnelle) des produits LiH (voir figure(2.4)).

2.5 L'excitation du jet de lithium

Le lithium est excité à 2 étages à l'aide de deux diodes laser SDL continues monomodes et accordables à 671 nm et 813 nm, depuis le niveau $2S_{1/2}$ vers $2P_{3/2,1/2}$ et depuis les niveaux $2P_{3/2,1/2}$ vers $3S_{1/2}$ (en raison de l'abondance isotopique naturelle on prendra l'isotope 7Li pour l'étude de la collision). La figure 2.5 montre les niveaux fins et hyperfins du lithium dans les états $2S$, $2P$ et $3S$ pour 7Li et 6Li . Les transitions hyperfines obéissent à la règle $\Delta F=0, \pm 1$.

Les diodes laser traversent verticalement la chambre de collision en croisant les deux faisceaux atomique et moléculaire. Leur puissance est de l'ordre de 2 à 5 mW. La faible largeur spectrale des diodes laser (≤ 40 MHz) permet de sélectionner les composantes de structure hyperfines ($F''-F'$). Les caractéristiques des diodes laser utilisées sont présentées en détail dans l'annexe C à la fin de notre mémoire de thèse. Deux lentilles cylindriques focales $f=40$ mm et $f=150$ mm utilisées comme télescope permettent de rendre les faisceaux laser presque cylindriques avec un diamètre au volume de collision de l'ordre de 2 mm. Dans cette géométrie, l'élargissement par effet Doppler de la fonction spectrale d'interaction entre le laser et les atomes de lithium du jet est dû principalement à la divergence du jet. Pour une vitesse moyenne des atomes de lithium égale à 1870 m/s, une ouverture angulaire de $1,5^\circ$ par rapport à la perpendiculaire au faisceau laser conduit à un décalage Doppler de 70 MHz (pour le laser à 671 nm).

Les fluorescences rouge et infrarouge du lithium au volume de collision sont détectées simultanément par deux photodiodes situées à l'extérieur de la chambre de collisions. La

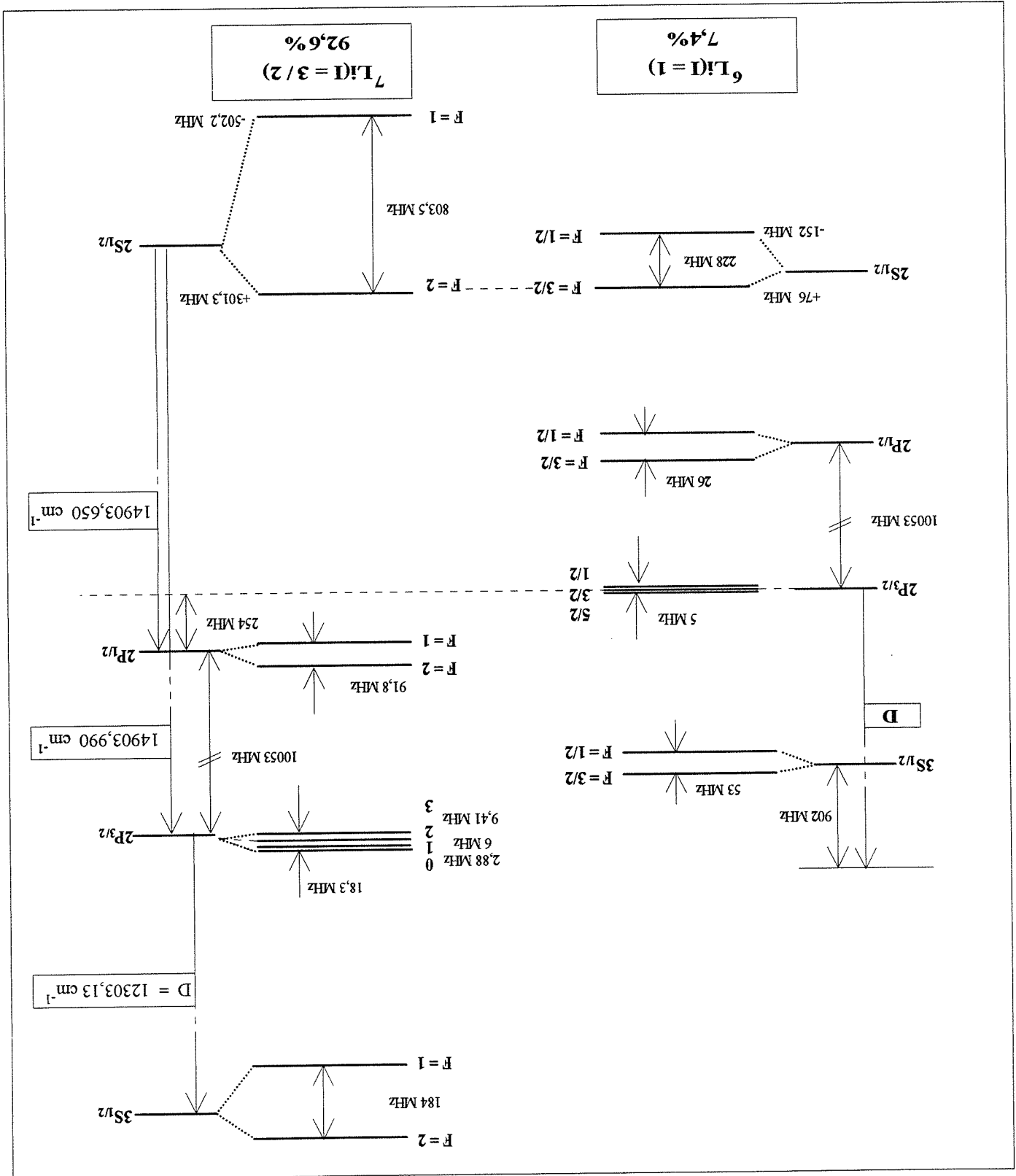


Figure 2.5: Schéma des niveaux fins et hyperfins pour 6Li et 7Li

lumière de fluorescence est collectée à l'aide de deux lentilles, elle traverse ensuite une lame séparatrice à 45° qui transmet la radiation visible et qui réfléchit la radiation infrarouge. La photodiode qui reçoit la lumière infrarouge est munie d'un filtre passe-haut à partir de 750 nm. Le signal de fluorescence détecté par chaque photodiode est utilisé d'une part pour alimenter la fréquence du laser correspondant sur la transition atomique à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone modulé en fréquence. D'autre part ce signal est enregistré sur l'ordinateur parallèlement au signal de LiH, afin de calibrer ce dernier par rapport aux densités d'atomes de lithium excités. Pour effectuer une calibration absolue, il faut mesurer la puissance laser absorbée dans le jet. On traitera le problème dans la section qui suit.

2.5.1 Absorption de la lumière laser à résonance: Densité d'atomes excités

Soit $h\nu$ l'énergie du photon absorbé pour exciter l'atome de lithium sur le niveau (i) de durée de vie naturelle τ . Soit P^{laser} la puissance laser, P^{abs} la puissance laser absorbée dans le jet, $N^{abs/s}$ le nombre de photons absorbés par seconde et ΔV le volume de fluorescence du jet de lithium. Les puissances laser ont été estimées au centre de la chambre de collision en tenant compte des pertes par réflexion sur l'optique de l'expérience. On peut considérer qu'un photon absorbé dans le jet donne un atome de lithium sur le niveau excité (i) pendant le temps τ . La densité moyenne d'atomes excités de lithium présents dans le volume de collision est donnée par:

$$n_{Li^*} = \frac{\Delta V}{\tau N^{abs/s}} = \frac{\Delta V h\nu}{\tau P^{abs}} \quad (\text{atomes/cm}^3) \quad (2.26)$$

La mesure est effectuée dans les conditions habituelles de l'expérience (température du four $T_1 = 800^\circ\text{C}$ et $T_2 = 880^\circ\text{C}$). Le jet de lithium présente un diamètre de 3 mm au volume de collision. On voit dans les lunettes de visée la fluorescence infrarouge qui recouvre bien la zone de fluorescence rouge du jet. On fait aussi cette observation dans le miroir qui collecte la lumière de fluorescence vers le photomultiplicateur. L'absorption de la lumière laser par le jet est mesurée à l'aide d'une photodiode placée à la sortie de la chambre de collision sur l'axe des faisceaux laser.

Dans ces conditions de température de four l'estimation de la densité d'atomes de lithium neutres au volume de collision est:

$$n_{Li(2S)} = 4 \cdot 10^9 \text{ (atomes/cm}^3\text{)} \quad (2.27)$$

Les densités moyennes d'atomes de lithium excités présentes dans cette même région sont estimées d'après nos mesures d'absorption (voir au chapitre 3 les raies d'excitation et leur largeur):

1^{er} étage, Li(2S^{1/2}-2P_{3/2})(F''=2)-(F'=1,2,3): l'absorption par le jet de lithium est de 5%, la puissance laser estimée au centre de la chambre de collision de 1,4 mW. Ceci correspond à une densité moyenne estimée d'atomes de lithium excités dans le niveau

2P_{3/2} de:

$$n_{Li(2P(3/2))} = 6,5 \cdot 10^8 \text{ (atomes/cm}^3\text{)} \quad (2.28)$$

2^{me} étage, Li(2P_{3/2}-3S^{1/2})(F''=1,2)-(F'=1): l'absorption par le jet de lithium est de 0,38%, la puissance laser estimée au centre de la chambre de collision de 4 mW. Ceci correspond à une densité moyenne estimée d'atomes de lithium excités dans le niveau

3S^{1/2} de:

$$n_{Li(3S(1/2))} = 1,9 \cdot 10^8 \text{ (atomes/cm}^3\text{)} \quad (2.29)$$

Les rapports entre les densités d'atomes neutres et d'atomes excités est la suivante:

$$R_1 = \frac{n_{Li(2P(3/2))}}{n_{Li(2S(1/2))}} = 16\% \quad (2.30)$$

$$R_2 = \frac{n_{Li(3S(1/2))}}{n_{Li(2P(3/2))}} = 29\%$$

2.5.2 Efficacité de détection de la fluorescence du jet de lithium

Si l'on considère que toute la puissance laser absorbée dans le jet est réémise sous forme de fluorescence, il est possible en mesurant celle-ci de faire l'estimation de l'efficacité de l'optique de collection du photomultiplicateur de comptage. Cette mesure de la fluorescence à 671 nm

Tableau 2.4: Densité d'atomes $Li(2S_{1/2})$, $Li(2P_{3/2})$ et $Li(3S_{1/2})$ au volume de collision.

Niveau	τ [ns]	ΔV (mm ³)	λ (nm)	P_{laser} (mW)	P_{abs} (μ W)	photon abs/s	atom/cm ³
$3S_{1/2}$	30,32	10	812,6	4	15	$6,2 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^8$
$2P_{3/2}$	27,32	10	672,8	1,4	70	$2,4 \cdot 10^{14}$	$6,5 \cdot 10^8$

émise par le jet et atteignant le photomultiplicateur se fait dans les conditions habituelles de l'expérience (jet de lithium très diaphragmé et température du four 880° C). Il faut néanmoins préciser que l'optique de collection de la lumière placée avant le photomultiplicateur a un champ réduit et que le volume de fluorescence "vu" par celui-ci est $\Delta V = 1,1 \text{ mm}^3$ au lieu de $\Delta V = 10 \text{ mm}^3$. En conséquence la fluorescence vue par le P.M. est dans le rapport 1,1/10 avec la fluorescence totale supposée uniforme dans ΔV .

Pour la fluorescence rouge à 671 nm le nombre total de photons émis par seconde dans le volume ΔV vu par le photomultiplicateur est:

$$N_{671}^{abs/s} \times \frac{\Delta V'}{\Delta V} = 2,4 \cdot 10^{14} \text{ photons abs/s} \times \frac{1,1}{10} = 2,6 \cdot 10^{13} \text{ photons/s}$$

Pour éviter de saturer le photomultiplicateur nous avons placé devant celui-ci une superposition de 2 filtres de densité optique O.D.=4,0 dont le taux de transmission total à 671 nm est de 9,5%. On détecte avec le photomultiplicateur après la chaîne de comptage une moyenne de 1000 coups/s. Le nombre total de photons que l'on aurait détecté par seconde sans les deux filtres de O.D.=4,0 serait:

$$N_{671}^{pm} = \frac{1000}{0,095} = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ coups/s}$$

Conclusion: l'efficacité de détection pour la fluorescence rouge à 671 nm est:

$$\epsilon = \frac{1,5 \cdot 10^{11}}{2,6 \cdot 10^{13}} = 0,6\%$$

Cette valeur trouvée est en accord avec une évaluation directe $\epsilon = 1\%$ qui tient compte de l'efficacité des différents éléments de la chaîne de détection de photons:

-le miroir parabolique: 30% d'efficacité de collection et 80% de pouvoir réflecteur.
 -L'optique de focalisation de la fluorescence avant le photomultiplicateur. (4 lentilles et 3 fenêtres): Transmission 50% et efficacité de collection 80%.
 -Le photomultiplicateur d'efficacité quantique 14% à 671 nm.
 -L'électronique de comptage: efficacité 80%.

L'efficacité de détection de la fluorescence varie avec la longueur d'onde comme l'efficacité quantique du photomultiplicateur (figure (3.8)). L'efficacité de détection du photomultiplicateur est la même pour le rayonnement rouge à 671 nm et pour le rayonnement infrarouge à 813 nm. Le nombre de photons/s infrarouges arrivant sur le P.M. est ainsi de l'ordre de:

$$N_{813}^{pm} = 0,4 \cdot 10^{11} \text{ coups/s}$$

Chapitre 3

Estimation du signal de fluorescence des produits LiH

Dans ce chapitre nous faisons une estimation du signal de détection attendu pour les produits LiH de la réaction. On commence par une brève description de la méthode de détection des produits par fluorescence induite par laser; on présente ensuite une étude spectroscopique de la molécule LiH; finalement en absence d'informations expérimentales mais en faisant l'analogie avec la collision réactive Cs(6d)+H₂ pour des produits distribués statistiquement sur tous les niveaux rotationnels accessibles et en supposant une diffusion isotrope, on donne une estimation, pour une section totale de réaction de 1 Å², du nombre de photons de fluorescence de LiH détectés comparé au fond de fluorescence résiduelle du jet de lithium.

3.1 La méthode de détection des produits de réaction

3.1.1 Taux de réaction attendu

La densité de molécules produites par seconde est donnée par [1]:

$$n_{LiH} = \sigma n_{Li}(3S) n_{H_2} \bar{v}_R \quad \text{(molec/cm}^2\text{s)} \quad (3.1)$$

σ : section efficace totale de réaction,

$n_{Li(3S)}$: densité de lithium excité au volume de collision,

n_{H_2} : densité d'hydrogène au volume de collision,

v_R : vitesse relative moyenne.

3.1.2 La fluorescence induite par laser (F.I.L.)

Dans les conditions habituelles de notre expérience, le seul état électronique de LiH accessible lors de la collision réactive est l'état fondamental $X^1\Sigma^+$. Avec une énergie de collision disponible de 1,5 eV la limite de peuplement de l'état électronique fondamental correspond à ($v''=0, j''=38$) et ($v''=9, j''=11$).

Un laser à colorant (Rhodamine 6G) monomode, continu et accordable est utilisé pour exciter les produits LiH formés au volume de collision dans l'état électronique fondamental vers l'état électronique excité $A^1\Sigma^+$. Les seules transitions partant de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ qui correspondent à des longueurs d'onde dans la zone du visible aboutissent au premier état électronique excité $A^1\Sigma^+$. Ce sera donc uniquement sur l'étude de ces deux états électroniques que portera notre étude.

La fréquence du laser ν_l est accordée sur une transition $A^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ de la molécule. Nous avons choisi les bandes vibrationnelles d'excitation $X^1\Sigma^+$ ($v''=0$ à 9, j'') vers $A^1\Sigma^+$ ($v'=0, j'$) qui présentent des facteurs de Franck-Condon favorables et des longueurs d'onde accessibles par le laser à colorant.

Le laser excite les molécules depuis l'état rovibrationnel (v'', j'') vers l'état (v', j'). Le niveau (v', j') se désexcite radiativement vers un niveau de l'état fondamental (v, j) suivant les règles de sélection. Plusieurs niveaux vibrationnels peuvent être peuplés mais seuls les niveaux rotationnels J tels que $\Delta J = j' - j'' = \pm 1$ sont atteints (transition électronique $\Sigma^+-\Sigma^+$ (Appendice A)). Le spectre des transitions du niveau supérieur (v', j') vers l'état électronique fondamental se compose alors d'une série de doublets (raies P et R). Le signal de fluorescence d'émission spontanée détecté à l'aide d'un photomultiplicateur est proportionnel au nombre de molécules présentes sur le niveau sondé de l'état fondamental. Le schéma de principe de la technique de F.I.L. est représenté sur la figure (3.1).

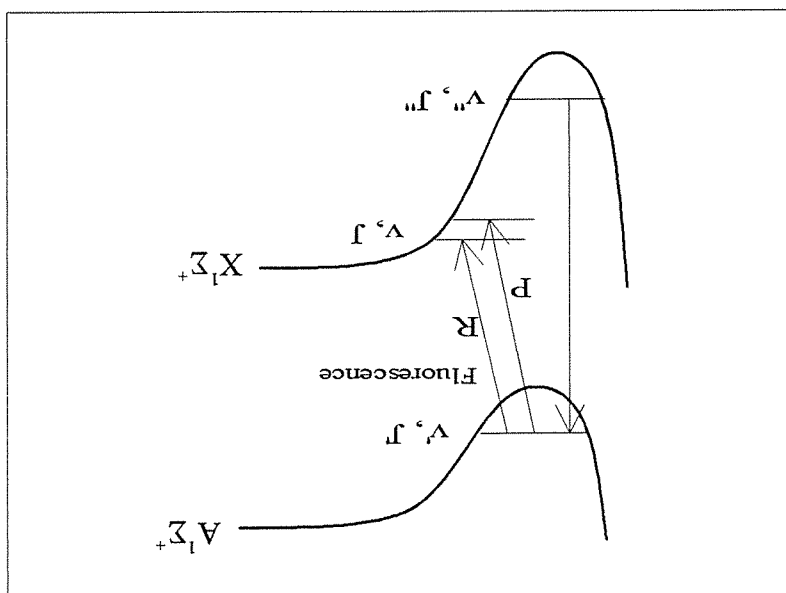


Figure 3.1: *La fluorescence induite par laser*

3.1.3 Le laser de F.I.L. utilisé

Le laser de F.I.L. est un laser à colorant en anneau pompé par un laser à argon ionisé. Le positionnement du laser sur une longueur d'onde s'effectue en deux étapes. On effectue une première approche en utilisant un spectromètre qui permet de caler la longueur d'onde avec une précision au mieux de 0,1 nm. Dans un deuxième temps on enregistre la fluorescence d'une cellule à l'iode lorsque la fréquence du laser est balayée. L'atlas de référence des raies d'absorption de l'iode nous permet de fixer le laser sur le nombre d'onde recherché [16]. Le laser est ensuite balayé autour de la fréquence choisie.

Le laser est envoyé ensuite au volume de collision perpendiculairement aux deux jets. Lorsque la fréquence de la radiation lumineuse est accordée sur une transition de LiH on obtient une lumière de fluorescence qui est collectée par un miroir parabolique dont le foyer est situé au volume de collision, puis filtrée spectralement et focalisée sur la cathode d'un photomultiplicateur dont la photocathode est refroidie à -40° C pour en abaisser le bruit de fond. Les impulsions délivrées par le photomultiplicateur sont discriminées, mises en forme et envoyées dans la chaîne de comptage et stockées en fonction du temps dans un micro-ordinateur. Dans le programme d'acquisition des données on enregistre simultanément le signal de fluorescence des molécules LiH en coups/seconde, les signaux de fluorescence rouge

et infrarouge du jet de lithium et finalement le signal de fluorescence de la cellule de l'iode utilisé comme référence de fréquence.

Dans un premier temps on essaie de trouver le signal de LiH en balayant la fréquence du laser à colorant de 1 cm^{-1} autour de la transition recherchée. On effectue deux enregistrements successifs le premier avec le faisceau d'hydrogène, le deuxième sans, la différence devant montrer la présence de LiH.

Les figures (3.2) et (3.3) donnent deux exemples d'enregistrements avec et sans hydrogène. Les raies de fluorescence observées sont similaires dans les deux cas et sont attribuées à la fluorescence du dimère Li_2 présent dans le jet.

Dans la région spectrale sondée la position des raies de fluorescence de LiH est indiquée avec la largeur Doppler attendue. On montrera dans la conclusion de ce chapitre que le fond de fluorescence dû aux dimères Li_2 et aux collisions entre atomes de lithium excité est trop important pour pouvoir apprécier la présence de LiH sur le spectre (a).

3.2 Spectroscopie de la molécule de LiH, filtrage spectral de la détection

3.2.1 La spectroscopie de la molécule de LiH

La détection de LiH par fluorescence induite nécessite une connaissance très précise de sa spectroscopie la fréquence du faisceau laser excitateur devant être fixée à mieux que 10^{-1} cm^{-1} . C'est pour cette raison que nous faisons le point des connaissances sur la spectroscopie de la molécule de LiH (à l'intérieur de l'annexe A on trouvera les notations spectroscopiques pour représenter les divers états moléculaires utilisés tout au long de ce travail).

Les premières analyses des deux états électroniques $A^1\Sigma^+$ et $X^1\Sigma^+$ ont été effectuées à partir des spectres d'émission et d'absorption obtenus par Crawford et Jorgensen (1935) [17]. Elles portent sur 26 bandes concernant les niveaux de vibration ($v''=0-3$) de l'état $X^1\Sigma^+$ et les niveaux de vibration ($v'=0-14$) de l'état $A^1\Sigma^+$.

Un travail complet de bibliographie suivi d'une analyse précise des différentes études théoriques ayant pour sujet la molécule de LiH, ses dérivées isotopiques et les ions associés a

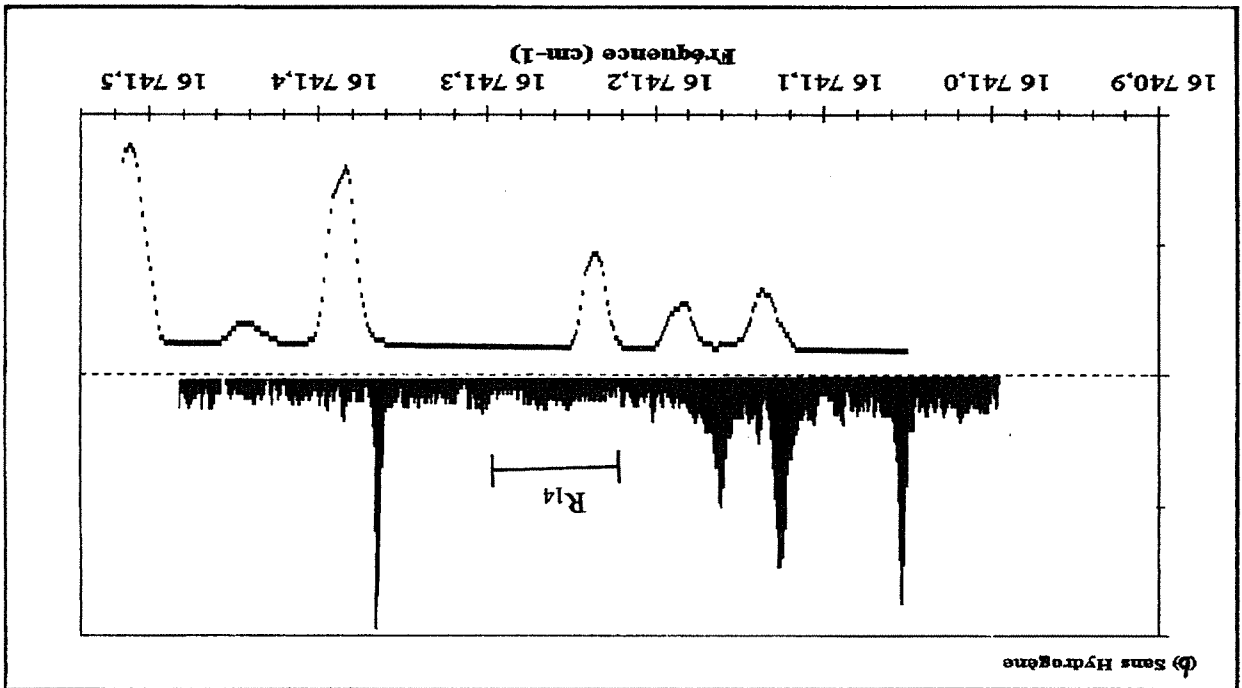
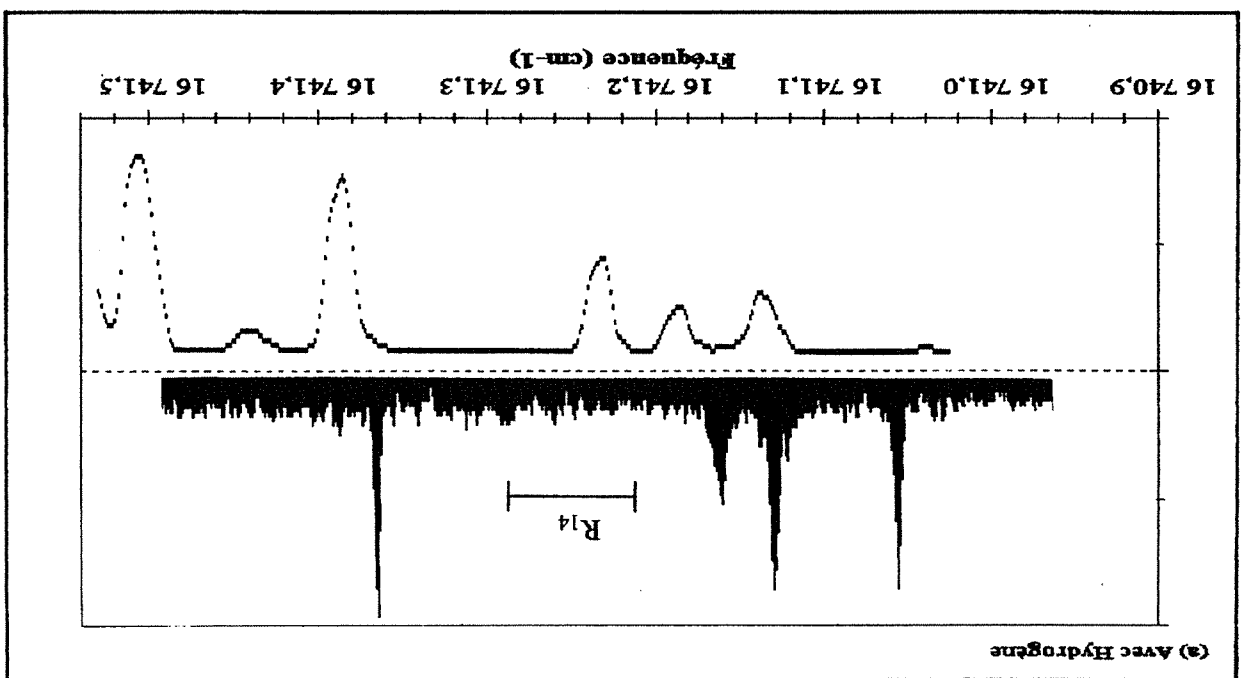


Figure 3.2: Exemple type d'enregistrement lors d'une expérience. (a) avec H_2 , (b) sans H_2 . Les raies qui apparaissent sont les raies de fluorescence de Li_2 . Le spectre inférieur correspond à la fluorescence de l'iode utilisée comme référence. On a indiqué la position estimée de la raie de LiH sondée: $R_{14}(7-0)$, $\sigma = 16741,26 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\sigma_{Dopp} = 2400 \text{ MHz}$

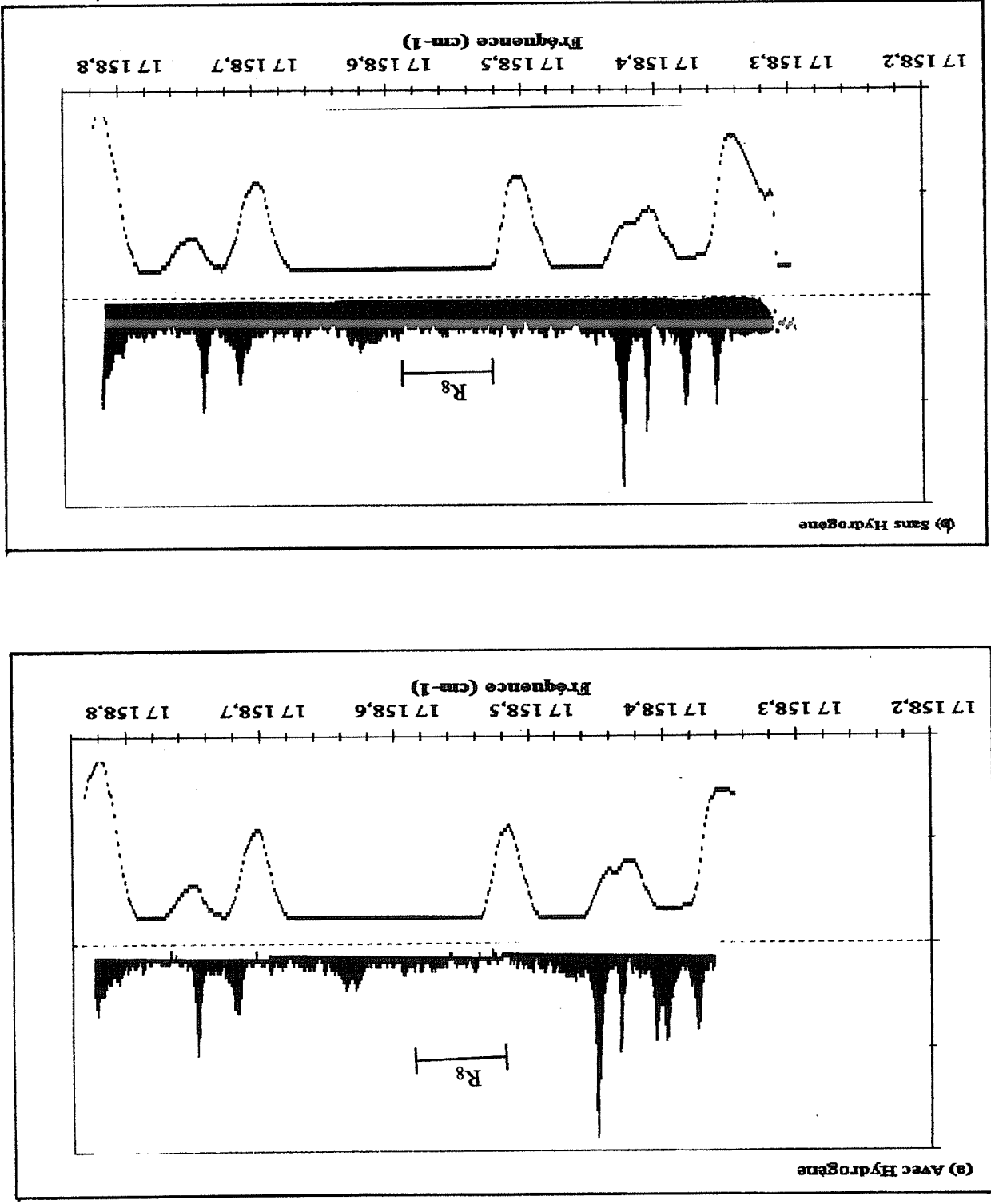


Figure 3.3: Exemple type d'enregistrement lors d'une expérience. (a) avec H_2 , (b) sans H_2 . Les raies qui apparaissent sont les raies de fluorescence de Li_2 . Le spectre inférieur correspond à la fluorescence de l'iode utilisée comme référence. On a indiqué la position estimée de la raie de LiH sondée: $R_8(7-0)$, $\sigma = 17158,57 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\sigma_{Doppler} = 3050 \text{ MHz}$

été fait par W. Stwalley et W. T. Zemke [18].

L'étude est suivie par le travail d'assemblage que F. B. Orth et W. Stwalley ont réalisé avec toutes les données expérimentales disponibles jusqu'à présent pour la transition $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ de LiH [17]. Il comprend les travaux expérimentaux de: Crawford et Jorgensen (3200-4300 Å), Li et Stwalley (4700-5300 Å) et Orth et Stwalley (5200-8700 Å). Orth et Stwalley ont complété leur étude en réajustant les constantes spectroscopiques calculées auparavant par Stwalley et ses collaborateurs avec les données expérimentales disponibles sur la transition $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$. Ils ont obtenu des résultats très satisfaisants pour les bandes (0, 1, 2 - v'') jusqu'à des niveaux rotationnels de $J''^{max}=18$ pour l'état électronique fondamental et de $J''^{max}=15$ pour l'état électronique excité $A^1\Sigma^+$.

On peut aussi citer le travail expérimental que M. Rafi et ses collaborateurs ont réalisé sur l'absorption depuis le niveau vibrationnel $v''=1$ de l'état électronique fondamental ($X^1\Sigma^+$) vers les niveaux vibrationnels $v'(16-26)$ de l'état électronique excité ($A^1\Sigma^+$) [19]. Malheureusement pour nous, dans la bande spectrale sondée les facteurs de Franck-Condon sont faibles.

Notre travail sur la spectroscopie de la molécule de LiH pour la transition $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ s'appuie sur les travaux de Orth et Stwalley. Cependant, les niveaux rotationnels que nous devons sonder dans l'état électronique fondamental s'étendent jusqu'à des valeurs de $J''=38$ pour le niveau vibrationnel $v''=0$ beaucoup plus élevées que celles pour lesquelles les constantes avaient été calculées ($J''^{max}=18$). L'utilisation de ces constantes à l'extérieur de cette gamme conduit à des décalages entre les positions observées et les positions calculées des raies qui peuvent atteindre quelques cm^{-1} [17]. Ceci peut s'expliquer lorsqu'on considère que les courbes de potentiel de ces deux états électroniques présentent des anomalies qui proviennent de l'interaction avec l'état ionique de symétrie $^1\Sigma^+$ se dissociant en $\text{Li}^+ + \text{H}^-$ [20]. Cela provoque des irrégularités dans les progressions de $G(v)$ et $B(v)$ de ces états et l'équation (A.7) ne peut plus représenter l'énergie de rotation pour des grands nombres quantiques de rotation J . En plus, seuls les niveaux de rotation de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ inférieurs à $J''=25$ avaient été observés. Il est donc nécessaire d'évaluer précisément ces transitions au-delà des données disponibles.

La manière dont on a procédé est la suivante:

Le terme $T_v(j) = T_e + G(v) + F_v(j)$ (Annexe A) est utilisé pour définir l'énergie d'un niveau rovibrationnel par rapport au minimum de la courbe d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental. D'après cette équation, l'expression du nombre d'ondes des raies correspondant aux transitions possibles entre les différents niveaux rovibrationnels des deux états électroniques s'exprime comme :

$$\sigma = T' - T'' = (T'^e - T''^e) + (G' - G'') + (F' - F'') \quad (3.2)$$

Pour une transition $A_1\Sigma^+ - X_1\Sigma^+$ de LiH le terme $\sigma_e = T'^e - T''^e$ vaut $\sigma_e = 26509,77 \text{ cm}^{-1}$ [18]. Le développement de chaque terme de l'équation est le suivant :

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \dots \quad (3.3)$$

$$F_v(j) = B_v j(j+1) - D_v j^2(j+1)^2 + H_v j^3(j+1)^3 - \dots \quad (3.4)$$

Les différentes constantes moléculaires ($\omega_e, x_e, y_e, \dots, B_v, D_v, H_v, \dots$) utilisées pour le calcul de $F_v(j)$ et $G(v)$ sont liées au potentiel de l'état électronique considéré. Dans notre calcul les constantes spectroscopiques utilisées sont celles recommandées par Orth et Stwalley. Elles sont données dans la table qui suit.

Dans un premiers temps, on fait le calcul du nombre d'ondes des transitions. Ensuite, on calcule la différence entre ces nombres d'ondes et ceux mesurés dans les spectres d'absorption et d'émission disponibles dans le travail de Orth et Stwalley et on minimise cette différence pour les petites valeurs de j . On obtient alors de nouvelles constantes spectroscopiques pour chaque état électronique $A_1\Sigma^+$ et $X_1\Sigma^+$, elles sont représentées dans la table qui suit. Le point suivant est le calcul d'un terme correcteur ΔE sans signification physique concrète qui permet de réajuster l'énergie des raies pour les nombres quantiques de rotation élevés. En prenant $x=j(j+1)$, l'expression de ces termes correcteurs pour l'énergie des raies est la suivante :

$$\Delta E(v' = 0 - v'') = 8 \cdot 10^{-18} x^4 - 1 \cdot 10^{-20} x^5 + 3,2 \cdot 10^{-16} x^6 + 9,8 \cdot 10^{-27} x^7 + \dots + 1,6 \cdot 10^{-29} x^8 + 9 \cdot 10^{-25} x^9 \quad (3.5)$$

$$\Delta E(v' = 1 - v'') = 8 \cdot 10^{-12} x^4 - 1 \cdot 10^{-14} x^5 + 1 \cdot 10^{-23} x^6 + 9,8 \cdot 10^{-21} x^7 - \dots - 1,6 \cdot 10^{-26} x^8 + 1,2 \cdot 10^{-26} x^9 \quad (3.6)$$

Constantes spectroscopiques en cm^{-1} pour $\text{LiH } X^1\Sigma^+$							
Orth-Stwalley				Notre calcul			
v''	Gv	Bv	Dv 10^{-4}	Hv 10^{-8}	Gv	Bv	Dv 10^{-4}
0	698,12	7,4061	8,464	9,92	697,9200	7,4061	8,46
1	2058,01	7,1941	8,348	9,69	2057,7700	7,1929	8,30
2	3372,78	6,9853	8,169	9,03	3372,6897	6,9837	8,18
3	4643,54	6,7819	8,28	15 ± 6	4643,5055	6,7815	8,26
4	5871,27	6,574	7,63	5 ± 7	5871,1966	6,5758	7,72
5	7056,74	6,3772	7,64	8 ± 10	7056,7390	6,3772	7,65
6	8200,6	6,1812	7,53	8 ± 14	8200,4969	6,1808	7,52
7	9303,32	5,9885	7,56	10 ± 2	9302,0814	5,9878	7,56
8	10365,19	5,795	7,40	9 ± 4	10364,7690	5,7950	7,40
9	11386,35	5,6013	7,28	8 ± 2	11385,986	5,6013	7,28

Tableau 3.1: Constantes spectroscopiques en cm^{-1} pour $\text{LiH } X^1\Sigma^+$.

$$\Delta E(v' - v'' = 3) = -3,15 \cdot 10^{-22} x^8 \quad (3.7)$$

$$\Delta E(v' - v'' = 4) = 1,1 \cdot 10^{-11} x^4 - 3,5 \cdot 10^{-27} x^9 \quad (3.8)$$

Finalement les valeurs de l'énergie utilisées sont:

$$E_{calc} = E_{tableau} - \Delta E \quad (3.9)$$

où $E_{tableau}$ représente l'énergie calculée avec nos constantes spectroscopiques recalculées et données dans le tableau. Dans les figures (3.4), (3.5) on peut trouver $\Delta E(\text{calc-obs})$, différence entre les nombres d'ondes obtenus et ceux publiés par Orth et Stwalley. On constate que

le résultat est satisfaisant pour la plupart des raies et que la précision est meilleure que 0,2 cm⁻¹. Cette approximation est suffisante pour chercher les raies de LiH lors d'un balayage sur 1 cm⁻¹. Les valeurs numériques estimées par nous de toutes des transitions A¹Σ⁺-X¹Σ⁺ sont données dans l'Annexe B.

3.2.2 Choix du filtrage spectral pour la détection de LiH

Le filtrage spectral permettant de détecter le signal de fluorescence des produits est dans notre cas un problème expérimental délicat. Il s'agit en effet de laisser passer le photomultiplicateur la plus grande partie possible de la lumière de fluorescence de LiH en rejetant:

- l'intense fluorescence à 671 nm et à 813 nm provenant de la désexcitation du jet de lithium au volume de collision. Il a été indiqué dans la section (2.5.1) que sans filtrage le nombre de photons qui parviendraient au photomultiplicateur serait de $1,5 \cdot 10^{11}$ photons par seconde à 671 nm et $0,4 \cdot 10^{11}$ photons par seconde à 813 nm.

- La diffusion dans la chambre d'expérience du laser sonde ($\sim 100\text{mW}$) dont la longueur d'onde d'excitation varie selon la raie choisie. Pour éviter cette diffusion, on doit utiliser des longueurs d'onde d'excitation supérieures de 20 nm à la longueur d'onde "cut-off" des filtres λ_c .

- La diffusion dans la chambre d'expérience de la lumière émise par le four chauffé au rouge jusqu'à 1100° C (en grande partie enlevée à l'aide d'écrans).

- Les raies de fluorescence du dimère Li₂ induite par le laser de détection (voir engagements).

- La fluorescence du lithium atomique du jet depuis les niveaux (5D, 4D, 3D) peuplés par les collisions Li*+Li* dans le jet. L'étude de ces processus sera développée dans le prochain chapitre mais on peut dire ici que la lumière de désexcitation nD-2P donne un fond de fluorescence d'une centaine de coups/s sur le photomultiplicateur.

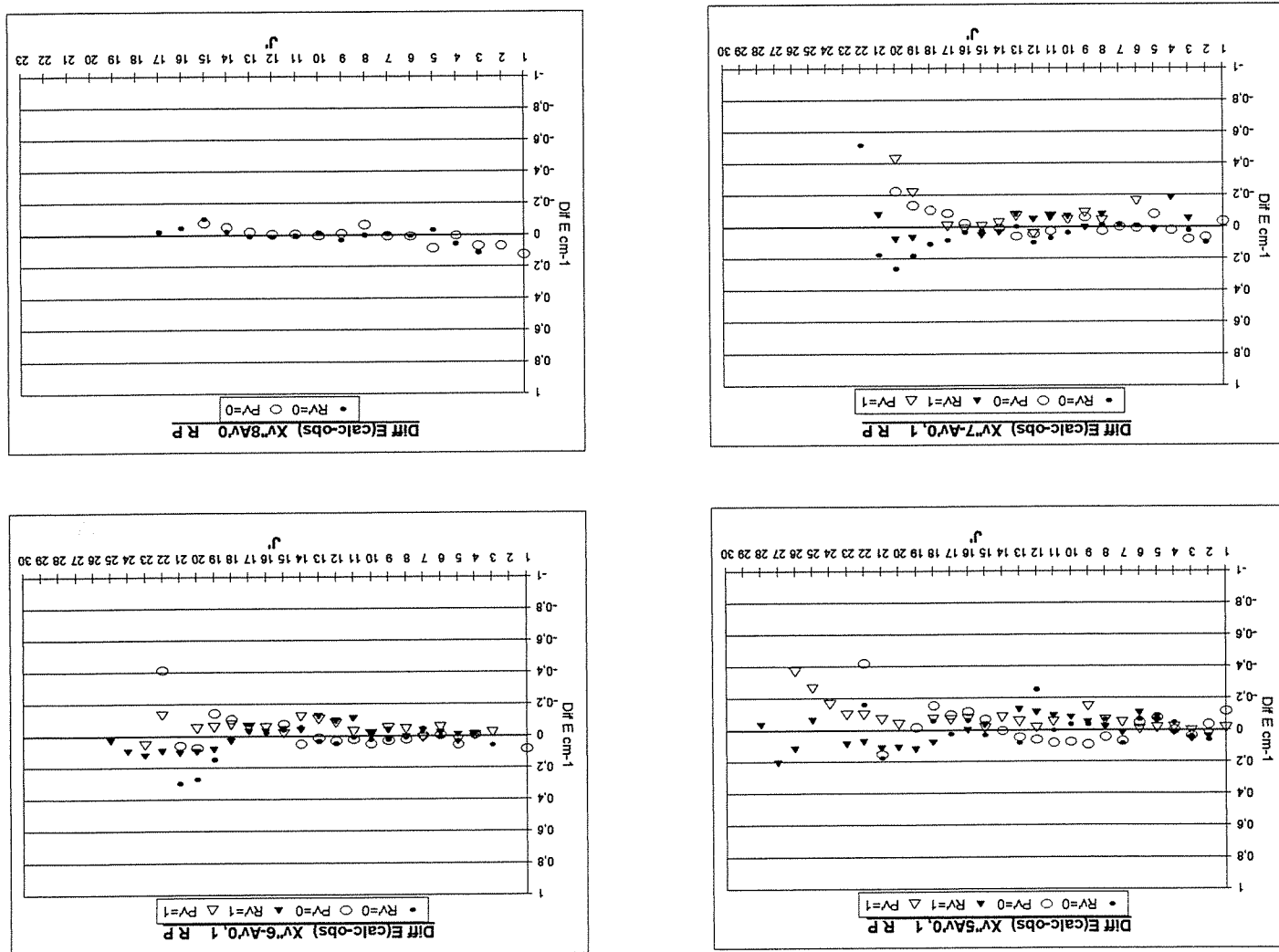


Figure 3.4: Spectroscopie de LiH: Ecart entre les valeurs des raies calculées avec nos constantes et celles observées (reperées par Orth et Stwalley)

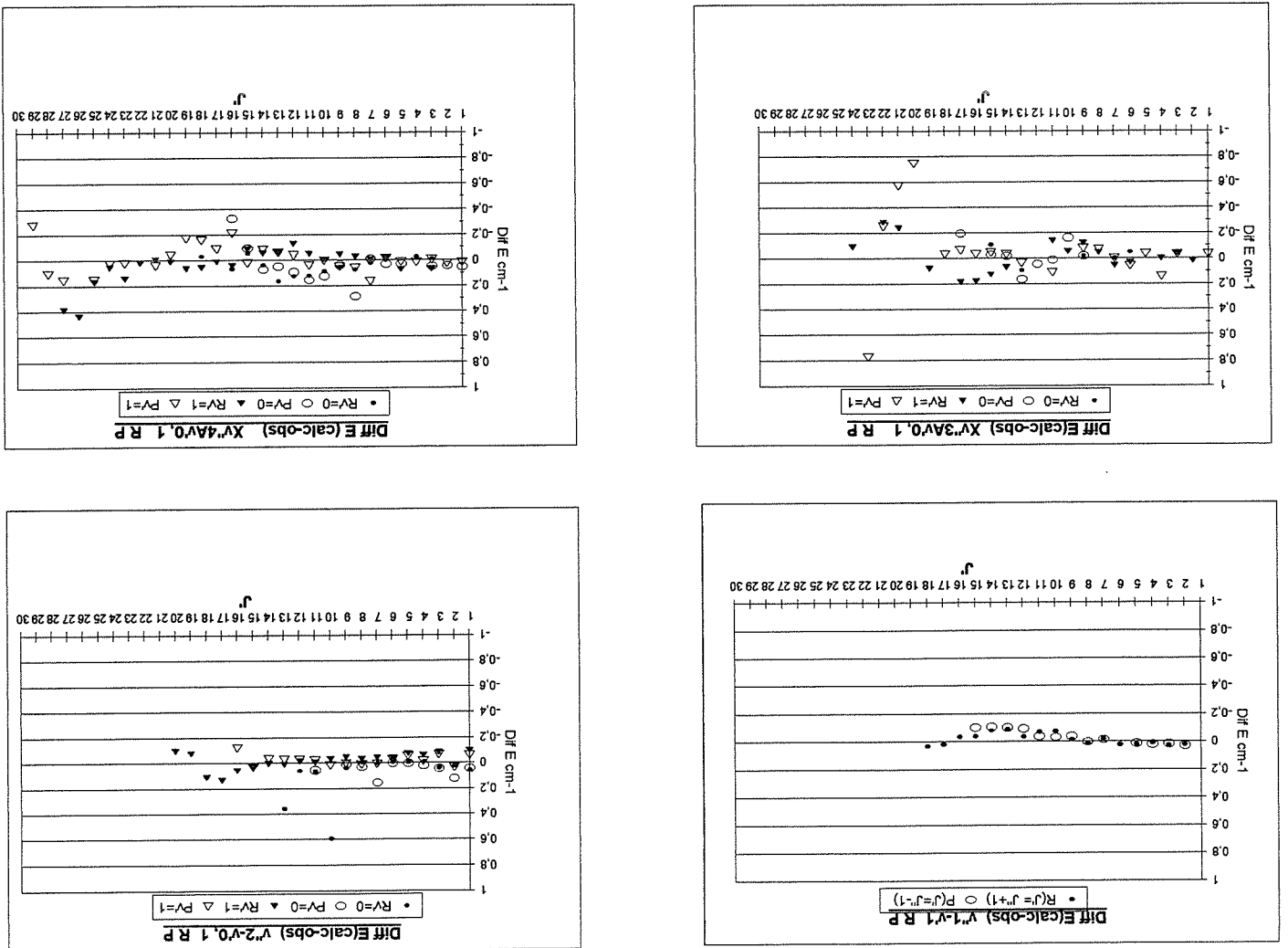


Figure 3.5: Spectroscopie de LiH: Ecartis entre les valeurs des raies calculées avec nos constantes et celles observées (repérées par Orth et Stivalley)

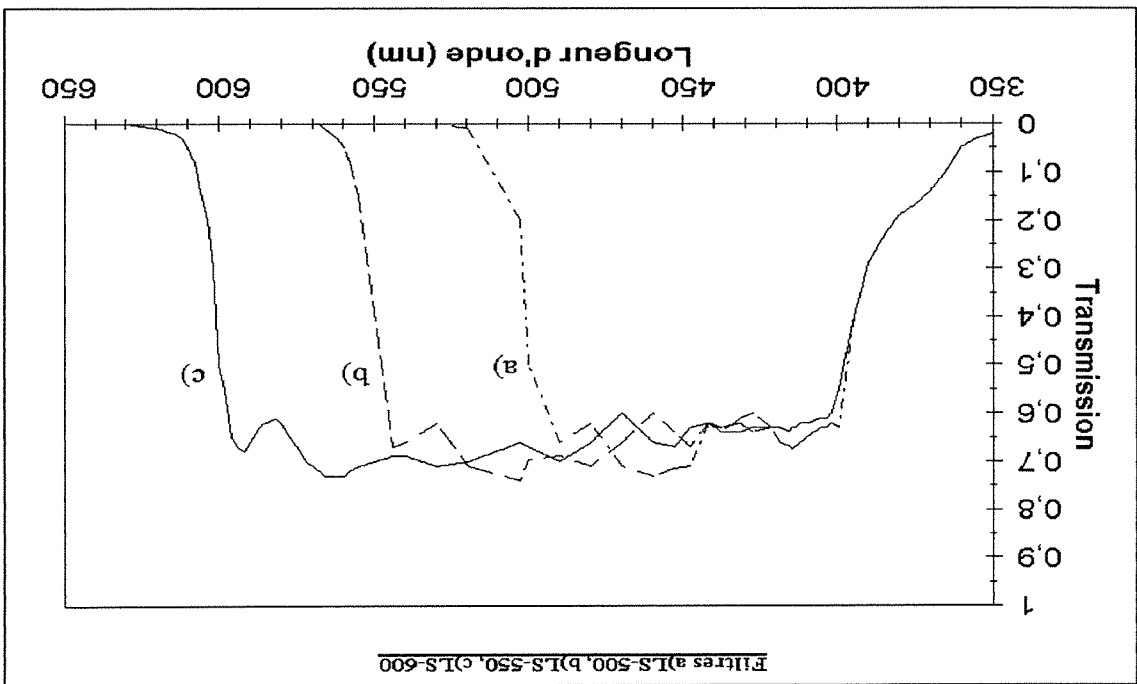


Figure 3.6: Courbes de transmission des filtres utilisés: (a)LS-500,(b)LS-550,(c)LS-600

Les courbes de transmission des filtres utilisés dans l'expérience, LS-500 ($\lambda_c=500\pm 5$ nm, fenêtre spectrale: 415nm-540nm), LS-550 ($\lambda_c=550\pm 5$ nm, fenêtre spectrale: 415nm-490nm), LS-600 ($\lambda_c=600\pm 5$ nm, fenêtre spectrale: 415nm-590nm) sont représentées dans la figure (3.6). Ils ont comme caractéristique communes:

- Transmission moyenne dans la fenêtre spectrale: $T = 0,7$
- Transmission à la longueur d'onde de "cut-off" λ_c : $T = 0,5$
- Rejection spectrale entre $1,2 \lambda_c - 1200$ nm. Transmission: $T=10^{-4}$

3.2.3 Estimation du signal attendu. Rapport Signal-Fond

Pour faire une estimation du signal de fluorescence de LiH que l'on peut espérer en sondant les produits au volume de collision il faut tenir compte de:

- i) la probabilité d'absorption d'un photon depuis un niveau $X^1\Sigma^+(v'', j'')$ vers un niveau $A^1\Sigma^+(v', j')$ est donnée en champ faible par le coefficient d'absorption d'Einstein:

$$B^{v'v''} = \frac{8\pi^3}{3h^3c} |D^{v'v''}|^2 \quad (3.10)$$

Pour une transition dipolaire électrique radiative de l'état $|k'', v'', J''\rangle$ vers l'état $|k', v', J'\rangle$ cette probabilité est proportionnelle au carré de l'élément de matrice du moment dipolaire électrique D .

$$\langle k', v', J' | \bar{D} | k'', v'', J'' \rangle \quad (3.11)$$

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer on peut séparer la partie du moment dipolaire dépendant des noyaux de celle dépendant des électrons.

$$\bar{D} = \bar{M}_e + \bar{M}_n \quad (3.12)$$

On peut ainsi écrire:

$$\langle k', v', J' | \bar{D} | k'', v'', J'' \rangle = \langle k', v', J' | M_e | k'', v'', J'' \rangle + \langle k', v', J' | M_n | k'', v'', J'' \rangle \quad (3.13)$$

Par construction des états électroniques, $\langle k', v', J' | k'', v'', J'' \rangle = 0$.

Finalement on a: $|D^{v'v''}|^2 = |\langle k', v', J' | M_e | k'', v'', J'' \rangle|^2$.

Le terme $|\langle v' | v'' \rangle|^2$ représente les facteurs de Franck-Condon pour le recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles des noyaux. On a indiqué dans la table qui suit les éléments de matrice dipolaire $|D^{v'v''}|^2$ calculés en unités de $(e\text{\AA})^2$ d'après [9].

Pour avoir une idée de l'ordre de grandeur du signal de LiH attendu, lors de notre expérience, on peut comparer la probabilité de pompage de LiH vers l'état $A^1\Sigma^+$ avec celle de CsH étudiée antérieurement par le groupe [10]. On prend dans les deux cas les transitions les plus favorables du point de vue des facteurs de Franck-Condon et de la population relative sur le niveau sondé.

On a :

- Pour CsH: $X_1\Sigma^+(\nu''=0, j''=0, j')-A_1\Sigma^+(\nu'=5, j')$. D'après la thèse de J. M. L'Hermite

cette transition se produit à une distance internucléaire $R \approx 5$ u.a. Le moment

dipolaire correspondant vaut $M_e = 0,725$ (eÅ) et l'intégrale de recouvrement est de

$|\langle \nu' = 5 | \nu'' = 0 \rangle|^2 = 0,028$. La probabilité d'absorption est alors proportionnelle

à :

$$|D_{\nu''\nu''}|^2 = |\langle \nu' | M_e | \nu'' \rangle|^2 |\langle \nu' | \nu'' \rangle|^2 = 0,725^2 \cdot 0,028 = 0,015 \text{ (eÅ)}^2 \quad (3.14)$$

- Pour LiH: $X_1\Sigma^+(\nu''=7, j''=7, j')-A_1\Sigma^+(\nu'=0, j')$. D'après le travail de Stwalley et coll.

cette transition se produit à une distance internucléaire $R \approx 5$ u.a. (figure (3.7))[9].

Le moment dipolaire correspondant à cette distance vaut $M_e = 1,94$ eÅ (1,026 eÅ)

et l'intégrale de recouvrement des deux niveaux est $|\langle \nu' = 0 | \nu'' = 7 \rangle|^2 = 0,145$.

La probabilité d'absorption est alors proportionnelle à :

$$|D_{\nu''\nu''}|^2 = 1,026^2 \cdot 0,145 = 0,160 \text{ (eÅ)}^2 \quad (3.15)$$

Le pompage est donc apparemment est plus favorable pour LiH que pour CsH. En

conséquence, comme pour CsH, on peut conclure qu'une molécule de LiH formée dans

la zone de détection doit être pompée sur le niveau d'excitation. (Le calcul exact est

fait dans la section (3.5.1) pour un faisceau laser sonde de 50 mW et un diamètre $\phi =$

1,2 mm au volume de collision).

ii) Le taux de désexcitation radiative d'un niveau ν' vers un niveau ν'' est donné par le

coefficient d'Einstein $A_{\nu''\nu''}$. Il représente la fraction de molécules dans l'état ν' qui se

désexcitent vers l'état ν'' en émettant un photon de fréquence $\nu_{\nu''\nu''}$:

$$A_{\nu''\nu''} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} |D_{\nu''\nu''}|^2 \nu_{\nu''\nu''}^3 \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (3.16)$$

où $D_{\nu''\nu''}$ est l'élément de matrice du moment dipolaire entre les niveaux ν' et ν'' .

L'intensité d'émission spontanée $I(\nu''\nu'')$ [9] en unités de $(\text{eÅ})^2(\text{cm}^{-1})^3$ donnée dans la

table précédente est reliée au coefficients d'Einstein $A_{\nu''\nu''}$ par :

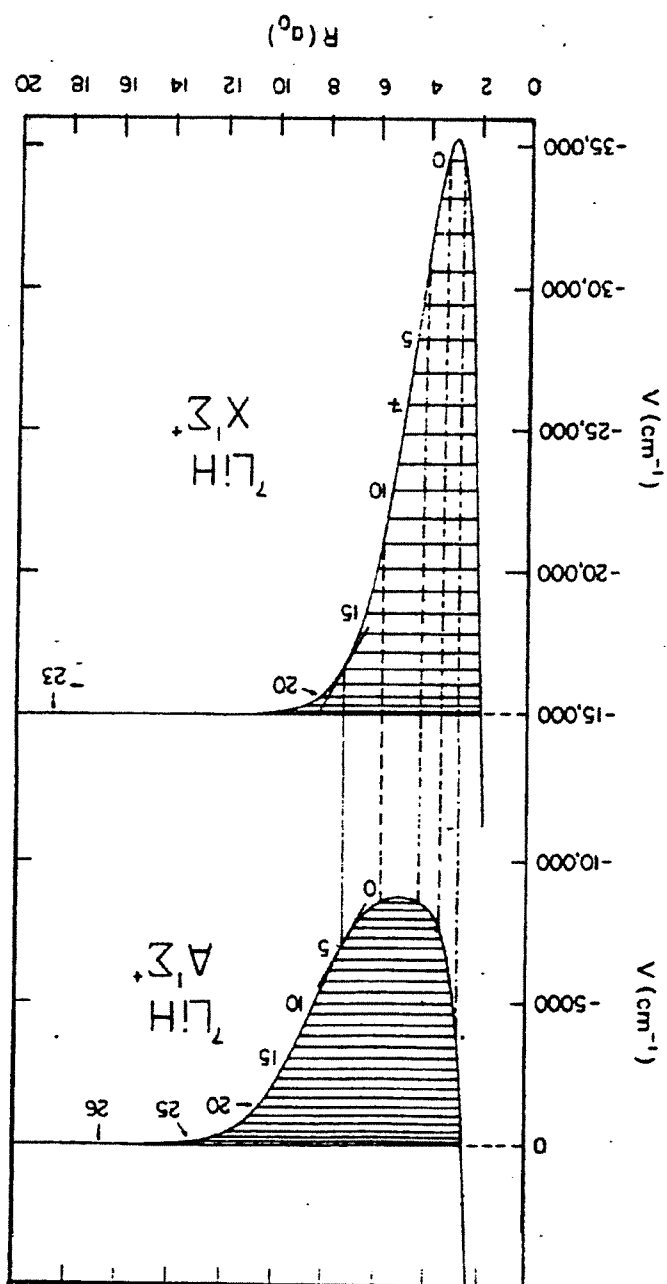


Figure 3.7: Courbes d'énergie Potentielle pour les états $X^1\Sigma^+$ et $A^1\Sigma^+$ de ${}^7\text{LiH}$ en fonction de la distance internucléaire (u.a.) avec les niveaux de vibration $v''(0-23)$ et $v'(0-26)$. Les régions de F-C sont indiquées pour $v=0$

$$I(v', v'') = \frac{\alpha}{A_{v'v''}} \quad \text{ou } \alpha = 7,2356 \cdot 10^{-6} \quad (3.17)$$

Pour faire une estimation correcte de l'intensité d'émission spontanée à partir d'un niveau vibrationnel de l'état excité, il faut faire la sommation des coefficients d'Einstein $A_{v'v''}$ vers tous les niveaux de vibration de l'état fondamental (on considère ici que l'influence du niveau rotationnel peut être ignorée) d'où la durée de vie $\tau_{v'}$ du niveau $A_{1\Sigma^+}(v')$:

$$\frac{1}{\tau_{v'}} = \sum_{v''} A_{v'v''} \quad (3.18)$$

Durées de vie pour l'état $A_{1\Sigma^+}$ de ${}^7\text{LiH}$		
$\frac{\alpha}{\sum_{v''} A_{v'v''}}$	$\alpha = 7,2356 \cdot 10^{-6}$	$\tau_{v'} \text{ (nsec)}$
$v' = 0(a)$	$48,25 \cdot 10^{11}$	$28,9$
$v' = 1(a)$	$46,97 \cdot 10^{11}$	$29,7$
$v' = 2(b)$	$45,78 \cdot 10^{11}$	$29,4$
$v' = 5(b)$	$43,03 \cdot 10^{11}$	$30,5$
$v' = 7(b)$	$41,54 \cdot 10^{11}$	$36,9$

(a) Stwalley et coll.[9], (b) Dagdigian et coll. [21]

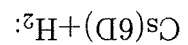
!!!) La mesure de l'émission spontanée doit tenir compte évidemment des courbes de transmission des filtres utilisés LS-500, LS-550 et LS-600. Pour l'excitation d'une raie $R(J'')$, le taux de photons de fluorescence transmis est donné par l'expression suivante en considérant une moyenne pondérée des raies d'émission P et R:

$$\beta(J'') = \frac{\sum_{v''} I(v', v'') (\frac{1}{2} T_{P(J'')}^{v'v''} + \frac{1}{2} T_{R(J'')}^{v'v''})}{\sum_{v''} I(v', v'')} \quad (3.19)$$

$T_{P(J'')}^{v'v''}$ et $T_{R(J'')}^{v'v''}$ étant les transmissions des filtres pour les raies $P(J''+2)$ et $R(J'')$ de la bande vibrationnelle $v' \rightarrow v''$ respectivement. On a pris la même probabilité de désexcitation pour une raie R ou une raie P.

iv) La section efficace totale de réaction σ_{total} n'est pas connue, mais dans le cas de Cs(6D)+H₂ elle est de l'ordre de 1 (Å)². On a pris cette valeur comme base de calcul.

v) Le taux (p) de peuplement de l'état sonde rapporté à la population totale sur tous les niveaux. On suppose ici une distribution statistique comme pour le cas de la réaction



$$p_{v''j''} = \frac{\sum F_{v''j''}}{F_{v''j''}} \quad (3.20)$$

vi) Le rendement quantique du photomultiplicateur. La courbe de rendement du P.M. utilisé (Hamamatsu 650-S, photocathode dopée au césium) est présentée sur la figure (3.8). On peut supposer un rendement quantique du 14% pour les longueurs d'onde étudiées.

Pour estimer le rapport du nombre de photons de fluorescence de LiH au nombre de photons de fluorescence infrarouge de Li(3S) détectés par le photomultiplicateur on utilise l'expression (4.4) compte tenu des facteurs antérieurs. Cette formule ne tient pas compte de la variation de la probabilité d'absorption avec le niveau sonde. Le calcul exact du signal de fluorescence est fait dans la section (3.5.1) en tenant compte de la fonction d'appareil $\chi(\delta)$ et de la largeur des profils Doppler attendue.

On suppose ici que toute molécule de LiH formée dans le volume sonde donne un photon de fluorescence:

$$\frac{\text{Signal LiH}}{\text{Fond IR}} = \frac{\sigma_{total} \cdot p_{v''j''} \cdot n_{H_2} \cdot n_{(3S)} \cdot \nu_H \cdot \Delta V' \cdot \beta \cdot \epsilon \cdot T_n^\lambda}{n_{(3S)} \cdot \Delta V' \cdot \tau^{-1} \cdot \epsilon \cdot (T_n^{IR})} \quad (3.21)$$

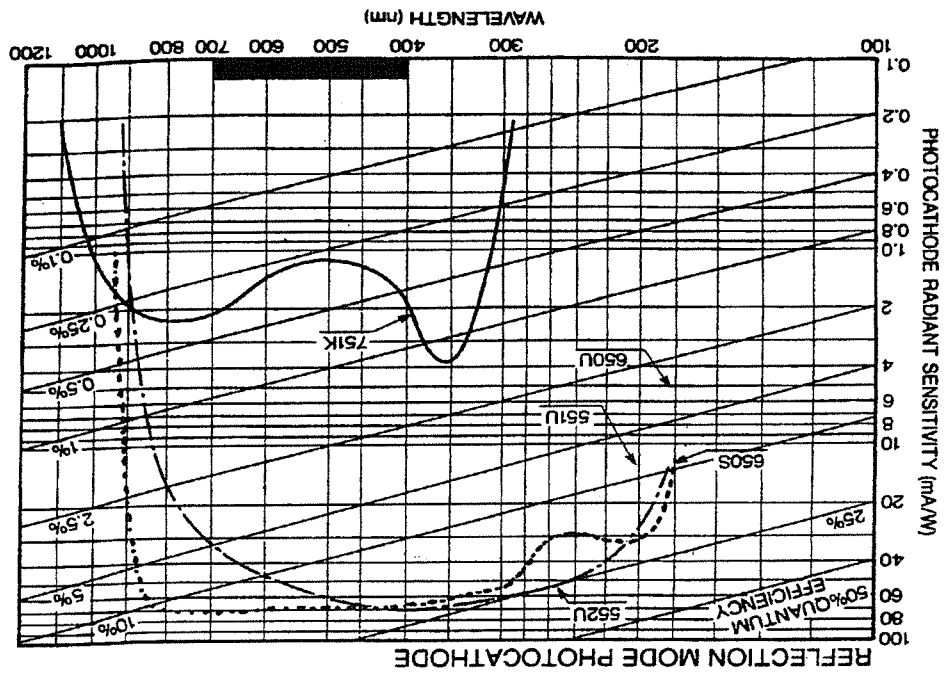


Figure 3.8: Rendement quantique du photomultiplicateur 650-S.

σ_{total} : Section efficace totale de la réaction (on a pris 1\AA^2).

p_{n_j} : Taux de peuplement du niveau sonde.

n_{H_2} : Densité des molécules d'hydrogène au volume de collision (10^{18} mol/cm³).

$n_{(3S)}$: Densité d'atomes de lithium excités au volume de collision ($1,9 \cdot 10^8$ atom/cm³).

v_R : Vitesse relative moyenne de Li et H₂ (3490 m/s).

$\Delta V'$: Volume de la zone de fluorescence vue par le photomultiplicateur ($1,1 \cdot 10^{-3}$ cm³).

β : Taux de fluorescence transmise par la fenêtre spectrale des filtres.

ϵ : Efficacité de l'optique de détection et de la chaîne de comptage compte tenu

du rendement quantique du photomultiplicateur (0,6%).

T : Durée de vie naturelle du niveau Li(3S) ($30,32$ ns) [15].

T_X : Taux de transmission moyen d'un filtre LS dans la fenêtre spectrale ($T_X=0,70$).

T_{IR} : Taux de transmission du filtre LS pour la fluorescence atomique IR à 813 nm

$$(T_{IR}=10^{-4}).$$

n : Nombre de filtres utilisés.

Finalement on obtient:

$$\text{Signal LiH} = \frac{\text{Fond IR}}{\sigma_{\text{total}} \cdot p_{v''} \cdot n_{H_2} \cdot v_R \cdot \beta(v'', J'') \cdot T_{\lambda}^n} \cdot T_{\lambda}^{IR} \quad (3.22)$$

Pour avoir une idée du rapport Signal LiH/Fond IR on a fait le calcul pour la transition $X^1\Sigma^+(v''=7, J''=15) - A^1\Sigma^+(v'=0, J'=16)$ de longueur d'onde calculée 599,7 nm (16675 cm^{-1}). On calcule le signal de fluorescence vers l'état électronique fondamentalement $X^1\Sigma^+(v, J=J\pm 1)$, en utilisant pour éteindre la raie pompe et la lumière de fluorescence atomique des filtres LS-550. On estime qu'on récupère ainsi 25% ($\beta=0,25$) de la lumière de fluorescence globale de LiH et que le rapport de population du niveau sondé à la population totale est $p_{v''} J'' = 2,3 \cdot 10^{-3}$. Comme résultat de notre estimation on peut conclure que:

a) Avec 1 filtre LS-550 sur le P.M. on compte: Signal LiH $\sim 160 \text{ c/s}$, sur un Fond IR(à 813 nm) = $0,4 \cdot 10^7 \text{ c/s}$.

b) Avec 2 filtres LS-550 sur le P.M. on compte: Signal LiH $\sim 115 \text{ c/s}$, sur un Fond IR(à 813 nm) = 400 c/s .

c) Avec 3 filtres LS-550 sur le P.M. on compte: Signal LiH $\sim 80 \text{ c/s}$, sur un Fond IR(à 813 nm) = $0,04 \text{ c/s}$.

Le même calcul a été effectué avec toutes les raies possibles de pompage pour l'excitation de LiH et avec les trois différents choix de filtrage qu'on a fait. On peut voir le résultat de ce travail dans les figures (3.9) à (3.14).

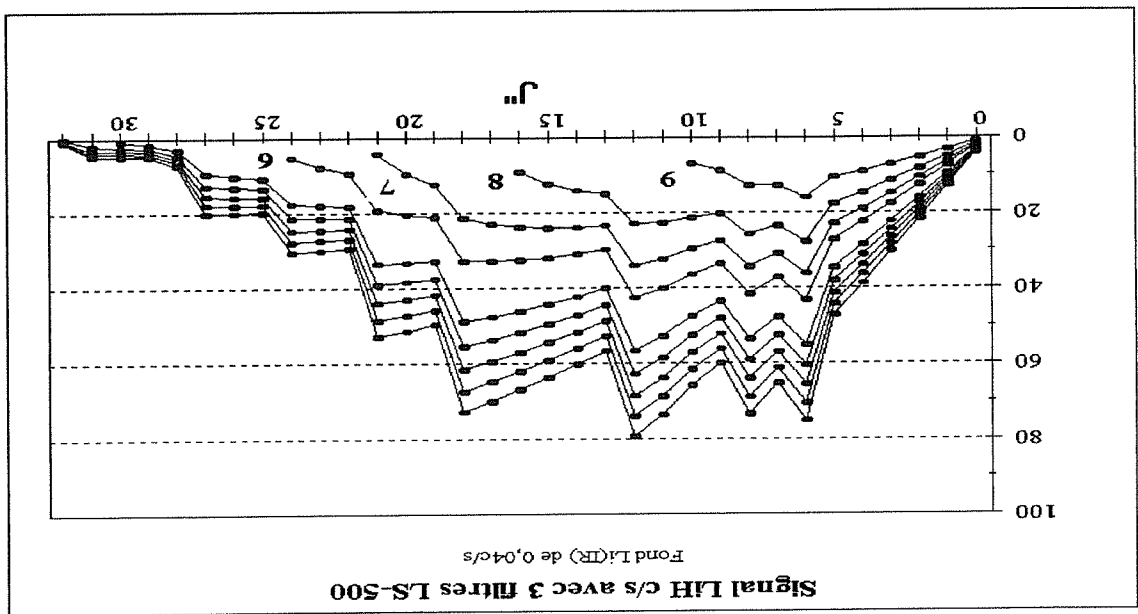


Figure 3.9: Evaluation du signal de fluorescence de LiH attendue avec 3 filtres LS-500 en saturation de pompage (en supposant que tous les produits LiH sont détectés avec la même efficacité).

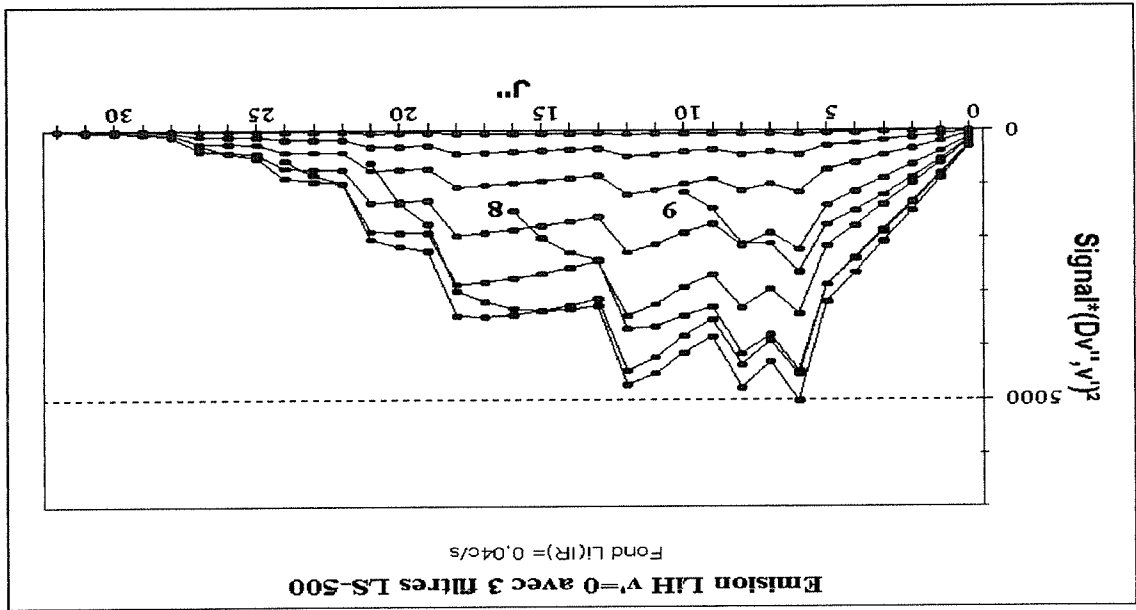


Figure 3.10: Evaluation du signal de fluorescence de LiH attendue avec 3 filtres LS-500 compte tenu de la probabilité de pompage $|D(R)|^2$ (en pompage faible).

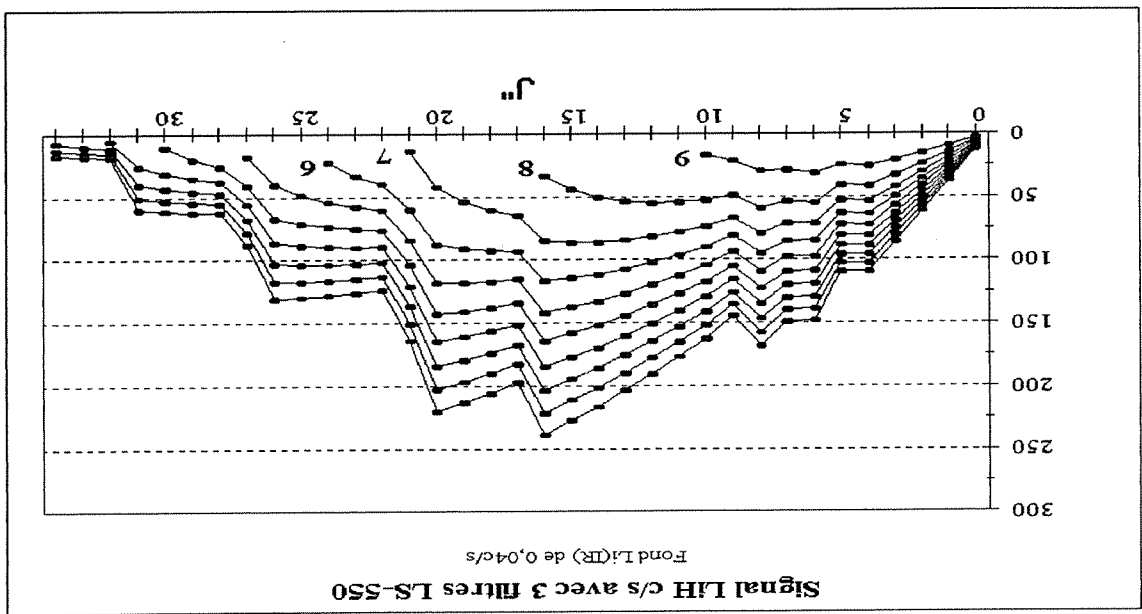


Figure 3.11: Evaluation du signal de fluorescence de LiH attendu avec 3 filtres LS-550 en saturation de pompage (en supposant que tous les produits LiH sont détectés avec la même efficacité).

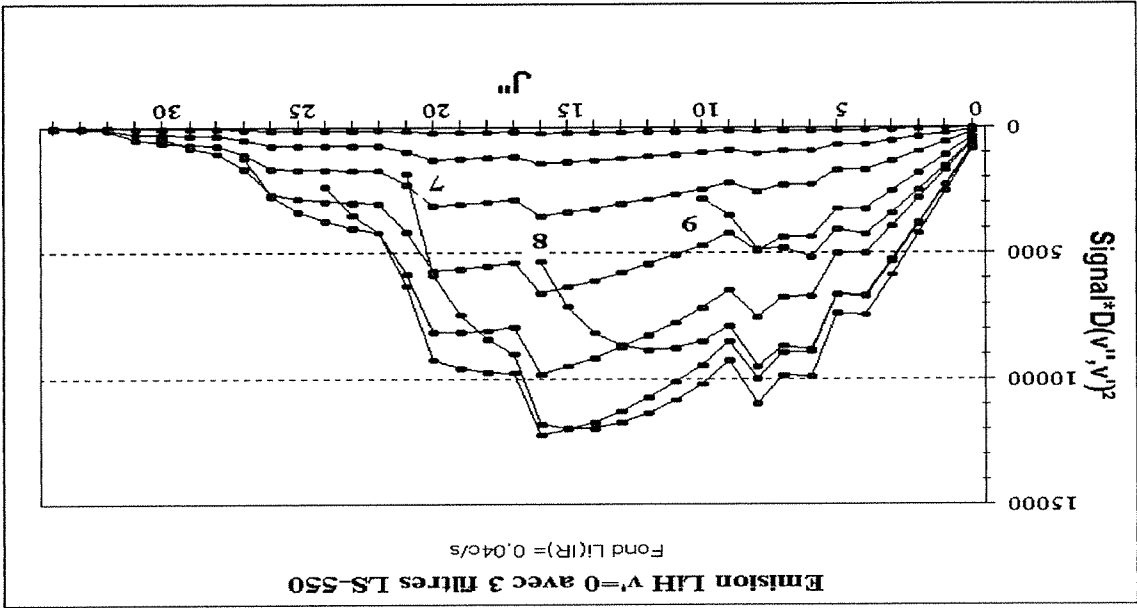


Figure 3.12: Evaluation du signal de fluorescence de LiH attendu avec 3 filtres LS-550 compte tenu de la probabilité de pompage $|D(R)|^2$ (en pompage faible).

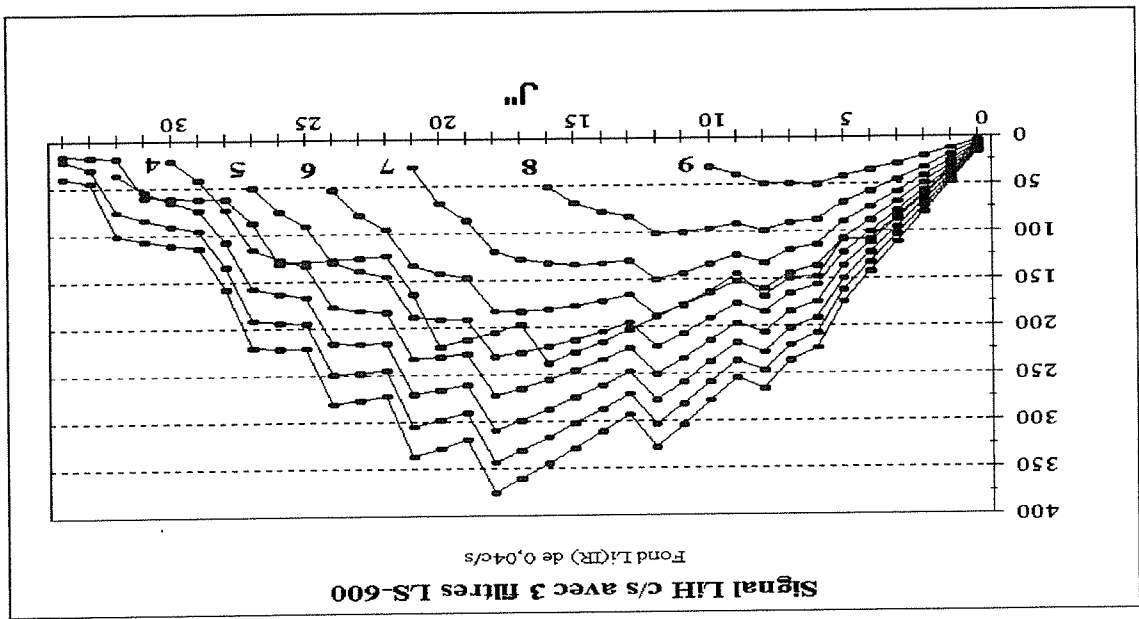


Figure 3.13: Evaluation du signal de fluorescence de LiH attendu avec 3 filtres LS-600 en saturation de pompage (en supposant que tous les produits LiH sont détectés avec la même efficacité).

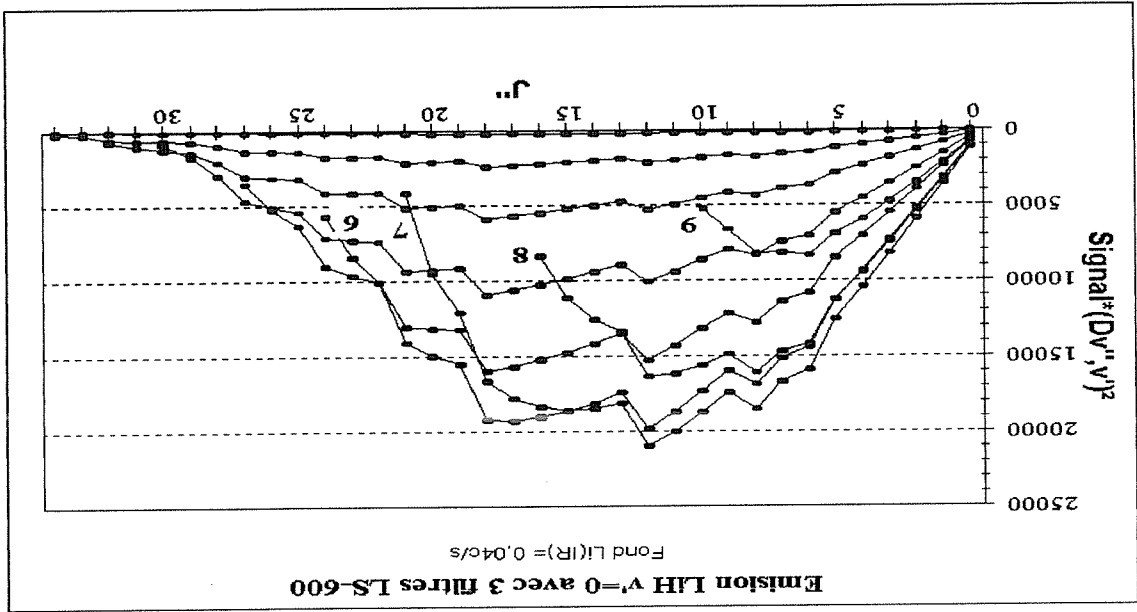


Figure 3.14: Evaluation du signal de fluorescence de LiH attendu avec 3 filtres LS-600 compte tenu de la probabilité de pompage $|D(R)|^2$ (en pompage faible).

3.3 Distributions rovibrationnelles attendues des produits LiH

La détermination expérimentale des distributions rotationnelles et vibrationnelles des produits LiH est l'un des buts à atteindre pour comprendre les mécanismes de la collision réactive. La population des niveaux rovibrationnels de LiH reflète la répartition de l'énergie de collision entre les produits de réaction. En l'absence d'informations expérimentales sur ce système et en faisant l'analogie avec la réaction $\text{Cs}(6D)+\text{H}_2$, le plus simple pour représenter ces distributions est de supposer que la seule contrainte est la conservation de l'énergie, c'est à dire, que les distributions rotationnelles et vibrationnelles sont statistiques (distribution "Prior" [1]).

Dans cette hypothèse, la probabilité de produire LiH dans un niveau de rotation et de vibration (v'' , j'') dans l'état électronique fondamental s'écrit comme:

$$P(v'', j'') = \alpha (2j'' + 1) (E - E(v'', j''))^{1/2} \exp\left(-\frac{E(v'', j'')}{E}\right) \quad (3.23)$$

où $E = \Delta E_p + E_c$ est l'énergie disponible pour la collision, E est l'énergie de la constante de normalisation telle que:

$$\sum_{v''=0}^{v''_{max}} \sum_{j''=0}^{j''_{max}} P(v'', j'') = 1 \quad (3.24)$$

v''_{max} : Le niveau vibrationnel le plus élevé susceptible d'être peuplé énergiquement dans l'état électronique fondamental.

j''_{max} : Le niveau rotationnel le plus élevé susceptible d'être peuplé pour un niveau vibrationnel donné de l'état électronique fondamental.

Pour la réaction $\text{Li}(3S)+\text{H}_2 \rightarrow \text{LiH}+\text{H}$ la figure (3.15) représente la probabilité statistique $P(v'', j'')$ de produire LiH dans un niveau de rotation et de vibration (v'' , j'') de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$.

3.4 Largeurs Doppler des profils de fluorescence des produits LiH

produits LiH

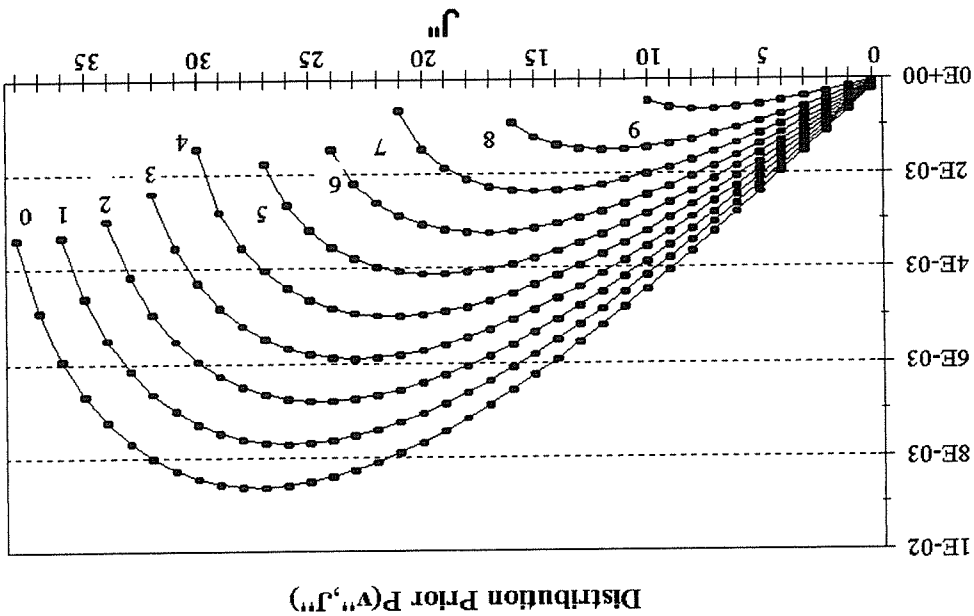
Classiquement [1] la vitesse des produits LiH dans le référentiel du laboratoire est la somme de deux termes: la vitesse V_{CM} du centre de masse et la vitesse w_{LiH} dans le centre de masse (figure (3.16)). L'expression de l'énergie cinétique (ΔE) en fonction de l'impulsion des produits P_{LiH} et P_H dans le référentiel du centre de masse est la suivante:

$$(3.25) \quad \Delta E = \frac{P_{LiH}^2}{2m_{LiH}} + \frac{P_H^2}{2m_H}$$

Lorsqu'on considère que dans le centre de masse $P_{LiH} + P_H = 0$, la vitesse de LiH dans le référentiel du centre de masse est pour Li:

$$(3.26) \quad w_{LiH} = \sqrt{\frac{m_H}{m_{LiH} + m_H}} \sqrt{\frac{2\Delta E}{m_{LiH}}} \approx \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2\Delta E}{m_{LiH}}}$$

Figure 3.15: Distribution statistique "Prior" des produits de réaction LiH ($v''=0$ à 9)



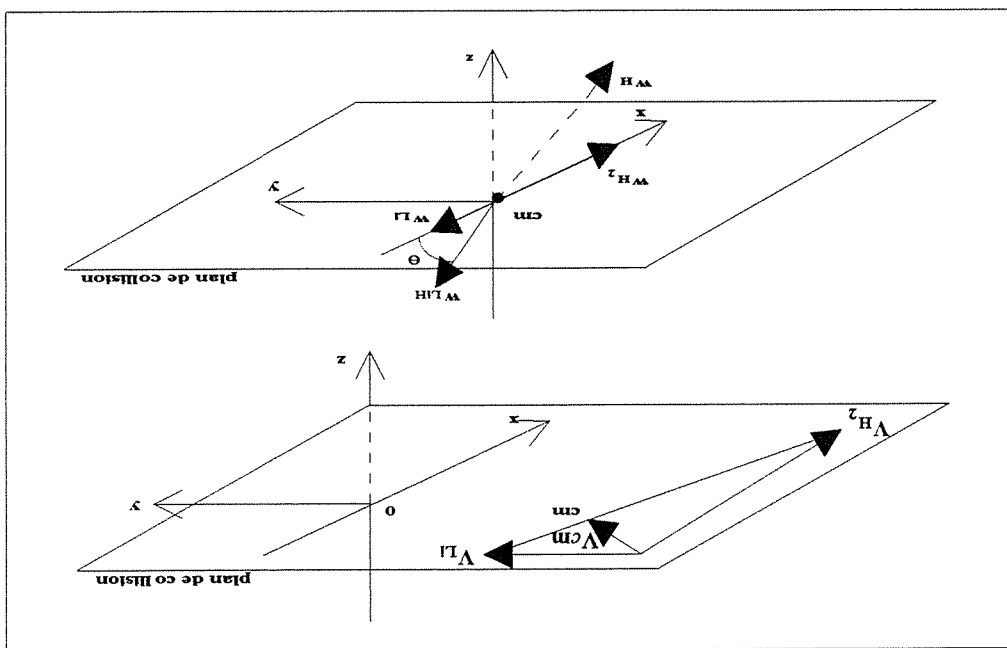


Figure 3.16: Diagramme de Newton de la collision

La largeur Doppler est donnée par l'expression classique:

$$\Delta\sigma_D = \sigma_0 \frac{2w_{LiH}}{c} \quad (3.27)$$

où σ_0 est le nombre d'ondes de la transition considérée et c la vitesse de la lumière. Dans l'hypothèse la plus simple d'une diffusion isotrope des produits dans le centre de masse les profils de fluorescence attendus résultent de la convolution d'un profil Doppler rectangulaire de largeur $\Delta\nu_D$ par une fonction d'appareil de largeur $\Delta\nu_A$. Dans notre expérience, $\Delta\nu_A \sim 110$ MHz due à l'élargissement par saturation cohérente de l'interaction laser-molécule de ~ 80 MHz (voir section (3.5.1) et à un élargissement Doppler de 70 MHz dû à la divergence du jet de lithium (1°) qui donne une dispersion des vitesses transversales pour le centre de masse de 40 m/s (la largeur naturelle de la transition est de l'ordre de 5 MHz).

Pour une énergie cinétique des réactants 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 LiH est produite. Pour chaque niveau de rotation et de vibration susceptible d'être peuplé, nous avons déterminé ΔE (équation (4.2)) et $\Delta\nu_D$. Nous avons représenté dans la figure (3.17) les variations de $\Delta\nu_D$ en fonction de J'' (nombre quantique de rotation dans un niveau vibrationnel v'' donné). Cette figure montre que lorsqu'on excite la transition

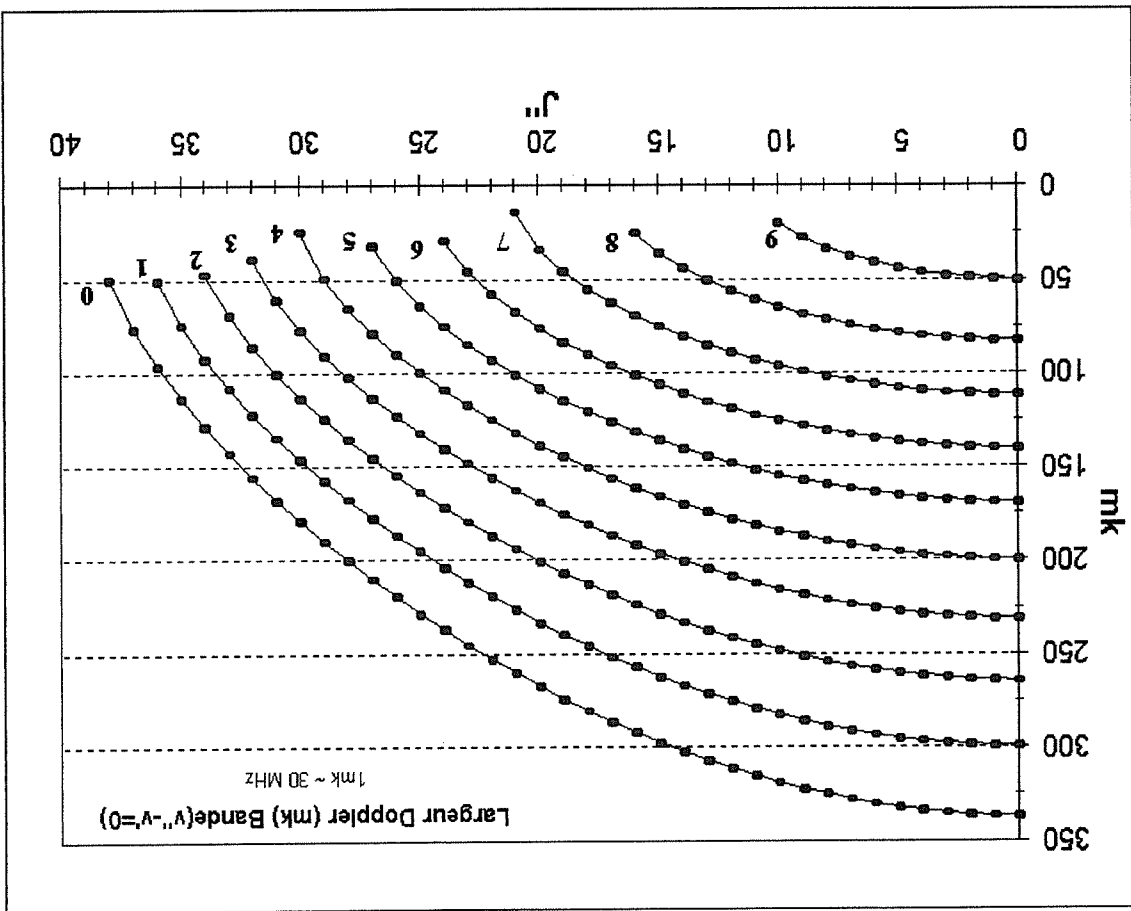


Figure 3.17: Largeur Doppler calculée des profils de fluorescence de LiH pour $v''=0$ à 9

$X_{1\Sigma^+}(v'') = 7, j'' = 15) \rightarrow A_{1\Sigma^+}(v' = 0, j' = 16)$ de LiH ($\sigma_0 = 16675,11 \text{ cm}^{-1}$) on doit s'attendre à un profil de fluorescence dont la largeur totale est de l'ordre de 2250 MHz ($\sim 75 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

On utilisera par la suite l'unité $1 \text{ mk} = 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

3.5 Calcul de la fonction d'appareil pour la détection

des produits LiH

3.5.1 Saturation cohérente

Lorsqu'une transition moléculaire est excitée par un laser de faible largeur spectrale ΔL (5 MHz) et de puissance suffisamment élevée on observe un régime dit de "saturation cohérente". Si la durée de cohérence du laser ΔL^{-1} et la durée d'interaction τ_1 de la molécule avec le faisceau laser sont supérieures à la durée de vie T^{-1} du niveau moléculaire excité, des oscillations de Rabi se produisent pendant la durée de l'interaction entre les deux états concernés.

Ceci a été étudié en détail par J. Vigué, B. Girard, N. Billy et G. Gouedard [22] et appliqué par J. M. L'Hermite, G. Rahmat et R. Vetter [5] à la molécule de CSH dans des conditions expérimentales voisines des nôtres. Un des principaux résultats de cette étude est que la probabilité d'excitation est alors proportionnelle au champ électrique du laser et non à son intensité comme cela se produit en champ faible. Sur la base de ce travail nous allons examiner les caractéristiques de l'excitation par laser des molécules d'hydrure de lithium. Dans notre cas:

$$\Delta L^{-1} = 200 \text{ ns} > T^{-1} = 28 \text{ ns}$$

$$\tau_1 \sim 340 \text{ ns} > T^{-1} = 28 \text{ ns}$$

Le temps d'interaction τ_1 a été estimé comme le temps moyen d'interaction avec le champ laser d'une molécule de LiH qui traverse le faisceau laser de diamètre 1,2 mm avec la vitesse moyenne du centre de masse $v_{cm} = 1750 \text{ m/s}$. On a considéré ici que le diamètre ϕ des faisceaux laser excitateurs où se forme Li(3S) est le même que celui qui sonde les produits LiH.

Comme on peut l'apprecier sur la figure (3.18) la vitesse des produits LiH dans le référentiel du laboratoire est en moyenne la vitesse v_{cm} du centre de masse. (la vitesse de LiH dans le référentiel du centre de masse est $w = 677 \text{ m/s}$ pour la transition $X^1\Sigma^+(v''=7, j''=15) \rightarrow$

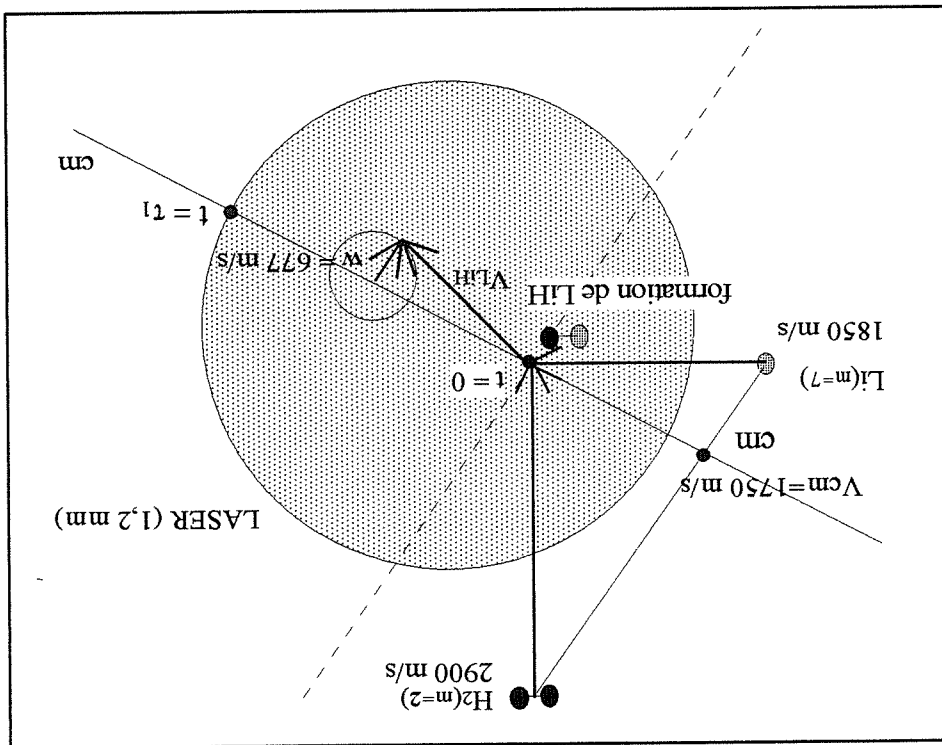


Figure 3.18: Représentation schématique de l'interaction laser-molécule. LiH est formé au temps $t=0$. Le temps t_1 est le temps d'interaction de la molécule LiH avec le faisceau laser.

$A_{1\Sigma^+}(v', j'=16)$. On prendra:

$$\tau_1 = \frac{1}{\phi} \frac{1}{v_{cm}} \quad (3.28)$$

3.5.2 Calcul de la pulsation de Rabi associée à une transition LiH $X_{1\Sigma^+}(v'', j'') \rightarrow LiH A_{1\Sigma^+}(v', j')$ en régime de saturation cohérente

Il s'agit de calculer la probabilité de transition d'une molécule diatomique à partir d'un état rovibrationnel donné vers un état électroniquement excité sous l'influence d'un champ laser monochromatique $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$ en régime de saturation cohérente, et en particulier la variation de cette probabilité avec J'' , nombre quantique de rotation de l'état initial.

En général, la probabilité de transition $\sigma(J'')$ est proportionnelle au carré de l'amplitude E_0 du champ électrique appliqué, et sa variation avec J'' est donnée par les habituels facteurs

de HönL-London. Dans notre cas, ces facteurs ne s'appliquent plus: en effet ces facteurs sont obtenus en sommant les contributions de chaque sous niveau $|J, M_J\rangle$, proportionnelles au carré du champ appliqué, alors que dans notre cas ces contributions sont simplement proportionnelles au champ électrique. Le calcul montre que la probabilité d'excitation varie très peu avec le niveau J considéré, et tend pour les grandes valeurs de J vers une valeur asymptotique égale à celle que l'on obtient lorsqu'on doit tenir compte de la structure hyperfine de la molécule [22][23].

La pulsation de Rabi ω_1 associée à la transition d'un état initial $|\Psi\rangle$ vers un état final $|\Psi'\rangle$ est reliée à l'élément de matrice dipolaire $\langle\Psi'|\hat{\mu}\vec{\epsilon}|\Psi\rangle$ par:

$$\omega_1 = \frac{E_0}{\hbar} |\langle\Psi'|\hat{\mu}\vec{\epsilon}|\Psi\rangle| \quad (3.29)$$

E_0 amplitude du champ électrique appliqué.

$\hat{\mu}$ moment dipolaire électrique des électrons.

$\vec{\epsilon}$ vecteur polarisation du photon.

Soit $E_{oz} = E_0 \cos \theta$ la projection de l'amplitude $E_0 \vec{\epsilon}$ du champ laser sur l'axe oz du dipole. Si l'on considère l'interaction du champ laser $\vec{E}(t)$ polarisé suivant $\vec{\epsilon}$ avec un ensemble de molécules dont les moments dipolaires $\hat{\mu}$ sont orientés de façon isotrope, l'amplitude du champ appliqué vaut en moyenne:

$$\langle E_{oz} \rangle = E_0 \langle \cos \theta \rangle = \frac{E_0}{2} \quad (3.30)$$

On calcule la pulsation de Rabi en prenant cette valeur moyenne de l'amplitude du champ:

$$\omega_1 = \frac{\langle E_{oz} \rangle}{\hbar} |\langle\Psi'|\hat{\mu}|\Psi\rangle| \quad (3.31)$$

On décompose de façon classique les fonctions d'onde moléculaires sur les bases électroniques et nucléaires et on se place dans l'approximation de Franck-Condon où la transition se produit verticalement à une distance internucléaire R_e .

Soit $\sigma = |\langle\Psi'|\hat{\mu}\vec{\epsilon}|\Psi\rangle|$. Considérons l'excitation à partir d'un état $(v'', A'', J'', M_{J''})$ vers un état $(v', A', J', M_{J'})$. Dans notre cas la polarisation du photon est linéaire et la transition est $\Sigma \rightarrow \Sigma$ ($v'' = v' = 0$). Lorsqu'on se place dans ce cas précis et pour des raies

$R(j'=j''+1)$ la probabilité d'absorption $\sigma(j'')$ d'un photon à partir du niveau j'' vers le niveau j' est donnée par [10]:

$$(3.32) \quad \sigma(j'') = \frac{(j''+1)}{\pi} \frac{D^{v'v''}}{(2j''+1)^4}$$

La figure (3.19) représente la variation de $\sigma(j'')$ avec j'' , calculée numériquement à partir

de l'équation (3.33). On voit que $\sigma(j'')$ s'écarte très peu de sa valeur asymptotique ($\frac{8}{\pi}$) (sauf

pour des petits valeurs de j''). On fera l'approximation:

$$(3.33) \quad \sigma(j'') = \frac{8}{\pi} D^{v'v''}$$

et la pulsation de Rabi ω_1 s'écrit alors:

$$(3.34) \quad \omega_1 = \frac{\langle E_{oz} \rangle}{\pi} D^{v'v''} \frac{h}{8}$$

$$(3.35) \quad \text{où } D^{v'v''} = \langle v' | D(R) | v'' \rangle \sim D(R_e) \langle v' | v'' \rangle$$

Calcul de la pulsation de Rabi pour la transition:

$$\text{LIH } X_1 \Sigma^+ (v''=7, j'') \rightarrow A_1 \Sigma^+ (v'=0, j'=j''+1)$$

E_0 est reliée à la puissance du laser par unité de surface par:

$$(3.36) \quad P_0 = \frac{E_0^2}{2\mu_0 c} \left(\pi \frac{\phi^2}{4} \right) \text{ où } \mu_0 = 1,25610^{-6} \text{ H m}^{-1}$$

Dans notre cas avec:

- $P_0=50$ mW, puissance du laser.

- $\phi=1,2$ mm, diamètre du faisceau laser.

- $\langle E_{oz} \rangle = \frac{E_0}{2} = \frac{2,88 \cdot 10^3 \text{ V/m}}{2} = 1,44 \cdot 10^3 \text{ V/m}$.

- $R_e=5$ u.a. (2,59 Å) (distance d'équilibre de $v'=0$).

- $D(R_e)=1,028$ (eÅ)[9].

- $|\langle v' | v'' \rangle|^2=0,1452$ [9].

- $D^{v'v''}=0,373$ (eÅ)[9].

- On obtient: $\omega_1 = 6,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ce qui correspond à une fréquence de Rabi de 10,3 MHz.

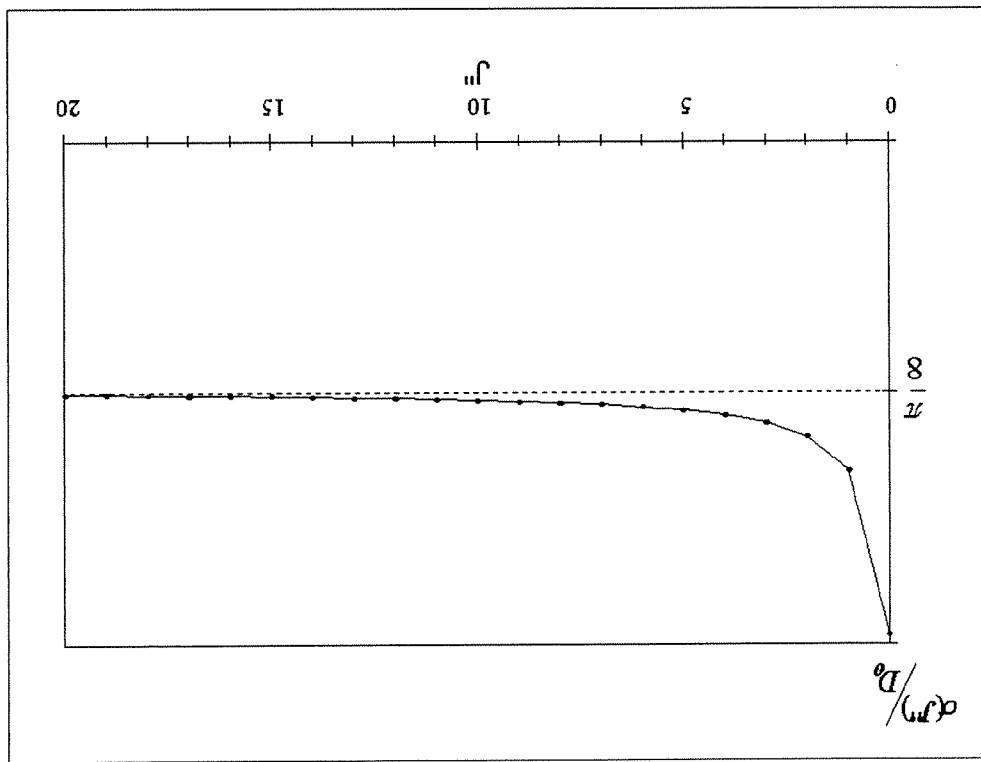


Figure 3.19: Calcul de $\alpha(j'')/D_0$ pour la transition de $\text{LiH } X^1\Sigma^+(v''=7, j'') \rightarrow A^1\Sigma^+(v'=0, j'=j''+1)$.

3.5.3 Fonction d'interaction laser-molécule $\chi(\delta)$

On considère la molécule en interaction pendant le temps τ_I avec le champ laser d'amplitude E_0 et de fréquence ν_L décalé de δ par rapport à la fréquence d'absorption de la molécule compte tenu du décalage Doppler lié à sa vitesse \vec{v} dans le repère du laboratoire.

$$\delta = \nu_L - \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) \quad (3.37)$$

où ν_L est la projection de \vec{v} sur l'axe du faisceau laser.

On appelle $\chi(\delta)$ le "taux de photons de fluorescence" par molécule pour le décalage spectral δ . Il représente la probabilité pour la molécule:

- a) d'être excitée de l'état $|j\rangle$ vers l'état $|i\rangle$ pendant la durée τ_I de l'interaction et
- b) d'émettre un photon de désexcitation avant la fin de l'interaction.

Il est donné par l'expression:

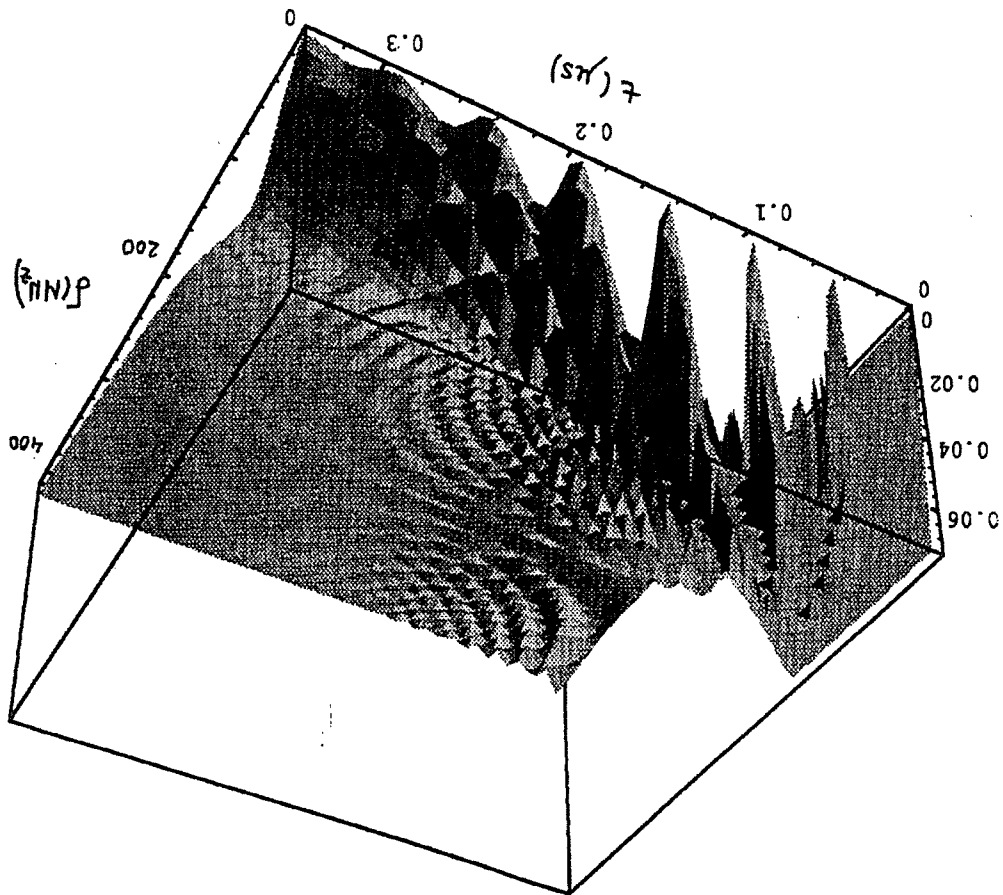


Figure 3.20: Evolution avec le temps t et en fonction du décalage du laser δ de la probabilité de transition $|b(t)\rangle^2$ pour une molécule LiH en saturation cohérente.

$$\chi(\delta) = \Gamma \int_0^{\tau_1} |b(t)|^2 dt \quad (3.38)$$

$\chi(\delta) = 1$ lorsque la molécule émet à coup sûr un photon de fluorescence entre 0 et τ_1 . Γ^{-1} est la durée de vie du niveau excité pour la désexcitation radiative vers des niveaux autres de $|i\rangle$ (le système est ouvert: une fois le photon émis, la molécule ne revient pas sur l'état initial $|i\rangle$). A l'instant $t=0$ la molécule est dans l'état $|i\rangle$. $|b(t)\rangle^2$ est la probabilité pour la molécule de se trouver dans l'état excité $|j\rangle$ à l'instant t . L'amplitude de probabilité $b(t)$ dépend d'une façon assez compliquée des paramètres Γ , τ_1 et δ , ainsi que l'amplitude du champ électrique du laser $\langle E_{oz} \rangle$ par l'intermédiaire de la

pulsation de Rabi ω_1 [23]:

$$|b(t)|^2 = \frac{16(\alpha^2 + \beta^2)}{\omega_1^2} A \quad (3.39)$$

ou

$$A = \frac{\Gamma}{2} \exp\left[2\beta t\right] + \exp\left[-(2\beta + \frac{\Gamma}{2})t\right] - 2\exp\left(-\frac{\Gamma}{2}t\right)\cos(2\alpha t)$$

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\Gamma^2(2\pi\delta)^2}{16} + C}$$

$$\beta = \frac{8\alpha}{\Gamma(2\pi\delta)}$$

$$C = \frac{\omega_1^2}{4} + \frac{4}{(2\pi\delta)^2} - \frac{16}{\Gamma^2}$$

$\chi(\delta)$ calculé numériquement à partir de la relation (3.39) est représenté sur la figure (3.21)

avec les paramètres correspondant à notre expérience. La largeur à mi-hauteur de $\chi(\delta)$ est de 40 MHz environ. Les calculs pour CSH donnent 16 MHz confirmés par une expérience

d'absorption saturée (22MHz)[11].

$$\omega_1 = 6,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ Pulsation de Rabi}$$

$$\Gamma_1 = \omega_1 / (2\pi) = 10,3 \text{ MHz fréquence de Rabi}$$

$$\Gamma = 35,7 \text{ MHz } (\Gamma^{-1} = 28 \text{ ns durée de vie)}$$

$$\tau_1 = 340 \text{ ns}$$

On rappelle que pour LiH on a:

3.5.4 Nombre de molécules excitées

Soit $n(\nu)d\nu$ le nombre de molécules de LiH produites par seconde au volume sondé sur le

niveau $|z\rangle = |v'', J''\rangle$ avec une vitesse v telle que leur fréquence d'absorption décalée par effet

Doppler soit comprise entre ν et $\nu+d\nu$. Si ν_0 est la fréquence de résonance de la transition

moléculaire et ν_L la projection de v sur l'axe du faisceau laser, la fréquence de laser ν_L est

telle que:

$$\nu_L = \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) \quad (3.40)$$

Soit N le nombre total de molécules de LiH formées par seconde sur le niveau $|z\rangle$.

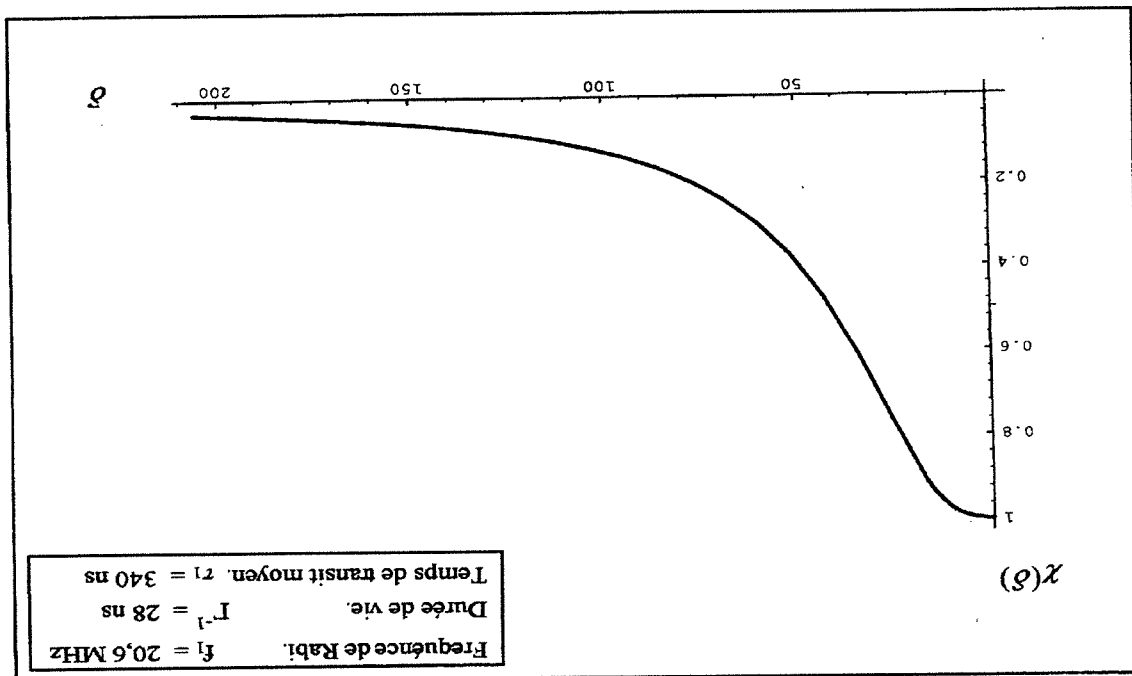


Figure 3.21: Taux de photons de fluorescence émis par une molécule de LiH en fonction du décalage spectral δ . Le temps τ_1 est le temps de transit moyen de la molécule dans le faisceau laser.

$$N = \int_{+\infty}^{-\infty} n(\nu) d\nu \quad (3.41)$$

Pour une fréquence laser ν_L , le nombre de photons de fluorescence émis par seconde au volume sondé (on dira signal de fluorescence) est:

$$S(\nu_L) = \int_{+\infty}^{-\infty} \chi(\nu - \nu_L) n(\nu) d\nu \quad (3.42)$$

Si la distribution $n(\nu)$ varie lentement par rapport à $\chi(\nu)$ on peut la sortir de l'intégrale et écrire:

$$S(\nu_L) I_{lm} = n(\nu_L) I_{lm}$$

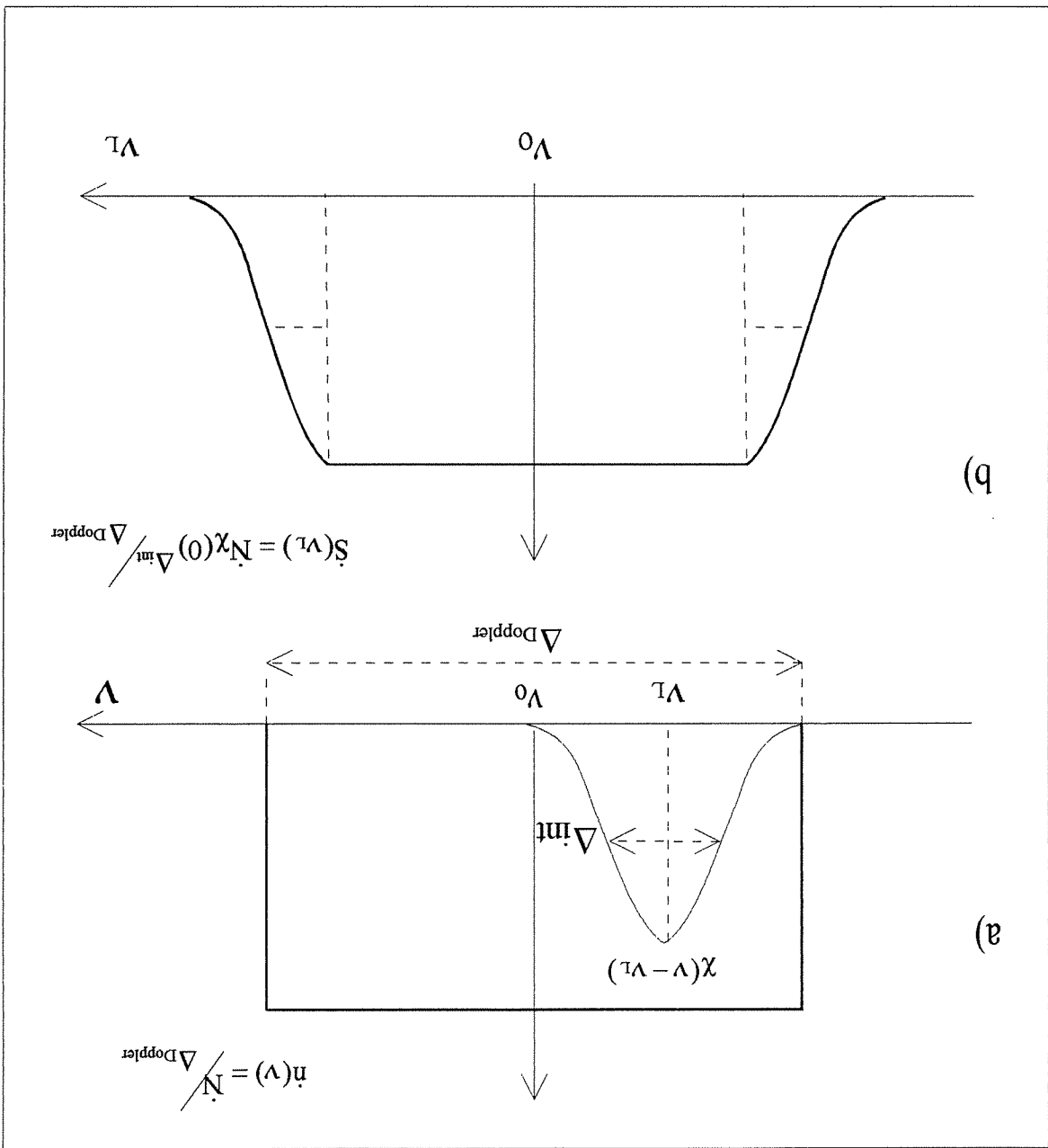


Figure 3.22: Détection des produits LiH par fluorescence induite:

a) La distribution Doppler $n(v)$ pour une diffusion isotrope des produits LiH dans le centre de masse et la fonction d'interaction du laser $\chi(v - v_L)$.

b) Profil de fluorescence $S(v_L)$ obtenu en fonction de la fréquence du laser v_L . N est le nombre total de LiH formé par seconde.

$$I_{int} = \int_{+\infty}^{-\infty} \chi(v - v_L) dv \sim \chi(0) \Delta_{int}$$

où $\chi(0)$ est le maximum de la fonction d'interaction et Δ_{int} sa "largeur".

On a montré déjà que tous les produits LiH formés sur le même niveau $|i\rangle$ ont la même

vitesse w en module dans le centre de masse. Ceci est valable en géométrie perpendiculaire

(faisceau laser perpendiculaire à la vitesse du centre de masse). La fréquence de résonance

de la transition moléculaire est alors:

$$v = \nu_0 \left(1 + \frac{w}{c}\right) \quad (3.43)$$

On considérera par la suite pour faire cette évaluation que l'on a une diffusion isotrope

des produits dans le centre de masse du système: dans ce cas la fonction de distribution $n(v)$

est rectangulaire de largeur:

$$\Delta_{Doppler} = \nu_0 \frac{2w}{c} \quad (3.44)$$

$$\text{et } n = \frac{N}{\Delta_{Doppler}} \quad (3.45)$$

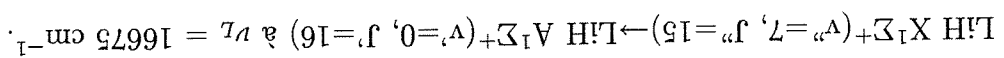
et le signal de fluorescence s'écrit pour ν_L dans la largeur Doppler:

$$S(\nu_L) = N \chi(0) \frac{\Delta_{Doppler}}{\Delta_{int}} \quad (3.46)$$

Signal de référence attendu sur LiH $X^1\Sigma^+(v''=7, j''=15)$

Preons l'exemple de référence donné dans le tableau ci-dessous.

- Le laser de détection est accordé sur la transition:



- La vitesse des produits LiH dans le centre de masse est $w = 677 \text{ m/s}$.

- La largeur spectrale du profil Doppler $n(v)$ est $\Delta_{Doppler} = 2257 \text{ MHz}$.

- La largeur de la fonction d'interaction est $\Delta_{int} = 80 \text{ MHz}$

- La valeur de $\chi(0) = 1$

- On a pris comme référence une section totale de: $\sigma = 1 \text{ \AA}^2$.
- La population relative du niveau considéré ($v''=7, j''=15$) est faible: $p_{v''j''} = \frac{2,3}{1000}$.
- On obtient dans le volume sondé un nombre de molécules de LiH formées par seconde sur ce niveau, $N_{LiH} = 1,6 \cdot 10^5 \text{ LiH/s}$. Si l'on tient compte de l'efficacité de détection des photons de fluorescence on trouve un total de ~ 80 coups/s répartis sur une largeur Doppler $\Delta_{Doppler} = 2257 \text{ MHz}$. Avec la fonction d'interaction de largeur $\Delta_{int} = 40 \text{ MHz}$, on prend dans ce profil Doppler seulement $N_{LiH}^{coups} = 3$ coups/s. On note que le nombre de coups de fluorescence IR = 0,04 coups/s que l'on détecte provient en réalité de $S_{3S}^{fluo} = 6,9 \cdot 10^{12}$ photons/s de fluorescence IR. Le signal de fluorescence de LiH est 75 fois plus élevé que le fond infrarouge sur le photomultiplicateur.

Etat formé LiH $X^1\Sigma^+(v''=7, j''=15)$	valeur	facteur
$1/\lambda$ Transition $\rightarrow A^1\Sigma^+(v'=0, j'=16)$	16675 cm^{-1}	
σ section totale de référence (1\AA^2)	10^{-16} cm^2	
Γ^{-1} Durée de vie de la transition	$28 \cdot 10^{-9} \text{ s}$	
$\langle E_{oz} \rangle = \frac{E}{2}$ champ laser moyen ($50 \text{ mW}, \phi=1,2 \text{ mm}$)	$2,88 \cdot 10^3 \text{ Vm}^{-1}$	
τ_1 Durée de l'interaction laser-LiH	$340 \cdot 10^{-9} \text{ s}$	
Δv_{int} Largeur interaction laser ($\chi(0)=1$)	80 MHz	
n_{H_2} densité de H_2	$10^{13} \text{ molec.cm}^{-3}$	
n_{3S} densité de Li(3S) (Four 800/880°C)	$1,9 \cdot 10^8 \text{ atom.cm}^{-3}$	
v_R vitesse relative moyenne Li-H ₂	$3,49 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$	
$\Delta V'$ (volume vu pour la détection)	$1,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$	
$N_{LiH}^{total} = \sigma n_{H_2} n_{3S} v_R \Delta V'$	$7 \cdot 10^7 \text{ LiH/s}$	
$p_{v'' j''} = (P^{(v''=7, j''=15)}) / (\sum P_{v'' j''})$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	
$N_{LiH} = p_{v'' j''} N_{LiH}^{total}$	$1,6 \cdot 10^5 \text{ LiH/s}$	
w_{LiH} vitesse dans le centre de masse	$6,77 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$	
$\Delta_{Doppler}$ Largeur profil Doppler	2257 MHz	
$S_{LiH}^{flu} = N_{LiH} \frac{\Delta_{Doppler}}{\Delta v_{int}} \chi(0)$	$5,6 \cdot 10^3 \text{ photons/s}$	
β (fenêtre spectrale de détection des filtres LS-550)	$0,25$	
$(T_\lambda)^3$ (Transmission de 3 filtres pour λ)	$(0,7)^3=0,34$	
$(T_{IR})^3$ (Transmission de 3 filtres pour l'IR)	$(10^{-4})^3$	
ϵ (efficacité de détection des photons)	$0,6 \cdot 10^{-2}$	
$N_{LiH}^{comps} = S_{LiH}^{flu} \beta \epsilon T_\lambda^3$	3 coups/s	
τ_{3S} durée de vie Li(3S-2P) ($\lambda_{IR} = 813 \text{ nm}$)	$3,032 \cdot 10^{-8} \text{ s}$	
$S_{3S}^{flu} = n_{(3S)} \Delta V' \tau_{3S}^{-1}$ (Fluorescence IR)	$6,9 \cdot 10^{12} \text{ photon/s}$	
$N_{(3S)}^{comps} = S_{3S}^{flu} \epsilon T_{IR}^3$ (fond IR)	$0,04 \text{ coups/s}$	
$N_{LiH}^{comps} / N_{(3S)}^{comps} = (\text{Signal LiH} / \text{Fond IR})$	75	
$* \sum N_{LiH}^{comps} = N_{LiH} \epsilon \beta (T_\lambda)^3$	80 coups/s	

*Remarque: $\sum N_{LiH}^{comps}$ est le signal que l'on obtiendrait avec une fonction d'interaction unité de largeur $\Delta v_{int} = \Delta_{Doppler}$ (tous le LiH formés donnent un photon de fluorescence au volume sondé).

3.6 Conclusion

L'excitation par pompage optique à deux étages du jet de lithium sur l'état $3S$ a été réalisée avec succès, mais les premiers essais de collision réactive $\text{Li}(3S)+\text{H}_2$ réalisés avec le jet supersonique d'hydrogène à 300 K ne permettent pas pour l'instant de conclure sur la formation ou non de LiH .

Aucun signal de fluorescence de LiH n'a pu être identifié sur les niveaux sondés par le laser de détection sur les transitions $X^1\Sigma^+(v'',j'') \rightarrow A^1\Sigma^+(v',j')$ en raison de la très importante fluorescence du jet de lithium comparée à la fluorescence attendue pour les produits LiH de réaction. Le tableau donne quelques unes des raies sondées avec les fonds de fluorescence du jet de lithium:

$(v''-v')$	Raie	Fond de fluor. Li (coups/s)	Fond de fluor. Li_2 (coups/s)
(5-0)	P23	116	832
(5-0)	P25	165	395
(6-0)	R20	146	484
(7-0)	R8	81	339
	P6	81	194
	P7	134	444
	R14	49	178
(5-1)	P27	165	395
	R27	157	1131
(6-1)	P21	146	484
	R20	109	1567
	R21	91	270
	R22	81	194
	P24	55	158

A) Signal attendu pour LiH.

a) Pour des produits LiH formés sur le niveau $X^1\Sigma^+(\nu''=7, j''=15)$ on obtiendrait avec une section totale de réaction de $\sigma = 1 \text{ \AA}^2$ un profil de fluorescence de 3 coups/s de largeur Doppler 2257 MHz.

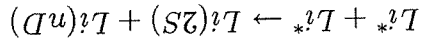
b) La valeur de la section totale de réaction n'a jamais été évaluée. Celle de la réaction $\text{Cs}(6D_{3/2}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cs} + \text{H}$ mesurée par nous est de l'ordre de 1 \AA^2 répartie sur une trentaine de niveaux de rotation de rotation des niveaux $\nu''=0$ et $\nu''=1$.

c) Nous avons fait l'hypothèse d'une distribution statistique des produits sur les niveaux rovibrationnels de l'état électronique fondamental comme le montrent nos résultats pour la réaction $\text{Cs}(6D_{3/2}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cs} + \text{H}$. Cette distribution peut être totalement différente pour la réaction $\text{Li}(3S) + \text{H}_2$ et il existe peut être des niveaux bien plus favorablement peuplés que ceux choisis ici.

B) Fond de fluorescence du jet de lithium.
 Nous distinguons 2 sortes de fluorescence provoquées par l'interaction du jet de lithium avec les deux laser excitateurs à 671 et 813 nm et avec le laser de détection qui travaille de 590 nm à 610 nm.

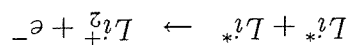
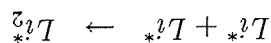
a) La fluorescence atomique de Li

Nous avons identifié la fluorescence des raies atomiques de désexcitation de $\text{Li}(nD \rightarrow 2P, n=3, 4, 5, \dots)$ à 610 nm, 460nm, 413nm, ... Ces atomes très excités sont formés dans le jet par collisions entre des atomes de lithium excités sur les niveaux 3S et 2P suivant les processus de "energy pooling":



Ce fond de fluorescence de l'ordre de 100 coups/s est présent sans le laser de détection. Nous détectons également entre 400 et 550 nm un fond de fluorescence

de l'ordre de 50 coups/s que nous attribuons à des processus associés:



suivi d'une désexcitation radiative de Li_2^* ou Li_2^+

b) Fluorescence des dimères Li_2 formés dans le four

La population des Li_2 formés dans le four représente quelques pour-cent de celle du lithium atomique. On observe:

- i) Des raies de fluorescence induite qui apparaissent lorsqu'on balaye le laser de détection même sans les laser excitateurs du jet de lithium. Ces raies sont dues principalement à l'excitation de Li_2 entre les états électroniques A-X (550nm-830nm). Ces raies sont fines (largeur 80 MHz) ce qui montre que ces molécules de Li_2 sont issues du four. L'intensité de ces raies est de l'ordre de 400 coups/s (ou beaucoup plus).
- ii) Des raies de fluorescence dont la largeur est de l'ordre de 500 MHz qui peuvent être dues à des transitions de Li_2 élargies par croisement d'états ou à des processus $Li^* + Li^* \rightarrow Li_2^+ + e^-$. Ceci est visible sur l'exemple d'enregistrement montré dans les figures (3.2) et (3.3).

c) Avantage de l'étude expérimentale de la collision réactive $Li(2P) + H_2 \rightarrow LiH + H$.

Nous avons rappelé dans l'introduction de ce chapitre l'étude expérimentale qui a été effectuée en cellule de collision réactive par Myers et collaborateurs. Nous pensons qu'avec notre dispositif en jets croisés et avec une énergie de collision au dessus du seuil de réaction le taux de collision réactive devrait être plus important qu'en cellule à 505°C. Ce qui veut dire que la section efficace de réaction dans nos conditions serait plus élevée que $0,1 \text{ \AA}^2$.

Les expériences qui seront réalisées pour l'étude de la collision avec $Li(2P)$, le jet super-sonique d'hydrogène chauffé à 2000 K et le laser à Saphir-titane pour la détection des

produits LiH dans les niveaux de vibration ($v''=0, 1$) ont plusieurs avantages comparés à l'étude de la collision avec Li(3S):

i) La population de LiH sur les niveaux sondés est à section totale égale beaucoup plus importante car en travaillant au voisinage du seuil de réaction les produits sont répartis sur seulement quelques niveaux au lieu de 250; de plus les largeurs Doppler des profils de fluorescence de LiH attendus sont bien plus étroits (de l'ordre de 100 MHz ou moins).

ii) Le pompage optique des transitions sondées est également très favorable et surtout on devrait diminuer considérablement le fond de fluorescence atomique dû aux collisions entre Li(3S) ainsi que la fluorescence induite par le laser de détection des dimères Li₂ dont les bandes d'absorption sont bien moins importantes pour les longueurs d'onde sondées dans l'UV (entre 350 et 380 nm).

Bibliographie

- [1] R. D. Levine and R. B. Bernstein. *Molecular reaction dynamics and chemical reactivity*. Oxford University, New York, 1987.
- [2] D. A. Kliner, D. E. Aldeman, and R. N. Zare. Quantum dynamical study of the $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{ClH} + \text{H}$ reaction. *J. Chem. Phys.*, **94**:1069–1080, 1991.
- [3] J. M. L'Hermite, G. Rahmat, and R. Vetter. The $\text{Cs}(7p) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ reaction. I. angular scattering measurements by doppler analysis. *J. Chem. Phys.*, **93**:434–444, 1990.
- [4] J. M. L'Hermite, G. Rahmat, and R. Vetter. The $\text{Cs}(7p) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ reaction. II rotationally resolved total cross sections. *J. Chem. Phys.*, **95**:3347–3360, 1991.
- [5] J. M. L'Hermite. *La collision réactive $\text{Cs}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$: Etude expérimentale en jets croisés et calcul de trajectoires classiques*. PhD thesis, Université de Paris-Sud, France, 1990.
- [6] D. Le Levier. *La collision réactive $\text{Li}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{H}$. Etude théorique*. PhD thesis, Université de Paris-Sud, France, 1995.
- [7] *Handbook of Chemistry and Physics, 53rd ed.* Chemical Rubber Publishing Cleveland, 1972.
- [8] E. G. Myers, D. E. Murnick, and W. R. Softky. Isotope Selective Laser Enhancement of the $\text{Li} + \text{H}_2$ Reaction. *Appl. Phys. B*, **43**:247–251, 1987.
- [9] W. T. Zemke and W. C. Stwalley. Radiative transition probabilities for the $\text{A}^1\Sigma^+ - \text{X}^1\Sigma^+$ bands of LiH . *J. Chem. Phys.*, **68**:4619, 1978.

- [10] R. Campargue, A. Lebéhot, J. C. Lecomte, and A. Marette. *Rarefied Gas Dynamics*. S.S. Fisher, London, 1981.
- [11] A. N. Nesmeyanov. *Vapor pressure of the chemical elements*. R. Gary, Elsevier Publishing Co, 1963.
- [12] G. Bruhat. *Cours de Physique Générale. Thermodynamique*. Masson and Cie, Paris, 1968.
- [13] N. F. Ramsey. *Molecular Beams*. Oxford Science Publications, 1990.
- [14] S. Bashkin and J. O. Stones Jr. *Atomic energy levels and Grottrian diagrams*. Volume 1, North Holland Publishing Company, Oxford, 1975.
- [15] A. Lingard and S. E. Nielsen. *Atomic data and Nuclear data tables*. Volume 19, 1977.
- [16] S. Gerstenkorn and P. Luc. *Atlas d'absorption de la molécule d'iodure*. Editions du CNRS, 1987.
- [17] F. Orth and W. C. Stwalley. New Spectroscopy Analyses of the A-X bands of LiH. *20:153-187*, 1991.
- [18] W. C. Stwalley and W. T. Zemke. Spectroscopy and structure of the lithium hydride diatomic molecules and ions. *22:87-111*, 1993.
- [19] M. Raft, N. Ali, K. Ahmad, I. A. Khan, M. A. Baig, and Zafar Iqbal. Near-dissociation photoabsorption spectra of LiH, NaH and KH. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **26:L129-L134**, 1993.
- [20] S. C. Yang, D. D. Nelson, and W. C. Stwalley. The dissociation energies of the diatomic alkali hydrides. *J. Chem. Phys.*, **78:4541**, 1983.
- [21] P. J. Dagdigian. *J. Chem. Phys.*, **64:2609**, 1976.
- [22] N. Billy, B. Girard, G. Gonedard, and J. Vigué. *Molec. Phys.*, **61:65-83**, 1987.
- [23] N. Billy, B. Girard, G. Gonedard, and J. Vigué. *Laser Chem.*, **10:319**, 1990.

- [24] J. M. L'Hermite, G. Rahmat, and R. Vetter. Angular selection of products by use of saturated-absorption techniques in the $\text{Cs}(7p)+\text{H}_2\rightarrow\text{CsH}+\text{H}$ reaction. *Laser Chem.*, 10:377-388, 1990.

$\text{Cs}^* + \text{H}_2$

LA COLLISION REACTIVE

Partie II

Chapitre 4

La collision Réactive Cs(6D_{3/2}) + H₂ → CsH + H en jets croisés.

4.1 Introduction

La réaction photochimique Cs(7P et 6D_{3/2}) + H₂ → CsH(X¹Σ⁺(v", j")) + H présente un grand intérêt dans l'étude des réactions chimiques car elle peut se réduire à un système à trois électrons et trois centres dont la simplicité permet le calcul de la dynamique de collision sur des potentiels Ab-Initio. Le défaut d'énergie (2,7 eV) pour le système dans l'état fondamental peut être compensé par l'excitation électronique du césium sur l'état 7P ou 6d: dans le premier cas la surface de potentiel entrante pour le système correspond à la onzième surface au dessus de l'état fondamental. Les calculs sur des potentiels Ab Initio on montré qu'il se produit un processus de harponnage à une distance de l'ordre de 8 u.a. au croisement de la surface d'entrée avec la surface ionique Cs⁺H₂⁻ [1], [2]. A partir de cet instant le système évolue vers la dissociation en Cs⁺H₂⁻ + H en dépit des croisements avec les surfaces covalentes inférieures qui donnent lieu à des processus de "quenching" qui abaissent considérablement le taux de réaction.

Une autre caractéristique de cette réaction est que l'excitation de l'atome de césium sur le niveau 7P_{1/2} compense exactement le défaut d'énergie: l'énergie en excès au dessus du seuil de réaction (CsH(X¹Σ⁺(v"=0, j"=0)) est 0,0016 eV seulement pour l'excitation 7P_{1/2}

0,024 eV pour l'excitation $7F_{3/2}$ et 0,11 eV pour $6D_{3/2}$.

Les mesures sont effectuées dans une expérience en faisceaux croisés avec excitation du jet de césium par lasers continus et détection des produits CsH par fluorescence induite. Un jet supersonique d'hydrogène fournit des molécules dans les deux premiers niveaux de rotation du niveau de vibration fondamental avec une vitesse de 2900 m/s. L'utilisation des lasers continus monomodes et accordables permet une excitation sélective des atomes de césium et une caractérisation des niveaux de vibration et de rotation des produits: on a les conditions pour une étude de la réaction d'état à état.

Les résultats obtenus précédemment concernant la réactivité de l'état $7p$ sur les deux niveaux de structure fine et hyperfine. L'analyse des profils de fluorescence a permis la détermination de la probabilité de diffusion angulaire et à la mesure absolue des sections efficace de réaction avec l'énergie de collision [3], [4], [5], [6], [7], [8].

4.2 Expérience

Un jet supersonique d'hydrogène (section 2.2.5.) est croisé à angle droit par un jet effusif de césium atomique dans une chambre de collision maintenue à une pression de 10^{-7} torr. Deux faisceaux lasers colinéaires perpendiculaires au jet de particules sont utilisés pour exciter le jet atomique, un troisième laser également colinéaire permet de détecter les molécules de CsH directement au volume de collision. (voir figure 4.1)

Le jet effusif de césium est émis par un four divisé en deux chambres: la première chambre est chauffée à 400°C et la deuxième, percé d'un trou de 0,2 mm de diamètre, est chauffée à 520°C . Le jet traverse une série de diaphragmes. Le premier refroidi à 0°C par une circulation d'air froid, est utilisé pour piéger les atomes de césium sur sa surface ce qui évite la perturbation du jet libre. Le deuxième limite la dispersion angulaire du jet à 1° . La vitesse moyenne des atomes de césium est 400 m/s et la densité du jet évaluée par un fil chaud est de l'ordre de 10^{11} atom/cm³ au volume de collision. L'excitation $\text{Cs}(6D_{3/2})$ des atomes du jet au volume de collision est réalisée avec deux diodes laser sont colinéaires et polarisées rectilignement suivant la même direction.

Le faisceau laser de détection confondu avec les deux premiers excite les molécules CsH produites au volume de collision sur une transition $X^1\Sigma^+(v''=0, 1, j'') \rightarrow A^1\Sigma^+(v'=5, 8, j'=\pm 1)$. Les bandes de vibration (0-5) et (1-8) ont été choisies à cause des facteurs de Frank Condon favorables et des longueurs d'onde (540-560 nm) accessibles avec le laser à colorant.

La fréquence du laser détecteur est balayée lentement sur le profil d'absorption de la raie de CsH à l'aide d'un sigmètre qui contrôle un miroir de la cavité laser. La puissance laser au volume de collision est de l'ordre de 50 mW et le diamètre du faisceau de l'ordre de 1,2 mm. Avec un tel flux lumineux il se produit une saturation de l'absorption et la fluorescence des produits CsH est proportionnel à la racine carrée de la puissance du laser.

La lumière de fluorescence émise par les produits CsH est collectée par un miroir parabolique dont le foyer coïncide avec le volume de collision. Cette lumière de fluorescence est envoyée ensuite sur la cathode d'un photomultiplicateur refroidi (P.M.II) après traversée des filtres optiques dont le rôle est d'éliminer la lumière de diffusion des faisceaux laser sur les surfaces de l'enceinte et la lumière de fluorescence émise par les atomes de césium excités au volume de collision. La chaîne de comptage de photons se termine par un analyseur multicanal.

Dans la figure 4.1 on a représenté les trois volumes importants dans l'expérience:

(1) La zone de fluorescence du césium à 874,6 nm $\Delta V_{Cs^*} \approx 1 \text{ mm}^3$ est un cylindre de 0,7 mm de diamètre.

(2) Le volume de collision effectif ΔV est une partie du ΔV_{Cs^*} .

(3) Le volume de détection $\Delta V' = 0,5 \text{ mm}^3$ est la partie de ΔV "vu" par le P.M.II.

La principale source d'erreur dans la normalisation du signal de CsH vient des fluctuations dans la densité des atomes de césium excités. Le signal de fluorescence de CsH est normalisé en temps réel par rapport à la fluorescence infrarouge (6d-6p) du jet de césium.

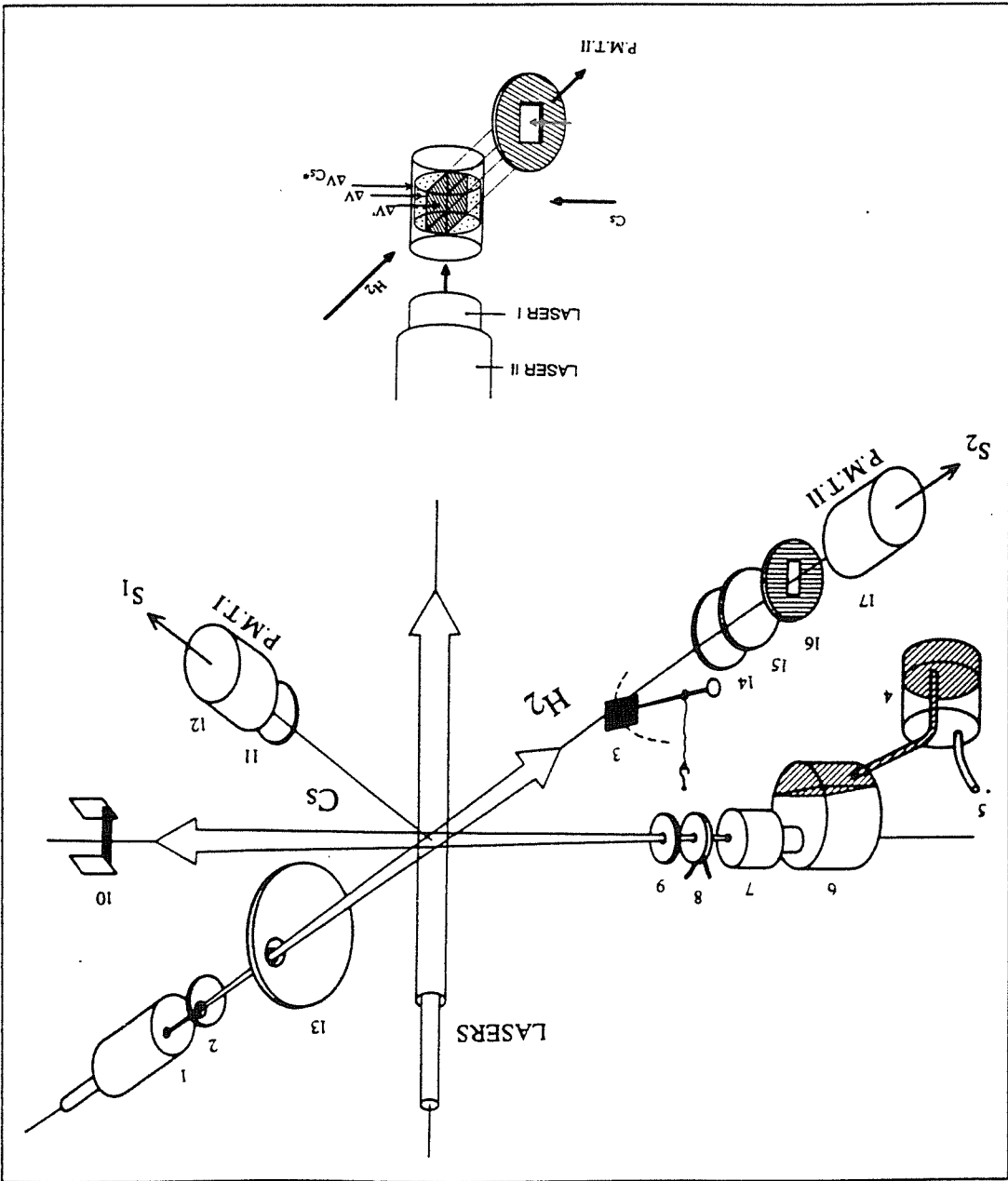
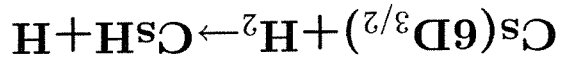


Figure 4.1: Schéma de l'expérience. Jet supersonique d'hydrogène: (1) tuyère, (2) écorceur, (3) pendule de torsion. Jet de césium: (4) réservoir, (5) pression d'argon, (6) première chambre, (7) deuxième chambre et tuyère, (8) diaphragme refroidi, (9) diaphragme, (10) fil chaud. Fluorescence des atomes de césium: (11) filtre, (12) photomultiplicateur P.M.I. Fluorescence des produits Csh: (13) miroir parabolique, (14) filtres réjecteurs infrarouge, (15) lentille, (16) diaphragme, (17) photomultiplicateur refroidi P.M.II. Dans la partie inférieure les volumes de collision: ΔV_{Cs^*} est la zone de fluorescence du jet de césium, ΔV est le volume de collision effectif et $\Delta V'$ est le volume de détection vu par le P.M.II à travers le diaphragme (16).

4.3 Bilan énergétique de la réaction



L'endoenergeticité de la réaction pour Cs dans l'état fondamental est:

$$D_0^0(\text{CsH}) - D_0^0(\text{H}_2) = 2,697 \text{ eV}$$

Pour Cs(6D) l'énergie potentielle disponible au dessus du niveau fondamental de CsH est:

$$\Delta E_p = D_0^0(\text{CsH}) - D_0^0(\text{H}_2) + h\nu_1(\text{Cs}(6S - 6P)) + h\nu_2(\text{Cs}(6P - 6D)) \quad (4.1)$$

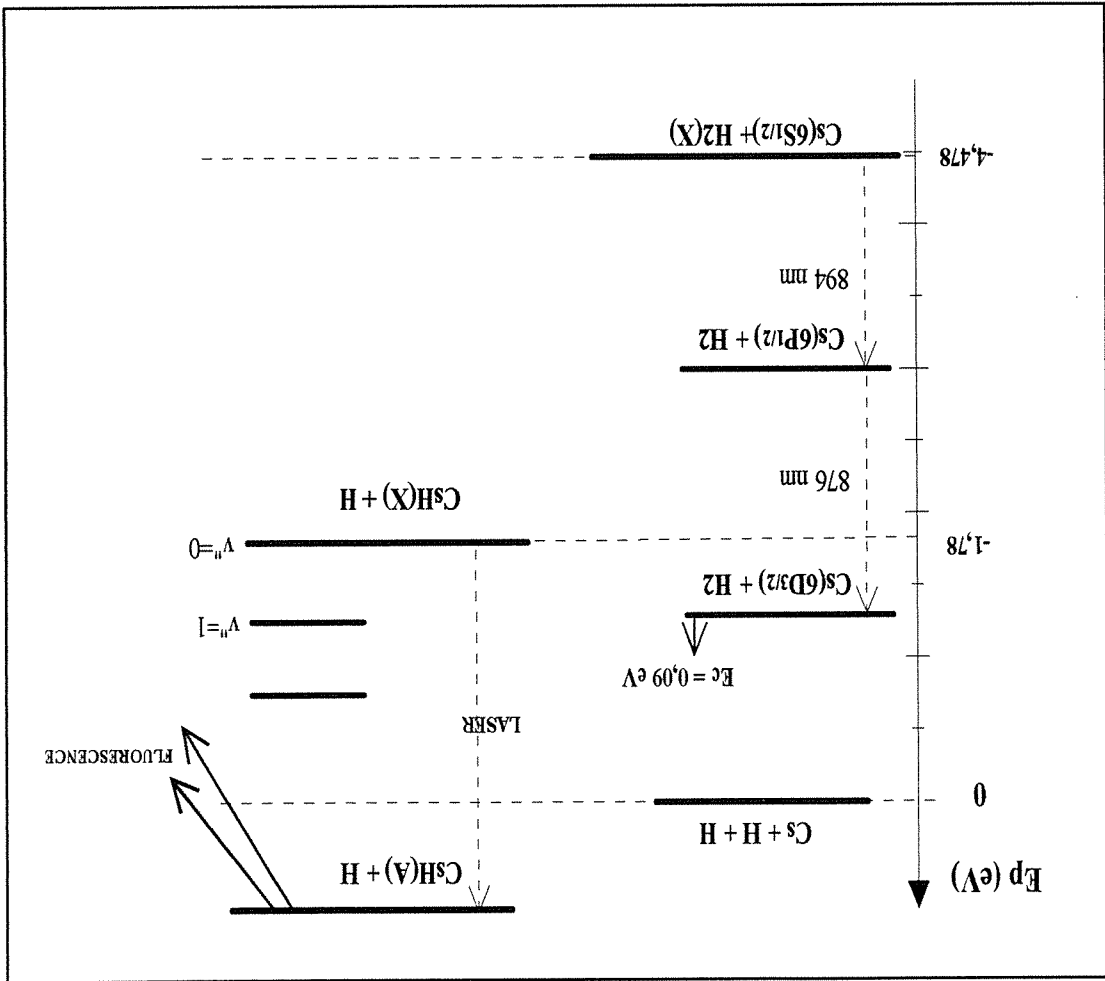


Figure 4.2: Bilan énergétique de la réaction $\text{Cs}(6D_{3/2}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$

$\Delta E_p = 0,11$ eV lorsque les atomes de césium sont excités dans le niveau 6D(3/2) et seulement 0,016 eV lorsqu'ils sont excités dans le niveau 7P(1/2). Avec une énergie cinétique E_c des réactants dans le référentiel du centre de masse de 0,092 eV, l'énergie cinétique (ΔE) des produits dans le référentiel du centre de masse est de :

$$\Delta E = \Delta E_p + E_c - E(v'', j'') \quad (4.2)$$

où $E(v'', j'')$ est l'énergie interne (vibrationnelle et rotationnelle) des produits CsH.

Comme on peut l'apprécier dans la figure (4.2), la conséquence la plus évidente de l'excitation électronique de l'atome de césium sur le niveau 6D_{3/2} est que la réaction est alors largement exoénergétique. Le problème qui se pose est celui de la répartition des produits de réaction sur les niveaux de vibration et de rotation accessibles. L'énergie disponible permet la formation de CsH sur les 2 premiers niveaux vibrationnels de l'état fondamental $X^1\Sigma^+(v'', j'')$.

La vitesse des produits CsH dans le centre de masses est :

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{2\Delta E}} \left(\frac{m_{CsH}}{135} \right)^{1/2} \quad (4.3)$$

Tous les fragments CsH détectés dans un niveau donné (v'', j'') ont la même vitesse ω dans le centre des masses (l'ordre de grandeur est de 30 m/s). Comme le laser de détection est perpendiculaire à la vitesse du centre des masses l'absorption de la radiation laser par CsH s'effectue avec un décalage Doppler qui dépend uniquement de ω . Le profil de fluorescence enregistré résulte de la convolution d'un profil Doppler $D(v - \nu_0)$ par une fonction d'appareil $A(\nu)$. La largeur de $A(\nu)$ provient de la largeur de la transition moléculaire élargie par saturation (22 MHz) du bruit du laser (10 MHz) et de l'élargissement Doppler dû à la divergence du jet de césium et du laser II (10 MHz). En pratique $A(\nu)$ est une gaussienne de largeur 30 MHz.

4.4 Mesure de la section totale de réaction

La section efficace totale de réaction est donnée par la relation habituelle[9]:

$$\sigma = (N_{CsH/s})(n_{Cs^*}n_{H_2}\bar{v}_R\Delta V)^{-1} \quad (4.4)$$

σ : section efficace totale de réaction,

n_{Cs^*} : densité de césium excité au volume de collision,

$n_{H_2} = 2,3 \cdot 10^{12}$ mol./cm³: densité d'hydrogène au volume de collision ,

\bar{v}_R : vitesse relative moyenne (3000 m/s).

$\Delta V = 0,5$ mm³: le volume de collision effectif.

Le nombre ($N_{CsH/s}$) représente le nombre des produits CsH formés par seconde dans ΔV .

Il est proportionnel à la surface du profil de fluorescence, la constante de proportionnalité dépendant de la réponse des produits à l'excitation laser.

4.4.1 Evaluation de ($N_{CsH/s}$).

4.4.2 Evaluation de n_{Cs^*} .

L'évaluation de n_{Cs^*} au volume de collision est de $1,3 \cdot 10^{10}$ atm./cm³. (Mesuré par l'absorption de la puissance laser par le jet).

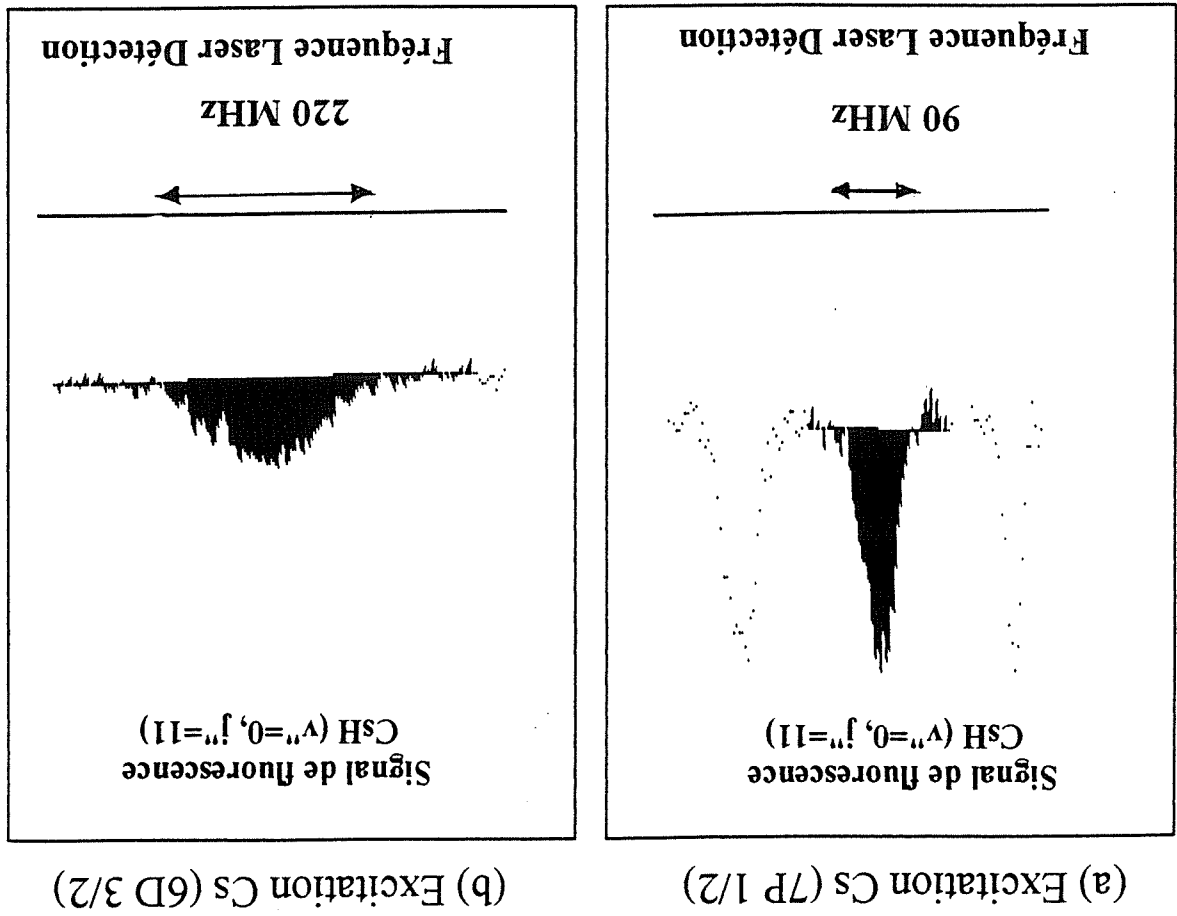


Figure 4.3: Détection des produits CsH par fluorescence induite. Le produit détecté est dans les cas $\text{CsH } X^1\Sigma^+(v''=0, j''=11)$. Le laser de détection de puissance 100 mW environ balaye la transition $\text{CsH } X^1\Sigma^+(v''=0, j''=11) \rightarrow A^1\Sigma^+(v'=5, j'=12)$ (a) L'atome de césium est excité sur le niveau $7P(1/2)$, on observe la réaction $\text{Cs}(7P(1/2)) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$. La largeur du pic de fluorescence est de 90 MHz, elle correspond à une largeur Doppler de 60 MHz convolué par une fonction de détection de 40 MHz. La section de réaction pour ce processus est de l'ordre de $0,02 \text{ \AA}^2$. (b) L'atome de césium est excité en deux étapes successives $6S(1/2) \rightarrow 6P(1/2) \rightarrow 6D(3/2)$. La section de réaction pour ce processus est de l'ordre de $0,0015 \text{ \AA}^2$. On observe la réaction $\text{Cs}(6D(3/2)) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$. La largeur du pic de fluorescence est alors de 220 MHz, elle correspond à une largeur Doppler de 180 MHz convolué par une fonction de détection de 40 MHz. Cet élargissement montre que la vitesse des produits CsH dans le centre de masses est plus élevée. En effet, dans ce cas l'énergie supplémentaire disponible (890 cm^{-1}) pour les produits de réaction correspond à l'écart énergétique entre les excitations $7P(1/2)-6D(3/2)$.

4.4.3 Mesure absolue de la section de réaction pour Cs(6D_{3/2}) et distributions rotationnelles des produits CSH

Les distributions expérimentales $P(v'', j'')$ sont données dans la figure (4.4) pour une énergie de collision de 0,09 eV. Dans la partie supérieure de la figure sont représentés les résultats de la réactivité de Cs(7P_{1/2}) obtenus précédemment [8], [10], [11]. Dans la partie inférieure on a représenté les résultats de la réactivité de Cs(6D_{3/2}). Comme ce niveau est à 890 cm⁻¹ au dessus de Cs(7P_{1/2}), l'état de vibration $v''=1$ devient accessible jusqu'au niveau de rotation $j'' = 15$.

Le plus simple pour représenter ces distributions est de supposer que la seule contrainte est la conservation de l'énergie, c'est à dire, que les distributions rotationnelles et vibrationnelles sont statistiques (distribution "Prior" [9]).

Dans cette hypothèse, la probabilité statistique $P(v'', j'')$ de produire CSH dans un niveau de rotation et de vibration (v'', j'') de l'état fondamental X¹Σ⁺ s'écrit comme:

$$P(v'', j'') = (2j'' + 1)(E - E(v'', j''))^{1/2} \exp\left(\frac{-E(v'', j'')}{E}\right) \quad (4.5)$$

où $E = \Delta E_p + E_c$ est l'énergie disponible pour les produits de la réaction, soit 0,2 eV.

La somme sur les niveaux de rotation j'' de ces sections efficaces donnent pour Cs(7P_{1/2}) une réaction 0,3 Å² qui diffère de celle donnée dans la référence [4] car le densité d'atomes de césium excités a été réévaluée. La section totale de réaction pour Cs(6D_{3/2}) obtenue en sommant toutes les contributions de $v'' = 0$ et $v'' = 1$ est 0,05 Å² soit 6 fois plus faible que pour Cs(7P_{1/2}). En fait la réactivité ne dépend que de la probabilité de transition de la voie d'entrée covalente vers la voie ionique. La comparaison des deux sections indique que le couplage de la voie ionique est moins important avec la voie d'entrée issue de Cs(6D_{3/2}) + H₂ qu'avec celle issue de Cs(7P_{1/2}) + H₂ à 0,09 eV d'énergie de collision.

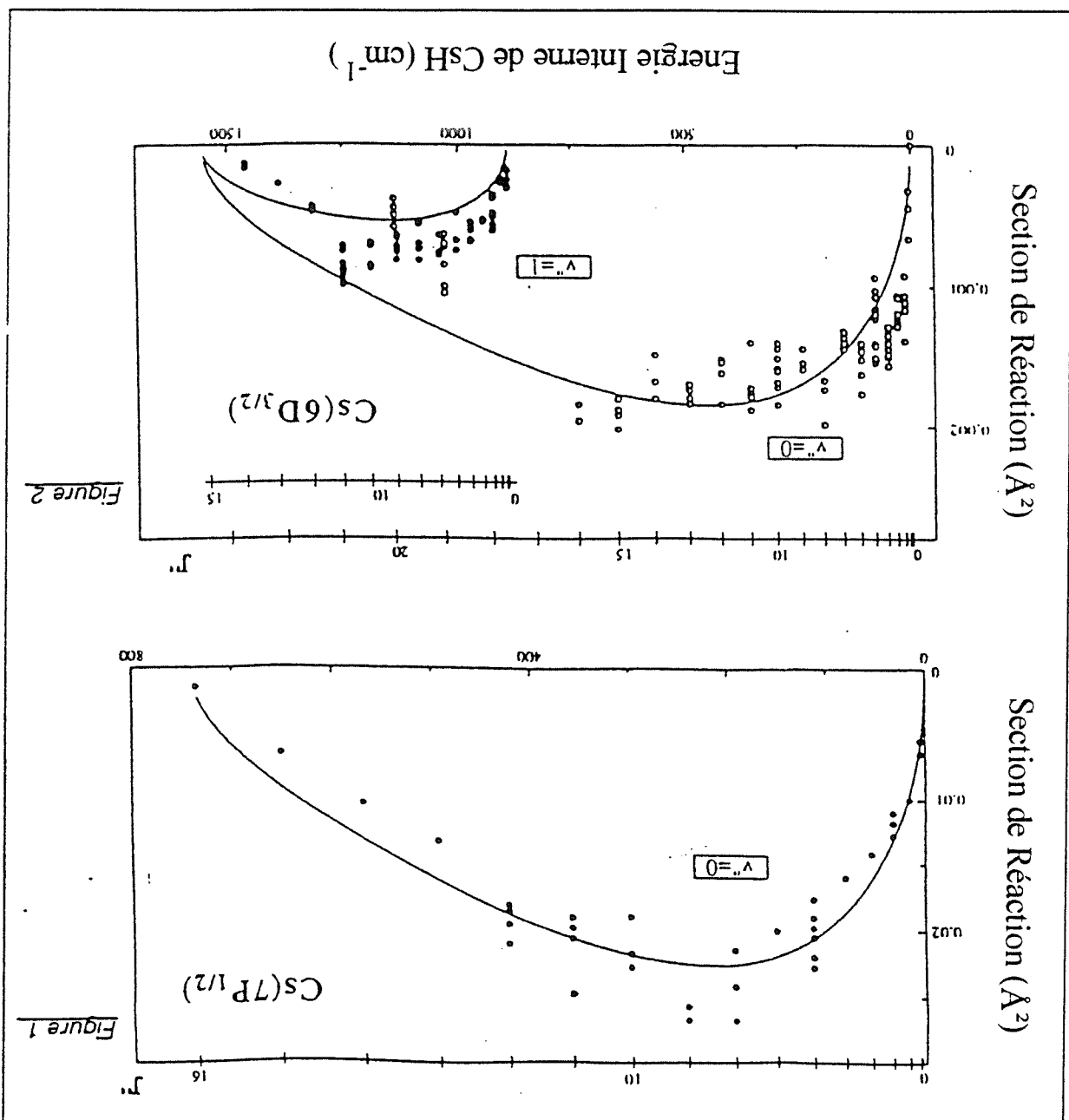


Figure 4.4: Sections efficaces de réaction. Distribution des produits sur les niveaux de vibration v'' et de rotation j'' de CSH. Figure 1: réactivité de $\text{Cs}(7P_{1/2})$ (expériences antérieures) seuls les niveaux ($v''=0, j''=1-16$) sont énergiquement accessibles. Figure 2: réactivité de $\text{Cs}(6D_{3/2})$ à 890 cm^{-1} au dessus de $\text{Cs}(7P_{1/2})$, les niveaux ($v''=0, j''=0-23$) et ($v''=1, j''=0-15$) sont énergiquement accessibles. Les lignes représentent une distribution purement statistique $P(v'', j'')$

Bibliographie

- [1] F. X. Gadea, G. H. Jeung, M. Pelissier, J. P. Mahieu, J. L. Picque, G. Rahmat, J. Vergès, and R. Vetter. *Laser Chem.*, **2**:361, 1983.
- [2] F. X. Gadea, J. M. L'Hermite, G. Rahmat, and R. Vetter. *Chem. Phys. Lett.*, **151**:183, 1988.
- [3] J. M. L'Hermite. The $\text{Cs}(7p)+\text{H}_2\rightarrow\text{CsH}+\text{H}$ reaction. III quasiclassical trajectory study. *J. Chem. Phys.*, **97**:6215-6225, 1992.
- [4] J. M. L'Hermite, G. Rahmat, and R. Vetter. The $\text{Cs}(7p)+\text{H}_2\rightarrow\text{CsH}+\text{H}$ reaction. II rotationally resolved total cross sections. *J. Chem. Phys.*, **95**:3347-3360, 1991.
- [5] C. Crepin, J. L. Picque, G. Rahmat, J. Vergès, R. Vetter, F. X. Gadea, M. Pelissier, F. Spiegelmann, and J. P. Mahieu. *Chem. Phys. Lett.*, **110**:395, 1984.
- [6] G. Rahmat, F. Spiegelmann, J. Vergès, and R. Vetter. Angular selection of products by use of saturated-absorption techniques in the $\text{Cs}(7p)+\text{H}_2\rightarrow\text{CsH}+\text{H}$ reaction. *Chem. Phys. Lett.*, **135**:459, 1987.
- [7] G. Rahmat, J. Vergès, and R. Vetter. Angular selection of products by use of saturated-absorption techniques in the $\text{Cs}(7p)+\text{H}_2\rightarrow\text{CsH}+\text{H}$ reaction. *J. Phys (Paris)*, **48**:601, 1987.
- [8] J. M. L'Hermite, G. Rahmat, and R. Vetter. The $\text{Cs}(7p)+\text{H}_2\rightarrow\text{CsH}+\text{H}$ reaction. I. angular scattering measurements by doppler analysis. *J. Chem. Phys.*, **93**:434-444, 1990.

[9] R. D. Levine and R. B. Bernstein. *Molecular reaction dynamics and chemical reactivity*.

Oxford University, New York, 1987.

[10] J. M. L'Hermite. *La collision réactive $Cs^* + H_2 \rightarrow CsH + H$: Etude expérimentale en jets croisés et calcul de trajectoires classiques*. PhD thesis, Université de Paris-Sud, France, 1990.

[11] J. M. L'Hermite, G. Rahmat, and R. Vetter. Angular selection of products by use of saturated-absorption techniques in the $Cs(7p) + H_2 \rightarrow CsH + H$ reaction. *Laser Chem.*, 10:377-388, 1990.

TRANSFERTS D'EXCITATION
DANS UN JET DE LITHIUM: LA
COLLISION $L!(2p) + L!(2s)$

Partie III

Introduction

Comme il a été dit dans la partie consacrée à l'étude de la collision réactive $\text{Li}+\text{H}_2$ il existe des processus de collision dans le jet de lithium qui donnent comme résultat une fluorescence atomique et moléculaire intense, difficile à éliminer et qui gêne la détection par fluorescence induite de la molécule de LiH . L'étude de cette fluorescence nous a conduit à l'observation de transferts d'excitation par collision entre les isotopes ^6Li et ^7Li présents dans le jet. Nous présentons un étude approfondie des processus de transfert de structure fine $P_{3/2} - P_{1/2}$ par collision entre un atome de lithium dans le premier état excité $\text{Li}(2p)$ et un atome de lithium dans l'état fondamental $\text{Li}(2s)$. Des expériences en cellule sur ce type de processus ont été réalisées il y a une vingtaine d'années par Krauss et col. sur tous les alcalins excepté pour le lithium [1], [2], [3], [4], [5]. Ces expériences ont été interprétées par Nikitin et Dashkevskaya à l'aide d'un modèle semi-classique. Dans le cas de l'atome de lithium, la séparation de structure fine $2P_{3/2} - 2P_{1/2}$ est de $\Delta\epsilon = 1,527 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$ ($\approx 10 \text{ GHz}$). Elle est 50 fois plus importante pour le sodium et plus élevée encore pour les autres alcalins. Cette particularité du lithium explique qu'un étude spectroscopique du processus d'échange n'est possible qu'avec une technique sans effet Doppler car l'élargissement Doppler des raies est de l'ordre de 4 GHz dans une cellule chauffée à 450°C .

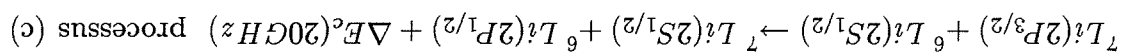
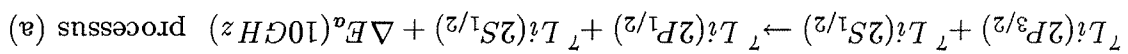
Du point de vue théorique cette étude permet de tester les interactions entre les états moléculaires de Li_2 à grande distance [6],[7]. Les interprétations théoriques des mécanismes du transfert de structure fine proposées pour l'ensemble des alcalins ne sont pas développées pour le lithium. Nous montrons que les couplages à grande distance internucléaire responsables du transfert de structure fine pour le lithium en font un cas particulier comparé aux autres alcalins.

Le dispositif expérimental est celui utilisé pour l'étude des collisions réactives. Un jet effusif de lithium bien collimaté (divergence $0,5^\circ$) est croisé à angle droit par un faisceau laser qui réalise l'excitation $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2,1/2}$ de l'atome d'alcalin sur un niveau de structure hyperfine bien défini. Les atomes ayant subi un transfert par collision sur les niveaux hyperfins $2P_{1/2,3/2}$ sont détectés par fluorescence induite à l'aide d'un laser sonde accordé sur la transition atomique (2p-3s). La fluorescence infrarouge de desexcitation (3s-2p) collectée par un miroir parabolique est comptée par un photomultiplicateur suivi d'une chaîne de comptage. Cette technique nous permet de séparer les composantes hyperfines de l'atome qui a subi le transfert avec une résolution limitée par la divergence du jet à 40 MHz.

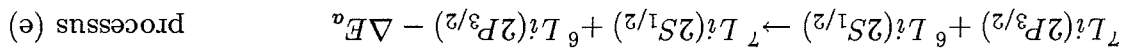
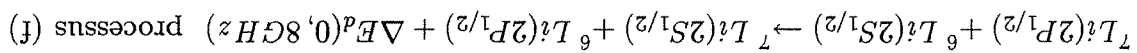
Les collisions qui peuvent se produire dans le jet sont S+S, S+P, ou encore P+P. Notre étude sera limitée aux processus de transfert d'excitation par collision qui se produisent entre un atome de lithium dans l'état fondamental $Li(2s)$ et un atome de lithium dans le premier état excité $Li(2p)$. On distinguera le transfert d'excitation avec ou sans changement de structure fine, entre même isotope ou entre isotopes différents, le four de lithium étant chargé avec un mélange des isotopes 6Li et 7Li .

Notre étude porte sur le transfert d'excitation:

i) avec échange de structure fine pour les deux isotopes du lithium 7Li et 6Li présents dans le jet.



ii) sans échange de structure fine (collision résonnante entre isotopes):



et les processus inverses. Les avantages de ces études en jet sur celles réalisées en cellule et en piège d'atomes froids sont:

L'étude des collisions inélastiques à vitesse relative faible suscite un grand intérêt spécialement dans le cas d'un atome d'alcalin excité en collision avec un atome d'alcalin dans l'état fondamental. Une application pratique de ce type d'études est la compréhension des

atomes Na(3p) [9].

Comme l'axe de la collision est suivant l'axe du jet il est possible d'étudier en outre l'effet de l'orientation et l'alignement de l'orbitale 2p sur la section efficace de transfert Li + Li(2p) comme l'a fait J. H. Nijland (1992) pour la réaction de "pooling" entre deux

En inclinant les deux lasers par rapport à l'axe du jet on peut (pour certains niveaux de structure hyperfine) effectuer une sélection Doppler de vitesse de l'atome excité et aussi de l'atome qui a subi le transfert d'excitation. Cette technique permettrait d'explorer le domaine intermédiaire d'énergie de collision entre quelques degrés Kelvin et 300 K. Pour la collision entre atomes de sodium excités (Na(3p)) étudiée en jet unique, J. Weiner a montré qu'une sélection Doppler des vitesses relatives permet d'étudier ces processus à une énergie de collision très faible (~ 50 mK) [8].

Le transfert quasi-résonnant entre atomes de lithium s'effectue à grand paramètre d'impact ($\approx 150 a_0$) et la déviation des partenaires provoquée par le transfert reste très faible. Ceci explique que l'on peut résoudre dans nos expériences les niveaux hyperfins de l'atome ayant subi le transfert d'excitation. Il est possible alors d'étudier le rôle dans le transfert d'excitation de la structure fine et hyperfine.

La technique en jet unique effusif collimaté avec les lasers excitateur et sonde perpendiculaires au jet permet la préparation et la détection de l'atome d'alcalin sur un niveau fin et hyperfin bien défini.

En jet les vitesses relatives de collision sont plus faibles qu'en cellule.

Dans un jet effusif collimaté l'axe de collision est suivant l'axe du jet et des mesures avec orientation de l'orbitale 2p sont possibles.

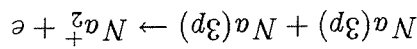
pertes de densité d'atomes excités dans un piège à atomes froids [10], [11], [12]. Un mécanisme qui contribue à cette perte d'atomes excités dans un piège à atomes est la collision avec changement de structure fine. L'énergie libérée dans le processus qui correspond à la différence de structure fine est suffisante pour réchauffer (ou refroidir) les atomes.

À grande distance internucléaire le potentiel de la molécule diatomique peut s'exprimer comme un développement en puissances inverses de R :

$$V(R) = -\frac{C_3}{R^3} - \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8}$$

Le comportement du potentiel moléculaire pour le premier état excité se dissociant à grand R en $S+P$ est une interaction résonante dipole-dipole, en conséquence c'est le terme en R^{-3} qui domine. Pour l'état fondamental se dissociant à l'infini en $S+S$ l'interaction est de type van der Waals et c'est le terme en R^{-6} qui domine. En conséquence à grande distance l'état fondamental tend déjà vers sa valeur asymptotique zéro d'énergie potentielle tandis que le premier état excité est déjà significativement attractif. Les expériences comme la photoassociation trouvent leur principe dans ce fait. C'est le cas de la collision $Na(3s)+Na(3s)+h\nu \rightarrow Na_2^*$ étudiée expérimentalement [13] et interprétée théoriquement [14]. J. Weiner a mon-

associative,



étudiées en pièges froids, peuvent également être étudiées en jet unique.

La photoassociation d'atomes froids $Li(2s)$ en collisions confinées dans un piège magnéto-optique a été réalisée pour le lithium 6Li et 7Li [15]. La photoassociation est observée par la perte de densité d'atomes piégés. Les auteurs obtiennent les spectres des niveaux de vibration très élevés des états excités de Li_2 issus de la configuration $2s + 2p$, et déterminent avec précision le coefficient de dispersion C_3 qui intervient dans le potentiel à grande distance. Des processus de réaction de "pooling" tels que $Li(2p)+Li(2p) \rightarrow Li^*(n,l)+Li(2s)$, ou l'ionisation associative donnant $Li_2^+ + e$ ont fait l'objet d'études en cellule [16].

En jet unique, contenant un mélange des isotopes 6Li et 7Li une sélection Doppler de la vitesse relative des atomes excités en collision est possible par un choix judicieux des raies d'excitations ($2s-2p$) des partenaires de la collision. Une étude de ces processus est alors

réalisable en fonction de la vitesse de collision et la polarisation des orbitales 2p de deux

partenaires.

Le seul travail expérimental à notre connaissance sur le transfert d'excitation entre atomes de lithium est celui de K. Niemax [17]. Il concerne le transfert quasi-résonant de l'excitation $3S_{1/2}$ entre les isotopes $6Li$ et $7Li$. Bien que réalisée en cellule, l'excitation sélective sans effet Doppler $2S_{1/2} \rightarrow 3S_{1/2}$ de l'un ou l'autre des isotopes est possible par l'absorption de deux photons à 731 nm. La section de transfert trouvée est de l'ordre de 600 Å².

Dans notre étude l'excitation 2p de l'atome de lithium est réalisée sur un niveau hyperfin bien défini par le laser excitateur. La mesure absolue des sections de transfert est obtenue en sondant avec le laser de détection, accordé sur une transition hyperfine 2p-3s, la population des atomes excités initialement et celle des atomes qui ont subi le transfert d'excitation. Le rapport des fluorescences conduit directement à la valeur absolue de la section de transfert compte tenu de la densité d'atomes Li(2s) reliée directement à la température du four qui produit le jet. Les sections expérimentales sont de l'ordre de 4000 Å², soit au moins un ordre de grandeur plus élevées que celles observées pour tous les autres alcalins.

Notre interprétation théorique du transfert de structure fine $2P_{3/2} - 2P_{1/2}$ dans le lithium est basée sur le modèle semi-classique développé par Nikitin et Dashkevskaya en 1969 pour le transfert pour tous les alcalins excepté pour le lithium. Nous montrons par une étude détaillée des couplages à grande distance internucléaire la particularité du système Li-Li due au très faible écart entre les niveaux de structure fine. Notre calcul donne une section efficace de transfert de l'ordre de 7400 Å². Contrairement aux expériences, le modèle utilisé ne tient pas compte de la structure hyperfine aussi bien sur l'atome excité que sur l'atome qui subit le transfert d'excitation.

Notre évaluation théorique du transfert d'excitation 2p entre $6Li$ et $7Li$ est difficilement comparable aux résultats expérimentaux, car elle fait la somme de l'ensemble des processus d'échange entre les deux isotopes sans distinguer les processus avec changement de structure fine ($1/2 \rightarrow 3/2, 3/2 \rightarrow 1/2$) ou sans changement de structure fine ($1/2 \rightarrow 1/2, 3/2 \rightarrow 3/2$). La section effective totale calculée est de l'ordre de 38000 Å². Évidemment elle ne tient pas compte non plus de la structure hyperfine, contrairement aux résultats expérimentaux.

Chapitre 5

Etude théorique.

5.1 Introduction

Dans le cadre de notre étude, on considère que les atomes de lithium en collision for-

ment une quasi-molécule Li*-Li. Cette approximation reste valable aux faibles énergies de

collision où la vitesse relative des atomes est petite devant la vitesse des électrons sur leur

orbite. L'approximation adiabatique calcule les états électroniques de la quasi-molécule en

fixant la position des noyaux. Le mouvement des noyaux s'effectue alors en suivant un état

électronique propre. Lorsque les énergies de deux termes électroniques deviennent proches,

au cours de la collision, des transitions non-adiabatiques peuvent se produire sous l'effet du

mouvements des noyaux. Le modèle linéaire de Landau et Zener (développé en Annexe D),

ou le modèle exponentiel de Nikitin et col. permettent de calculer par une approche semi-

classique les transitions non-adiabatiques entre deux termes électroniques pour deux atomes

en collision aux énergies thermiques [1].

Il s'agit en premier lieu de connaître les énergies adiabatiques du système Li-Li. Pour

cela on doit résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les noyaux fixes

à la distance internucléaire R.

$$H_{el}(\vec{r}, R)\phi(\vec{r}, R) = U(R)\phi(\vec{r}, R) \quad (5.1)$$

$H_{el}(\vec{r}, R)$ représente le Hamiltonien électronique moléculaire, $\phi(\vec{r}, R)$ est la fonction

d'onde électronique moléculaire du système (\vec{r} sont les coordonnées des électrons des deux

atomes). Le Hamiltonien $H_{el}(\vec{r}, \vec{R})$ est la somme d'un terme d'énergie cinétique électronique $T_e(\vec{r})$ et d'un terme d'interaction entre les électrons et les noyaux des deux atomes $V(\vec{r}, \vec{R})$.

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = T_e(\vec{r}) + V(\vec{r}, \vec{R}) \quad (5.2)$$

La méthode que l'on va utiliser consiste à remplacer le potentiel réel $V(\vec{r}, \vec{R})$, qui tient compte du potentiel électrostatique et du potentiel d'interaction entre les deux noyaux, par un potentiel modèle.

La méthode s'applique à des distances internucléaires suffisamment grandes où on peut considérer que le recouvrement des fonctions d'onde des deux atomes est négligeable et que l'interaction électron-noyau d'un atome n'est pas perturbée par la présence de l'autre atome. L'interaction entre les deux atomes est décrite par les forces d'interaction dipolaires.

On introduit ensuite le terme d'interaction de spin-orbite, $V_{s.o.}(\vec{R})$ qui représente le couplage du moment orbital électronique total \mathbf{L} avec le moment de spin électronique total \mathbf{S} responsable dans le cas atomique du dédoublement des niveaux de structure fine de l'atome excité.

Le pas suivant est la construction de la matrice qui correspond à la somme des opérateurs associés à l'interaction électrostatique et l'interaction de spin-orbite. Pour obtenir les états adiabatiques de Ω on diagonalise cette matrice. Le Hamiltonien ne comporte aucun terme de structure hyperfine. Les termes non-diagonaux de la matrice nous donnent le couplage entre des états avec le même valeur de Ω , projection du moment angulaire électronique total (somme du moment orbital électronique et du moment de spin électronique) sur l'axe internucléaire.

La classification des états adiabatiques s'effectue d'après la valeur de Ω . Dans ce cas, la base moléculaire que l'on doit utiliser est celle décrite dans le cas c) de Hund (Annexe A). Dans le domaine d'énergie de collision que nous analysons $E \approx 10^{-2}$ eV, les systèmes $\text{Li}(2P_{1/2}) + \text{Li}(2S_{1/2})$ et $\text{Li}(2P_{3/2}) + \text{Li}(2S_{1/2})$ peuvent être décrits par les états moléculaires construits en tenant compte de l'interaction spin-orbite et caractérisées par le nombre quantique Ω . Ceci est possible parce que le temps caractéristique associé au mouvement relatif des noyaux est grand devant le temps caractéristique associé au mouvement des électrons externes des atomes:

1) le temps caractéristique associé au mouvement des noyaux, peut être défini comme étant égal à la durée de la collision, qui peut être estimée:

$$(5.3) \quad \tau_c = \frac{2R_{int}}{\langle v \rangle} = 40 \text{ ps} = 4 \cdot 10^{-11} \text{ s}$$

R_{int} est de l'ordre de grandeur des distances internucléaires où l'interaction est non-négligeable (portée du potentiel) et $\langle v \rangle = 1000 \text{ m/s}$ la vitesse relative moyenne d'atomes en collision dans le jet.

2) le temps caractéristique associé au mouvement des électrons peut être estimé par la relation d'incertitude de Heisenberg:

$$(5.4) \quad \tau_e = \frac{E_{2p} - E_{2s}}{h} = 0,36 \text{ fs} = 3,6 \cdot 10^{-16} \text{ s}$$

Comme $\tau_e > \tau_c$ on peut séparer le mouvement des électrons et celui des noyaux (approximation de Born-Oppenheimer). Autrement dit, les orbitales moléculaires des électrons s'adaptent de manière adiabatique aux mouvements des noyaux.

Dans le cadre de cette approximation la fonction d'onde de l'ensemble de deux atomes $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ peut s'écrire comme la somme sur tous les états moléculaires des produits des fonctions d'onde électroniques $\phi_i(\vec{r}, \vec{R})$ et nucléaires $\chi_i(\vec{R})$:

$$(5.5) \quad \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_i \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) \times \chi_i(\vec{R})$$

En principe, le développement sur la base des fonctions d'onde électroniques $\phi_i(\vec{r}, \vec{R})$

contient tous les états liés de la quasi-molécule et les états du continuum. Dans le cas traité, nous ne considérons dans le développement les états de la quasi-molécule que ceux corrélés aux limites de dissociation de $\text{Li}(^2P_{1/2}) + \text{Li}(^2S_{1/2})$ et de $\text{Li}(^2P_{3/2}) + \text{Li}(^2S_{1/2})$.

Finallement pour l'analyse des processus de transfert de population entre niveaux de structure fine, il est nécessaire de comparer le temps caractéristique du couplage spin-orbite τ_{so} avec le temps caractéristique de la collision:

$$(5.6) \quad \tau_{so} = \frac{\Delta \epsilon_{if}}{h} = 16 \text{ ps} = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ s}$$

$\Delta_{ef} = 1,527 \cdot 10^{-6}$ u.a. d'énergie, étant l'écart de structure fine entre les niveaux atomiques considérés. Aux vitesses relatives considérées, $\tau_c \geq \tau_{so}$. Le spin électronique "suit" le mouvement des noyaux dans le référentiel tournant \bar{R} . Nous sommes à la limite de validité pour traiter la collision dans la base moléculaire Ω .

La collision $\text{Li}(2p) + \text{Li}(2s)$ aux énergies thermiques sera traitée selon le modèle semi-classique où le mouvement des électrons est traité par des méthodes de la mécanique quantique tandis que le mouvement des noyaux est traité classiquement. Nous considérons que les noyaux se déplacent sur des trajectoires classiques $\bar{R} = \bar{R}(t)$.

Le calcul de la section efficace de transition nécessite de connaître l'interaction entre les états moléculaires qui tendent asymptotiquement vers les deux niveaux atomiques considérés.

5.2 Théorie du transfert d'excitation par collisions entre atomes d'alcalins

Particularité su système Li-Li

Les études expérimentales des processus d'échange de structure fine entre alcalins, ou alcalin-gaz rare, ont été réalisées en cellule en 1967 par Krause et col. [1], [2], [3], [4], [5]. Des interprétations théoriques ont été proposées par Dashvskaya, Vorondin et Nikitin peu de temps après. Leurs calculs semi-classiques des sections efficaces de transfert pour toutes les paires d'alcalin (excepté pour le lithium) étaient plus petites d'un facteur 2 au moins que celles mesurées expérimentalement [6]. Ceci dit, il n'y a pas eu de travail expérimental ni de calcul spécifique sur le transfert de structure fine entre paires de lithium.

Le modèle général de Nikitin et col. qui nous servira de base pour comprendre les mécanismes de transfert entre atomes d'alcalins aux énergies thermiques, fait une analyse détaillée des couplages non-adiabatiques dans la région d'interaction dipolaire entre les états de la base Ω corrélés à l'infini à $2S_{1/2} + 2P_{1/2}$ et $2S_{1/2}$ et $2P_{3/2}$.

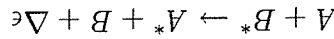
Leur analyse montre que le couplage radial entre termes de la même symétrie contribue peu au mécanisme de transfert et désignent comme principal responsable du transfert de structure fine le couplage rotationnel entre deux états 0^+_n et 1_n qui se croisent au milieu de

la zone de l'interaction dipolaire. Les sections de transfert ($P_{3/2} \rightarrow P_{1/2}$) calculées vont en décroissant depuis 60 \AA^2 pour la paire Na-Na jusqu'à 4 \AA^2 pour Cs-Cs. Ce comportement est lié à l'écart de structure fine $\Delta\epsilon$ qui augmente d'un facteur 32 lorsqu'on passe de Na à Cs. En effet, lorsque $\Delta\epsilon$ est faible, les états moléculaires sont plus proches et le couplage entre les états s'effectue sur une plus grande étendue de distances internucléaires.

Le lithium tient une place tout à fait particulière car l'écart de structure fine pour le premier état excité de l'atome est seulement de 10 GHz, soit 50 fois plus faible que pour Na et les couplages entre états de même symétrie ($0^{\omega}-0^{\omega}, 1^{\omega-1\omega}, \dots$) deviennent très importants dans la zone d'interaction dipolaire. Notre calcul pour la paire Li-Li de la section de transfert ($P_{3/2} \rightarrow P_{1/2}$) donne une valeur qui est deux ordres de grandeur plus élevée que pour les autres paires d'alcalin.

Position du problème

On étudie le transfert d'excitation résonnant ou non résonnant pour des collisions du type:



Si les états électroniques issus de $A + B^*$ et $A^* + B$ sont couplés par une interaction dipolaire, le transfert d'excitation a lieu à grande distance internucléaire. Cette distance peut être considérée indistinctement comme le point de croisement R_s d'un terme adiabatique initial $U_i(R)$ avec un terme adiabatique final $U_f(R)$, ou le point de pseudo-croisement R_p entre termes de même symétrie.

$$(5.7) \quad U_i(R_c) - U_f(R_c) = 0$$

U_i et U_f sont les termes corrélés adiabatiquement avec les états atomiques initiaux ($A + B^*$) et finaux ($A^* + B$) quand la distance internucléaire R devient infinie. Si les termes U_i et U_f ont une symétrie différente (les termes peuvent se croiser), l'équation 5.7 a une racine réelle R_c et alors $R_s = R_c$. En revanche quand les termes U_i et U_f ont la même symétrie, c'est le cas d'un pseudo-croisement, R_s correspond au minimum de l'écart $U_i - U_f$.

Dans les interactions dipole-dipole une estimation de l'ordre de grandeur de la section

totale du transfert peut être obtenue lorsque l'on écrit l'équation 5.7 dans la forme:

$$(5.8) \quad \frac{dA dB}{R_3} \approx \Delta \epsilon$$

où $\Delta \epsilon$ est l'écart entre les niveaux de structure fine et d_A et d_B sont les éléments de matrice de transition dipolaire pour les atomes A et B:

$$(5.9) \quad \begin{aligned} d_A &= \langle S_A^A(1) | e z_A^1 | P_A^z(1) \rangle \\ d_B &= \langle S_B^B(1) | e z_B^z | P_B^z(2) \rangle \end{aligned}$$

Dans l'équation, par exemple, z_A^1 est la composante du vecteur r_A^1 de l'électron 1 par rapport au noyau de l'atome A où z est l'axe de quantification choisi suivant la direction de l'axe internucléaire. Lorsque l'on néglige tout facteur de probabilité, la limite supérieure de la section totale pour le transfert est de l'ordre de πR_s^2 , soit:

$$(5.10) \quad Q_{if}^{max} \sim \pi \left(\frac{dA dB}{\Delta \epsilon} \right)^{2/3}$$

Maintenant on va s'intéresser aux processus de collision entre deux atomes alcalins identiques. L'un d'entre eux présente une excitation caractérisée par le nombre quantique relatif à son moment cinétique total électronique J. Il s'agira de discuter sur les mécanismes de transfert d'excitation correspondant au changement du nombre quantique $J \rightarrow J \pm 1$, processus non résonnant entre partenaires de la même espèce ou de différente espèce ($M = {}^7L_i$ ou 6L_i). Comme le Hamiltonien utilisé ne comporte aucun terme d'interaction hyperfine dû au spin des noyaux, les processus non résonnants entre isotopes identiques ou isotopes différents devraient être traités ici de la même façon. Cependant nous ne traiterons dans la première partie que les processus de transfert non résonnant ($J \rightarrow J \pm 1$) entre isotopes identiques.

$${}^7L_i({}^2P_{3/2}) + {}^7L_i({}^2S_{1/2}) \rightarrow {}^7L_i({}^2P_{1/2}) + {}^7L_i({}^2S_{1/2})$$

$${}^7L_i({}^2P_{1/2}) + {}^7L_i({}^2S_{1/2}) \rightarrow {}^7L_i({}^2P_{3/2}) + {}^7L_i({}^2S_{1/2})$$

Le transfert d'excitation entre les isotopes 7L_i et 6L_i sera traité de façon globale dans la deuxième partie de ce chapitre sans faire la distinction entre transfert résonnant ($J \rightarrow J$) et le transfert non résonnant ($J \rightarrow J \pm 1$).

$${}^T Li(2p) + {}^6 Li(2s) \rightarrow {}^T Li(2s) + {}^6 Li(2p)$$

5.3 Les courbes d'énergie potentielle

A grande distance internucléaire R quand les nuages électroniques des atomes ne se recouvrent pas, il est convenable de représenter le potentiel d'interaction internucléaire comme un développement asymptotique en puissance inverse de R . Les coefficients du développement sont les coefficients de dispersion C_n . Il peut être calculés en introduisant dans le Hamiltonien total l'interaction Coulombienne entre les distributions de charges atomiques [19].

$$V(R) = D_e - \sum_n \frac{C_n}{R^n} \quad (5.11)$$

D_e est l'énergie de dissociation et $\beta = \pm 1$ représente la symétrie de l'état, $\beta = (-1)^n p\sigma$

où $p = \pm 1$ (état g ou u) et $\sigma = \pm 1$ (état singulet ou triplet). Pour la limite de dissociation nS-mS les coefficients de dispersion calculés sont C_6 , C_8 et C_{10} , la répulsion de van der Waals

en R^{-6} étant dominante. Pour la limite de dissociation nS-mP les coefficients de dispersion calculés sont C_3 , C_6 et C_8 , le terme en R^{-3} étant dominant. Il est possible d'exprimer à

grande distance internucléaire $R > R_c$ ($R_c \approx 20 a_0$ pour Li_2) la courbe d'énergie potentielle qui dissocie asymptotiquement en 2S-2P comme une série en R^{-3} (5.12), la limite de validité de

l'approximation étant $R_c = (2C_{m+2}/C_m)^{1/2}$ [20]. Le coefficient C_3 et la durée de vie de l'état excité T_A peuvent être considérés comme étant indépendants de la distance internucléaire

lorsque:

$$\frac{C_3}{R_3} \leq \Delta\epsilon$$

Cette inégalité est vérifiée pour Li_2 quand $R \geq 150 a_0$.

$$V(R) = D_e - \frac{C_3}{R_3} \quad (5.12)$$

d^2	β	$C_3(\text{calculé})$	$C_3(\text{exper.})$	C_6	C_8
Li 5,58	2S-2P σ	+1	11,01	11,05 \pm 0,05	2,066 10 ³
		-1	-11,01	2,066 10 ³	9,880 10 ⁵
	2S-2P π	+1	-5,503	1,401 10 ³	10,21 10 ⁴
		-1	5,503	1,401 10 ³	4,756 10 ⁴

Tableau 5.1: Coefficients de dispersion C_n^0 (en unités atomiques $e^2 a_0^2$) pour l'interaction entre l'état fondamental S et le premier état excité P σ et P π pour les symétries $\beta = \pm 1$ pour Li. Les coefficients C_3 calculés [11], [19] et obtenus par mesure de la durée de vie de l'état excité mP [15], sont représentés dans la table. L'élément de la matrice dipolaire $d = \langle {}^2S | d_z | {}^2P \rangle$ (en unités atomiques ea_0) [21] relié à ces coefficients de dispersion est aussi indiqué.

5.4 Interactions moléculaires

Tous les états de la quasi-molécule MM* peuvent être séparés en deux systèmes qui correspondent respectivement à grande distance internucléaire aux états atomiques (${}^2P_{1/2} + {}^2S_{1/2}$) et (${}^2P_{3/2} + {}^2S_{1/2}$). Les états moléculaires résultants des états atomiques (2S et 2S) ont une dépendance avec la séparation internucléaire en R^{-3} . Maintenant nous allons décrire cette interaction entre les états moléculaires en fonction de la distance internucléaire:

1) Région à très grande distance internucléaire où l'énergie d'interaction dipolaire $V^{(d)}(R)$

est faible comparée avec la séparation de structure fine $\Delta\epsilon$. L'interaction mutuelle entre les deux systèmes est assez faible. Cette région "d'atomes libres" (FA) est définie par la condition:

$$V^{(d)}(R) \ll \Delta\epsilon \quad (5.13)$$

L'énergie d'interaction électrostatique entre les deux dipôles atomiques est:

$$V^{(d)}(R, V_a) = \langle V_a | e^2 \frac{R_3}{(r_1^A r_2^O)(r_2^B r_1^O) - 3(r_1^A r_2^B)(r_1^O r_2^O)} | V_a \rangle \quad (5.14)$$

Dans l'expression r_1^A représente la distance vectorielle du premier électron par rapport à l'atome A et r_2^O le vecteur unité dans la direction de l'axe moléculaire.

ii) à plus faible distance internucléaire l'inégalité (5.13) est inversée, mais $\Delta\epsilon$ reste encore plus grand que l'énergie d'interaction d'échange $V^{(ex)}(R)$. Il s'agit donc de la région d'"Interaction résonante dipole-dipole" (RDI) déterminée par la condition:

$$V^{(ex)}(R) > > \Delta\epsilon > > V^{(d)}(R) \quad (5.15)$$

iii) Finalement aux très courtes distances internucléaires lorsque:

$$\Delta\epsilon > > V^{(ex)}(R) \quad (5.16)$$

la principale contribution est issue de l'interaction d'échange et la région est appelée d'interaction d'échange (EI).

Les états moléculaires résultants des états atomiques (${}^2P_J + {}^2S$) peuvent être classés d'après l'approximation adiabatique (position des noyaux fixe). Dans ce cas, la base moléculaire que l'on doit utiliser est celle décrite dans le cas c) de Hund (Appendice A). On rappelle brièvement que la classification des états moléculaires dans la basse Ω''_0 :

i) Ω ; module de la projection du moment angulaire électronique total (compte tenu du moment orbital et du moment de spin électronique)

ii) $\sigma = +, -$; Seulement pour $\Omega = 0$ symétrie de la fonction d'onde électronique totale dans

un plan qui contient l'axe internucléaire.

iii) $\omega = g, u$; Symétrie de la fonction d'onde dans l'inversion par rapport au milieu de l'axe

internucléaire.

En dehors de la région de RDI quand le couplage spin-orbite est faible les états moléculaires

peuvent être classés plus en détail d'après la projection Λ du moment angulaire total

sur l'axe internucléaire que devient dans ce cas un bon nombre quantique. Dans ces régions

la nomenclature utilisée est (figure 5.1):

$${}^{2S+1}\Lambda_{\omega}$$

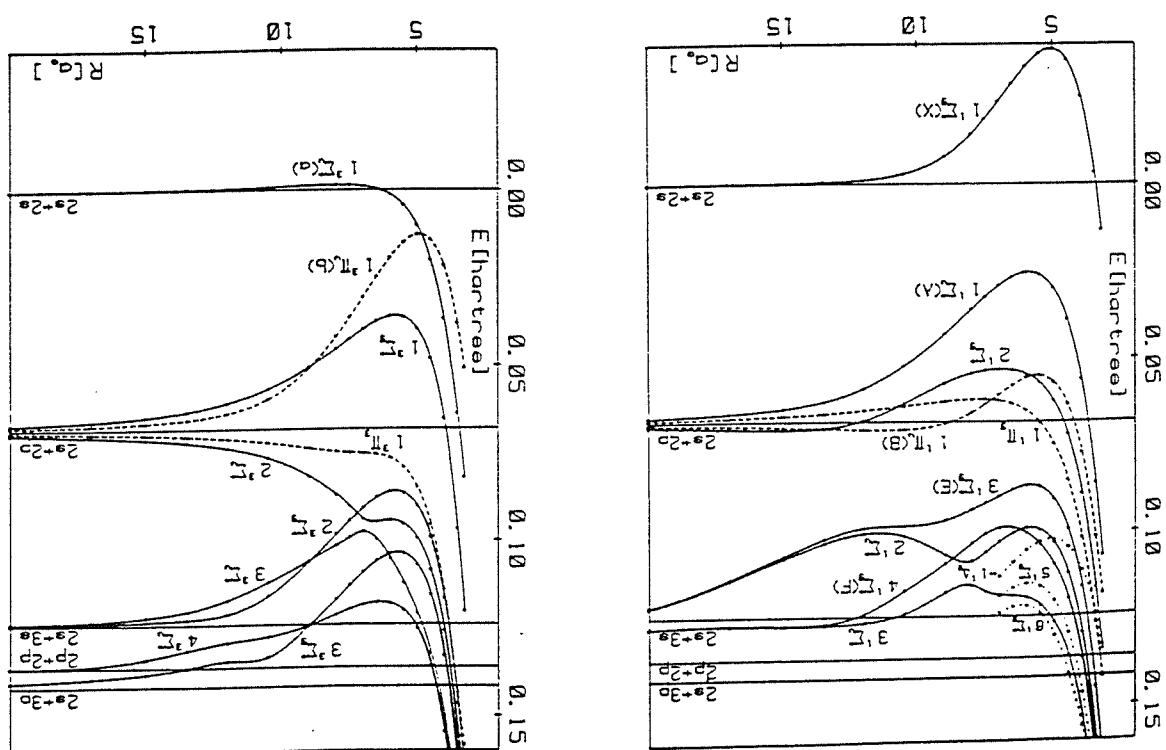


Figure 5.1: Courbes d'énergie potentielle pour ${}^7\text{Li}_2$ à courte distance internucléaire.

A droite les états singulet, à gauche les états triplet (ligne solide pour les états Σ ligne en pointillé pour les états Π) [22].

Tableau 5.2: Classification des états moléculaires en fonction de l'orientation des dipôles atomiques dans une interaction résonnante d'états S-P.

Etat	Moléculaire	V	v	Orientation Dipole	
				Atome A	Atome B
Σ_s	0	1	→	→	
Π_a	1	-1	↓	↓	
Π_s	1	1	↓	↑	
Σ_a	0	-1	→	←	

Cependant, dans la région de RDI où l'échange d'électrons n'a pas lieu l'énergie des états dépend seulement des combinaisons des nombres quantiques S et ω qui déterminent la symétrie des fonctions d'onde par rapport à l'inversion des orbitales atomiques et non par rapport à l'échange d'électrons. Dans cette région on trouve une dégénérescence additionnelle qui peut être expliquée avec le tableau (5.2). On obtient quatre états moléculaires Λ_ν issus de l'orientation relative des dipôles atomiques dans un mélange des fonctions d'onde S et P . Le nombre quantique ν caractérisant la symétrie de la fonction d'onde moléculaire par rapport à l'échange d'états atomiques entre les atomes A et B et non par échange des électrons est donné par la relation suivante:

$$\nu = (-1)^S \omega \tag{5.17}$$

L'énergie de ces états peut se calculer d'après l'expression de l'interaction électrostatique entre deux atomes (équation (5.14)). Compte tenu de la différente orientation des vecteurs r_A^1 (tableau 5.2) et l'équation (5.14), l'interaction électrostatique est:

$$V^{(p)}(R, \Lambda_\nu) = \nu (-1)^S [2 - \Lambda] V_p^o(R) \tag{5.18}$$

$$\text{ou } V_p^o(R) = \frac{d^2}{R^3} \tag{5.19}$$

d est l'élément de matrice dipolaire défini dans l'équation (5.10).

L'interaction d'échange est décrite par deux types d'intégrales d'échange Y qui correspondent respectivement aux processus sans transfert d'excitation et aux processus avec transfert d'excitation :

$$Y_A = \langle S_A^V(1)P_B^V(2) | H | S_A^V(2)P_B^V(1) \rangle \quad (5.20)$$

$$Y_A^* = \langle S_A^V(1)P_B^V(2) | H | S_B^V(2)P_A^V(1) \rangle \quad (5.21)$$

Dans ces dernières expressions, H correspond au Hamiltonien des deux atomes sans tenir compte de l'interaction spin-orbite. On suppose ici que l'effet des électrons internes est négligeable. Dans l'approximation de Heitler-London une fonction d'onde $\Psi(2S+1V^\omega)$ est donnée par l'expression :

$$\Psi(2S+1V^\omega) = \frac{1}{2} [S_A^V(1)P_B^V(2) + (-1)^S S_A^V(2)P_B^V(1)] - \frac{\omega}{2} [S_B^V(1)P_A^V(2) + (-1)^S S_B^V(2)P_A^V(1)] \quad (5.22)$$

L'expression de $V^{(ex)}$ se déduit des équations (5.20), (5.21) et (5.22) :

$$V^{(ex)}(R, 2S+1V^\omega) = (-1)^S Y_A - \omega Y_A^* \quad (5.23)$$

Dans l'équation (5.23) le premier terme représente la contribution d'échange à l'énergie

d'interaction entre atomes non identiques. Cette partie dépend seulement du spin total S . La deuxième partie de l'équation représente la contribution de résonance à l'interaction d'échange. Cette contribution dépend du spin total S et de ω . Elle tient compte d'une part de l'échange d'électrons (1) et (2) entre les atomes A et B, d'autre part de l'échange de fonctions d'onde S et P entre atomes.

Finalement l'énergie de couplage spin-orbite en première approximation peut être représentée comme :

$$V^{(so)}(R, 2S+1V^\omega) = \frac{1}{3} \Delta \epsilon V(\Omega - 1) \quad (5.24)$$

Les énergies des états électroniques dans les régions RDI et EI est donnée par l'expression :

$$U(2S+1V^{\omega, \nu}, R) = V^{(p)}(R, V^\nu) + V^{(ex)}(R, 2S+1V^\omega) + V^{(so)}(R, 2S+1V^\omega) \quad (5.25)$$

Nous allons considérer par la suite la corrélation (figure (5.2)) entre les différents états adiabatiques Ω_c^g entre les régions de atomes libres (FA) et celle d'interaction dipolaire réso-nante (RDI). Les états Ω_c^g se construisent suivant le principe de non-croisements pour les états de la même symétrie. Comme il a été dit dans l'introduction les pseudo-croisements entre états de la même symétrie et les croisements entre états de différente symétrie présentent un intérêt particulier dans l'étude des transitions non-adiabatiques. Voici les règles de sélection pour ce type de transitions:

- i) Couplage radial V_R . Interaction due au mouvement radial des noyaux qui apparaît seule-ment entre états moléculaires de même Ω . Les règles de sélection sont: $\Delta\Omega = 0$, $0^+ \leftrightarrow 0^+, 0^- \leftrightarrow 0^-, g \leftrightarrow g$ et $u \leftrightarrow u$.

- ii) Couplage de Coriolis V_{Cor} ou couplage rotationnel. Interaction entre le moment cinétique des électrons J et celui des noyaux en rotation N . Les règles de sélection sont: $\Delta\Omega = \pm 1, g \leftrightarrow g$ et $u \leftrightarrow u$.

On a indiqué sur la figure 5.2 les croisements issus de la deuxième règle de sélection (couplage de Coriolis) qui se produisent entre les états $0^+_g(3\Pi_g)$ et $1^+_g(1\Pi_g)$ ainsi qu'entre les états $0^+_g(3\Pi_g)$ et $1^+_g(3\Pi_g)$ (on note comme "R_g" et "R_u" les distances respectives de croisement). En plus il faut aussi considérer tous les pseudo-croisements qui se produisent entre termes de même symétrie (non indiqués dans la figure).

5.5 Transfert d'excitation $2P_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ dans la région d'interaction dipole-dipole.

5.5.1 Etats moléculaires adiabatiques à grande distance inter-nu-cléaire

Dans la région de distance internucléaire où l'interaction électrostatique est du même ordre que l'interaction de spin-orbite les fonctions d'onde $\psi(2S+1V_w)$ se mélangent pour former un nouvel ensemble de fonctions d'onde adiabatiques $\psi(\Omega_c^g)$. Pour trouver ces fonctions

d'onde et les valeurs propres des énergies il faut procéder à la diagonalisation du Hamiltonien total de la molécule compte tenu de l'interaction de spin-orbite. Pour ce faire on admet que l'interaction de spin-orbite dans la quasi-molécule MM^* est la même que dans les atomes libres. La matrice (2×2) pour les états 0^{ω} est:

$$H(0^{\omega}) = \begin{pmatrix} 2\omega\sigma V_d^o(R) & \frac{\sqrt{2}}{2}\Delta\epsilon \\ \frac{\sqrt{2}}{2}\Delta\epsilon & \omega V_d^o(R) - \frac{1}{2}\Delta\epsilon \end{pmatrix} \quad (5.26)$$

Dans la matrice $\omega = \pm 1$ pour des états "gerade" ou "ungerade" et $\sigma = \pm 1$ pour des états pairs ou impairs respectivement. $V_d^o(R) = d^2/R^3$ représente le terme d'interaction électrostatique.

La matrice (3×3) d'énergie pour les états 1^{ω} est:

$$H(1^{\omega}) = \begin{pmatrix} -\omega V_d^o(R) & \frac{3}{\Delta\epsilon} & -\frac{3}{\Delta\epsilon} \\ -2\omega V_d^o(R) & \frac{3}{\Delta\epsilon} & \frac{3}{\Delta\epsilon} \\ \omega V_d^o(R) & \frac{3}{\Delta\epsilon} & -\frac{3}{\Delta\epsilon} \end{pmatrix} \quad (5.27)$$

Une représentation, $U(\Omega^{\omega})/\Delta\epsilon$ en fonction des termes d'interaction $\lambda = \omega V_d^o(R)/\Delta\epsilon$, de ces états adiabatiques est montrée sur la figure(5.3). Les états "gerade" ($\omega = +1$) et "ungerade" ($\omega = -1$) sont représentés séparément. Les croisements en R_g ($1^g-0^g_+$) et en R_u ($1^u-0^u_+$) apparaissent en C et D.

Une représentation classique des états moléculaires est faite en fonction de la distance internucléaire R dans la figure (5.4). Au total quatre états g et quatre états u (compte tenu de la double dégénérescence des états $\Omega \neq 0$) sont corrélés à $2P_{1/2}$, et huit états g et huit états u à $2P_{3/2}$. La dégénérescence totale pour la combinaison atomique $(2P_J)^A + (2S_{1/2})^B$ étant:

$$g_a = (2J_A + 1) \times (2J_B + 1) \times 2$$

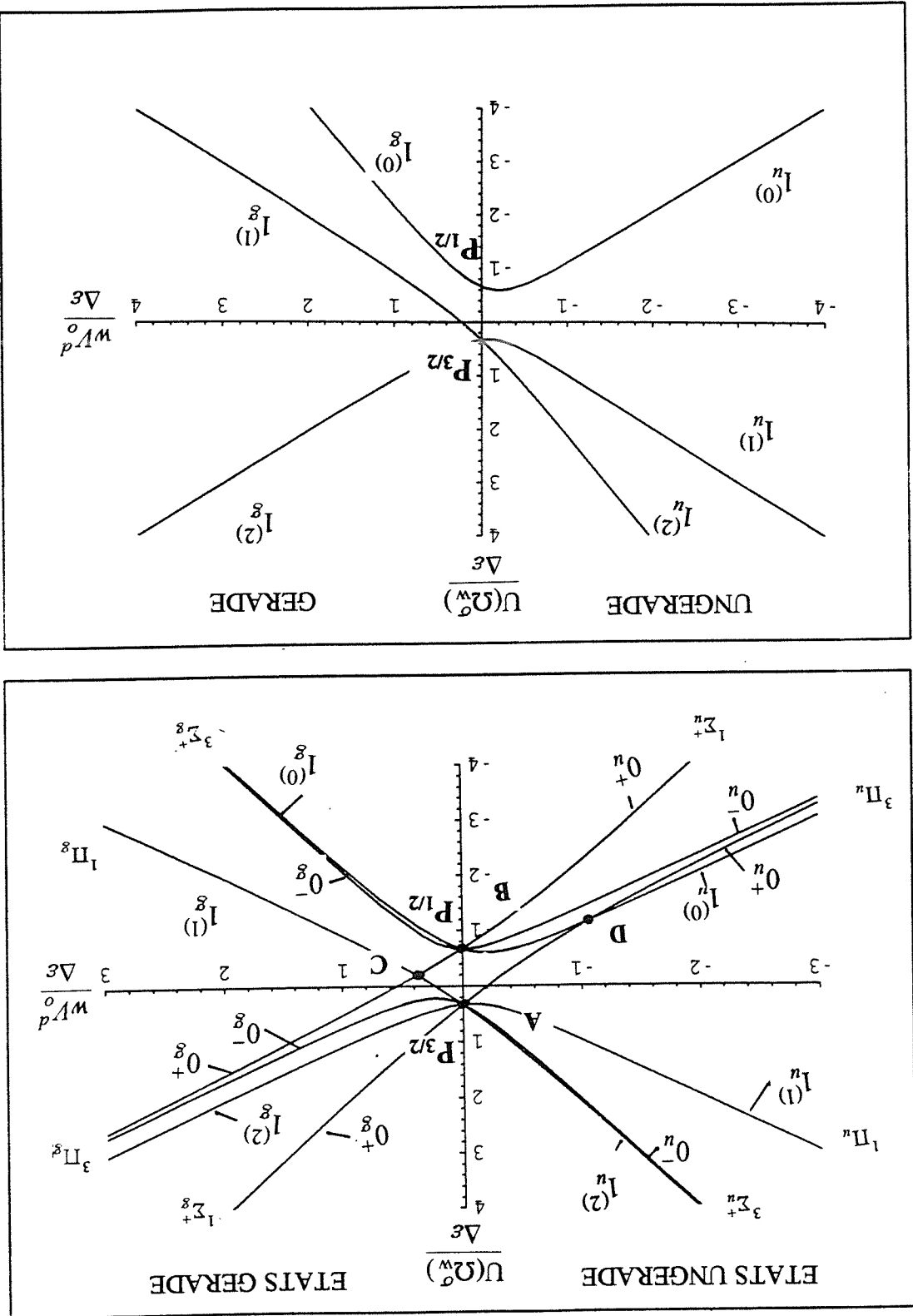


Figure 5.3: Etats Moléculaires Adiabatiques pour les alcalins ($L_{1/2}$, N_{a_2} , \dots). Les énergies U , calculées par diagonalisation de $H(0_w^0)$ et $H(1_w)$, sont représentées en fonction de l'interaction $V_o^d(R) = d^2/R^3$ rapportées à l'écart de structure fine $\Delta \varepsilon$. Les points A et B correspondent aux états initiaux ${}^2P(3/2) + {}^2S(1/2)$ et ${}^2P(1/2) + {}^2S(1/2)$ respectivement. Les points C et D signalent les interactions de Coriolis aux croisements en R_g ($I_g - 0_g^+$) et en R_u ($I_n - 0_n^+$) respectivement. A droite les états "gerade", à gauche les "ungerade" [1].

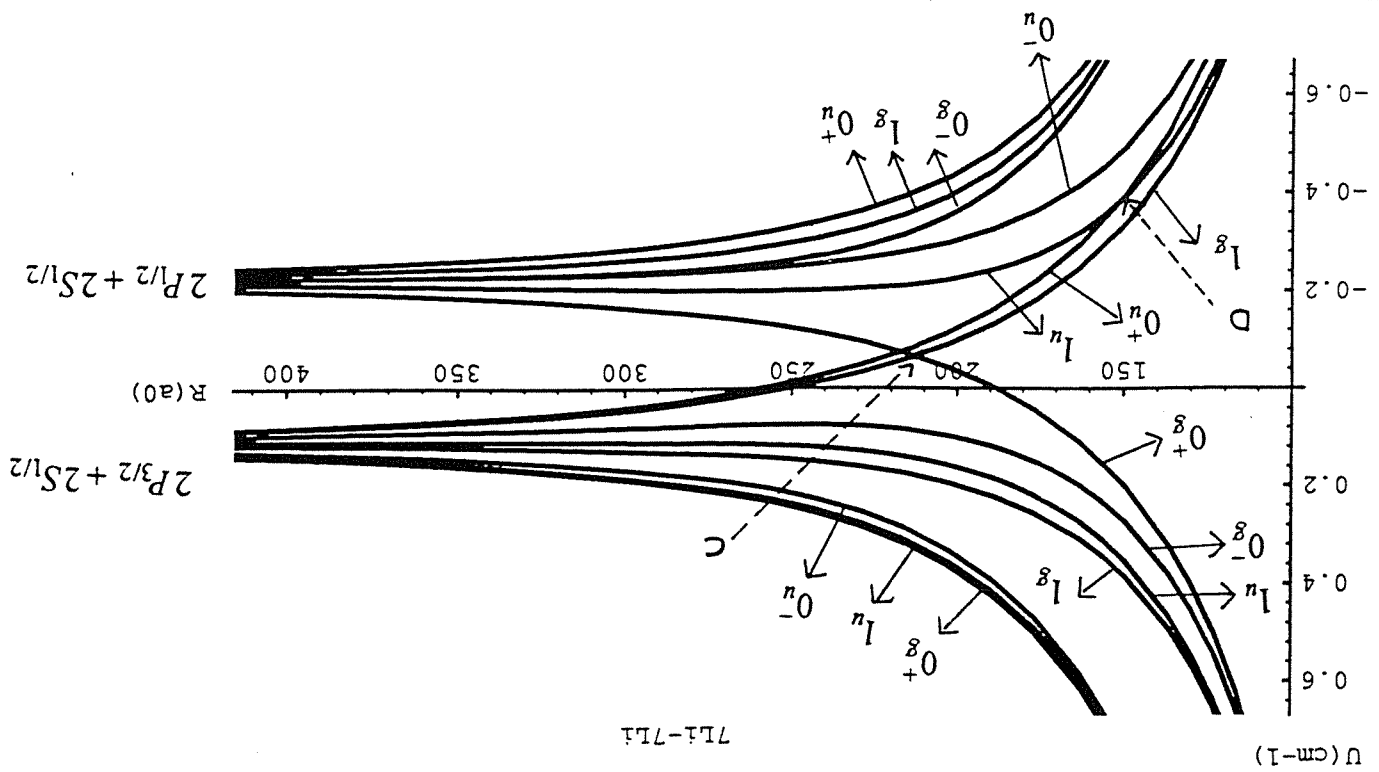


Figure 5.4: Energies U des états adiabatiques de la molécule de Li_2 dans la région d'interaction dipolaire (RDI) (notre tracée). Classification issue du cas (c) de Hund qui correspond à la base moléculaire Ω_0^+ . Les états moléculaires de symétrie $2g$ et $2u$ issus de l'asymptote $2P_{3/2} + 2S_{1/2}$ ne sont pas indiqués. Le point D à $R = 150 a_0$ indique le couplage de Coriolis entre les états $0u^+$ et $1u$.

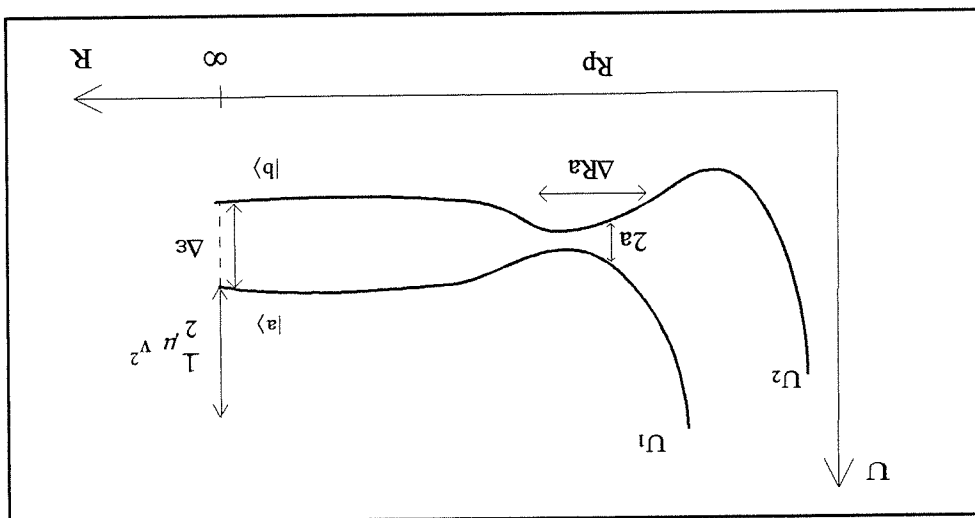
5.6 Couplage non-adiabatique entre deux états. Modèle exponentiel de Nikitin

Dans le modèle linéaire de Landau et Zener (Annexe D) qui décrit le couplage non adiabatique entre deux états, l'écart des termes adiabatiques est choisi linéaire en fonction de la distance internucléaire R et le couplage a est constant.

Dans le modèle exponentiel développé par Nikitin les états diabatiques et leurs éléments de couplage ont une dépendance exponentielle en R . Ce modèle, introduit pour la première fois par Rosen et Zener, fait apparaître des effets physiques nouveaux associés à l'écart fini $\Delta\epsilon$ des termes diabatiques en dehors de la région de couplage. Il est mieux adapté pour le traitement des processus non résonants, tel l'échange de structure fine, où l'étendue de la région de couplage ΔR_a est grande. Dans notre cas, le couplage dans la région d'interaction dipolaire varie comme $1/R^3$ et peut être raisonnablement représenté par une fonction exponentielle sur le domaine des distances où le couplage est important.

Le modèle exponentiel permet de calculer la probabilité de transition non adiabatique $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ avec une interaction qui dépend de trois paramètres:

- $\Delta\epsilon$: espacement des niveaux à l'infini.



- α : qui définit l'étendue de la région d'interaction;

$$\Delta R_a = \frac{\alpha}{1}$$

- θ_0 : qui donne la force de l'interaction au centre de la zone de couplage ($R = R_p$);

$$a = \Delta \epsilon \sin \theta_0$$

Interaction des états adiabatiques

Le modèle à deux états dans la base diabatique est décrit par une matrice d'interaction

de la forme:

$$(5.28) \quad V_{ik} = \begin{pmatrix} V_o(x) + \frac{\Delta \epsilon}{2} [1 + \cos(2\theta_o) X(x)] & \frac{\Delta \epsilon}{2} \sin(2\theta_o) X(x) \\ \frac{\Delta \epsilon}{2} \sin(2\theta_o) X(x) & V_o(x) - \frac{\Delta \epsilon}{2} [1 - \cos(2\theta_o) X(x)] \end{pmatrix}$$

où $x = \alpha(R - R_p)$

et $X(x) = \exp[\alpha(R - R_p)]$

Les éléments diagonaux représentent les énergies des états diabatiques. Leur différence

varie de manière exponentielle avec R :

$$(5.29) \quad \Delta V = V_{11} - V_{22} = \Delta \epsilon [1 - \cos(2\theta_o) X(x)]$$

Les croisement des états diabatiques $\Delta V(R_p) = 0$ se produit en $R = R_p$:

$$(5.30) \quad R_d = \frac{1}{\alpha} \log [\cos(2\theta_o)] + R_p$$

L'interaction exponentielle entre états est représentée par les termes non-diagonaux:

$$(5.31) \quad V_{12} = V_{21} = \frac{\Delta \epsilon}{2} \sin(2\theta_o) \exp[-\alpha(R - R_p)]$$

L'énergie des états adiabatiques $U_1(R), U_2(R)$ s'obtient par diagonalisation de la matrice:

$$[V_{ik} - U_{1,2}] = 0$$

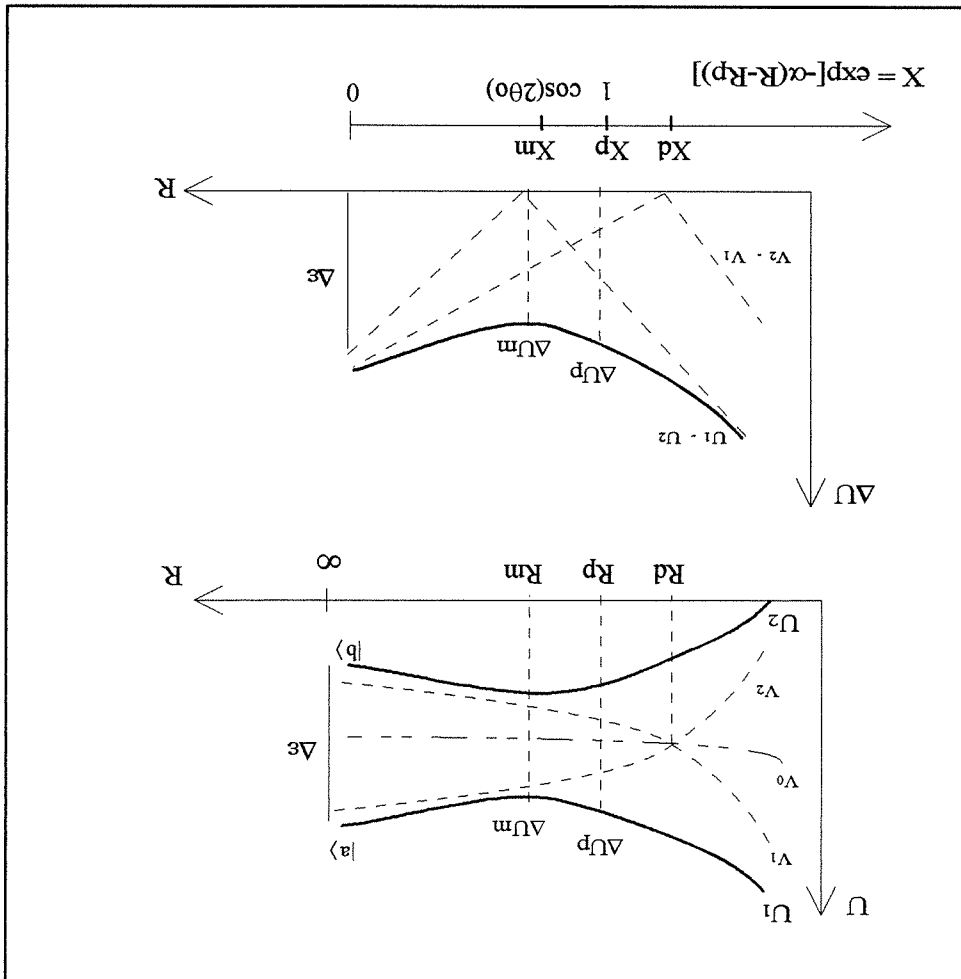


Figure 5.6: Paramètres du modèle exponentiel.

- $\Delta \epsilon$ - espacement des niveaux à l'infini
- V_1, V_2 - états diabatiques
- R_d - croisement des états diabatiques
- U_1, U_2 - états adiabatiques
- R_m - minimum de $\Delta U = U_1 - U_2$
- R_p - centre de la zone d'interaction
- ΔR_a - largeur de la zone d'interaction.
- $X = \exp[-\alpha(R - R_p)]$ - proportionnel à l'interaction.

On obtient:

$$U_{1,2}(x) = V_0(x) \pm \frac{1}{2} \Delta U(x) \tag{5.32}$$

$$\Delta U = \Delta \epsilon \left[1 - 2 \cos(2\theta_0) X + X^2 \right]^{1/2}$$

$$= \Delta \epsilon \left[(X - e^{2i\theta_0}) \times (X - e^{-2i\theta_0}) \right]^{1/2} \tag{5.33}$$

Centre de la zone d'interaction R_p des états adiabatiques

Le centre de la zone d'interaction est en $R = R_p$ ($X = 1$), où l'espacement des états

adiabatiques est:

$$\Delta U(R_p) = 2 \sin \theta_0 \Delta \epsilon \tag{5.34}$$

On remarquera que R_p représente la partie réelle de R_c défini par:

$$\Delta U(R_c) = 0 \text{ racines } R_c \text{ complexes}$$

$$\Delta U(\bar{X}_c) = 0 \text{ pour } \bar{X}_c = e^{\pm 2i\theta_0}$$

$$\bar{X}_c = \exp[-\alpha(R_c - R_p)] = \exp[\pm 2i\theta_0]$$

$$\bar{R}_c = R_p \pm i \frac{2\theta_0}{\alpha} \quad 0 \leq 2\theta_0 \leq \pi$$

$$X(R_p) = 1$$

$$\Delta R_0 = \frac{1}{\alpha}$$

est la largeur de la zone d'interaction

Espacement minimum entre les états adiabatiques

Le pseudocroisement des termes adiabatiques en $R = R_m$ est défini par:

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial}{\partial R} \Delta U \right)_{R=R_m} \\ &= \frac{\partial \Delta U}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial R} = \frac{\partial \Delta U}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial R} \\ &= 0 \text{ pour } X = X_m = \exp[-\alpha(R_m - R_p)] \cos(2\theta_0) \\ R_m &= -\frac{1}{\alpha} \text{Log}[\cos(2\theta_0)] + R_p \end{aligned}$$

On remarquera que le centre de la zone d'interaction n'est plus en R_p :

$$\Delta U_{min} = \Delta U(R_m) = \Delta \epsilon \sin(2\theta_0) \tag{5.35}$$

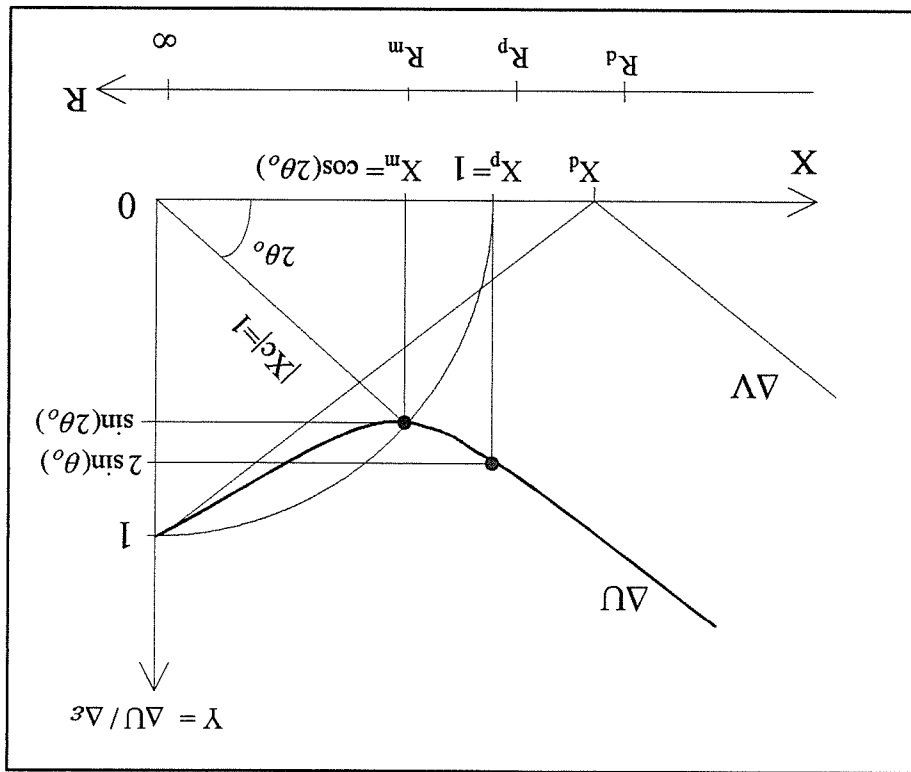


Figure 5.7: Modèle exponentiel. On a représenté $Y = \Delta U / \Delta \epsilon$ en fonction de l'interaction $X = \exp(-\alpha(R - R_p))$. ΔU est la différence des énergies adiabatiques et $\Delta \epsilon$ est l'écart d'énergie à la limite $R = \infty$. R_m correspond au minimum de ΔU et R_p au centre de la zone d'interaction.

Dans la figure (5.8) on examine en détail quatre cas typiques de couplage exponentiel.

5.6.1 Description Semi-classique du couplage

On considère le cas où la région de couplage ΔR_a est très éloignée du point tournant R_o .

C'est le cas pour $U_1(R_p) - U_1(\infty) \gg \frac{1}{2} \mu v^2$ et il est possible alors de faire l'approximation de trajectoire rectiligne dans la région de couplage, $R(t) = R_p + v_p t$, où v_p est la vitesse radiale

dans la région de couplage.

En écrivant la conservation de l'énergie totale du système:

$$\frac{1}{2} \mu v_\theta^2 + \frac{1}{2} \mu v_p^2 = \frac{1}{2} \mu v(t)^2 = \frac{1}{2} \mu v^2 - U(R) + U(\infty)$$

et du moment cinétique de la collision;

$$\mu v_\theta R = \mu v b$$

on calcule la vitesse radiale dans la région du couplage:

$$(5.36) \quad v_p = v \left[1 - \frac{R_p^2}{b^2} \frac{U(R_p) - U(\infty)}{\frac{1}{2} \mu v^2} \right]^{1/2}$$

Lorsque $U(R_p) - U(\infty) \gg \frac{1}{2} \mu v^2$ on peut faire l'approximation de la trajectoire rectiligne

dans la région de couplage. Dans ce cas:

$$(5.37) \quad v_p \sim v \left[1 - \frac{R_p^2}{b^2} \right]^{1/2}$$

On introduit le paramètre de Massey pour $R = \infty$:

$$(5.38) \quad \zeta = \frac{\Delta \epsilon}{h \alpha v_p}$$

et celui dans la région d'interaction:

$$(5.39) \quad m_p = \frac{\frac{\Delta U_p}{h \alpha v_p}}{\frac{1}{2} \Delta U_p \Delta R_a} = \frac{h}{\frac{1}{2} \Delta U_p v_p} \frac{h}{\frac{1}{2} \Delta U_p \Delta t_a} \Delta t_a$$

Si le passage est rapide, le passage est Diabatique: $\frac{\Delta U_p}{h} \leq \frac{\Delta t_a}{h}$ et $m_p \leq 1$.

Si le passage est lent, le passage est Adiabatique: $\frac{\Delta U_p}{h} \gg \frac{\Delta t_a}{h}$ et $m_p \gg 1$.

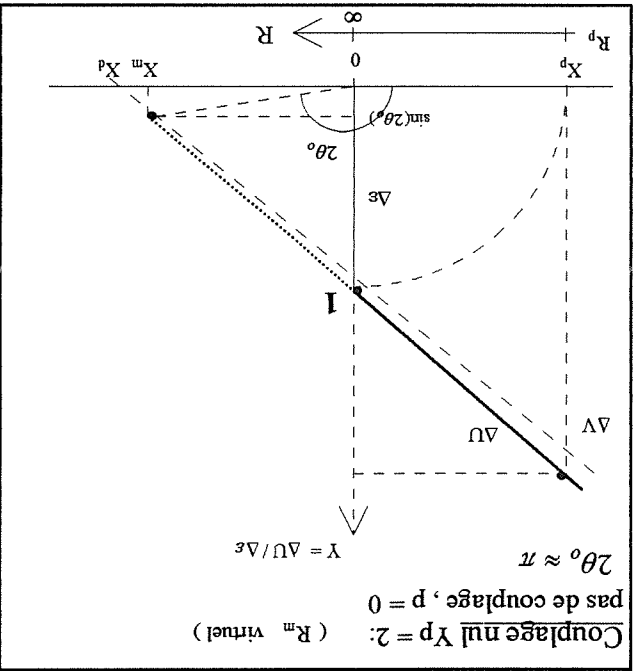
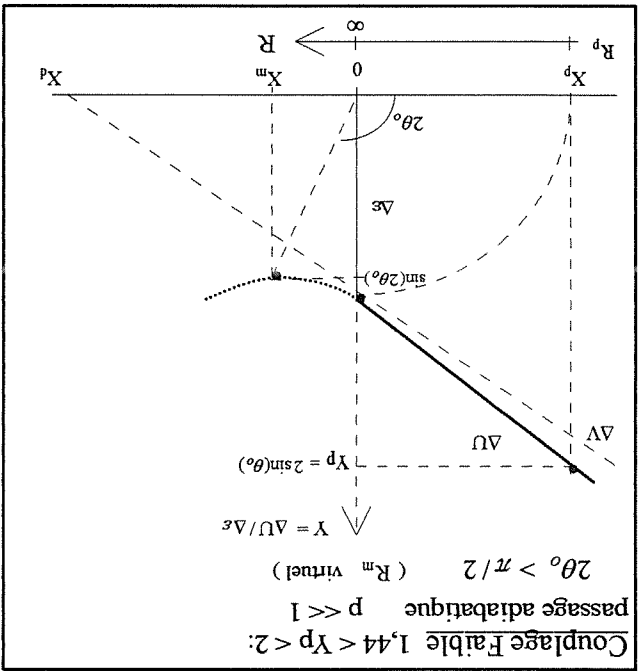
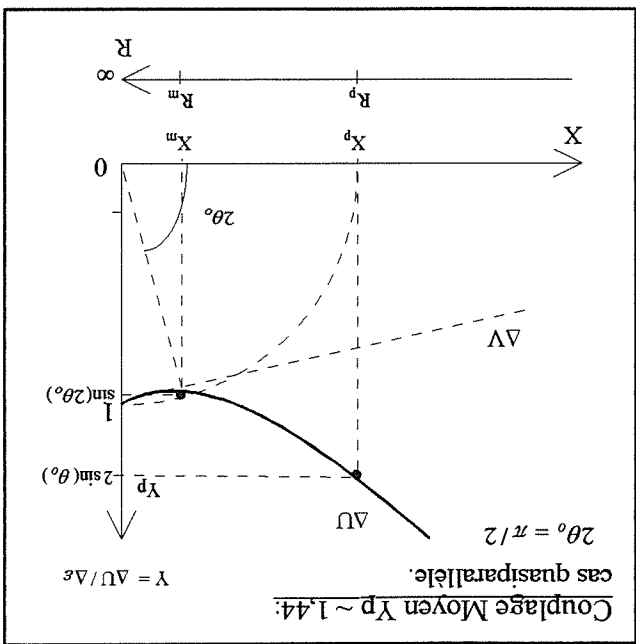
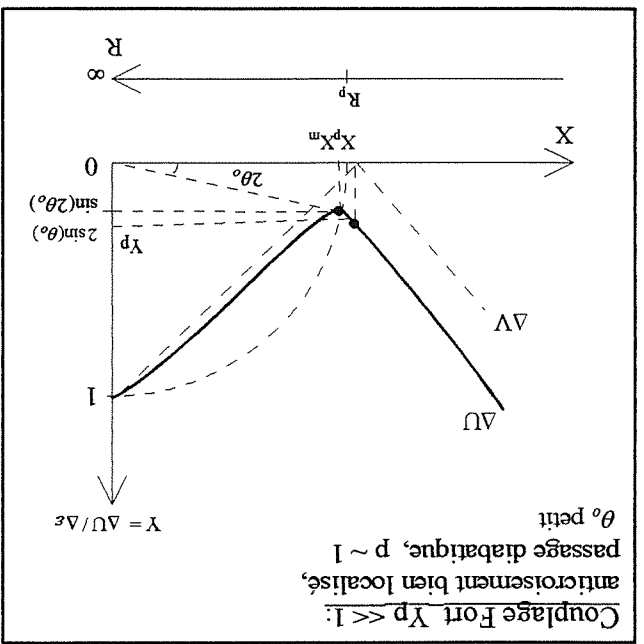


Figure 5.8: Modèle exponentiel. On a représenté $Y = \Delta U / \Delta \epsilon$ en fonction de l'interaction $X = \exp(-\alpha(R - R_p))$. La force du couplage est liée au rapport $Y_p = \Delta U_p / \Delta \epsilon$, où ΔU_p est l'écart des termes adiabatiques au centre de la région d'interaction en $R = R_p$. Quatre cas de couplage exponentiel. Couplage fort (passage diabatique), couplage moyen (cas quasiparallèle), couplage faible (passage adiabatique) et couplage nul.

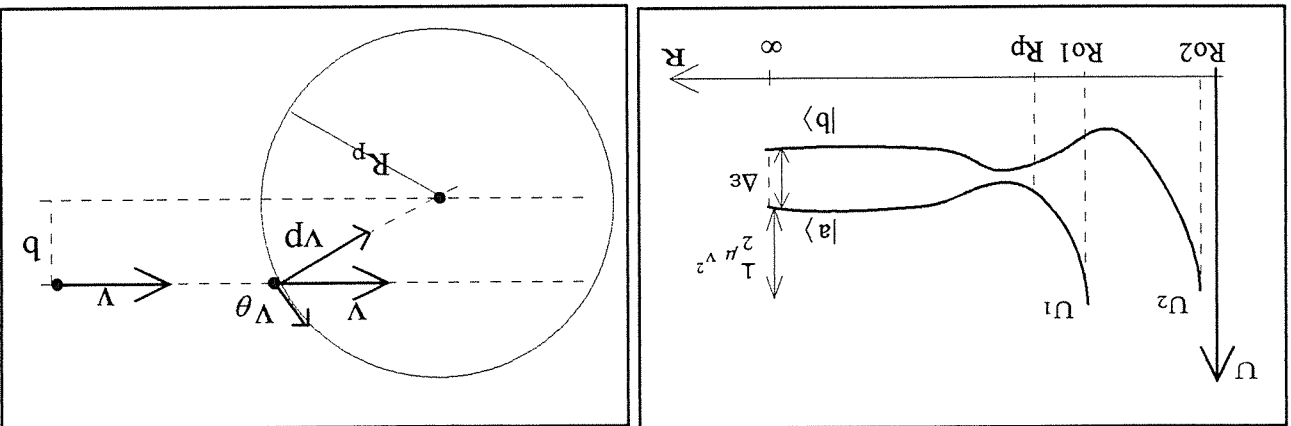


Figure 5.9: *Modèle exponentiel. Vitesse radiale et trajectoire rectiligne*

Validité de la description semi-classique

- i) La longueur d'onde associée au mouvement des noyaux $\lambda = h/\mu v_p$ doit être petite devant la largeur de la zone d'interaction $\Delta R_a = 1/\alpha$.
- ii) L'écart d'énergie $\Delta \epsilon$ à l'infini doit être petit devant l'énergie cinétique $\frac{1}{2} \mu v^2$. Cette dernière condition est satisfaite pour

$$(5.40) \quad \zeta = \frac{\Delta \epsilon}{h \alpha v_p} \gg \frac{\lambda}{\Delta R_a}$$

D'après la première condition, la limite supérieure de ζ peut être grande devant 1.

5.6.2 Probabilité de transition pour un passage dans la région de couplage

Dans la région de couplage non-adiabatique la fonction d'onde électronique $\Psi(t)$ peut être décrite par une superposition des états adiabatiques φ_1 et φ_2 ;

$$\Psi(t) = a_1(t)\varphi_1 + a_2(t)\varphi_2$$

ou par une superposition des états diabatiques φ'_1 et φ'_2 qui se déduisent de φ_1 et φ_2 par

la rotation θ :

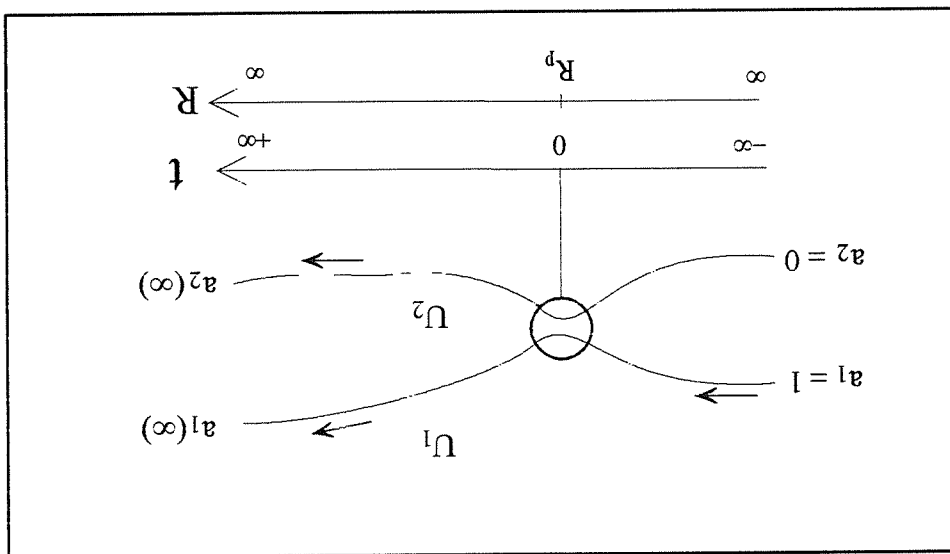


Figure 5.10: Modèle exponentiel. Evolution des amplitudes sur les états adiabatiques dans la région de passage de $t = 0$ est l'instant de passage dans la région de pseudo-croisement $R = R_p$

$$(5.41) \quad \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1^0 \\ \varphi_2^0 \end{pmatrix}$$

En écrivant que $\Psi(t)$ satisfait à l'équation d'évolution de Schrödinger pour un Hamil-

tonien $H(t)$ dépendant du temps à travers la trajectoire $R(t) = R_p + v_p t$, on obtient les

équations couplées pour les amplitudes $a_1(t)$ et $a_2(t)$.

$$(5.42) \quad i\hbar \begin{pmatrix} \dot{a}_1 \\ \dot{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_1(t) & i\theta \\ -i\theta & U_2(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

Les conditions initiales sont:

1) Avant le croisement; $t = -\infty$, les amplitudes sont $a_1 = 1$ et $a_2 = 0$.

2) Après le croisement; $t = +\infty$, les amplitudes sont $a_1(\infty)$ et $a_2(\infty)$.

La probabilité de transition non adiabatique de l'état initial φ_1 à l'état final φ_2 est donnée

par:

$$p = |a_2(\infty)|^2$$

et la probabilité de rester sur l'état φ_1 est:

$$1 - p = |a_1(\infty)|^2$$

Dans l'expression (5.42), l'angle θ est donné par:

$$\text{tg}(2\theta) = \frac{\sin(2\theta_0) X(R)}{\cos(2\theta_0) X(R) - 1} \quad (5.43)$$

$$\text{ou } X = \exp[-\alpha(R - R_p)] \quad (5.44)$$

Nikitin donne pour expression de la probabilité de transition non adiabatique pour un

passage de l'état φ_1 à l'état φ_2 :

$$p = |a_2(\infty)|^2 = \exp(-\pi\zeta^p) \frac{\sinh(\pi\zeta)}{\sinh(\pi\zeta^p)} \quad (5.45)$$

$$\text{ou } \zeta = \frac{\Delta\epsilon}{h\nu_p}$$

$$\text{et } \zeta^p = \frac{\zeta}{1 - \cos(2\theta_0)} = \zeta \sin^2(\theta_0)$$

5.6.3 Probabilité de transition \tilde{P}_{12} pour deux passages dans la

région de croisement

Maintenant, dans le cas de collision d'atomes on a deux passages dans la région de couplage. La probabilité de transition $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ est donnée par (voir Annexe D):

$$P_{ab} = 4 \sin^2(\eta) p(1-p) \quad (5.46)$$

En utilisant pour p la probabilité pour 1 passage dans la région de croisement donnée dans l'équation (5.46). La probabilité moyenne $P_{ab} = 2p(1-p)$ est représentée sur la figure de courbes de niveaux (5.11) en fonction de:

- η^p qui indique la force du couplage (passage adiabatique pour η^p petit):

$$\eta^p = 2 \left(\frac{\zeta}{5p} \right)^{1/2} = \frac{\Delta U_x}{\Delta\epsilon} = 2 \sin(\theta_0)$$

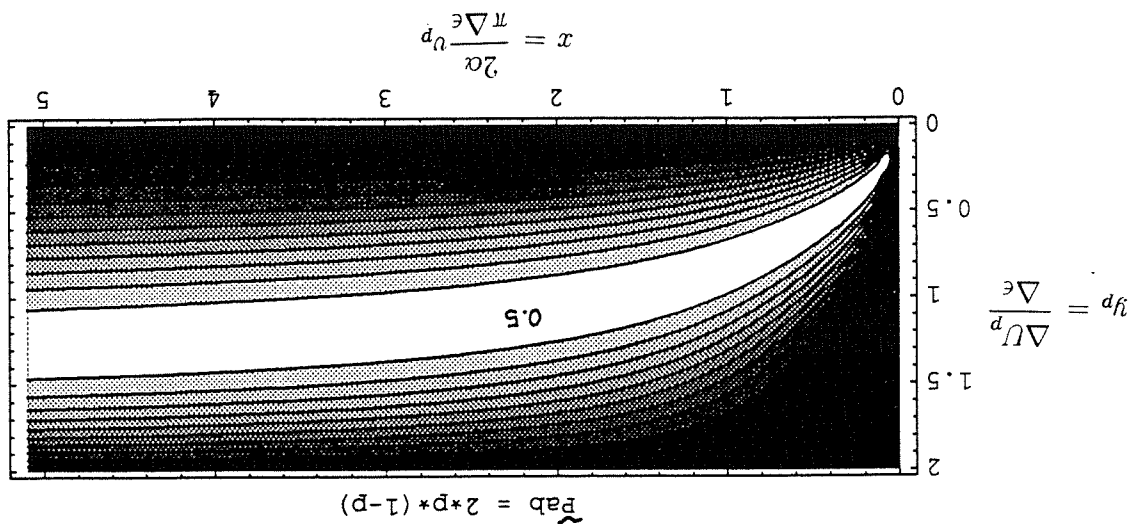


Figure 5.11: Probabilité de transition $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ moyenne, $P_{ab} = 2p(1-p)$, pour deux passages dans la région d'interaction en $R = R_p$. L'axe x est proportionnel à la vitesse radiale v_p et y_p à l'écart des états adiabatiques en R_p (courbes de niveau spacées de 0,05).

- x qui est proportionnel à la vitesse radiale v_p au croisement:

$$x = \frac{2}{\alpha} \frac{\pi \zeta}{2\alpha} = \frac{\pi \Delta \epsilon}{2\alpha v_p}$$

Pour les petites vitesses $x > 0,5$, et les couplages faibles $y_p < 1$, la probabilité de transition augmente avec la vitesse radiale au croisement (voir figure 5.11).

η représente la demi-différence de phase développée en suivant les potentiels diabatiques $V_1(t)$ et $V_2(t)$ (voir Annexe D):

$$\eta = \frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_2} \frac{V_1(t) - V_2(t)}{h} dt \quad (5.47)$$

où t_1 et t_2 sont les instants de passage en $R = R_p$. L'équation (5.47) est valable quelque soit la différence $\Delta V(R)$ des potentiels (trajectoire non rectiligne en dehors de la zone de croisement). Avec $R(t) = R_p + v_p t$:

$$\eta(b, v) = \int_{R_{01}}^{R_p} \frac{V_1(R)}{h v_p} dR - \int_{R_{02}}^{R_p} \frac{V_2(R)}{h v_p} dR \quad (5.48)$$

On voit que η dépend de b et de v par la vitesse radiale (5.36). R_{01} et R_{02} sont les distances de plus courte approche pour lesquelles la vitesse radiale s'annule.

On peut estimer l'importance de l'interférence introduite par $\sin^2 \eta$ dans le calcul de P_{ab} .

$$(5.49) \quad \eta \sim \frac{\Delta V_{max} R_p}{\Delta V_{max} R_p \alpha \zeta} \sim \frac{h v_p}{\Delta \epsilon}$$

Dans notre cas avec $\alpha = 3/R_p$ on a:

$$(5.50) \quad \eta \sim \frac{\Delta V_{max} \zeta}{\Delta \epsilon}$$

Comme $\Delta V_{max} \gg \Delta \epsilon$ et $\zeta \geq 1$ alors $\eta \gg 1$. Ceci signifie que les oscillations de $\sin^2 \eta$

avec le paramètre d'impact b sont tellement rapides qu'il est toujours possible d'utiliser sa valeur moyenne $\frac{1}{2}$ dans l'intégration de la probabilité P_{ab} sur les paramètres d'impact pour obtenir le section efficace totale. On prendra.

$$\sin^2(\eta) = \begin{cases} \frac{1}{2}, & \text{si } b < b^* \\ 0, & \text{si } b > b^* \end{cases}$$

Ce qui revient pour l'intégration sur b de la section totale:

$$(5.51) \quad \sigma(v) = \int_{-\infty}^{\infty} P_{ab} 2\pi b db$$

à remplacer P_{ab} par sa valeur moyenne:

$$(5.52) \quad P_{ab} = 2p(1-p)$$

et à intégrer P_{ab} de $b = 0$ au paramètre d'impact "limite" b^* .

$$(5.53) \quad \sigma(v) \approx \int_0^{b^*} P_{12} 2\pi b db$$

5.6.4 Evaluation du paramètre d'impact "limite"

Firsov donne la valeur de b^* qui limite au mieux l'intégration de P_{ab} par la condition:

$$(5.54) \quad \eta(b^*, v) = \frac{1}{2}$$

Dans l'approximation des grandes vitesses et des grands paramètres d'impact ($b^* \leq R_p$)

on peut faire l'approximation [1]:

$$\eta \approx \int_{t_2}^{t_1} V_{12}(R) dt$$

$$V_{12} = \frac{\Delta \epsilon}{2} \sin(2\theta_0) \exp[-\alpha(R - R_p)]$$

Avec l'approximation de trajectoire rectiligne au voisinage de $R = R_p$ on a :

$$\begin{aligned} z &= vt \\ R &= (b_2 + z_2)_{1/2} \\ \eta &= \int_{+\infty}^{-\infty} V_{12} [(b_2 + z_2)_{1/2}] dz \end{aligned}$$

On obtient :

$$\eta = \sin(2\theta_0) \frac{\Delta \epsilon}{2} \left(\frac{\alpha v}{b \alpha} \right)_{1/2} \exp[-\alpha v + \alpha R_p] \quad (5.55)$$

En appliquant le critère de Firsov et par résolution de l'équation qui suit on obtient le

paramètre d'impact limite b^* :

$$\sin(2\theta_0) \chi \left(\frac{\pi}{2b^* \alpha} \right)_{1/2} \exp[-\alpha b^* + \alpha R_p] = \frac{\pi}{1} \quad \text{avec : } \lambda = \frac{2\alpha v}{\pi \Delta \epsilon} \quad (5.56)$$

5.7 La section de transfert $3/2 \rightarrow 1/2$. Le couplage

radial entre états de la même symétrie

Le mouvement radial des partenaires de la collision peut produire des transitions non

adiabatiques entre états moléculaires de la même symétrie. L'interaction non-résonante

($\Delta J \neq 0$) à très grande distance en R^{-3} entre ces états sera approchée par une interaction

exponentielle. En accord avec cette approximation on calculera la probabilité de transition

pour chaque couplage et sa contribution à la section efficace totale de transfert $\sigma(3/2 \rightarrow 1/2)$.

5.7.1 Couplage Radial 0^{ω}

La diagonalisation de la matrice $H(0^{\omega})$ (5.26) donne les énergies des états adiabatiques

$$U_{a,b}(0^{\omega}).$$

$$| \langle H | -U_{a,b}(0^{\omega}) | 1 \rangle = 0 \quad (5.57)$$

$$U_{a,b}(0^{\omega}) = \Delta \epsilon \left[\frac{\lambda \omega}{2} (2\sigma + 1) - \frac{6}{1} \pm \frac{1}{2} \left[1 + \frac{3}{2} \omega (2\sigma - 1) \lambda + (2\sigma - 1) \right] \lambda_2^{1/2} \right]$$

$$\lambda = \frac{V_o^d(R)}{d^2} = \frac{\Delta\epsilon}{R^3 \Delta\epsilon} \quad (5.58)$$

$$\text{On pose: } \cos(2\theta_o) = -\frac{1}{3}\omega\sigma$$

En remarquant l'identité $(\sigma = \pm 1)$: $(2\sigma + 1) = \sigma |2\sigma + 1|$

$$(2\sigma - 1) = \sigma |2\sigma - 1|$$

L'écart des énergies adiabatiques s'écrit:

$$\Delta U(0_o^w) = U_a(0_o^w) - U_b(0_o^w)$$

$$\Delta U(0_o^w) = \Delta\epsilon [1 - 2 \cos(2\theta_o) |2\sigma - 1| \lambda + |2\sigma - 1| \lambda^2] \chi_2^{1/2} \quad (5.59)$$

$$U_{a,b}(0_o^w) = \Delta\epsilon \left[-\frac{2}{3} \cos(2\theta_o) |2\sigma + 1| \lambda - \frac{6}{1} \right] \pm \frac{2}{1} \Delta U \quad (5.60)$$

Finalement on pose: $X(R) = |2\sigma - 1| \lambda(R)$
 $X(R) = |2\sigma - 1| \frac{R_o}{R^3}$
 $R_o = (d^2/\Delta\epsilon)^{1/3}$

R_o représente la distance caractéristique d'interaction dipolaire. Le développement de R^{-3} au voisinage de $R = R_p$ donne:

$$\frac{1}{R^3} \approx \frac{R_p^3}{R^3} \left[1 - \frac{R_p}{3} (R - R_p) \right] \quad (5.61)$$

Et le développement de l'exponentielle au voisinage de R_p :

$$\exp[-\alpha(R - R_p)] \approx 1 - \alpha(R - R_p)$$

Conclusion: Au voisinage de $R = R_p$ on appliquera le modèle exponentiel de Nikitin en

prenant pour les états 0_o^w :

$$\alpha = \frac{R_p}{3}$$

0_0^0	ω	σ	$X_m = \cos(2\theta_0)$	$\frac{\Delta U_m}{\Delta \epsilon} = \sin(2\theta_0)$	$\frac{R_0}{R_p} = 2\sigma - 1 ^{1/3}$	$Y_p = \frac{\Delta U_p}{\Delta \epsilon} = 2 \sin(\theta_0)$	$\lambda_p = \omega \frac{R_0^3}{R_p^3}$
0_+^0	+1	+1	-1/3	0,94	1	1,632	1
0_-^0	+1	-1	1/3	0,94	$3^{1/3}$	1,154	1/3
0_+^n	-1	+1	1/3	0,94	1	1,154	-1
0_-^n	-1	-1	-1/3	0,94	$3^{1/3}$	1,632	-1/3

Tableau 5.3: Paramètres pour le couplage radial $0_0^0-0_0^0$

$$\begin{aligned} \cos(2\theta_0) &= -\frac{1}{3}\omega\sigma \\ X(R) &= |2\sigma - 1| \left| \frac{R_0^3}{R^3} \exp[-\alpha(R - R_p)] \right| \\ \Delta U(0_0^0) &= \Delta \epsilon [1 - 2 \cos(2\theta_0) |X + X^2|^{1/2}] \end{aligned}$$

Les paramètres des couplages sont représentés sur le tableau (5.3).

5.7.2 Section efficace de transfert pour le couplage radial des états 0_0^0

On définit $\sigma_{ab}(0_0^0, v)$ comme la section efficace totale de transfert $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ par couplage radial entre deux états 0_0^0 de la même symétrie. Cette section totale est le résultat de l'intégration sur tous les paramètres d'impact de la probabilité \mathcal{P}_{ab} donnée par l'expression

$$(5.52) \quad \sigma_{ab}(0_0^0, v) = \int_{-\infty}^{\infty} 2 \sin^2(\eta) \mathcal{P}_{ab}(b, v) 2\pi b db \quad \text{ou} \quad \mathcal{P}_{ab} = 2p(1 - p) \quad (5.62)$$

p étant la probabilité de transition pour un seul passage dans la région de couplage $R = R_p$ (5.46). Nous sommes dans le cas où l'énergie potentielle dans la région $R = R_p$ est très petite devant l'énergie cinétique initiale. Dans ce cas on peut utiliser l'approximation de la trajectoire rectiligne dans la zone de couplage et limiter l'intégration sur les paramètres d'impact à $b = R_p$. On remplacera dans l'intégration $\sin^2(\eta)$ par sa valeur moyenne 1/2 et on intégrera la probabilité jusqu'au paramètre d'impact b^* tel que $\eta(b^*, v) = \frac{\pi}{4}$ (5.54).
Finalement on obtient:

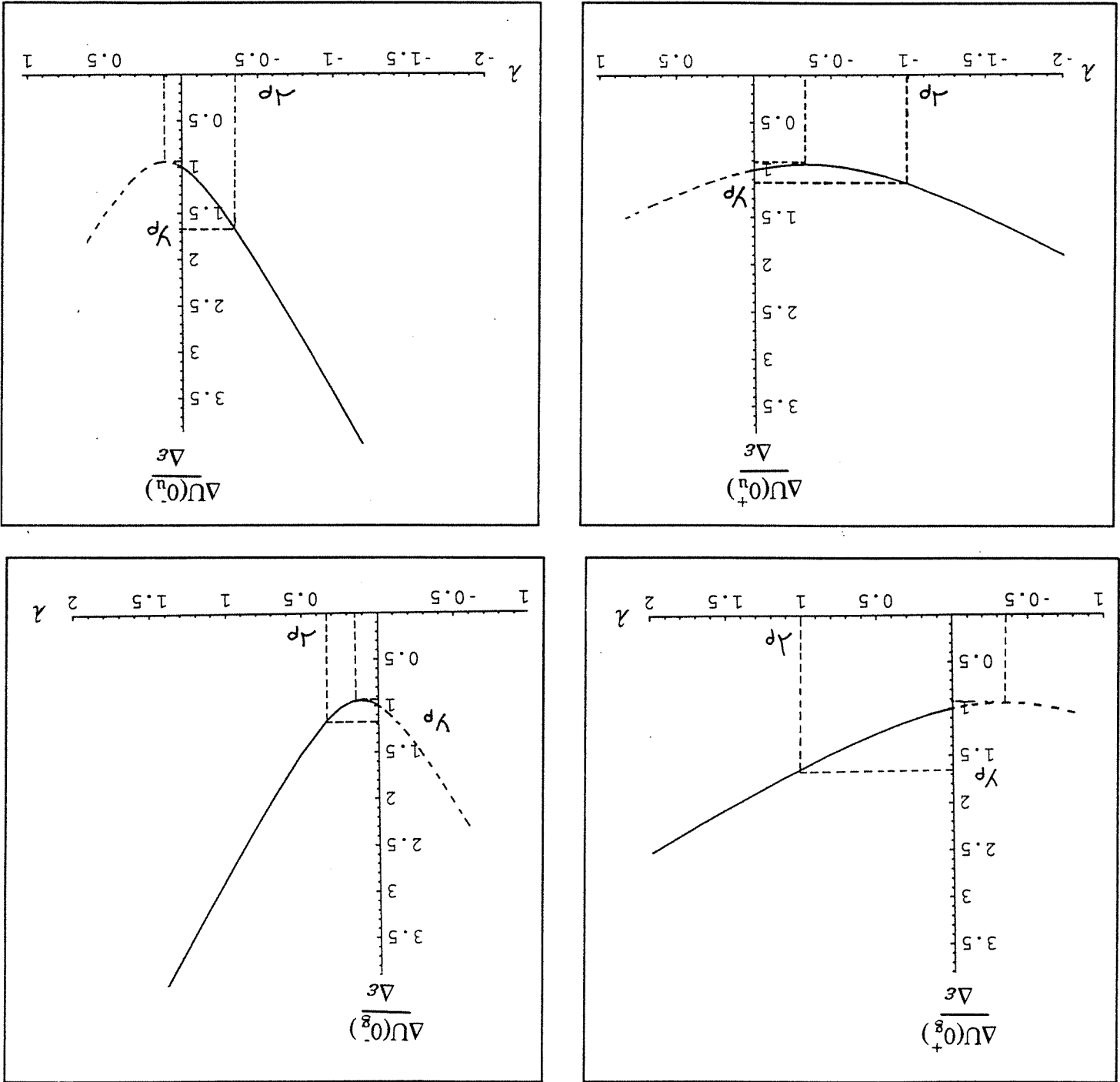


Figure 5.12: Couplage radial $0_g^+ - 0_u^-$. Les différences d'énergies adiabatiques $\Delta U(0_n^+)$ sont représentées en fonction de $\lambda = \omega R_0^2/R^3$. λ_p correspond au milieu de la région d'interaction et λ_m au minimum de l'écart.

$$\sigma_{ab}(0_{\sigma}^{\omega}, v) = \int_{\min(b^*, R_p)}^0 \mathcal{P}^{ab} 2\pi b db \quad (5.63)$$

Pour obtenir la contribution de $\sigma_{ab}(0_{\sigma}^{\omega}, v)$ à la section moyenne de transfert $\langle \sigma(3/2 \rightarrow 1/2) \rangle$, il faut tenir compte du peuplement de l'état électronique 0_{σ}^{ω} sur la voie d'entrée et effectuer une moyenne de σ_{ab} sur la distribution de vitesses relative dans le jet:

$$\langle \sigma_{ab}(0_{\sigma}^{\omega}) \rangle = \frac{1}{g_a} \int_0^{\infty} \sigma_{ab}(0_{\sigma}^{\omega}, v) \frac{\langle v \rangle}{v} v D(v) dv$$

$$= \frac{1}{g_a} \int_0^{\infty} \sigma_{ab}(0_{\sigma}^{\omega}, v) F(v) dv \quad (5.64)$$

$$F(v) = \frac{\langle v \rangle}{v D(v)} \approx \frac{2v}{v^2} \exp\left[\frac{v^2}{v_0^2}\right] \quad (5.65)$$

où $F(v)$ est le flux normalisé et $D(v)$ la densité de probabilité pour la vitesse relative v de collision (Annexe E). $\frac{1}{g_a}$ est le "poids" statistique de l'état 0_{σ}^{ω} sur la voie d'entrée. Pour notre calcul de la section efficace de transfert nous prendrons une répartition statistique des populations initiales sur les états électroniques Ω corrélés à la voie d'entrée. Dans ce cas pour les états issus de $\text{Li}(2P_{3/2}) + \text{Li}(2S_{1/2})$, $g_a = 16$. Dans le cas des états $\Omega = 1$ le poids statistique est $\frac{g_a}{2}$ car il faut considérer deux projections possibles (± 1) du moment cinétique total.

Dans le processus inverse ($1/2 \rightarrow 3/2$) partant de l'état $|b\rangle = \text{Li}(2P_{1/2}) + \text{Li}(2S_{1/2})$, la multiplicité de l'état de départ est $g_b = 8$ et le poids statistique pour un état 0_{σ}^{ω} est $\frac{g_b}{1} = \frac{8}{1}$.

Calcul numérique de la section de transfert ($3/2 \rightarrow 1/2$) pour le couplage radial entre les états 0_{σ}^{ω}

i) Pour chaque couple d'états 0_{σ}^{ω} on détermine les paramètres $\cos(2\theta_0)$ et R_p de l'approximation exponentielle.

ii) On calcule le paramètre d'impact limite (minimum entre b^* et R_p).

iii) On calcule la probabilité de transition $p(b, v)$ pour un seul passage dans la région de pseudo-croisement R_p , et la probabilité moyenne $\mathcal{P}^{ab}(b, v) = 2p(1-p)$ pour deux

passages en R_p représentées en fonction de la vitesse radiale v_r en R_p .

iv) En intégrant \mathcal{P}_{ab} sur les paramètres d'impact, on obtient la section efficace en fonction

de la vitesse relative des partenaires.

$$\sigma_{ab}(0_{\sigma}^w, v) = \int_{R_p}^{0} \mathcal{P}_{ab}(b, v) 2\pi b db$$

Les résultats pour les quatre états 0_{σ}^w et pour le transfert $3/2 \rightarrow 1/2$, sont représentés également le flux des vitesses relatives du jet sortant du four à 1300 K. Les vitesses relatives sont données en fonction de $v_o = 1750 \text{ m/s}$

v) En moyennant sur les vitesses relatives des atomes dans le jet, $\langle v \rangle$, on calcule la section

partielle de transfert donnée par rapport à la section maximale standard πR_o^2 ($R_o =$

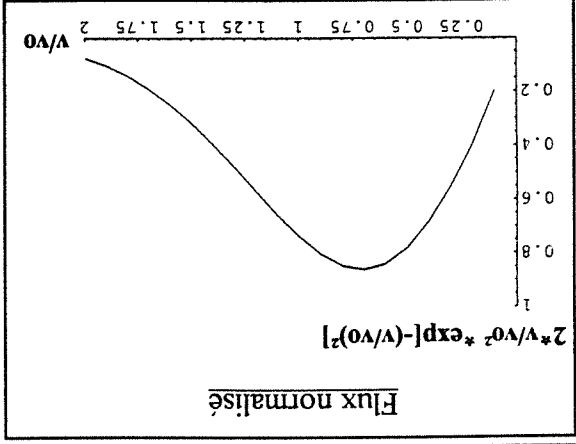
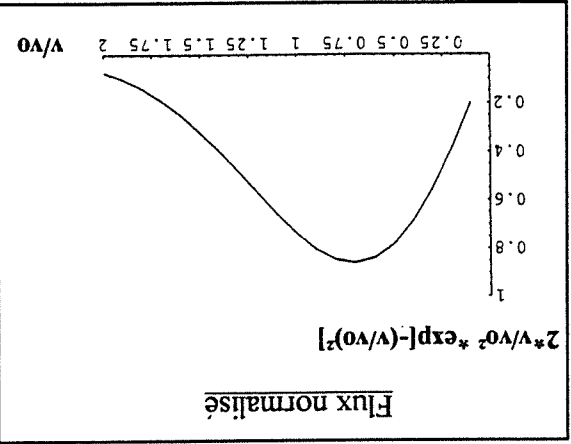
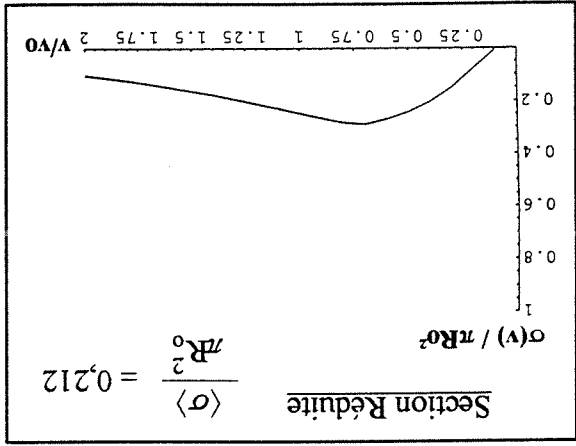
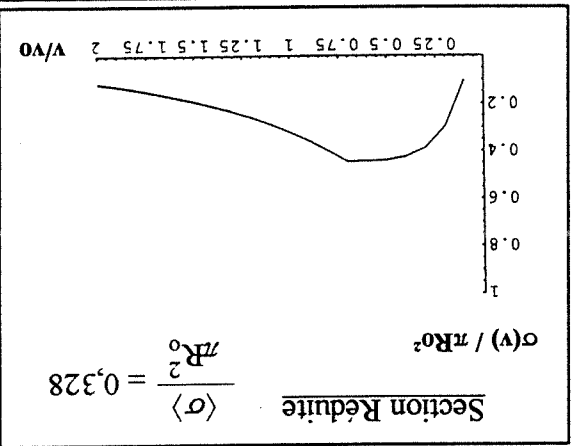
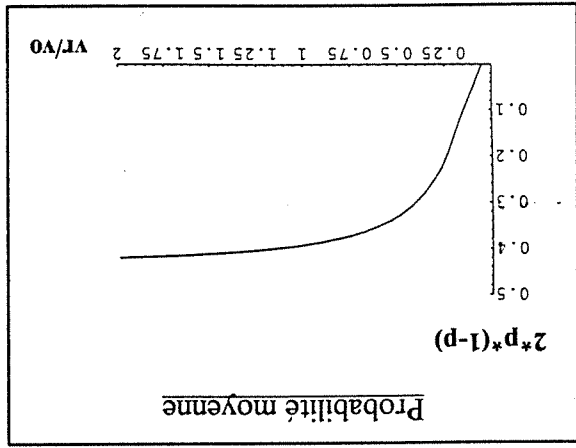
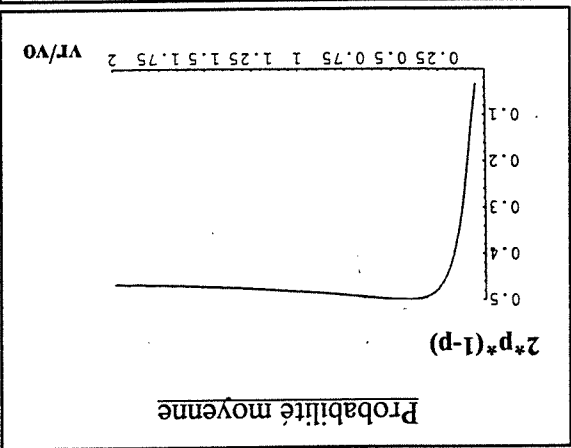
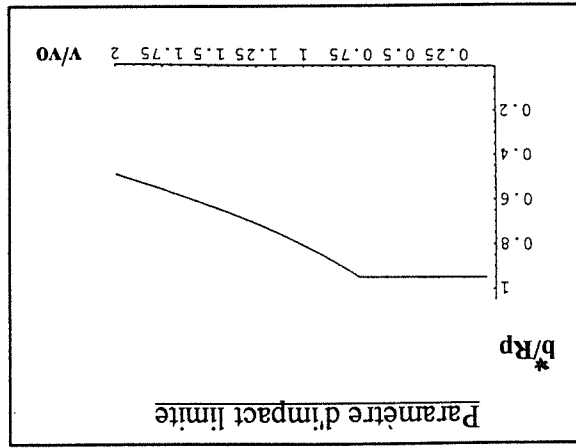
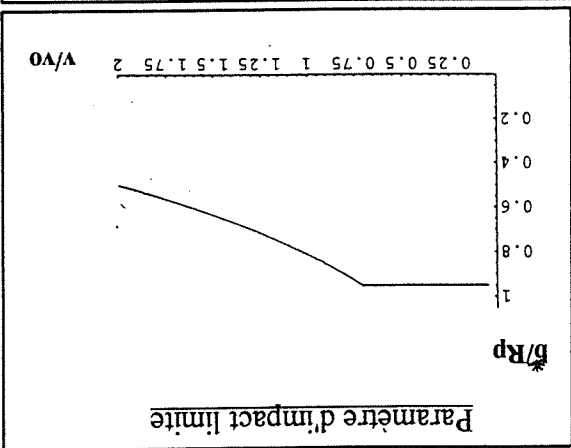
153 a_o pour Li₂. La moyenne statistique sur les états n'est pas comptée. Les sections partielles de transfert pour les quatre états 0_{σ}^w sont données dans le tableau récapitulatif

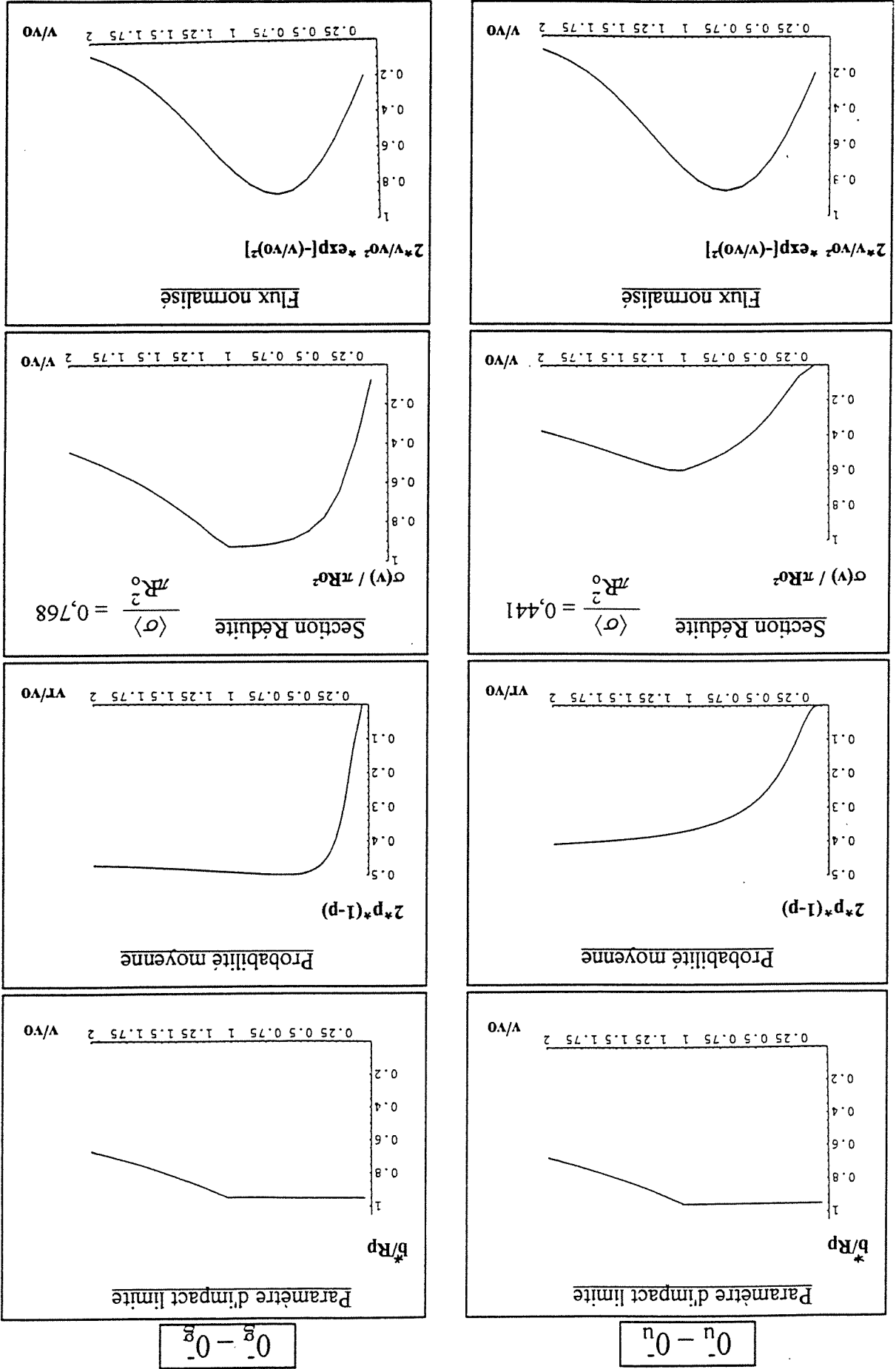
(5.5).

Dans notre cas $v_o = 1750 \text{ m/s}$ et $R_o = 153 a_o$.

$$0_+ - 0_+^n$$

$$0_+ - 0_+^g$$





$0_u^- - 0_g^-$

$0_u^- - 0_u^-$

Tableau 5.4: Paramètres du modèle exponentiel pour le couplage radial $1\omega - 1\omega$. les valeurs indiquées dans la table sont déterminées graphiquement (voir les figures de chaque cas de couplage)

$1\omega - 1\omega$	ω	$X_m = \frac{\lambda_p}{\lambda_m} = \cos(2\theta_0)$	$\frac{\Delta U_m}{\Delta \epsilon} = \sin(2\theta_0)$	R_p/R_o	$Y_p = \frac{\Delta U_p}{\Delta \epsilon} = 2 \sin(\theta_0)$	$\lambda_p = \omega(R_o/R_p)^3$	λ_m
$1\omega^g - 1\omega^g$	+1	-1/6	0,986	$3^{1/3}=1,44$	1,527	1/3	-1/18
$1\omega^g - 1\omega^g$	+1	1/4	0,968	1	1,224	1	1/4
$1\omega^g - 1\omega^g$	-1	1/4	0,968	$2^{1/3}=1,26$	1,224	-1/2	-1/8
$1\omega^g - 1\omega^g$	-1	-1/6	0,986	$3^{1/3}=1,44$	1,527	-1/3	1/18

5.7.3 Section efficace de transfert pour le couplage radial des états 1ω . Principe du calcul.

La diagonalisation de la matrice $H(1\omega)$ (5.27) donne les énergies des six états adiabatiques

$$U_{a,b}(1\omega) | H | - U_{a,b}(1\omega) 1 | = 0$$

On notera $1_{(0)}^n$ et $1_{(0)}^g$ les deux états issus de $(2S_{1/2}+2P_{1/2})$ et $1_{(1)}^n, 1_{(2)}^n$ et $1_{(1)}^g, 1_{(2)}^g$ les quatre états issus de $(2S_{1/2}+2P_{3/2})$. Ces états sont représentés dans la figure (5.3). On remarquera que l'état $1_{(0)}^g$ est couplé radialement aux deux états $1_{(1)}^g$ et $1_{(2)}^g$ à la fois. Pour traiter correctement le problème il serait nécessaire d'effectuer un calcul à trois états couplés. De même pour l'état $1_{(0)}^n$ couplé aux deux états $1_{(1)}^n$ et $1_{(2)}^n$.

Notre calcul évalue séparément les contributions à la section de transfert $3/2 \rightarrow 1/2$ du couplage $1_{(0)}^g-1_{(1)}^g$ et du couplage $1_{(0)}^g-1_{(2)}^g$. De même pour les couplages $1_{(0)}^n-1_{(1)}^n$ et $1_{(0)}^n-1_{(2)}^n$.

La validité de cette approximation sera discutée plus loin.

Les résultats pour le transfert $3/2 \rightarrow 1/2$ par couplage radial des états $1\omega-1\omega$, sont

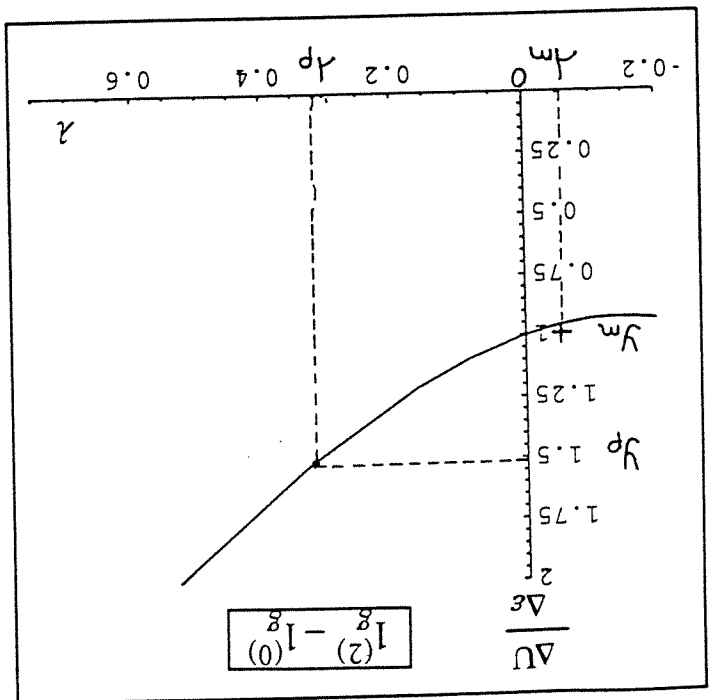
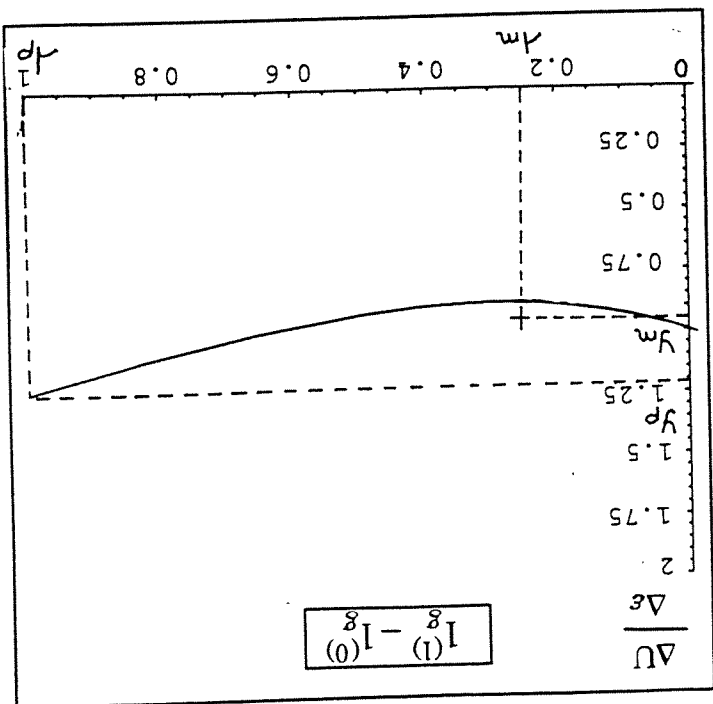
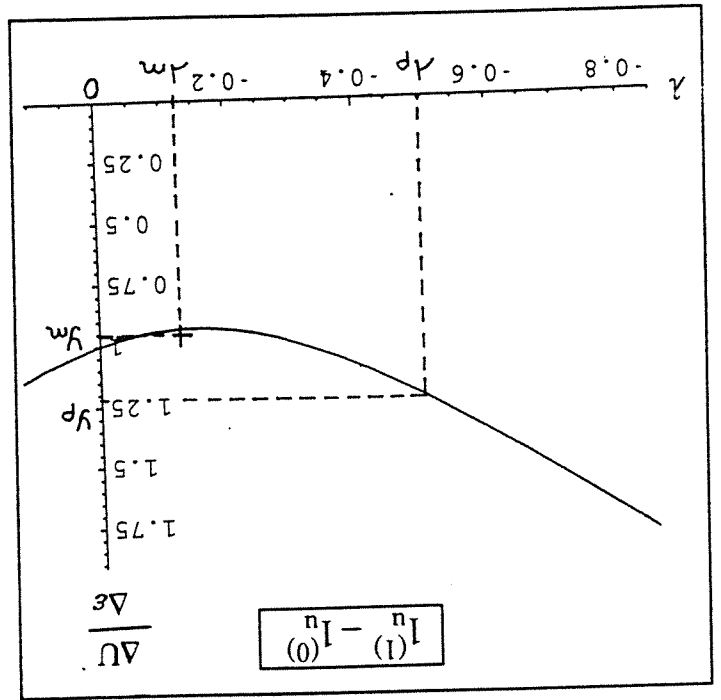
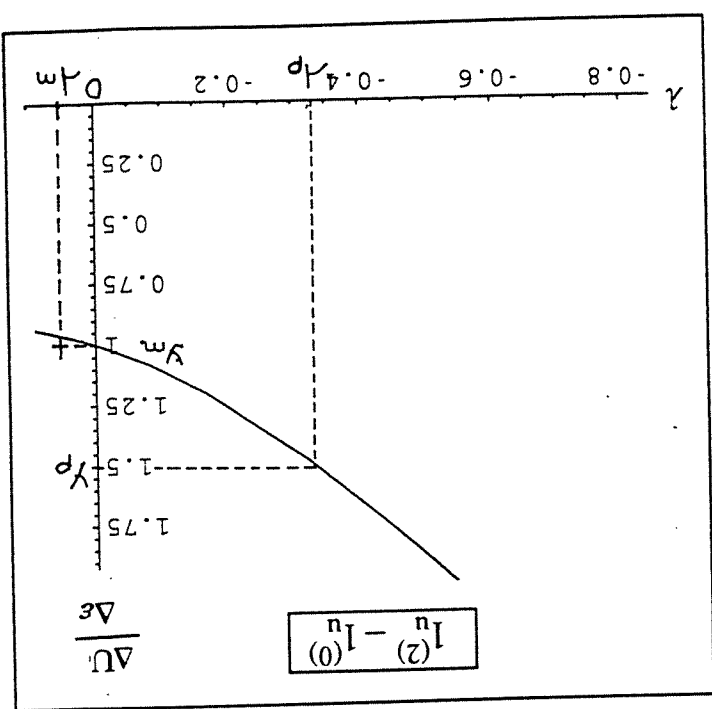
représentés sur les figures qui suivent en fonction de la vitesse de collision ramenée à $v_o = 1750m/s$. En moyennant sur les vitesses on calcule la section partielle de transfert

$\langle v \rangle$ ramenée à la section maximale standard $\pi R_o^2 (R_o = 153 a_o)$ sans tenir compte du poids statistique $\frac{1}{g} = \frac{1}{16}$. Les sections partielles de transfert pour les quatre états 1ω sont données

dans le tableau récapitulatif (5.5).

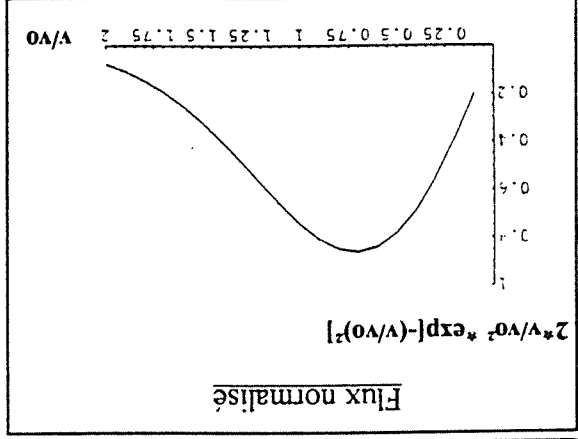
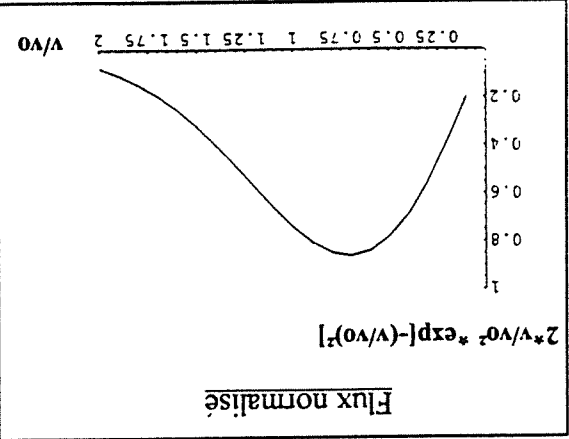
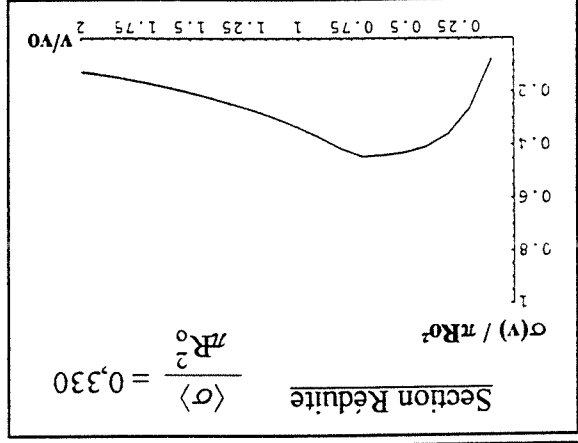
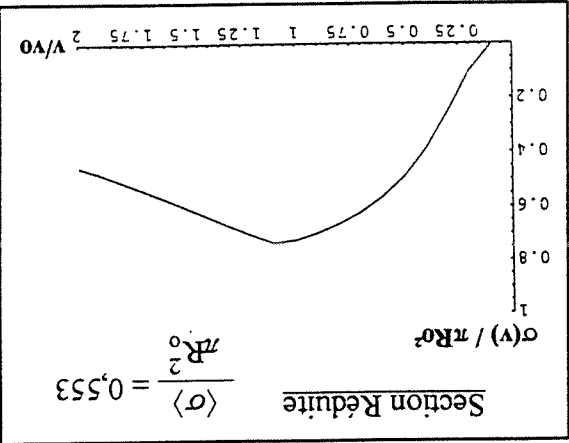
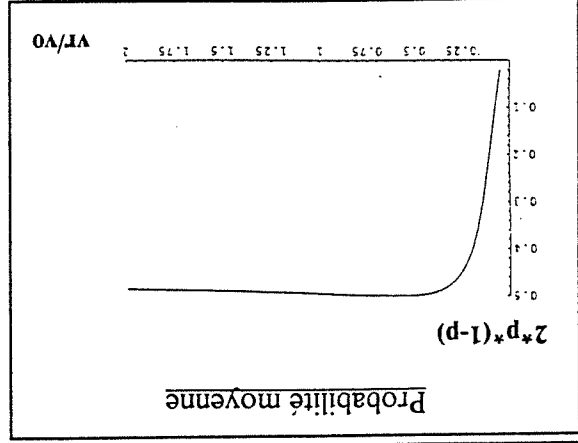
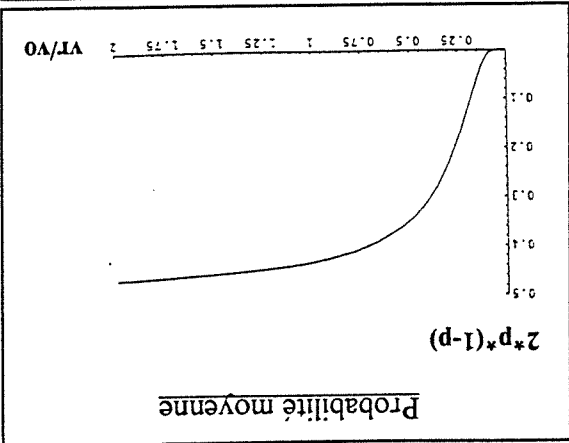
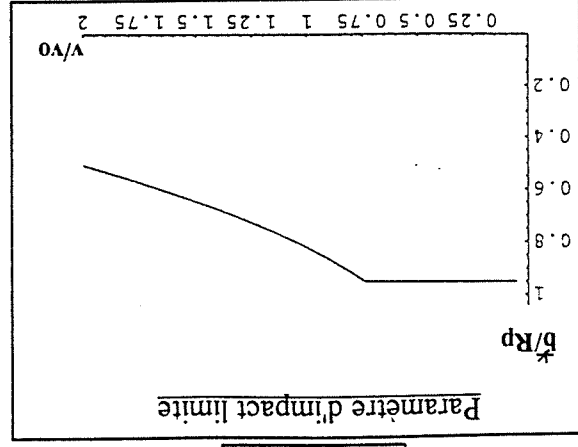
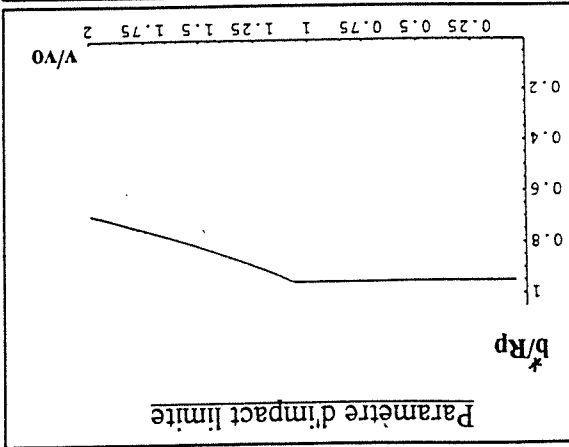
couplage.

Figure 5.13: Couplage radial $1\omega-1\omega$. Les différences d'énergie $\Delta U(1\omega)$ sont représentées en fonction de $\lambda = \omega R_0^2/R^2$. On a indiqué dans chaque cas la valeur de λ_p qui correspond au milieu de la région d'interaction et la valeur de λ_m utilisée pour le calcul des paramètres de



$$I_g^{(2)} - I_g^{(0)}$$

$$I_g^{(1)} - I_g^{(0)}$$



$$I_n^{(1)} - I_n^{(0)}$$

$$I_n^{(2)} - I_n^{(0)}$$

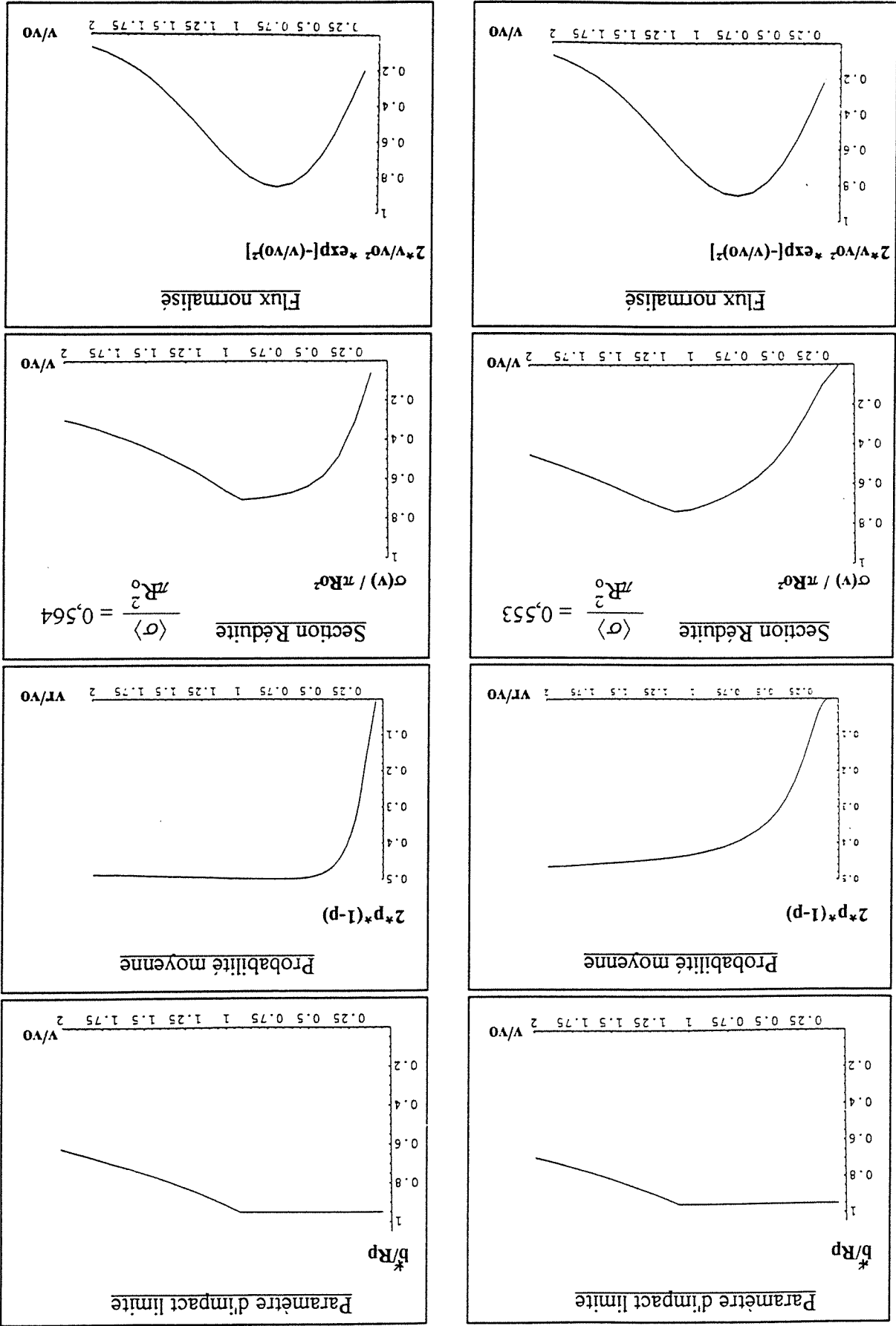


Tableau 5.5: Contributions des différents couplages à la section de transfert $(3/2 \rightarrow 1/2)$ et $(1/2 \rightarrow 3/2)$ pour $Li-Li$. (Couplage radial $0^+_n-0^+_n$, $1^-_{n-1}0^+_n$ et Couplage rotationnel $0^+_n-1^-_n$ encadré).

La section moyenne de transfert $\langle \sigma(3/2 \rightarrow 1/2) \rangle = 0,359 q_0 \approx 7400 A^2$ correspond à la somme des contributions du tableau de droite (données en unités de $q_0 = \pi R_0^2 = 2,06 \cdot 10^4 A^2$). La section moyenne de transfert du processus inverse est obtenue en additionnant les contributions du tableau du bas. Le facteur $1/16$ est le poids statistique de l'état de départ issu de $Li(2S_{1/2})$. La section moyenne de transfert du processus inverse est obtenue en additionnant les contributions du tableau du bas. Le facteur $1/8$ est le poids statistique de l'état de départ issu de $Li(2P_{1/2})$.

$Li(2S_{1/2})$. Finalement on obtient:

$$\frac{\langle \sigma(1/2 \rightarrow 3/2) \rangle}{\langle \sigma(3/2 \rightarrow 1/2) \rangle} = 2$$

$0,212$	$0,768$	$0,330$	$0,330$	$0,328$	$0,441$	$0,015$	$0,015$
$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$	$\frac{8 \times 2}{8}$	$\frac{8 \times 2}{8}$
$\langle \sigma(1/2 \rightarrow 3/2) \rangle$							
		$0,553$	$0,553$			$0,564$	$0,553$
		$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$			$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$

		$2P_{3/2} + 2S_{1/2}$							
0^+_g	0^+_g							$0,212$	
	0^-_g							$0,768$	
$1^g_{(1)}$	-1		$0,330$						
	+1		$0,330$						
$1^g_{(2)}$	-1			$0,553$					
	+1			$0,553$					
0^+_n						$0,328$			
0^-_n						$0,441$			
$1^{(1)}_n$	-1						$0,564$		
	+1						$0,564$		
$1^{(2)}_n$	-1						$0,553$		
	+1						$0,553$		
									$0,553$
									$0,015$
									$0,015$
									$0,212$
									$0,768$
									$0,330$
									$0,330$
									$0,553$
									$0,553$
									$0,441$
									$0,564$
									$0,564$
									$0,015$
									$0,015$
									$0,212$
									$0,768$
									$0,330$
									$0,330$
									$0,553$
									$0,553$
									$0,441$
									$0,564$
									$0,564$
									$0,015$
									$0,015$
									$0,212$
									$0,768$
									$0,330$
									$0,330$
									$0,553$
									$0,553$
									$0,441$
									$0,564$
									$0,564$
									$0,015$
									$0,015$
									$0,212$
									$0,768$
									$0,330$
									$0,330$
									$0,553$
									$0,553$
									$0,441$
									$0,564$
									$0,564$
									$0,015$
									$0,015$
									$0,212$
									$0,768$
									$0,330$
									$0,330$
									$0,553$
									$0,553$
									$0,441$
									$0,564$
									$0,564$
									$0,015$
									$0,015$
									$0,212$
									$0,768$
									$0,330$
									$0,330$
									$0,553$
									$0,553$
									$0,441$
									$0,564$
									$0,564$
									$0,015$
									$0,015$
									$0,212$
									$0,768$
									$0,330$
									$0,330$
									$0,553$
									$0,553$
									$0,441$
									$0,564$
									$0,564$
									$0,015$
									$0,015$
									$0,212$
									$0,768$
									$0,330$
									$0,330$
									$0,553$
									$0,553$
									$0,441$
									$0,564$
									$0,564$
									$0,015$
									$0,015$
									$0,212$
									$0,768$
									$0,330$
									$0,330$
									$0,553$
									$0,553$
									$0,441$
									$0,564$
									$0,564$
									$0,015$
									$0,015$
									$0,212$
									$0,768$
									$0,330$
									$0,330$
									$0,553$
									$0,553$
									$0,441$
									$0,564$
									$0,564$
									$0,015$
									$0,015$
									$0,212$
									$0,768$
									$0,330$
									$0,330$
									$0,553$
									$0,553$
									$0,441$
									$0,564$
									$0,564$
									$0,015$
									$0,015$
									$0,212$
									$0,768$
									$0,330$
									$0,330$
									$0,553$
									$0,553$
									$0,441$
									$0,564$
									$0,564$
									$0,015$
									$0,015$
									$0,212$
									$0,768$
									$0,330$
									$0,330$
									$0,553$
									$0,553$
									$0,441$
									$0,564$
									$0,564$
									$0,015$
									$0,015$
									$0,212$
									$0,768$
									$0,330$
									$0,330$
									$0,553$
									$0,553$
									$0,441$
									$0,564$
									$0,564$
									$0,015$
									$0,015$

Coriolis

tre termes de différente symétrie. Couplage de

Les transitions entre termes de différente symétrie sont produites par la rotation de l'axe internucléaire au cours de la collision. (Annexe D).

Si les termes ne se croisent pas, alors le couplage contient un terme exponentiel du même genre que dans le cas des termes du même symétrie (couplage $0_g^{\omega} - 0_g^{\omega}$ et $1_u - 1_u$) avec en plus un facteur dû au changement de symétrie de la fonction d'onde au moment de la transition. La probabilité de transition devient plus importante lorsque les termes de différentes symétries se croisent et nous ne considérons que ce cas. Une telle situation se présente pour les termes 0_g^+ - 1_g et 0_u^+ - 1_u qui se coupent aux points R_{sg} et R_{su} (à $210 a_0$ et $150 a_0$ pour Li-Li (figure 5.3)).

Pour un passage au point de croisement en $R = R_{si}$, la probabilité de transition $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ ($|1_g\rangle \rightarrow |0_g^+\rangle$ ou $|0_u^+\rangle \rightarrow |1_u\rangle$) est donnée par:

$$p = 1 - e^{-2\pi\delta_{cor}} \quad (5.66)$$

$$2\pi\delta_{cor} = \frac{2\pi \hbar |J_{ab}^2|_2 v}{b^2} \frac{\Delta F_{si}^{ab} R_{si}^4}{v_{si}/v} \quad (5.67)$$

où $J_{ab}^2 = \langle a | J_x | b \rangle_{R_{si}}$ est l'élément de matrice de la projection du moment angulaire électronique total sur la normale au plan de rotation des atomes en collision (exprimé en unités de \hbar) et ΔF_{si}^{ab} le valeur absolue de la différence de perte des états au point de croisement. v est la vitesse initiale des atomes en collision, b le paramètre d'impact et v_{si} la vitesse radiale au point de croisement.

$$v_{si}/v = \left[1 - \frac{R_{si}^2}{b^2} - \frac{R_{si}^2}{U_{si}^2} \right]^{1/2} = \left[1 - \frac{R_{si}^2}{b^2} + \frac{E}{U_{si}^2} \right]^{1/2} \quad (5.68)$$

Le terme négatif $U_{si}^2 = U^2(R_{si}) - U^2(\infty)$ représente l'énergie potentielle à l'intersection et $E = \frac{1}{2}mv^2$ est l'énergie cinétique initiale des paires en collision.

Limite de validité du modèle

La probabilité de transition pour 1 passage dans la région de croisement doit être faible,

ce qui implique que $2\pi\delta_{cor} \ll 1$. Pour $b \approx R_{s,i}$ et $U_{s,i} \gg E$ on peut donner un ordre de

grandeur du terme avec $J_{ab}^i \approx 1$.

$$(5.69) \quad 2\pi\delta_{cor} \approx 2\pi \frac{\Delta F_{a,b}^i R_{s,i}^2}{h\nu}$$

Le tableau (5.8) donne une valeur moyenne du terme $2\pi\delta_{cor}$ pour le couplage $0_+^n - 1_n$ aux

énergies thermiques. Il est de l'ordre de 0,2 pour Na-Na et de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$ pour Cs-Cs.

Dans le cas de la collision Li-Li il est de l'ordre de 3.

5.9 Section efficace de transfert par couplage de

Coriolis

Pour deux passages dans la région de croisement $R = R_{s,i}$ la probabilité de transition

$|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ est donnée par:

$$\mathcal{P}_{(i)}^{ab} = 2 \sin^2(\eta_i) \mathcal{P}_{(i)}^{ab}$$

$$\text{ou } \mathcal{P}_{(i)}^{ab} = 2p(1-p)$$

$\mathcal{P}_{(i)}^{ab}$ est la probabilité moyenne et η_i la demi phase développée en suivant les termes

adiabatiques.

Dans l'approximation de la trajectoire rectiligne au voisinage de la zone de croisement

$(|U_i^s| \gg E)$ la section totale de transfert est:

$$(5.70) \quad \sigma_{(i)}^{ab}(v) = \int_{R_{s,i}} \mathcal{P}_{(i)}^{ab}(b, v) 2\pi b db$$

Comme précédemment le terme $\sin^2(\eta_i)$ oscille très rapidement avec le paramètre

d'impact et peut être remplacé par sa valeur moyenne $1/2$ jusqu'à une valeur b^* pour laquelle

on a $\eta_i(b^*, v) \approx 1/\pi$ (critère de Firsov, section (5.6.4)). On a alors:

$$(5.71) \quad \sigma_{(i)}^{ab}(v) = \int_{mn(R_{s,i}, b^*)} \mathcal{P}_{(i)}^{ab} 2\pi b db$$

La contribution du couplage rotationnel $0^+_n-1_n$ à la section de transfert $3/2 \rightarrow 1/2$ est obtenue pour une moyenne sur les états électroniques de départ dont la multiplicité est:

$$(5.72) \quad \langle \frac{g_n}{m_i} \langle \sigma_n^{ab}(v) \rangle \rangle = \langle \sigma_n^{(3/2 \rightarrow 1/2)} \rangle$$

où le deuxième terme correspond à une moyenne sur les vitesses et $\frac{g_n}{m_i}$ à une moyenne sur les états de départ. $m_i = 1$ est la multiplicité de l'état 0^+_n , et $g_n = 2(2J_A + 1)(2J_B + 1) = 16$ est la multiplicité du niveau $|a\rangle$ de départ $2F_{3/2} + 2S_{1/2}$.

Dans le cas $|1_g\rangle \rightarrow |0^+_g\rangle$ la multiplicité de l'état de départ est $m_i = 2$. On prendra

$$m_i/g_n = 2/16.$$

Remarque:

La contribution du couplage $1_n-0^+_n$ à la section de transfert inverse $1/2 \rightarrow 3/2$ est:

$$(5.73) \quad \langle \sigma_n^{(1/2 \rightarrow 3/2)} \rangle = 2 \langle \sigma_n^{(3/2 \rightarrow 1/2)} \rangle$$

dans le cas où $|U_n^s| \gg E$. Le facteur 2 est lié au rapport des poids statistiques $1/g_n = 1/16$ et $1/g_b = 1/8$ des états de départ.

Nous allons voir dans la suite que la collision Li-Li aux énergies thermiques est essentiellement différente pour ces deux couplages Coriolis des autres paires d'alcalin.

Collision Na-Na, K-K, Rb-Rb et Cs-Cs aux énergies thermiques

Dans tous ces cas le couplage de Coriolis est suffisamment faible (voir tableau 5.8) pour

que l'on puisse écrire:

$$(5.74) \quad \mathcal{P}_{(i)}^{ab} = 2 \left[1 - e^{-2\pi\delta_{cor}} \right] e^{-2\pi\delta_{cor}} \approx 4\pi\delta_{cor}$$

Dan ce cas l'intégration de la probabilité moyenne sur tous les paramètres d'impact donne:

$$\sigma_{(i)}^{ab}(v) = \frac{3}{16\pi^2} \frac{\Delta F_{(i)}^{ab}}{h |J_i^{ab}|^2} \left(\frac{\mu}{2} \right)^{1/2} \frac{E}{(E + |U_i^s|)^{3/2}}$$

(5.75)

$$\sigma_{(i)}^{ab}(v) \approx \frac{3}{16\pi^2} \frac{\Delta F_{(i)}^{ab}}{h |J_i^{ab}|^2} v \quad \text{pour } |U_i^s| \gg E$$

Pour calculer la section efficace moyenne sur la distribution de vitesse, où $D(v)dv$ est la probabilité pour que la vitesse relative des atomes en collision soit comprise entre v et $v + dv$

on doit écrire:

$$(5.76) \quad \langle \sigma_{3/2+1/2}^{(i)} \rangle = \frac{m_i}{1} \int_0^\infty \frac{g_a \langle v \rangle}{\sigma_{ab}^{(i)}(v)} v D(v) dv$$

On remarque que dans le cas où l'on a $|U^{(i)}| \gg E$:

$$(5.77) \quad \langle \sigma_{3/2-1/2}^{(i)} \rangle = \frac{g_a}{m_i} \frac{3}{16\pi^2} \frac{\Delta F_{ab}^{(i)}}{h |J_{ab}^{(i)}|_2} \langle v \rangle$$

Section de transfert en cellule à la température T

En cellule, le rapport du carré de la vitesse quadratique moyenne sur la vitesse moyenne

est (Annexe E):

$$(5.78) \quad \frac{\langle v_2 \rangle}{\langle v \rangle} = \frac{3\sqrt{\pi}}{2\sqrt{2}} \left(\frac{h}{kT} \right)_{1/2}$$

Pour $|U^{(i)}| \gg E$ la section efficace moyenne sur la distribution de vitesse relative est:

$$(5.79) \quad \langle \sigma_{3/2-1/2}^{(i)} \rangle_{cellule} \simeq \frac{g_a}{m_i} \frac{8\pi^2 \sqrt{\pi} h |J_{ab}^{(i)}|_2}{kT} \left(\frac{h}{kT} \right)_{1/2} \Delta F_{ab}^{(i)}$$

Lorsque $|U^{(i)}|$ n'est pas négligeable devant E la vitesse en R_{si} est différente de la

vitesse à l'infini v et la section comporte un facteur multiplicatif $f(y)$ qui tient compte de l'augmentation du couplage de Coriolis dû à l'accélération au point de croisement en R_{si} .

Dans ce cas:

$$(5.80) \quad \langle \sigma_{3/2+1/2}^{(i)} \rangle_{cellule} \simeq \frac{g_a}{m_i} \frac{8\pi^2 \sqrt{\pi} h |J_{ab}^{(i)}|_2}{kT} \left(\frac{h}{kT} \right)_{1/2} f(y)$$

$$f(y) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} x^{3/2} e^{-x} dx$$

$$\frac{kT}{|U^{(i)}|} = y$$

$$1 = f(0) \simeq f(y) \quad \text{pour } |U^{(i)}| \gg kT$$

Section de transfert en jet sortant d'un four à la température T

En jet, le rapport du carré de la vitesse quadratique moyenne sur la vitesse moyenne est

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \left(\frac{\mu}{kT} \right)^{1/2} \quad \text{(Annexe E):} \quad (5.81)$$

Pour $|U^s| \gg E$, la section efficace moyenne sur la distribution de vitesse relative est:

$$\langle \sigma_{3/2+1/2}^j \rangle_{jet} \approx \frac{g_a}{3} \frac{m_i 8\pi^2 \sqrt{\pi} \hbar |J_i^{ab}|^2}{kT} \left(\frac{\mu}{kT} \right)^{1/2} \Delta F_{(i)}^{ab} \quad (5.82)$$

En comparant avec la valeur en cellule, la section de transfert moyenne en jet sortant d'un four à la température T est la même que celle en cellule à une température

$$T_1 = \frac{2}{9} T$$

5.9.1 Couplage $1_g \rightarrow 0_+^g$ et $0_+^n \rightarrow 1_u$. Calcul des paramètres.

La différence de pente $\Delta F_{(i)}^{ab}$ des termes au croisement est:

$$\begin{aligned} \Delta F_{(i)}^{ab} &= \frac{d}{dR} [U^a(R) - U^b(R)]_{R=R_{s,i}} \\ &= \frac{d}{d\lambda} [U^a(\lambda) - U^b(\lambda)]_{\lambda=R_{s,i}} \times \left(\frac{dR}{d\lambda} \right)_{R=R_{s,i}} \\ &= \frac{R_2^d}{R_3} = \frac{R_3 \Delta \epsilon}{R_3} \quad \text{avec } \lambda(R) \\ &= \left(\frac{d^2}{d\epsilon} \right)^{1/3} \quad \text{et } R_o \quad (153 \text{ a}_o \text{ pour Li-Li}) \end{aligned}$$

Une autre manière utile d'exprimer $\Delta F_{(i)}^{ab}$ pour les calculs est la suivante [6]:

$$\Delta F_{(i)}^{ab} = 3\phi_i \chi^{1/3} \frac{R_o}{\Delta \epsilon}$$

$$\phi_i = \frac{\chi^{s,i}}{d} \frac{\Delta \epsilon}{d} [U^a(\lambda) - U^b(\lambda)]_{\lambda=\chi^{s,i}}$$

Les valeurs de chaque terme nécessaires pour le calcul de $\Delta F_{(i)}^{ab}$ sont indiquées dans la table

$0_+^n \rightarrow 1_n$	
$\lambda^{s,n} = 1,04$	$\lambda^{s,g} = 0,375$
$\varphi^n = 0,31$	$\varphi^g = 0,915$
$R^{s,n} = 0,987R_0$	$R^{s,g} = 1,38R_0$
$U^{s,n} = 1,47\Delta\epsilon$	$U^{s,g} = 0,53\Delta\epsilon$
$\Delta F^{(n)} = 0,942\frac{R_0}{\Delta\epsilon}$	$\Delta F^{(g)} = 1,98\frac{R_0}{\Delta\epsilon}$

Tableau 5.6: Constantes utilisées pour le calcul des couplages de Coriolis

[6]

Valeurs des éléments de matrice J_{ab}^i

Pour les transitions $1_g \rightarrow 0_+^g$: Les fonctions d'onde moléculaires dans la région des atomes

libres (FA) correspondent aux fonctions d'ondes atomiques ${}^2P_{3/2} + {}^2S_{1/2}$ et ${}^2P_{1/2} + {}^2S_{1/2}$,

et dans la région de l'interaction dipolaire résonante (RDI) aux termes ${}^1\Pi_{1g}$ et ${}^3\Pi_{0g}$ qui

proviennent du couplage de Hund (a). Nikitin montre que dans les deux régions J_{ab}^i est nul

en raison de la règle de sélection sur Δl dans la région (FA) et de la règle de sélection sur

ΔS dans la région (RDI).

Pour les transitions $0_+^n \rightarrow 1_n$: La situation est différente car les termes ${}^3\Pi_{1n}$ et ${}^3\Pi_{0n}$ formés

par le couplage de Hund (a) sont mélangés par la rotation. En conséquence, l'élément de

matrice atteint presque sa valeur maximale $1/\sqrt{2}$ dans la région de l'interaction dipolaire

résonante (RDI).

La valeur précise des éléments de matrice J_{ab}^i au point de croisement $R_{s,g}$ (1,38 R_0) et

$R_{s,n}$ (0,99 R_0) obtenue par diagonalisation de la matrice d'énergie des états 0_+^n et 1_n est

donné par Nikitin:

$$\langle 1_g | J_x | 0_+^g \rangle \gg \langle 1_n | J_x | 0_+^n \rangle \approx 0,61$$

La contribution du couplage $0_+^n - 1_n$ aux sections $\sigma(3/2 \rightarrow 1/2)$ est prédominante com-

parée à celle due au couplage $1_g - 0_+^g$ que l'on négligera.

5.10 Section de transfert $\langle \sigma(3/2 \rightarrow 1/2) \rangle$ pour les paires

Na-Na, ... , Cs-Cs.

Dashevskaya et Nikitin calculent pour toutes les paires d'alcalin (sauf pour la paire Li-Li)

la section moyenne de transfert ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ aux énergies thermiques. Ils montrent qu'elle est principalement le fait du seul couplage de Coriolis entre deux termes $0^+_+ - 1_n$, les autres contributions (couplage radial entre termes de la même symétrie, ou couplages rotationnels entre termes qui ne se croisent pas) étant plus petites d'un ordre de grandeur au moins.

L'expression (5.80) de $\langle \sigma^n(3/2 \rightarrow 1/2) \rangle$ donnée pour le couplage $0^+_+ - 1_n$ représente donc la section totale moyenne de transfert $3/2 \rightarrow 1/2$ (en cellule) pour les paires d'alcalins depuis Na à Cs. La condition de couplage rotationnel faible ($2\pi\delta_{cor} \gg 1$) est respectée comme le montrent les valeurs de la table (5.8). Le poids statistique de l'état 0^+_+ issu de $|a\rangle = 2S_{1/2} + 2F_{3/2}$ est $m_i/g_a = 1/16$. Le calcul s'effectue en prenant:

$$J_n^{ab} = 0,61$$

$$\Delta F_n^{ab} = 0,942 \frac{R_o}{\Delta \epsilon}$$

$$R_o = \text{avec } \left(\frac{d^2}{\Delta \epsilon} \right)^{1/3}$$

$$\text{Finalement } \langle \sigma^n(3/2 \rightarrow 1/2) \rangle_{cellule} \simeq \frac{2,30 R_o}{0,940 \Delta \epsilon} \left(\frac{h}{kT} \right)^{1/2} f(y)$$

Les résultats de ce calcul sont indiqués dans le tableau (5.7) pour tous les paires d'alcalin.

5.11 Section de transfert $\langle \sigma^n(1/2 \rightarrow 3/2) \rangle$ pour Na-Na,

... , Cs-Cs.

Lorsque l'énergie de collision est grande devant l'espacement des niveaux de structure fine ($\Delta \epsilon \gg kT$), l'expression (5.80) de $\langle \sigma^n(3/2 \rightarrow 1/2) \rangle$ permet également de calculer la section moyenne $\langle \sigma^n(1/2 \rightarrow 3/2) \rangle$ du processus inverse. Dans ce cas de couplage ($1_n - 0^+_+$) le

Collision	$\Delta \epsilon$ a.u. (cm^{-1})	d^2 a.u.	R_o a.u.	$R_{s,n} =$ $0,987R_o$ a.u.	ΔF_n^{ab} a.u.	T_{cell} (K)	$f(y)$
7Li	$1,52 \cdot 10^{-6}(0,335)$	5,49	153	151	$0,935 \cdot 10^{-8}$		1,0
${}^{23}Na$	$0,78 \cdot 10^{-4}(17,0)$	6,36	43,3	42,7	$1,8 \cdot 10^{-6}$	423	1,09
${}^{39}K$	$2,65 \cdot 10^{-4}(58,1)$	8,36	31,6	31,1	$8,38 \cdot 10^{-6}$	360	1,38
${}^{85,5}Rb$	$10,8 \cdot 10^{-4}(236)$	9,16	20,3	20,1	$53,7 \cdot 10^{-6}$	330	3,22
${}^{133}Cs$	$25,2 \cdot 10^{-4}(551)$	10,66	16,1	15,9	$156,5 \cdot 10^{-6}$	310	7,7

Collision	$\mu = \frac{m}{2}$ a.u.	K	T	$v_o = \sqrt{kT/\mu}$ ms^{-1}	v_o a.u.	$\langle \sigma \rangle_{th}^{(a)}$ a_o^2	$\langle \sigma \rangle_{exp}^{(b)}$ a_o^2
7Li	3,5	1300	1750	$0,800 \cdot 10^{-3}$			
${}^{23}Na$	11,5	423	549	$0,251 \cdot 10^{-3}$	360	1000	
${}^{39}K$	19,5	360	389	$0,178 \cdot 10^{-3}$	73	900	
${}^{85,5}Rb$	42,7	330	251	$0,115 \cdot 10^{-3}$	17	240	
${}^{133}Cs$	66,5	310	195	$0,089 \cdot 10^{-3}$	15	110	

(a) section théorique ($\sigma_{3/2} \rightarrow 1/2$) Dashvskaya et Nikitin [6](b) section expérimentale ($\sigma_{3/2} \rightarrow 1/2$) en cellule par Krause [1]Tableau 5.7: Sections de transfert $3/2 \rightarrow 1/2$ et Section de capture

pois statistique de l'état 1_n issu de $2S_{1/2} + 2F_{1/2}$ est $m_i/g_b = 2/8$ et $m_i/g_a = 1/16$ pour le terme 0_+^n issu de $2S_{1/2} + 2F_{3/2}$.

En remarquant que la probabilité de transition $0_+^n \rightarrow 1_n$ se partage de manière égale sur les deux composantes $j_z = \pm 1$ de l'état 1_n on obtient.

$$(5.83) \quad \frac{\langle \sigma(1/2 \rightarrow 3/2) \rangle}{\langle \sigma(3/2 \rightarrow 1/2) \rangle} \approx \frac{\frac{1}{2} \times \frac{1}{8}}{\frac{1}{16}} = 2$$

Lorsque $\Delta \epsilon$ n'est pas négligeable devant kT (K, Rb, Cs) le transfert $1/2 \rightarrow 3/2$ est limité aux collisions dont l'énergie cinétique est supérieure à $\Delta \epsilon$:

$$(5.84) \quad \frac{\langle \sigma(1/2 \rightarrow 3/2) \rangle}{\langle \sigma(3/2 \rightarrow 1/2) \rangle} = 2 \exp\left[-\frac{\Delta \epsilon}{kT}\right]$$

5.11.1 Contribution du couplage $0_+^n - 1_n$ à la section $\sigma(3/2 \rightarrow 1/2)$ pour le système Li-Li aux énergies thermiques

A la différence des autres paires d'alcalins (Na-Na, K-K, Rb-Rb, Cs-Cs), l'approximation de couplage faible pour les états $0_+^n - 1_n$ ($\mathcal{P}^{ab} \approx 4\pi\delta_{cor}$) n'est plus valable pour la collision Li-Li aux énergies thermiques et nous prendrons:

$$\mathcal{P}^{ab} = 2 \left(1 - e^{-2\pi\delta_{cor}^n} \right) e^{-2\pi\delta_{cor}^n}$$

$$\text{où } 2\pi\delta_{cor} = 2\pi \frac{\hbar |J_n^{ab}|^2 v}{J_n^{ab} R_{s,n}^4} b^2 \left[1 - \frac{R_{s,n}^2}{b^2} + \frac{E}{|U_{s,n}|} \right]^{-(1/2)}$$

Comme $|U_{s,n}| = 1,47\Delta \epsilon$ est toujours très petit devant l'énergie cinétique initiale $E = \frac{1}{2}\mu v^2$, on écrit pour le calcul:

$$\begin{aligned} 2\pi\delta_{cor}^n &= A_n(v_o)g(z) \frac{2\pi\delta_{cor}^n}{v} \\ v_o &= \sqrt{\frac{\mu}{kT}} \\ z &= \frac{R_{s,n}}{b} \\ g(z) &= \frac{(1-z^2)^{1/2}}{z^2} \\ A_n(v_o) &= \frac{\Delta F_n^{ab} R_{s,n}^2}{2\pi\hbar |J_n^{ab}|^2 v_o} \end{aligned}$$

Tableau 5.8: Validité du modèle de couplage faible, aux énergies thermiques pour les alcalins en cellule $2\pi\delta_{cor} \ll 1$. Le modèle n'est plus valable pour le système Li-Li

Evaluation du terme $2\pi\delta_{cor}^n$ aux énergies thermiques: le terme peut être évalué pour $v =$

v_0 et $z^2 = 1/2$. On obtient alors:

$$2\pi\delta_{cor}(v_0) = 0,7 \times A^n(v_0)$$

$$A^n(v_0) = 2,547 \frac{\Delta \epsilon R_0}{v_0}$$

Les valeurs données dans le tableau (5.8) confirment que le modèle de couplage rotationnel

faible utilisé pour les autres paires d'alcalins, n'est pas valable pour Li-Li.

Limitation des bornes d'intégration de $\sigma(v)$

La section efficace pour le processus de couplage rotationnel $0_n^+ - 1_n$ est:

$$\sigma^{ab}(v) = \int_0^{f_{mn}(R_{s,u}, b^*)} \mathcal{P}_{ab} 2\pi b db \quad (5.85)$$

Dans l'approximation de trajectoire rectiligne au point de croisement $R_{s,u}$, b^* est le paramètre d'impact limite pour lequel la phase $\eta(b, v)$ est égale à $\frac{\pi}{2}$ (critère de Firsov).

η est la moitié de la différence de phase développée sur les deux potentiels adiabatiques,

entre les instants t_1 et t_2 de traversée de la région d'interaction en $R = R_{s,u}$. La différence

$$\eta(b^*, v) = \frac{1}{2} \int_{t_2}^{t_1} \Delta U_{ab} \frac{1}{\hbar} dt = \frac{\pi}{2} \quad (5.86)$$

d'énergie des termes $0^+_n - 1_n$ est déterminée graphiquement pour les distances internucléaire

$$R > R_{s,n}:$$

$$\Delta U_{a,b} \approx \frac{\Delta \epsilon}{3} [1 - \exp\{\beta(R - R_s)\}] \quad (5.87)$$

$$\text{où } R_{s,n} = 0,987R_0 = 151a_0$$

$$\text{et } \beta \approx \frac{1}{0,75R_0}$$

Les états deviennent quasi-parallèles pour $R \leq 0,7R_0$ et tendent tous les deux vers l'état

$^3\Pi_u$ à courte distance.

Dans l'approximation de la trajectoire rectiligne (grandes valeurs de b) et en prenant un

écart constant, $\Delta U_{a,b} \approx \frac{\Delta \epsilon}{3}$, entre les termes $0^+_n - 1_n$ pour $R \leq R_{s,n}$ on a:

$$\eta(b, v) \approx \frac{1}{2} \frac{\Delta U_{ab}}{h} (t_1 - t_2) = \frac{\Delta \epsilon R_s}{3h} \frac{v}{R_s} \sqrt{1 - \frac{b^2}{R_s^2}} \quad (b > R_s) \quad (5.88)$$

$$b^* = R_s \left[1 - \frac{v^*}{v} \right]^{1/2} \quad (v > v^*) \quad (5.89)$$

$$v^* = \frac{\pi \Delta \epsilon}{h} R_s \quad (5.90)$$

On remarque que la condition $\eta(b, v) \geq \frac{\pi}{4}$ qui limite l'intégration de $\mathcal{P}_{ab}(b, v)$ aux

paramètres d'impact $b > b^*$, aboutit à une section $\sigma_n(v)$ nulle pour les vitesses supérieures

à $v^* \approx 0,3v_0 = 500$ m/s. Sur la figure (5.14) on a représenté la valeur du paramètre

d'impact limite en fonction de la vitesse v , la probabilité moyenne de transition en fonction

du paramètre d'impact b et de la vitesse radiale v_R au croisement et la dépendance avec v

de la section de transfert $\sigma_n(v)$. Le flux du jet sortant du four à 1300 K est également donné

en fonction de la vitesse relative de collision.

La valeur moyenne de la section de transfert pour le processus est:

$$\langle \sigma_n^{3/2-1/2} \rangle = \frac{1}{16} \times 0,015 \times \pi R_0^2 \approx 20 \text{ \AA}^2 \quad (5.91)$$

Par rapport aux autres alcalins la section de transfert trouvée pour ce processus est faible.

Le faible écart entre les états $0^+_n - 1_n$ ($\Delta \epsilon/3$) de la paire Li-Li qui limite l'intégration de $\sigma_n(v)$

aux faibles vitesses de collision explique ce résultat.

Couplage Coriolis $0^+ - 1^-$

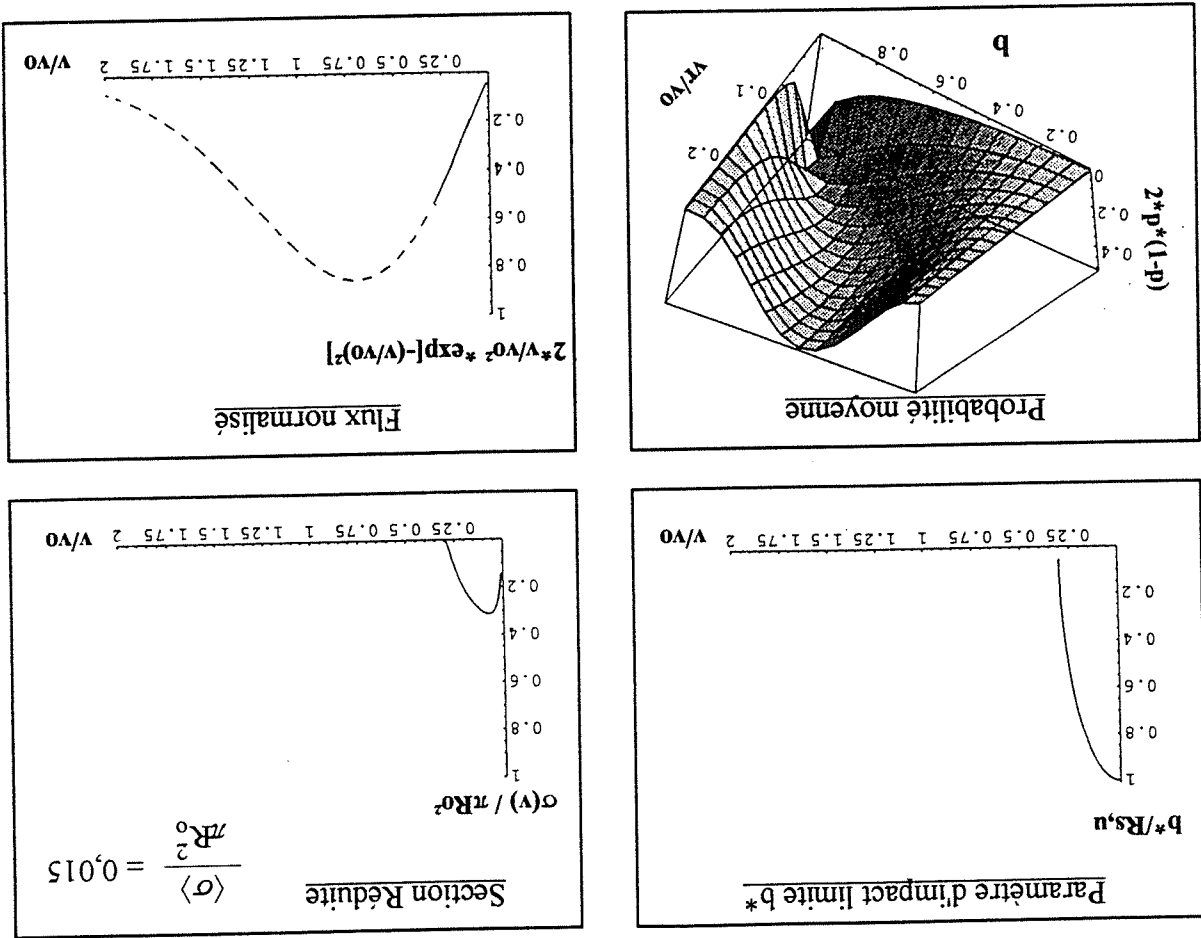


Figure 5.14: Couplage Coriolis $0^+ - 1^-$. Paramètre d'impact limite b^* , section de transfert $\sigma^n(v)$ et flux du jet $F(v)$ sortant du four à $T = 1300$ K en fonction de la vitesse v de collision ($v_0 = 1750$ m/s). La probabilité moyenne de transition $P_{ab}(b, v)$ est représentée en fonction du paramètre d'impact b et de la vitesse radiale v_R au croisement.

5.12 La section maximale $\langle \sigma(3/2 \rightarrow 1/2) \rangle$ dans la région

d'échange

Les calculs précédents montrent que pour Li-Li les sections de transfert $\langle \sigma(3/2 \rightarrow 1/2) \rangle$ dues aux couplages non adiabatiques dans la région d'interaction dipolaire ($R \simeq R_0 \simeq 150a_0$) sont très importantes ($\sim 7400 \text{ \AA}^2$).

Il est possible de comparer ces valeurs à la section efficace de capture $\langle \sigma^{capt}(3/2 \rightarrow 1/2) \rangle$ qui correspond au maximum de la section de transfert due aux mélange d'états moléculaires à courtes distances. L'approche mutuelle des partenaires de la collision à courte distance est un résultat d'un processus de capture en "spirale" (voir figure 5.15).

La figure (5.2) montre que parmi les 10 états issus de $2P_{3/2} + 2S_{1/2}$ trois états ont un caractère attractif ($2u, 1g$ et 0^+), le deuxième se comporte comme l'état $1\Pi_g$ et les deux autres comme $3\Pi_u$. Le comportement de ces états à courte distance est:

$$(5.92) \quad U(R) = -\frac{R_3^2}{R^2} \alpha(R) \quad 0, 3 > \alpha \leq 1$$

On prendra la valeur $\alpha = 1$ pour faire l'estimation. Dans le potentiel très attractif le moment relatif des atomes pour un paramètre d'impact plus petit que le paramètre d'impact de capture b_c est une spirale. Le paramètre d'impact b_c est le rayon du cercle limite R_c correspondant à la condition pour laquelle l'énergie cinétique initiale E coïncide avec le maximum de la barrière centrifuge:

$$(5.93) \quad E = U(R_c) + E \frac{R_c^2}{b_c^2}$$

Dans le champ du potentiel $U(R) = -\frac{R_3^2}{R^2}$ (qui correspond au terme d'énergie de l'état $2u$

à grand R) b_c est donné par:

$$(5.94) \quad b_c = R_c \sqrt{3} = \sqrt{3} \left(\frac{d^2}{2E} \right)^{1/2}$$

La section efficace de capture est:

$$(5.95) \quad \sigma^{capt}(v) = \pi b_c^2$$

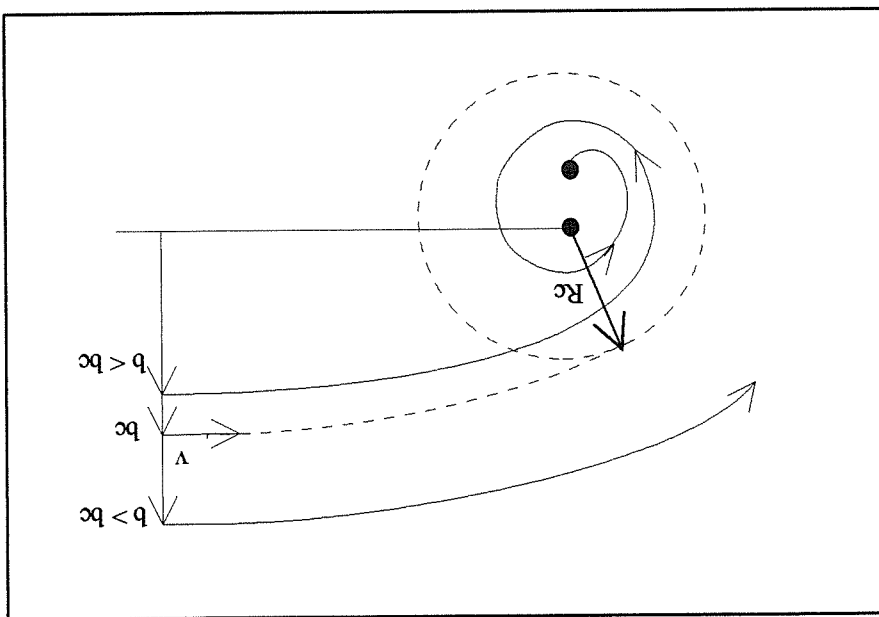


Figure 5.15: *Schema du paramètre d'impact de capture bc.*

La section moyenne de capture obtenue en faisant la moyenne sur la distribution des vitesses relatives $D(v)$ s'écrit:

$$(5.96) \quad \langle \sigma_{capt} \rangle = \frac{1}{\int_0^\infty \langle v \rangle} \int_0^\infty \sigma_{capt}(v) v D(v) dv$$

Section de capture moyenne en cellule à la température T

On écrit:

$$(5.97) \quad \sigma_{capt}(v) = \pi R_o^2 \times 3 \left(\frac{kT}{\Delta \epsilon} \right)^{2/3} \left(\frac{v_o}{v} \right)^{-4/3}$$

où $R_o = (d^2/\Delta \epsilon)^{1/3}$ (153 a_o pour Li-Li)

et $v_o = \sqrt{kT/\mu}$

En cellule à la température T (voir Annexe E):

$$(5.98) \quad v D(v) = \frac{\langle v \rangle}{v^3} \exp\left[-(v/\sqrt{2}v_o)^2\right]$$

La section de capture moyenne en cellule est:

$$(5.99) \quad \langle \sigma_{capt} \rangle_{cell} = 1,686 \times \pi R_o^2 \left(\frac{kT}{\Delta \epsilon} \right)^{2/3}$$

Collision	T (K)	kT (cm^{-1})	$\Delta\epsilon$ (cm^{-1})	R_o (a_o)	R_c (a_o)	b_c (a_o)	πR_o^2 (a_o^2)	$\langle \sigma \rangle_{3/2-1/2}^{capt}$ (a_o^2)
7Li jet	1300	903	0,335	153	19	34	73541	548 (a)
7Li cell.	125	86						538 (a)
^{23}Na cell.	423	291	17	43,3	16	28	5808	280 (b)
^{39}K cell.	360	248	58,1	31	19	32	3019	300 (b)
$^{85,87}Rb$ cell.	330	227	236	20,3	20	34	1756	420 (b)
^{133}Cs cell.	310	215	551	16,1	22	37	804	480 (b)

Tableau 5.9: Calcul des sections de capture $\langle \sigma_{capt}(3/2 \rightarrow 1/2) \rangle$ pour tous les d'alcalins. (a) nos calculs. (b) calculs de Dashkevskaya.

Section de capture moyenne en jet sortant d'un four à la température T

En jet à la température T (voir Annexe B):

$$\langle v D(v) \rangle = \frac{\langle v \rangle}{2v} \exp\left[-(v/v_o)^2\right] \quad (5.100)$$

La section de capture moyenne en jet est τ_1 :

$$\langle \sigma_{capt} \rangle_{jet} = 8,03 \times \pi R_o^2 \left(\frac{kT}{\Delta\epsilon} \right)^{2/3} \quad (5.101)$$

Maintenant si l'on tient compte du poids statistique des termes attractifs, la section de capture moyennée sur le poids statistiques des états de départ et d'arrivée est:

$$\left[\sigma(3/2 \rightarrow 1/2) \right]_{capt} = \frac{g_i}{g_i + g_f} \times \frac{g_a}{g_f} \langle \sigma_{capt} \rangle \quad (5.102)$$

Le premier terme $\frac{g_i}{g_i + g_f} = \frac{16}{5}$ correspond à la probabilité de capture dans les états $2_u, 1_g$ et

0_+^u à partir de l'état $2P_{3/2} + 2S_{1/2}$ de multiplicité $g_a = 16$.

Le deuxième terme $\frac{g_a}{g_i + g_f} = \frac{12}{7}$ représente la probabilité d'atteindre (lorsque les atomes

se séparent) l'état $2P_{1/2} + 2S_{1/2}$.

Si T est la température du four qui produit le jet, la section de capture dans le jet est la même que dans une cellule à la température $T/10$

La section moyenne de capture dans le potentiel $-d^2/R^3$ est:

$$(5.103) \quad [\sigma(3/2 - 1/2)]_{capt}^{cell} = 0,305 \times \pi R_o^2 \left(\frac{kT}{\Delta \epsilon} \right)^{2/3}$$

$$(5.104) \quad [\sigma(3/2 - 1/2)]_{capt}^{jet} = 1,463 \times \pi R_o^2 \left(\frac{kT}{\Delta \epsilon} \right)^{2/3}$$

Conclusion

Pour Li-Li dans nos conditions expérimentales (jet à 1300 K) la section de capture est:

$$\langle \sigma \rangle_{capt}^{3/2-1/2} \approx 150 \text{Å}^2$$

Cette section correspond à la section maximale de transfert $3/2 \rightarrow 1/2$ due au mélange d'états moléculaires à courte distance ($R \leq 50 a_o$) dans la région d'échange. Elle est faible comparée aux sections de transfert calculées dans la région d'interaction dipolaire ($\sim 7400 \text{Å}^2$). En conséquence, nous négligerons les processus de transfert ($3/2 \rightarrow 1/2$) en dehors de la région d'interaction dipolaire.

5.13 Transfert d'excitation entre isotopes du lithium.

5.13.1 Collision entre atomes identiques.

Lorsque l'on considère la collision entre atomes identiques, on doit tenir compte de leur indiscernabilité [1]. Celle-ci se manifeste dans la symétrie de la fonction d'onde totale pour la permutation des noyaux qui change de signe pour des noyaux de spin demi-entier, ou reste inchangée pour des noyaux de spin entier.

La construction de la fonction d'onde totale avec la bonne symétrie est simplifiée si l'on tient compte du fait que pour un système d'atomes identiques, la fonction d'onde électronique possède également une certaine symétrie. Elle est pair (gerade) ou impaire (ungerade) dans l'inversion des coordonnées électroniques par rapport au centre de l'axe internucléaire.

La collision ne donne pas de transition entre termes de différentes parités électroniques. La matrice de diffusion doit être diagonale pour le nombre quantique ω ($\omega = +1$ état g , $\omega = -1$ état u).

Du point de vue rigoureux une collision entre deux isotopes ne peut pas être considérée comme une collision entre deux systèmes identiques. Cependant, la différence dans les fonctions d'onde électroniques pour un système de deux isotopes indiscernables, et de deux isotopes différents est si petite que la classification des états électroniques comme pairs ou impairs conserve sa signification à un très grand degré.

5.13.2 Diffusion élastique et transfert d'excitation

Dans la collision élastique de deux atomes identiques A et B excités on distingue le processus direct du transfert d'excitation (a_1 et b_1 sont les nombres quantiques associés aux excitation de deux atomes).

$$A(a_1) + B(b_1) \rightarrow A(a_1) + B(b_1) \quad \text{Direct}$$

$$\rightarrow A(b_1) + B(a_1) \quad \text{Transfert}$$

La matrice de diffusion étant diagonale sur les états g et u , les amplitudes de diffusion correspondant aux processus direct $f(\theta)^d$ et de transfert $f(\theta)^t$ peuvent être exprimées à l'aide

des amplitudes de diffusion élastiques calculées pour les états g et n séparément:

$$f_d = \frac{1}{2}(f_g + f_n) \\ f_t = \frac{1}{2}(f_g - f_n) \quad (\alpha = \pm 1)$$

Prenons comme exemple le cas du transfert d'excitation entre deux atomes S sans spin de mêmes parités ($S=0, j_1 = j_2 = 0, J=1, N$ pair). C'est le cas de la collision:

$$He(1s2s, 1^S) + He(1s^2, 1^S) \quad (5.105)$$

Si l'on exprime les amplitudes f_g et f_n à l'aide des section efficaces de diffusion élastiques q^n et q^g et des phases A^g et A^n calculées en suivant les potentiels $U_g(R)$ et $U_n(R)$, on obtient

la section efficace différentielle de transfert résonant.

$$\frac{1}{4} | [q_g^d(\theta)]_{1/2} e^{iA^g} - [q_n^d(\theta)]_{1/2} e^{iA^n} |^2 \quad (5.106)$$

On notera que la section oscille en fonction de la différence de phase $A^n - A^g$, reliée aux fonctions de déflexion élastiques $\theta_g^d(b)$ et $\theta_n^d(b)$

Si l'énergie cinétique initiale est grande comparée à la différence entre les potentiels g et n on peut se placer dans l'approximation de la trajectoire commune sur le potentiel moyen $U_o(R)$ et écrire:

$$q_g^d \simeq q_n^d \simeq q_o^d \quad (5.107)$$

$$\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} U^g[R(b, t)] dt = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} U^n[R(b, t)] dt \quad \text{avec } A^n - A^g \simeq A_{g,n}^o \quad (5.108)$$

$$\alpha = \omega_1 \omega_2 (-1)^{j_1 + j_2 - j + N} \\ = \pm 1 \text{ symétrie ou antisymétrie des fonctions d'ondes électroniques des atomes (états } a_1 \text{ et } a_2) \\ j_1, j_2 = \text{moment cinétique total pour } a_1 \text{ et } a_2 \\ j = \text{moment cinétique de la fonction d'onde électronique} \\ N = \text{nombre d'électrons de l'atome}$$

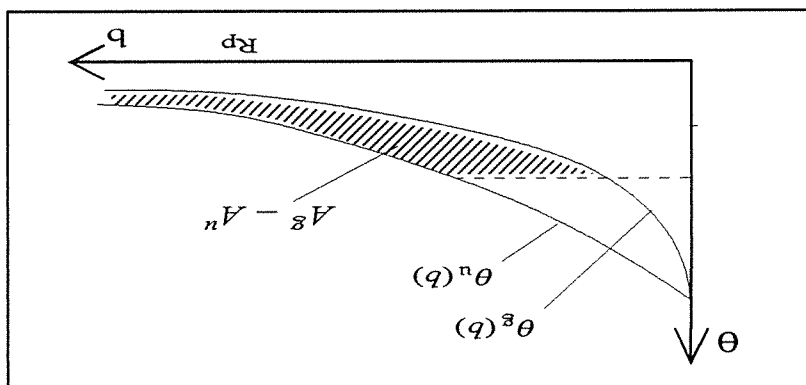


Figure 5.16: *Différence de phase $A_n - A_s$, reliée aux fonctions de déflexion élastique $\theta_g(b)$ et $\theta_n(b)$*

L'intégration de la section différentielle,

$$(5.109) \quad q_t(\theta) = q^o(\theta) \sin^2\left(\frac{1}{2} A_{g,n}^o\right)$$

sur tous les angles de diffusion conduit à la section totale de transfert résonant:

$$(5.110) \quad \sigma_t = \int \sin^2\left(\frac{1}{2} A_{g,n}^o\right) 2\pi b db$$

Remarque: La section totale de transfert résonant σ_t peut être calculée directement par

l'intégrale sur tous les paramètres d'impact de la probabilité de transition $P_t(b)$:

$$(5.111) \quad P_t(b) = \sin^2\left[\frac{1}{2} (A_g(b) - A_n(b))\right]$$

$$(5.112) \quad \sigma_t = \int_{-\infty}^{\infty} P_t(b) 2\pi b db$$

$$\text{où } A_g(b) = \frac{1}{2} \int_{+\infty}^{-\infty} U_g(t) dt$$

$$(5.113) \quad = \frac{1}{2} \int_{+\infty}^{R_g} \frac{y}{U_g(R)} dR$$

Dans cette dernière expression w_g représente la vitesse radiale:

$$(5.114) \quad w_g = v \left[1 - \frac{R^2}{2} - \frac{R^2}{U_g(R)} \right]^{1/2}$$

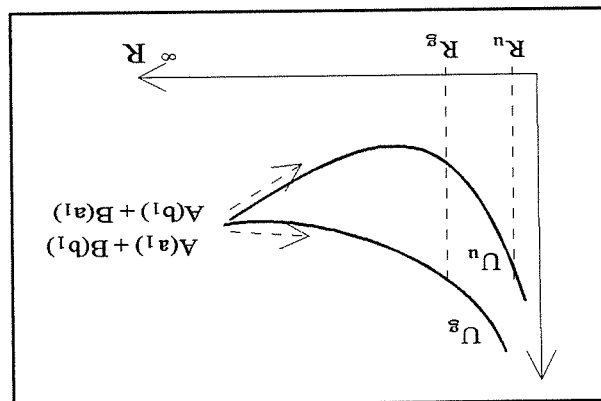


Figure 5.17: *Transfert d'excitation et distance de plus courte approche*

et R_g est la distance de plus courte approche pour laquelle la vitesse radiale s'annule.

Finalement:

$$P^t(b) = \sin^2 \left[\frac{1}{2} \int_{R_g}^{\infty} \frac{h}{U_g(R)} dR - \frac{1}{2} \int_{R_n}^{\infty} \frac{h}{U_n(R)} dR \right] \quad (5.115)$$

On a tracé la différence de phase développée sur les potentiels U_g et U_n en fonction du paramètre d'impact (figure 5.18). On remarque que $P^t(b)$ devient égal à 1 lorsque:

$$A_g - A_n = \pi \quad (\text{modulo } 2\pi),$$

dans ce cas la probabilité de diffusion directe devient nulle car on a:

$$P^d = 1 - P^t \quad (5.116)$$

Au début de la collision ($t = -\infty$) la fonction d'onde des atomes séparés $A(a_1) + B(b_1)$ s'écrit comme une combinaison symétrique des fonctions d'onde moléculaires:

$$\Psi(-\infty) = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_g + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_n \quad (5.117)$$

Si les deux amplitudes sur les voies g et n sont en phase en fin de collision ($t = +\infty$),

$$A_g - A_n = 0 \quad (\text{modulo } 2\pi),$$

on obtient la même combinaison qu'à l'instant initial. Alors la probabilité de transfert est nulle ($P^d = 1$ et $P^t = 0$).

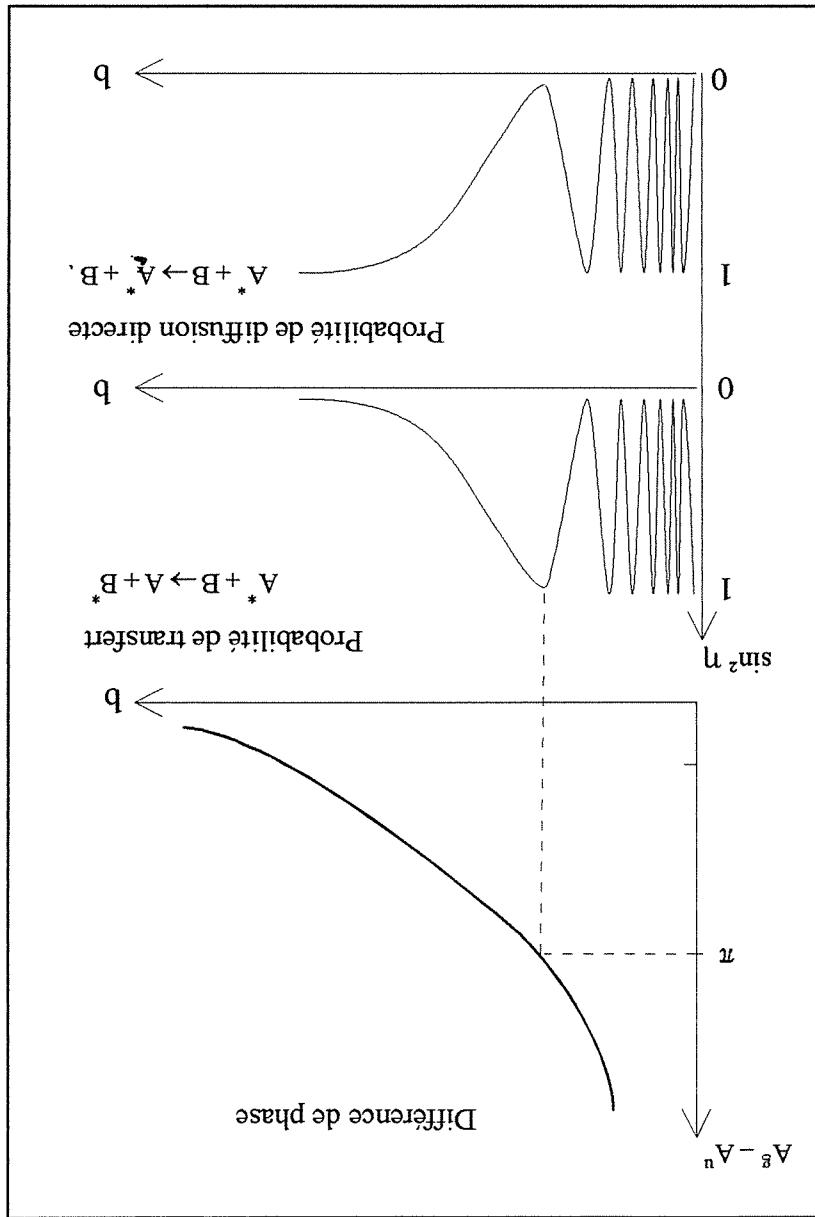


Figure 5.18: Probabilité de transfert et probabilité de diffusion directe en fonction du paramètre d'impact.

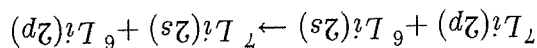
Si en $t = +\infty$ les deux amplitudes sont en opposition de phase, la combinaison des fonctions d'onde moléculaires est:

$$\Psi(+\infty) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_g - \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_n \quad (5.118)$$

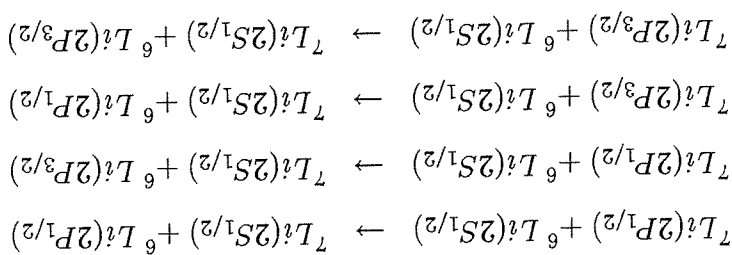
On obtient après la collision la configuration $A(b_1) + B(a_1)$ qui correspond au transfert d'excitation ($P^t = 1$ et $P^d = 0$).

5.14 Calcul de la section de transfert d'excitation 2p entre les isotopes 6 et 7 du lithium

Dans cette partie nous calculons la section efficace $\sigma^{67}(2p)$ pour l'échange d'excitation entre les isotopes ${}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}$ du lithium suivant le processus:



Le calcul que nous effectuons donne un résultat global de l'échange d'excitation 2p sans tenir compte de la structure fine (ni de la structure hyperfine) des atomes en collision. Cela signifie que ce calcul correspond à la somme des processus de transfert d'excitation suivants:



Le calcul est fait en prenant une distribution statistique des populations initiales sur les 24 états de la base Ω issus de ${}^7\text{Li}(2p) + {}^6\text{Li}(2s)$.

Le poids statistique pour un couple (u, g) d'états $\Omega = 0$ est: $g_0 = \frac{1}{12}$

Le poids statistique pour un couple (u, g) d'états $\Omega = 1$ ou 2 est: $g_1 = g_2 = \frac{1}{2}$

La section d'échange d'interaction moyennée sur les états est:

$$\sigma^{67}(2p) = \sum_i g_{0\sigma}(0_i) + \sum_j g_{1\sigma}(1_j) + \sum_k g_{2\sigma}(2_k)$$

où $\sigma(0_i), \sigma(1_j)$ et $\sigma(2_k)$ correspondent aux sections partielles d'échange pour chacun des

couples n, g de la base Ω .

Considérons par exemple le couple de termes 1_n et 1_g qui se corrélient à courte distance aux états $1\Pi_n$ et $1\Pi_g$ respectivement (voir diagramme de corrélation figure(5.2)). La section

de transfert correspondante est donnée par:

$$\begin{aligned} \sigma_{1\Pi}(v) &= \int_0^\infty P(b, v) 2\pi b db \\ &= \sin^2_2(\eta) \\ &= \frac{1}{U^n(R)} \int_{R_0^n}^{+\infty} \frac{hv}{1} \left[1 - \frac{R^2}{b^2} - \frac{\frac{5}{4}mv^2}{U^n(R)} \right]^{1/2} dR \\ &\quad - \frac{1}{U^g(R)} \int_{R_0^g}^{+\infty} \frac{hv}{1} \left[1 - \frac{R^2}{b^2} - \frac{\frac{5}{4}mv^2}{U^g(R)} \right]^{1/2} dR \end{aligned}$$

La phase $\eta(b, v)$ est calculée en fonction de la vitesse initiale v et du paramètre d'impact b sur les potentiels U^n et U^g des états 1_n et 1_g respectivement. L'intégration est limitée à la distance de plus courte approche $R_{0,g}$ et $R_{0,n}$.

Choix des potentiels:

Depuis l'infini jusqu'à une distance internucléaire de l'ordre de $20 a_0$, les énergies des

états de la base Ω issus de $\text{Li}(2p) + \text{Li}(2s)$ se repartissent

sur 4 potentiels correspondants aux quatre états dégénérés $2s, 2p, 2d$ et $2f$ définis dans

la table (5.2) et dans les figures (5.2) et (5.19) [23].

$$\begin{aligned} U_{2s} &= \frac{R^3}{2d^2} \begin{pmatrix} 3 \\ \Sigma_+, 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Sigma_+, 1 \\ \Sigma_+ \end{pmatrix} \\ U_{2p} &= \frac{R^3}{d^2} \begin{pmatrix} 3 \\ \Pi_g, 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Pi_g, 1 \\ \Pi_g \end{pmatrix} \\ U_{2d} &= \frac{R^3}{-d^2} \begin{pmatrix} 1 \\ \Pi_g, 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Pi_g, 3 \\ \Pi_g \end{pmatrix} \\ U_{2f} &= \frac{R^3}{-2d^2} \begin{pmatrix} 1 \\ \Sigma_+, 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Sigma_+, 3 \\ \Sigma_+ \end{pmatrix} \end{aligned}$$

où $d^2 = 5,58 a. u.$ est l'élément de matrice dipolaire donné dans la table (5.1). En dessous de $20 a_0$ les états se séparent et l'approximation ci-dessus n'est plus valable notamment pour l'état réplisif $1\Sigma_+^g$ très perturbé par l'état ionique de même symétrie. Cet

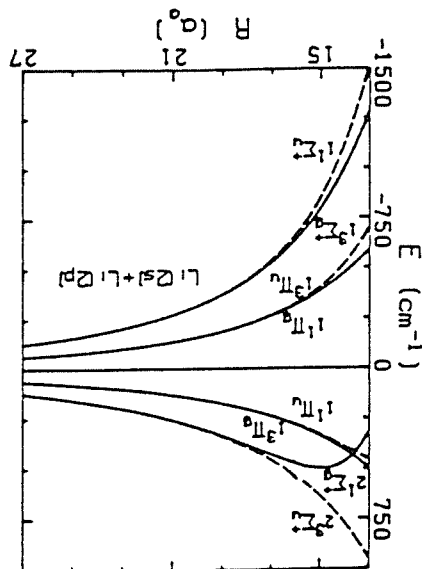


Figure 5.19: Energies potentielles des états de Li_2 issus à l'infini de $Li(2s)+Li(2p)$. Les états

avec symétrie "ungerade" sont représentés en pointille.

[23]

état présente une bosse de 500 cm^{-1} à une distance de $15 a_0$. On remarquera cependant que cette région est rarement atteinte dans notre cas où l'énergie cinétique correspondant à la vitesse moyenne relative de collision est seulement (voir Annexe E):

$$\frac{1}{2}\langle v \rangle^2 = \frac{kT}{2\pi} = 143 \text{ cm}^{-1}$$

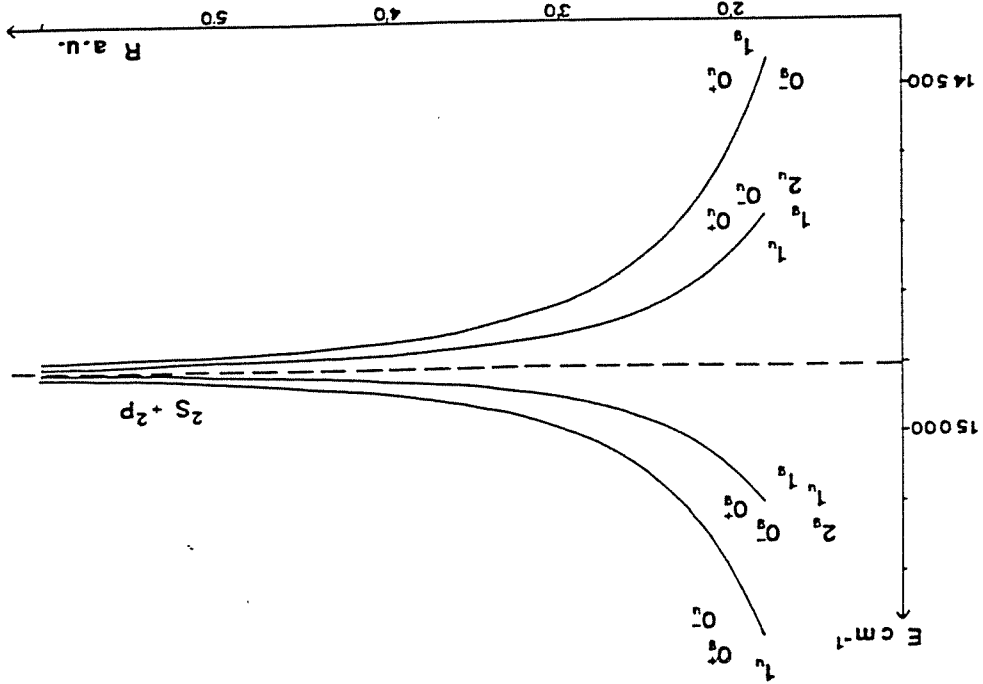
pour le jet de lithium sortant d'un four à la température $T = 1300 \text{ K}$.

L'utilisation de ces 4 potentiels simplifiés pour le calcul des sections d'échange est justifiée

si on considère que pour les paramètres d'impact inférieurs à $50 a_0$ la probabilité de transfert, $\sin^2(\eta)$ peut être remplacée par sa valeur moyenne $1/2$ dans l'intégration de $\sigma(v)$ (voir figure 5.21).

5.14.1 Moyenne statistique sur les états

On réduit le calcul des sections partielles d'échange entre couples d'états (Ω_u, Ω_g) à deux sections σ_{Σ} et σ_{Π} calculées sur les potentiels U_{Σ_a} , U_{Σ_g} et U_{Π_a} , U_{Π_g} respectivement. En effet on a les correspondances suivantes:



[21] Figure 5.20: Energies potentielles des 16 états $\Omega_{u,g}$ de Li_2 issus de $Li(2s)+Li(2p)$

$$\begin{aligned}
 [\Sigma_a, \Sigma_s] &\cong [\Sigma_3, \Sigma_g] \cong [0_-, 0_-] \text{ et } [1_u, 1_g] \\
 &\cong [\Sigma_1, \Sigma_g] \cong [0_+, 0_+] \\
 &\cong [\Pi_3, \Pi_u] \cong [0_+, 0_+] \text{ et } [0_-, 0_-] \text{ et } [1_g, 1_u] \text{ et } [2_u, 2_g] \\
 &\cong [\Pi_1, \Pi_g] \cong [1_u, 1_g]
 \end{aligned}$$

$$\langle \sigma \rangle_{\text{états}} = \frac{3}{3} \frac{12}{\sigma_3 \Sigma} + \frac{1}{1} \frac{12}{\sigma_1 \Sigma} + \frac{6}{6} \frac{12}{\sigma_3 \Pi} + \frac{2}{2} \frac{12}{\sigma_1 \Pi} \approx \frac{1}{2} \frac{3}{\sigma \Sigma} + \frac{3}{3} \frac{3}{\sigma \Pi}$$

Il reste donc à calculer les deux sections partielles d'échange $\sigma \Sigma(v)$ et $\sigma \Pi(v)$.

5.14.2 Sections Différentielles

Les résultats du calcul des sections différentielles;

$$\frac{d\sigma \Sigma}{db} = 2\pi b \sin^2 \frac{\eta(b, v)}{2} \text{ et } \frac{d\sigma \Pi}{db} \quad (5.119)$$

sont représentées sur la figure (5.21) en fonction du paramètre d'impact b pour trois différentes vitesses de collision: $\langle v \rangle = 1028$ m/s, $\frac{3}{4}\langle v \rangle$ et $\frac{1}{4}\langle v \rangle$. On constate que pour $v = \langle v \rangle$ (vitesse de collision moyenne dans le jet) elles oscillent très rapidement jusqu'à des paramètres d'impact inférieurs à $70 a_0$ ce qui justifie l'approximation pour les potentiels à courte distance.

5.14.3 Sections Totales. Dépendance avec la vitesse de collision

Les résultats des calculs montrent que les sections totales σ_{Σ} et σ_{Π} ont une dépendance en $1/v$ avec la vitesse relative de collision (figure 5.22). L'écart à ce comportement est plus important aux basses vitesses et surtout pour σ_{Σ} où il atteint 13% pour une vitesse de $v = \frac{1}{4}\langle v \rangle/4$. Pour la moitié de la vitesse moyenne l'écart est inférieur à 2%. A la vitesse relative moyenne $\langle v \rangle = 1028$ m/s on a les valeurs:

$$\begin{aligned} \sigma_{\Pi}(\langle v \rangle) &= 1,05 \cdot 10^5 a_0^2 \\ \sigma_{\Sigma}(\langle v \rangle) &= 1,91 \times \sigma_{\Pi}(\langle v \rangle) \end{aligned}$$

Moyenne sur les vitesses de collision dans le jet

La section d'échange moyennée sur les vitesses du jet s'écrit:

$$\langle \sigma \rangle_{vitesse} = \frac{1}{\int_0^{\infty} \sigma(v) v D(v) dv} \quad (5.120)$$

où $F(v) = v D(v)$ représente le flux à la vitesse relative v .

Avec la section qui varie comme:

$$\sigma(v) \approx \frac{a}{v}$$

on obtient

$$\langle \sigma \rangle_{vitesse} = \frac{\langle v \rangle}{a} = \sigma(\langle v \rangle) \quad (5.121)$$

En appliquant ce résultat on trouve aussitôt:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{\Pi} \rangle_{vitesse} &= 1,05 \cdot 10^5 a_0^2 \\ \langle \sigma_{\Sigma} \rangle_{vitesse} &= 1,91 \times \langle \sigma_{\Pi} \rangle_{vitesse} \end{aligned}$$

Masse reduite	μ	$\frac{6+7}{6 \times 7}$	3,231 m_p	5932 a.u.
Température du Four	T		1300 K	
Vitesse la plus probable	v_o	$\sqrt{\frac{kT}{2\pi}}$	1822 m/s	$0,832 \cdot 10^{-3}$ a.u.
Vitesse relative moyenne de collision	$\langle v \rangle$	$\frac{\sqrt{v_o}}{2}$	1028 m/s	$0,469 \cdot 10^{-3}$ a.u.
Energie de collision	$\frac{1}{2}\mu \langle v \rangle^2$	$\frac{kT}{2\pi}$	143 cm^{-1}	$0,65 \cdot 10^{-3}$ Hartree
Milieu de la région dipolaire	R_o	$\left(\frac{\Delta \epsilon}{d^2}\right)^{1/3}$		153 a_o
Section de référence de transfert $3/2 \rightarrow 1/2$	q_o	πR_o^2	20600 Å^2	$73500 a_o^2$

Vitesse a_o	$\sigma_{\Sigma}(a_o^2)$	$\sigma_{\Pi}(a_o^2)$	$\sigma_{\Sigma}/\sigma_{\Pi}$
$2,00 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^5$	$0,26 \cdot 10^5$	1,96
$0,500 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^5$	$0,99 \cdot 10^5$	1,91
$0,125 \cdot 10^{-3}$	$6,19 \cdot 10^5$	$3,56 \cdot 10^5$	1,74

Tableau 5.10: Section totale. Dependance avec la vitesse de collision.

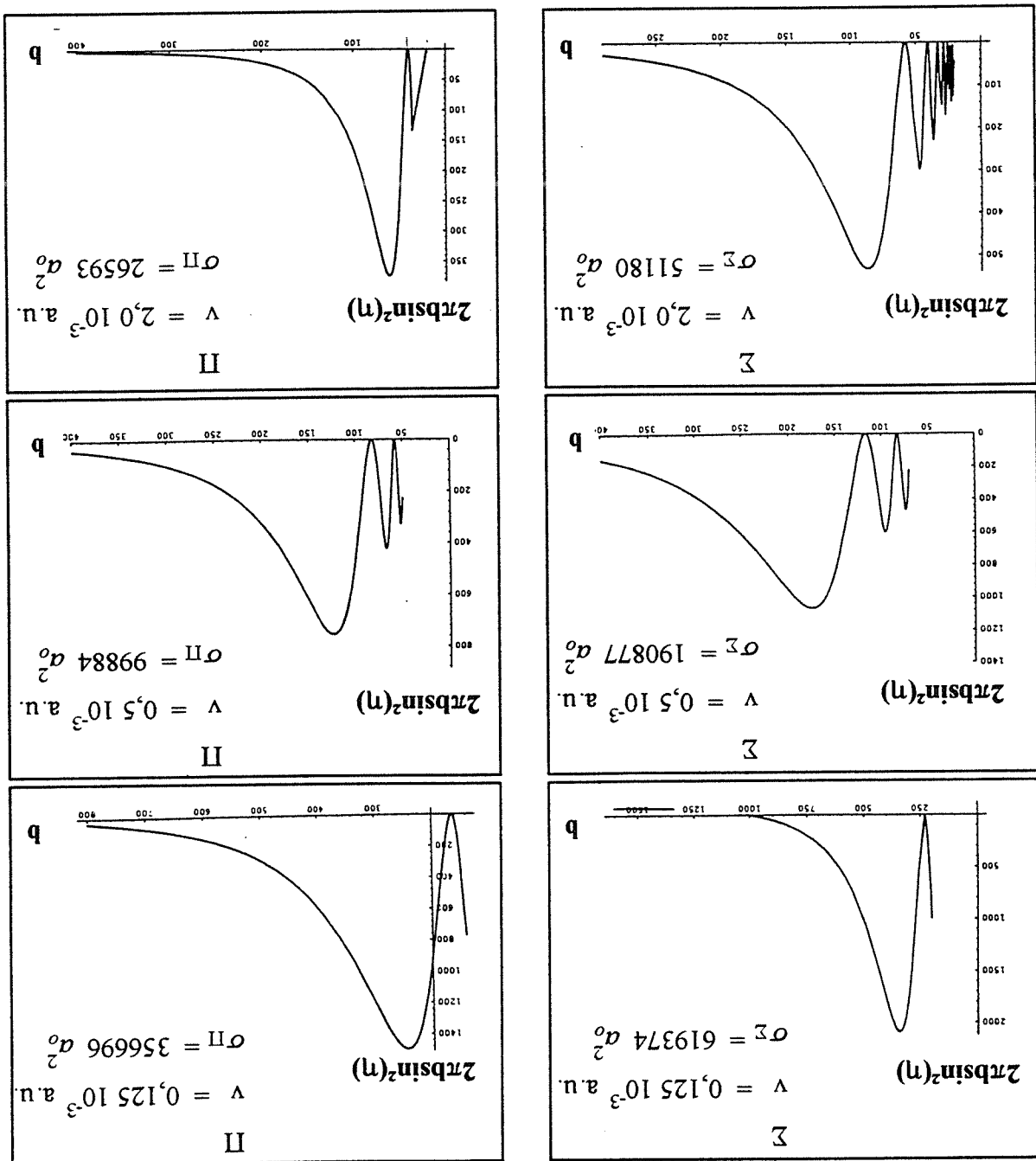


Figure 5.21: Sections différentielles $\frac{d\sigma_{\Sigma}}{d\Omega}$ et $\frac{d\sigma_{\Pi}}{d\Omega}$ en fonction du paramètre d'impact b (en a_0) pour différentes vitesses de collision: $\frac{1}{4}\langle v \rangle$, $\langle v \rangle$ et $4 \times \langle v \rangle$. La vitesse moyenne de collision $\langle v \rangle$ dans le jet étant de 1028 m/s à la température du four de 1300 K.

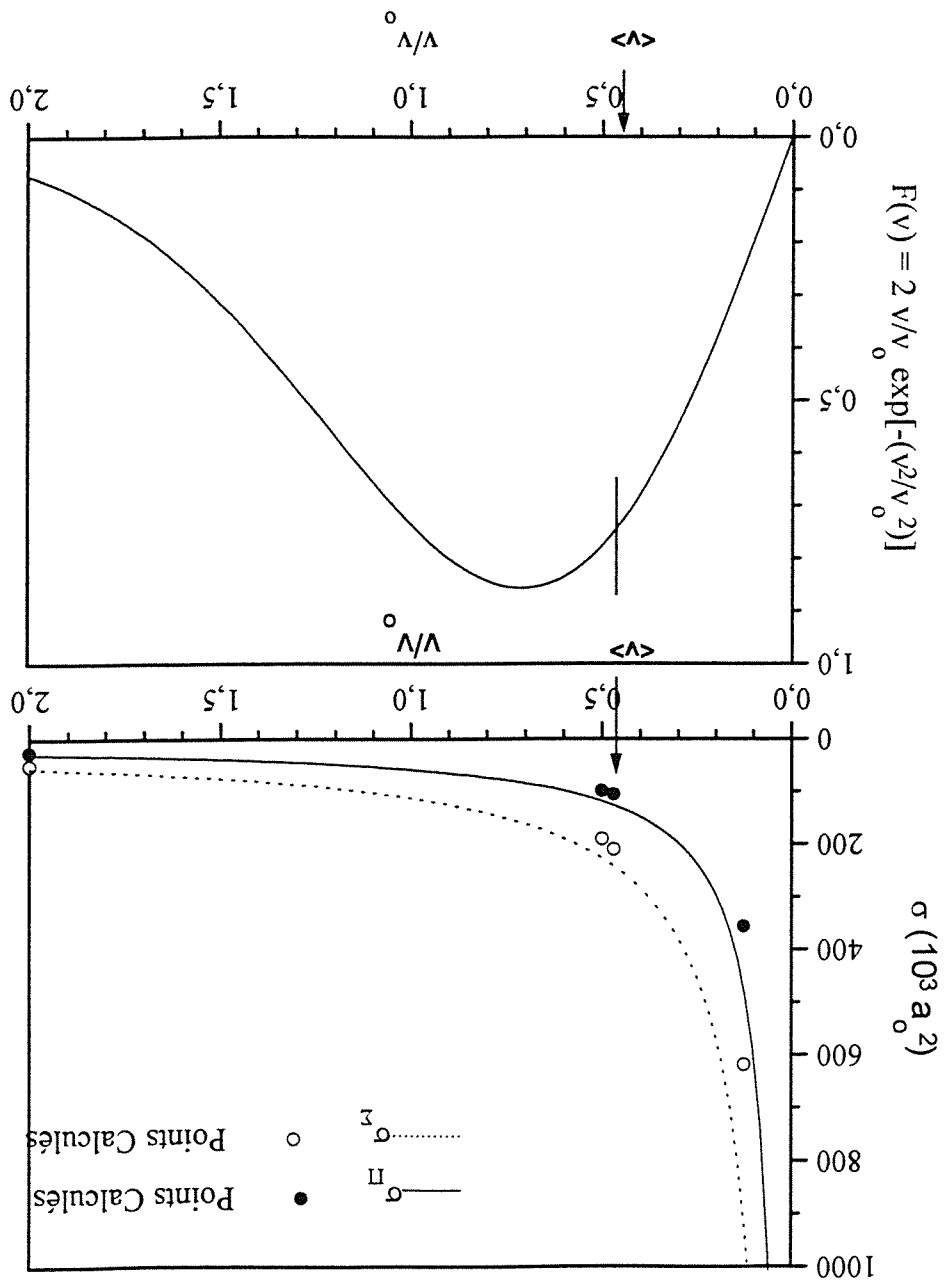


Figure 5.22: Graphique supérieur: sections totales $\sigma_{\Sigma}(v)$ et $\sigma_{\Pi}(v)$ en fonction de v/v_0 . v est la vitesse relative de collision dans le jet et $v_0 = 1822$ m/s. Les points sont le résultat de notre calcul.

Graphique inférieur: flux de vitesses normalisé $F(v) = \frac{vD(v)}{v_0^2}$ dans le jet sortant du four à 1300 K.

Moyenne statistique sur les états

En effectuant la moyenne sur les états on obtient finalement:

$$\langle \sigma_{67}(2p) \rangle = \frac{1}{2} \langle \sigma_{\Pi} \rangle_{vitesses} + \frac{3}{3} \langle \sigma_{\Sigma} \rangle_{vitesses} = 1,30 \langle \sigma_{\Pi} \rangle_{vitesses}$$

$$\langle \sigma_{67}(2p) \rangle = 1,36 \cdot 10^5 a_0^2 \quad (5.122)$$

5.14.4 Résultats. Section de transfert d'excitation entre isotopes ${}^7\text{Li}$ et ${}^6\text{Li}$

Le transfert d'excitation entre isotopes comprend l'ensemble des processus:

$${}^7\text{Li}(2p) + {}^6\text{Li}(2s) \rightarrow {}^7\text{Li}(2s) + {}^6\text{Li}(2p)$$

La section efficace moyennée sur les vitesses de collision dans le jet (sortant d'un four à 1300 K) en prenant une répartition statistique sur les états de départ est:

$$\langle \sigma_{67}(2p) \rangle = 1,84 \pi R_0^2 = 38000 \text{ \AA}^2$$

($R_0^2 = 153 a_0$ correspond au milieu de la région d'interaction dipolaire)

Pour comparaison, la section de transfert de structure fine ($2P_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2}$) pour les isotopes ${}^7\text{Li}$ - ${}^6\text{Li}$ était 5 fois plus petite:

$$\langle \sigma(3/2 \rightarrow 1/2) \rangle = 7400 \text{ \AA}^2 = 0,36 \pi R_0^2$$

5.15 Conclusion

On a résumé dans le tableau (5.11) les sections moyennes calculées pour les processus de transfert d'excitation résonant ($\Delta J = 0$) ou non résonant ($\Delta J = \pm 1$) pour la collision entre un atome de lithium $A(^2P_J)$ et un atome de lithium B dans l'état fondamental.

$$\begin{aligned}
 A(^2P_J) + B &\rightarrow A(^2P_{J+\Delta J}) + B \\
 A + B^*(^2P_{J+\Delta J}) &\rightarrow A + B^*(^2P_{J+\Delta J})
 \end{aligned}$$

A)- Transfert non résonant ($\Delta J = \pm 1$) entre isotopes identiques

Les sections moyennes calculées

$$\sigma_a = \langle \sigma_{3/2 \rightarrow 1/2} \rangle \quad \text{et} \quad \sigma_b = \langle \sigma_{1/2 \rightarrow 3/2} \rangle$$

concernent la collision entre deux isotopes identiques $^7\text{Li}-^7\text{Li}$, mais ce résultat est valable pour la paire $^6\text{Li}-^6\text{Li}$ si l'on néglige la petite différence entre les distributions de vitesse dans le jet ($\langle v \rangle_{e^{Li-6Li}} = 1,08 \langle v \rangle_{^7Li-^7Li}$).

On remarquera que le calcul ne distingue pas si l'atome excité en fin de collision est l'atome A ou l'atome B . On rappelle que ce calcul est effectué avec une distribution statistique des populations sur les états moléculaires formés par les états atomiques de départ.

Le défaut principal de notre calcul réside dans l'évaluation des transferts dus au couplage radial des états $\Omega = 1$. Bien que le couplage s'effectue simultanément entre un état issu de $^2P_{1/2} + ^2S_{1/2}$ et deux états de même symétrie issus de $^2P_{3/2} + ^2S_{1/2}$, notre calcul sépare les deux contributions (modèle à deux états) et les additionne. Ceci n'est pas correct car les probabilités de transitions sont importantes. La prise en compte de ce défaut peut réduire la valeur de la section de transfert de 30% au maximum. Ce qui donne:

$$5200 \text{ \AA}^2 \leq \sigma_a \leq 7400 \text{ \AA}^2$$

Quelque soit la valeur de σ_a trouvée, la section relative au processus inverse reste deux

fois plus élevée en raison du rapport 2 des multiplicités des états de départ.

$$\frac{\langle \sigma_{1/2-3/2} \rangle}{\langle \sigma_{3/2-1/2} \rangle} = 2$$

B)- Transfert d'excitation $2p$ entre les isotopes 6Li et 7Li

La section moyenne calculée

$$\langle \sigma_{67}(2p) \rangle = 38000 \text{ \AA}^2$$

correspond à la somme des quatre processus indiqués sur le tableau. Ce calcul ne distingue pas le chargement de structure fine dans le processus qui fait passer l'excitation $2p$ de l'atome A sur l'atome B mais on distingue les deux atomes. Pour faire le calcul on a utilisé une distribution statistique sur les états moléculaires de départ.

L'ensemble de processus de collision entre isotopes 6Li et 7Li peuvent se résumer dans le tableau ci-dessous. La section calculée ici $\langle \sigma_{67}(2p) \rangle$ représente l'ensemble des processus dans le quart droit supérieur du tableau où le quart gauche inférieur.

Dans les expériences de transfert présentées dans la partie suivante, l'atome excité est préparé sur un niveau hyperfin bien déterminé (tout au moins pour l'excitation $2P_{1/2}$) et la détection résoud le niveau hyperfin de l'atome qui a subi le transfert d'excitation. Le calcul théorique donne une évaluation de la section de transfert $3/2 \rightarrow 1/2$ entre mêmes isotopes qui peut être comparée aux expériences. Le calcul de la section $\langle \sigma_{67}(2p) \rangle$ ne donne qu'une évaluation globale de plusieurs processus entre les isotopes 6Li et 7Li .

Chapitre 6

Etude expérimentale du transfert

d'excitation 2p entre isotopes ${}^6\text{Li}$ et

${}^7\text{Li}$ dans un jet de lithium

$$\begin{aligned}
 & {}^7\text{Li}(2P_J) + {}^7\text{Li}(2S_{1/2}) \rightarrow {}^7\text{Li}(2P_{J+\Delta J}) + {}^7\text{Li}(2S_{1/2}) \quad \text{transfert non résonant } \Delta J = \pm 1 \\
 & {}^7\text{Li}(2P_J) + {}^6\text{Li}(2S_{1/2}) \rightarrow {}^6\text{Li}(2P_{J+\Delta J}) + {}^6\text{Li}(2S_{1/2}) \quad \text{transfert résonant } \Delta J = 0 \\
 & \text{transfert non résonant } \Delta J = \pm 1
 \end{aligned}$$

6.1 Appareillage

Le dispositif expérimental (voir figure (6.1)) est le suivant: Un jet effusif de lithium est produit par un four formé de deux chambres. La première contient la charge de lithium (5 g) à la température $T_1 = 1040^\circ\text{C}$. La deuxième chambre surchauffée à $T_2 = T_1 + 100^\circ$ contient une vapeur de lithium. Elle est percée d'un trou de diamètre $\phi = 0,25\text{mm}$. Le four de lithium est chargé soit avec du lithium naturel dont le rapport isotopique est ${}^7\text{Li}(91,5\%)$ et ${}^6\text{Li}(8,5\%)$, soit avec un mélange isotopique de ${}^7\text{Li}(50\%)$ et ${}^6\text{Li}(50\%)$. Le choix de la température de fonctionnement du four est très critique car la densité d'atomes de lithium augmente rapidement avec la température (comme la pression de vapeur

de Li)(tableau 6.1).

Un diaphragme de diamètre variable situé à 60 mm du trou de sortie du four à l'entrée de la chambre de collision et réglable de l'extérieur permet de réduire le diamètre du jet de lithium de manière à définir sa taille (1 mm) au volume de collision situé à 120 mm du trou de sortie du four. Le jet de lithium présente au volume de collision une divergence de $0,5^\circ$. La vitesse la plus probable des atomes du jet est $v_0 = 1750$ m/s. La vitesse relative moyenne pour deux atomes du jet est $\langle v \rangle = v_1 - v_2 = 900$ m/s (figure 6.2).

Deux faisceaux laser colinéaires excitent le jet de lithium en deux étapes: $2S \rightarrow 2P$ puis $2P \rightarrow 3S$. Ces deux laser continus, monomodes et accordables utilisent des diodes reinjectées à l'aide d'un réseau (voir Annexe C). Les deux faisceaux laser sont confondus à l'entrée de la chambre de collision grâce à une lame mélangeuse travaillant à un angle de 45° .

L'excitation du jet de lithium

L'excitation du jet de lithium est réalisée à l'aide de deux diodes laser SDL continues monomodes et accordables à 671 nm et 813 nm, depuis le niveau $2S_{1/2}$ vers $2P_{3/2,1/2}$ et depuis les niveaux $2P_{3/2,1/2}$ vers $3S_{1/2}$.

Les faisceaux laser traversent verticalement la chambre de collision en croisant à angle droit le jet de lithium. La faible largeur spectrale des diodes laser (≤ 1 MHz) permet de sélectionner les composantes de structure hyperfines ($F''-F'$). Deux lentilles cylindriques de focales $f=40$ mm et $f=150$ mm utilisées comme télescope permettent de rendre les faisceaux laser presque cylindriques avec un diamètre au volume de collision de l'ordre de 1 mm. Dans cette géométrie, l'élargissement spectral par effet Doppler résiduel est dû principalement à la divergence du jet (de l'ordre de $0,5^\circ$). Pour la vitesse la plus probable des atomes de lithium égale à 1750 m/s, la largeur Doppler résiduelle pour cette divergence du jet est de l'ordre de 22 MHz. Elle est grande comparée à la largeur naturelle (6 MHz) et de la largeur spectrale des diodes.

I Le laser I réalise l'excitation $Li(2s) \rightarrow Li(2p)$. Il est asservi sur la fluorescence rouge du jet. Ses caractéristiques sont:

$$\lambda = 671 \text{ nm}$$

T_1	Kelvin	T_2	Kelvin	$P(T_1)$	mm Hg	n_1	atm/cm ³	n_2	atm/cm ³	d
1000	1100	0,738	7,125 10 ¹⁵	6,477 10 ¹⁵	1,121 10 ⁹					
1020	1120	1,057	1,000 10 ¹⁶	9,111 10 ¹⁵	1,860 10 ⁹					
1040	1140	1,493	1,385 10 ¹⁶	1,264 10 ¹⁶	2,187 10 ⁹					
1060	1160	2,080	1,894 10 ¹⁶	1,730 10 ¹⁶	2,994 10 ⁹					
1080	1180	2,862	2,557 10 ¹⁶	2,340 10 ¹⁶	4,048 10 ⁹					
1100	1200	3,890	3,412 10 ¹⁶	3,128 10 ¹⁶	5,411 10 ⁹					
1120	1220	5,227	4,504 10 ¹⁶	4,134 10 ¹⁶	7,153 10 ⁹					
1140	1240	6,950	5,883 10 ¹⁶	5,409 10 ¹⁶	9,358 10 ⁹					
1160	1260	9,148	7,610 10 ¹⁶	7,006 10 ¹⁶	1,212 10 ¹⁰					
1180	1280	13,567	1,100 10 ¹⁷	1,015 10 ¹⁷	1,756 10 ¹⁰					
1200	1300	15,402	1,239 10 ¹⁷	1,143 10 ¹⁷	1,978 10 ¹⁰					
1220	1320	19,721	1,560 10 ¹⁷	1,442 10 ¹⁷	2,494 10 ¹⁰					
1240	1340	25,042	1,949 10 ¹⁷	1,803 10 ¹⁷	3,120 10 ¹⁰					
1260	1360	31,550	2,416 10 ¹⁷	2,239 10 ¹⁷	3,873 10 ¹⁰					
1280	1380	39,452	2,974 10 ¹⁷	2,759 10 ¹⁷	4,773 10 ¹⁰					
1300	1400	48,981	3,636 10 ¹⁷	3,376 10 ¹⁷	5,841 10 ¹⁰					
1320	1420	60,396	4,415 10 ¹⁷	4,104 10 ¹⁷	7,101 10 ¹⁰					
1340	1440	73,987	5,328 10 ¹⁷	4,958 10 ¹⁷	8,578 10 ¹⁰					
1360	1460	90,073	6,391 10 ¹⁷	5,953 10 ¹⁷	1,030 10 ¹¹					
1380	1480	109,005	7,622 10 ¹⁷	7,107 10 ¹⁷	1,230 10 ¹¹					
1400	1500	131,164	9,041 10 ¹⁷	8,438 10 ¹⁷	1,460 10 ¹¹					
1420	1520	156,967	1,067 10 ¹⁸	9,965 10 ¹⁷	1,724 10 ¹¹					
1440	1540	186,867	1,252 10 ¹⁸	1,171 10 ¹⁸	2,026 10 ¹¹					
1460	1560	221,348	1,463 10 ¹⁸	1,369 10 ¹⁸	2,369 10 ¹¹					

Tableau 6.1: "d" est la densité d'atomes de Lithium au volume de collision en fonction de

la température du four. T_1 est la température de la première chambre qui contient le lithium liquide, T_2 celle de la deuxième chambre d'où s'échappe le jet. n_1 et n_2 sont les densités

d'atomes dans les deux chambres.

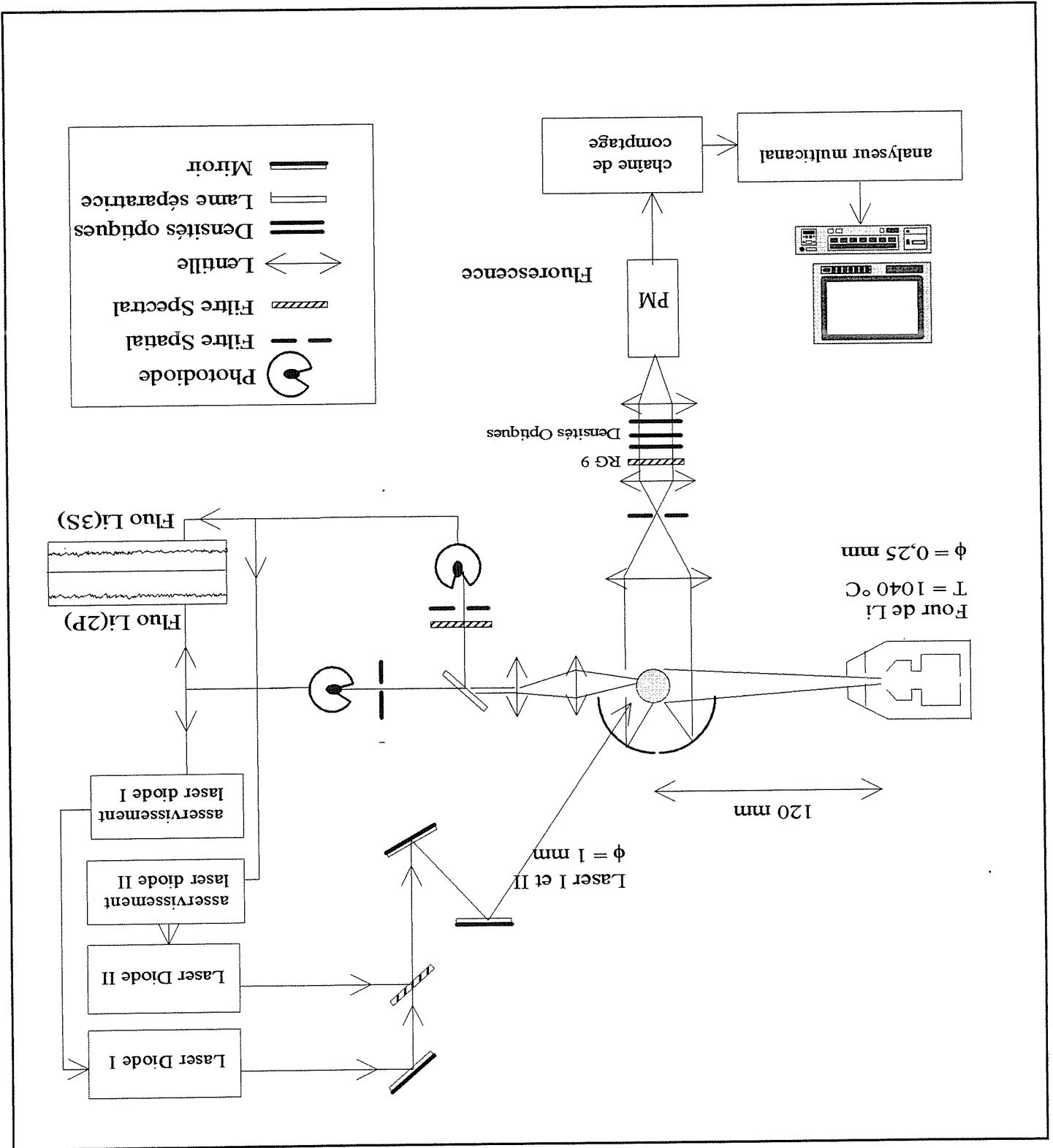


Figure 6.1: Schéma du montage expérimental

$$\begin{aligned} \text{Puissance} &= 1 \text{ mW} \\ \text{Largeur } \Delta &\leq 1 \text{ MHz} \\ \phi &= 1 \text{ mm} \end{aligned}$$

II Le laser II de détection balaye la transition $\text{Li}(2p) \rightarrow (3s)$. Ses caractéristiques sont:

$$\lambda = 813 \text{ nm}$$

$$\text{Puissance} = 2,9 \text{ mW}$$

$$\text{Largeur } \Delta \leq 1 \text{ MHz}$$

$$\phi = 1 \text{ mm}$$

Les fluorescences rouge et infrarouge du lithium au volume de collision sont détectées séparément par deux photodiodes situées à l'extérieur de la chambre de collisions. La fluorescence rouge est séparée de la fluorescence infrarouge par une lame séparatrice à 45° qui transmet la radiation visible et qui réfléchit la radiation infrarouge. Le signal de fluorescence détecté par chaque photodiode est utilisé pour asservir la fréquence du laser correspondant sur la transition atomique à l'aide d'un amplificateur à détection synchrone.

Mesure de la fluorescence infrarouge ($3s \rightarrow 2p$)

Le laser I réalise l'excitation $2s \rightarrow 2p$ d'un isotope. La densité d'atomes excités $2p$ mesurés par absorption de la lumière laser est de l'ordre de 10 %.

Le laser II accordé sur la transition ($2p-3s$) sonde la population des atomes $2p$ par fluorescence induite. La lumière de fluorescence à 813 nm, émise au volume de collision (1 mm^3), est collectée par un miroir parabolique et envoyée sur un photomultiplicateur après traversée d'un filtre réjeteur RG 9 qui élimine la fluorescence rouge à 671 nm. Ce signal est envoyé sur un discriminateur puis sur une chaîne de comptage reliée à un ordinateur qui mémorise le nombre de photons détectés en fonction du temps et de la fréquence du laser sonde. On utilise des densités optiques calibrées qui atténuent (d'un facteur $\approx 10^5$) la lumière de fluorescence IR reçue par le photomultiplicateur lorsque le laser II sonde la population du niveau $2p$ peuplé directement par le laser I (figure 6.3).

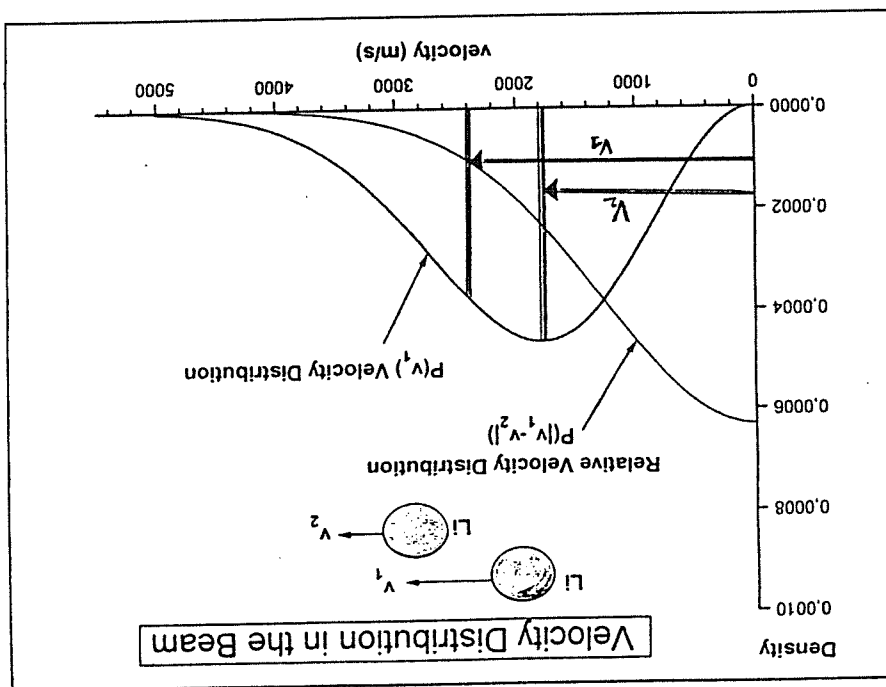


Figure 6.2: Distribution de vitesses dans le jet de lithium et distribution de vitesses relatives.

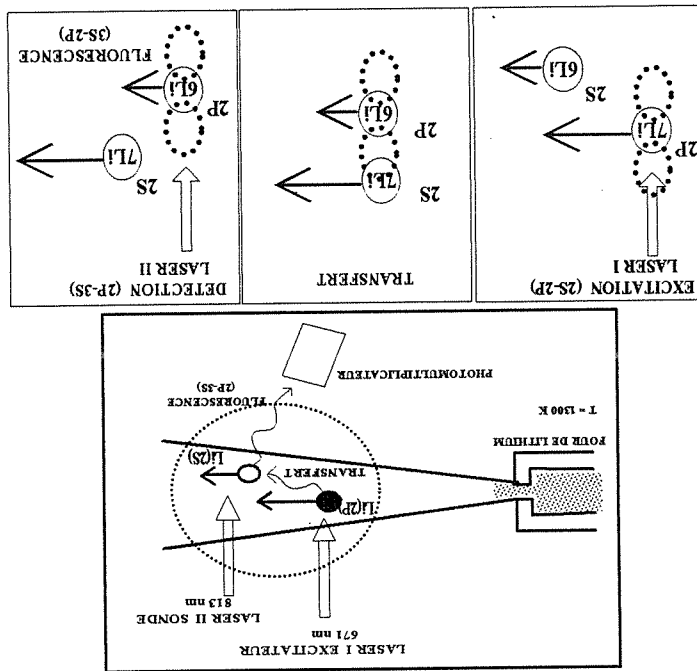
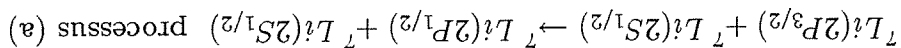


Figure 6.3: Mesure du transfert. Le laser excitateur I est accordé sur la transition Li(2s → 2p). Le laser sonde II balaye la transition IR Li(2p → 3s). La fluorescence IR détectée par un photomultiplicateur donne la population de Li(2p) qui a subi le transfert.

6.2 Principe de la mesure absolue de la section de transfert

Prenons comme exemple le transfert non résonnant entre deux atomes ${}^7\text{Li}$ (figure 6.4):



σ_a est la section efficace totale de ce processus moyennée sur les vitesses.

i) Le laser I est accordé sur la transition: ${}^7\text{Li}(2S_{1/2}, F'' = 2 \rightarrow 2P_{3/2}, F' = 1, 2, 3)$

ii) Le laser II balaye la transition: ${}^7\text{Li}(2P_{3/2} \rightarrow 3S_{1/2})$ avec des densités optiques devant le photomultiplicateur. On enregistre la fluorescence IR directe $\mathcal{F}_{\text{directe}}$ (spectre D).

iii) Le laser II est ensuite décalé vers le bleu de ≈ 10 GHz pour sonder la transition: ${}^7\text{Li}(2P_{1/2} \rightarrow 3S_{1/2})$. Sans les densités optiques devant le photomultiplicateur on enregistre la fluorescence IR de transfert $\mathcal{F}_{\text{transfert}}$ (spectre A).

iv) Le rapport:

$$\mathcal{R} = \frac{\mathcal{F}_{\text{transfert}}}{\mathcal{F}_{\text{directe}}}$$

(de l'ordre de 10^{-5}) permet de calculer la valeur de la section moyenne σ_a du processus de transfert connaissant la densité $n(2s)$ d'atomes ${}^7\text{Li}$ dans l'état fondamental. Comme on travaille ici avec le mélange naturel ${}^7\text{Li}(91,5\%) + {}^6\text{Li}(8,5\%)$ on peut négliger les collisions avec l'isotope ${}^6\text{Li}$

Considérons l'atome ${}^7\text{Li}(2P_{3/2})$ se déplaçant à la vitesse relative moyenne $\langle v \rangle \approx 900$ m/s dans un gaz d'atomes ${}^7\text{Li}(2s)$ de densité $n(2s)$. L'atome excité parcourt le temps de sa durée de vie ($\tau \approx 30ns$) une distance Δl de l'ordre de 30 microns.

La probabilité pour l'atome excité d'effectuer une collision avec transfert de structure fine suivant le processus (a) pendant sa durée de vie τ est:

$$P_{\text{transfert}} = \langle v \rangle \tau n(2s) \sigma_a$$

où σ_a est la section totale de transfert moyennée sur les vitesses relatives pour le processus

(a).

Comme la distance Δl parcourue pendant le temps τ est petite devant le diamètre (1 mm) du laser sonde II, la probabilité de détection est la même pour l'atome qui subit le transfert et pour celui qui ne l'a pas subi (si l'on ne tient pas compte des différences d'efficacité de détection entre les atomes sur les niveaux hyperfins $2P_{3/2}$ et $2P_{1/2}$). Comme la probabilité de transfert est faible il est possible d'écrire alors:

$$P_{\text{transfert}} = \frac{f_{\text{directe}} + f_{\text{transfert}}}{f_{\text{transfert}}} \approx \frac{f_{\text{directe}}}{f_{\text{transfert}}} \quad (6.1)$$

et on obtient la mesure absolue de la section de transfert:

$$\sigma_a = \frac{\langle v \rangle_T n(2s)}{f_{\text{transfert}}} \quad (6.2)$$

Précision dans la mesure de σ_a

La densité $n(2s)$ d'atomes 7Li dans l'état fondamental est calculée pour un jet effusif en fonction des températures T_1 et T_2 du four et du diamètre du trou de sortie.

L'imprécision sur la température T_1 de la première chambre du four (de l'ordre de $20^\circ C$) entraîne donc une imprécision sur la densité de l'ordre de 20% (la pression de vapeur de Li est déterminée par T_1).

Il faut également tenir compte dans l'évaluation de $n(2s)$ de la population $^7Li(2p)$ (excitée par le laser I) qui représente $\approx 5-10\%$ du total. On estimera l'imprécision sur la densité $n(2s)$

à:

$$\frac{\Delta n(2s)}{n(2s)} \approx 25\%$$

L'incertitude sur la vitesse de collision moyenne $\langle v \rangle$ est faible car $\langle v \rangle$ varie comme la racine carrée de la température T_2 de la deuxième chambre du four.

L'utilisation de densités optiques calibrées pour la mesure de la fluorescence IR directe (f_{directe}) permet d'atténuer très fortement le flux lumineux sur le photomultiplicateur ($\approx 10^{-5}$) avec une erreur systématique qui peut être de l'ordre de 20%.

Le rapport des fluorescences infrarouges (2p-3s) donne le rapport des densités des atomes

excités directement par le laser I, et des atomes qui ont subi le transfert d'excitation:

$$R = \frac{f_{transfert}}{N(2p)_{transfert}} \approx \frac{f_{directe}}{N(2p)_{directe}}$$

Cette relation est valable si le champ du laser I accordé sur la transition hyperfine ($2S_{1/2}$, $F'' \rightarrow 2P_{3/2,1/2}$, F') n'est pas trop élevé. Dans ce cas, le niveau $2F_{3/2,1/2}$ est peuplé statistiquement et la fluorescence induite ($f_{directe}$) due au laser II doit donner des raies hyperfines en accord avec les intensités théoriques [24] (voir figure 6.16) (les lasers I et II sont polarisés linéairement suivant la même direction).

Ce n'est pas notre cas: l'élargissement observé des transitions hyperfines ($2s-2p$) estime à 25 MHz (la largeur naturelle est 6 MHz) montre que nous sommes dans un régime de saturation cohérente (voir fonction d'interaction laser molécule section 3.5.3) et les intensités théoriques des transitions hyperfines ($2s-2p$) ne sont pas du tout respectées. Le laser I effectue un pompage hyperfin qui peuple préférentiellement certains sous-niveaux hyperfins M_F'' du niveau F'' de départ et M_F' du niveau hyperfin F' d'arrivée.

Au contraire, pour les spectres de fluorescence infrarouge, $f_{transfert}$, les intensités théoriques des raies hyperfines sont toujours respectées et la largeur des raies est plus faible. On en déduit que le peuplement par transfert d'excitation $2p$ peuple de façon statistique les niveaux hyperfins $2p$. L'intensité de fluorescence $f_{directe}$, donne une estimation de la population $N(2p)_{directe}$ qui peut être corrigée si l'on tient compte du pompage hyperfin du laser I. Nous n'avons pas tenu compte de cet effet et nous estimons à 30% l'incertitude sur la valeur de R .

On remarquera (voir par exemple la figure 6.4) sur les spectres de fluorescence infrarouge $2p-3s$ que les raies transitions hyperfines sont mieux résolues (largeur ≤ 40 MHz) pour les atomes qui ont subi le transfert d'excitation que pour les atomes en résonance avec le champ du laser I (largeur ≈ 60 MHz). Cette largeur des composantes hyperfines $2p-3s$ pour les atomes qui ont subi le transfert est due à la largeur Doppler résiduelle due à la divergence du jet de lithium (22 MHz) et à l'élargissement par saturation de la transition $2p-3s$ du au laser II (≈ 20 MHz). Pour les atomes directement excités par le laser I il faut ajouter un élargissement par saturation du niveau $2p$ (≈ 20 MHz).

Ces faibles largeurs des transitions hyperfines démontrent que la collision ne modifie

pas l'orientation de la vitesse de l'atome qui a subi le transfert. La comparaison avec les intensités de raies hyperfines théoriques indique que le transfert peuple de façon statistique les niveaux de structure hyperfine de l'atome.

La fluorescence de transfert doit varier proportionnellement à la densité $n(2p)$ d'atomes excités, et à la densité d'atomes $n(2s)$ dans l'état fondamental.

$$f_{\text{transfert}} \propto n(2p)n(2s)$$

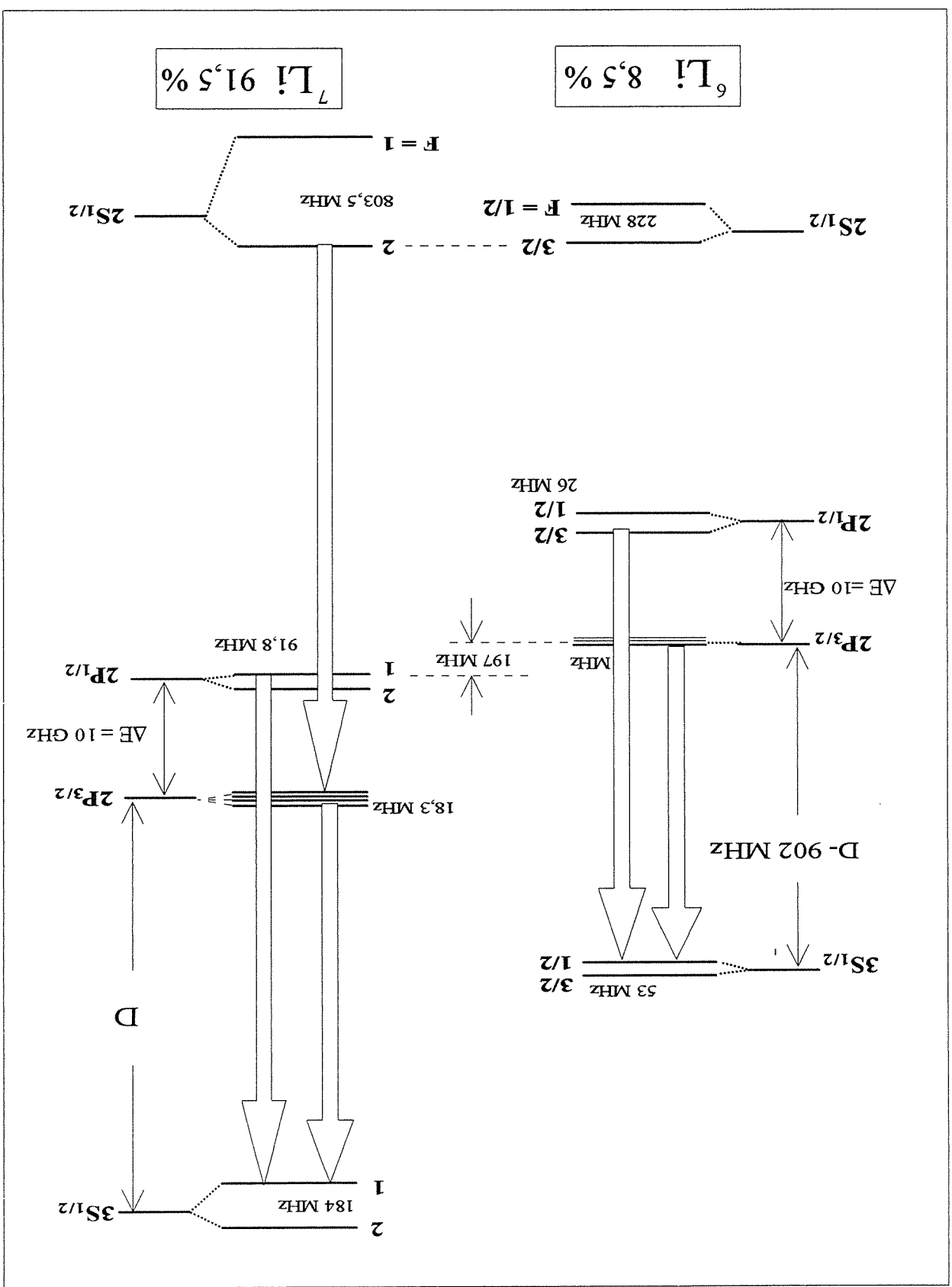
a) à la température constante du four $n_o = n(2s) + n(2p) = \text{cte}$, nous avons vérifié, en faisant varier la puissance du laser I d'excitation, que $f_{\text{transfert}}$ varie proportionnellement à la fluorescence rouge et donc à $n(2p)$ ($n(2p) \ll n(2s)$).

b) en gardant constante la puissance du laser I d'excitation et en augmentant la température du four, on doit observer que la fluorescence $f_{\text{transfert}}$ varie comme le carré de la fluorescence rouge f_{rouge} .

$$f_{\text{transfert}} \propto (f_{\text{rouge}})^2$$

En effet, $n(2s)$ varie proportionnellement à n_o , de même que $n(2p)$ qui est proportionnel à f_{rouge} . Les expériences discutées à la fin de ce chapitre ne permettent pas vraiment de vérifier cette relation.

6.3 ${}^7\text{Li}(2P_{3/2}) + {}^6,7\text{Li}(2S_{1/2})$



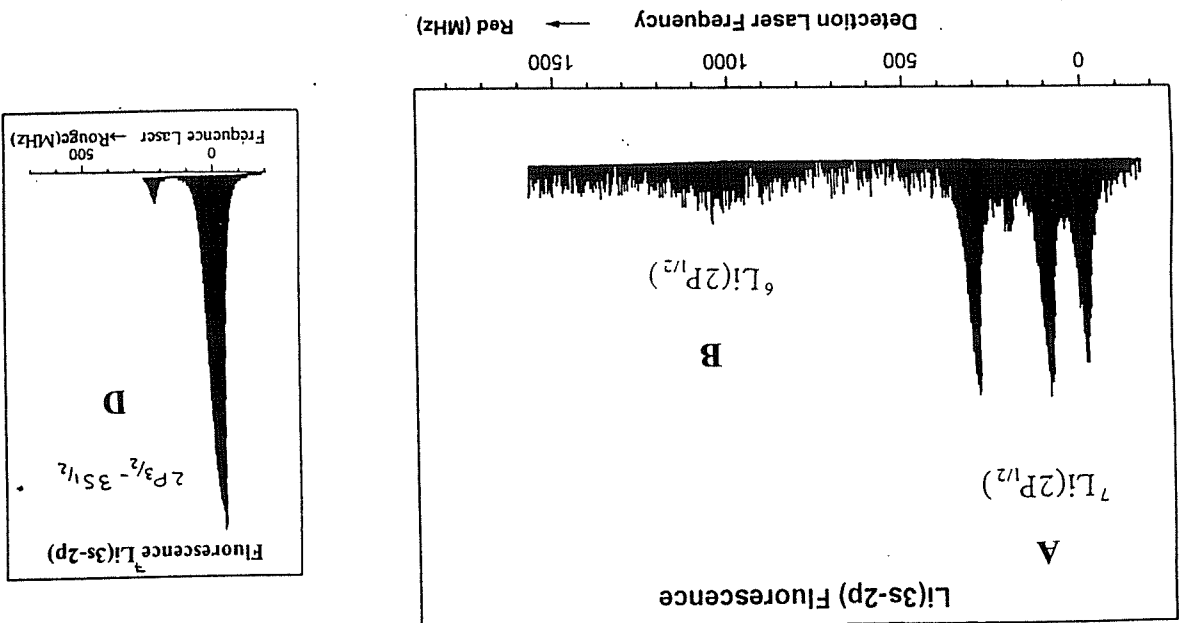


Figure 6.4: (Manip 670 A) Le laser exciteur I peuple le niveau ${}^7\text{Li}(2P(3/2))$. Spectre D: Le laser de détection II balaye les transitions ${}^7\text{Li}(2P(3/2) \rightarrow 3S(1/2))$. On obtient la fluorescence directe: F (directe). Spectre A: Le laser de détection balaye la transition ${}^7\text{Li}(2P(1/2) \rightarrow 3S(1/2))$. On obtient la fluorescence de transfert: F (transfert). Spectre B: Le laser de détection balaye la transition ${}^6\text{Li}(2P(1/2) \rightarrow 3S(1/2))$.

Spectre D

Le laser exciteur I est sur la transition ${}^7\text{Li}(2S(1/2)F''=2 \rightarrow 2P(3/2), F'=1,2,3)$. Ce spectre est obtenu en interposant le photomultiplicateur des densités optiques qui atténuent la lumière à 812 nm d'un facteur $\approx 3 \cdot 10^{-4}$. L'intensité des raies théoriques (148/84, de gauche à droite) n'est manifestement pas respectée (pompage hyperfin intense du laser I).

Spectre A: ${}^7\text{Li}(2P_{3/2}) + {}^7\text{Li}(2S_{1/2}) \rightarrow {}^7\text{Li}(2P_{1/2}) + {}^7\text{Li}(2S_{1/2})$ processus (a)

Mélange ${}^7\text{Li}(91,5\%)$ ${}^6\text{Li}(8,5\%)$

$T_1(\text{four}) = 1010^\circ\text{C}$

$$\langle v \rangle = 987 \text{ m/s}$$

$$\tau = 30 \text{ ns}$$

$$n_o = 7,7 \cdot 10^{16} \text{ at/m}^3$$

$$n({}^7L_i) = 0,915 n_o$$

$$n(2s) = n({}^7L_i(2s)) = 0,9 \times 0,915 n_o$$

$$\mathcal{R} = \frac{F_{\text{transfert}}}{F_{\text{directe}}} = 4,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\sigma_a = \frac{\mathcal{R}}{\langle v \rangle \tau n(2s)}$$

$$\sigma_a = 2500 \text{ \AA}^2 \quad \frac{\Delta \sigma_a}{\sigma_a} \simeq 50\%$$

L'intensité des raies du spectre A correspondent aux valeurs théoriques (100/100/20/100).

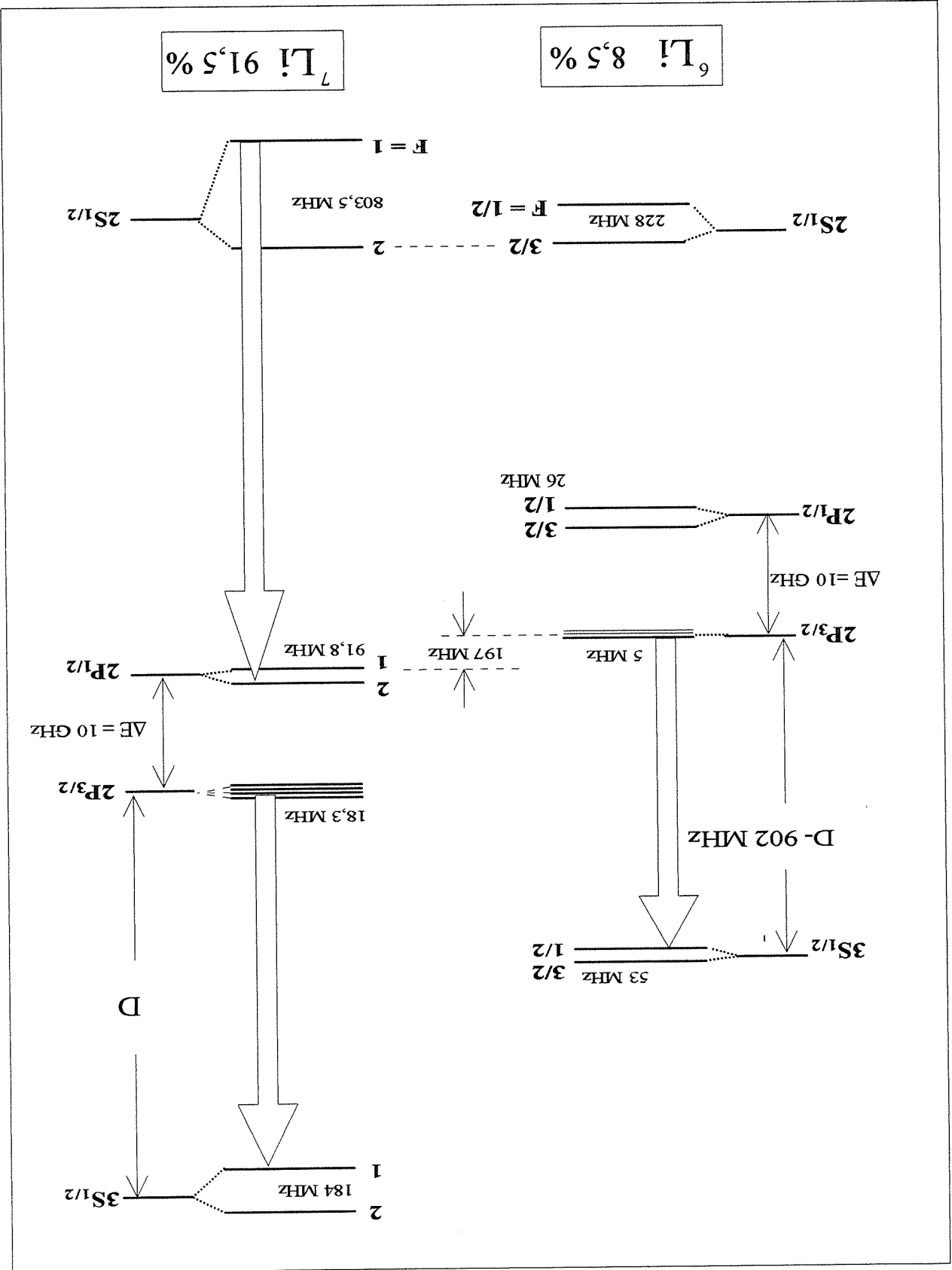
Conclusion, les niveaux hyperfins $F=1$ et $F=2$ de ${}^7L_i(2P_{1/2})$ sont peuplés également par le

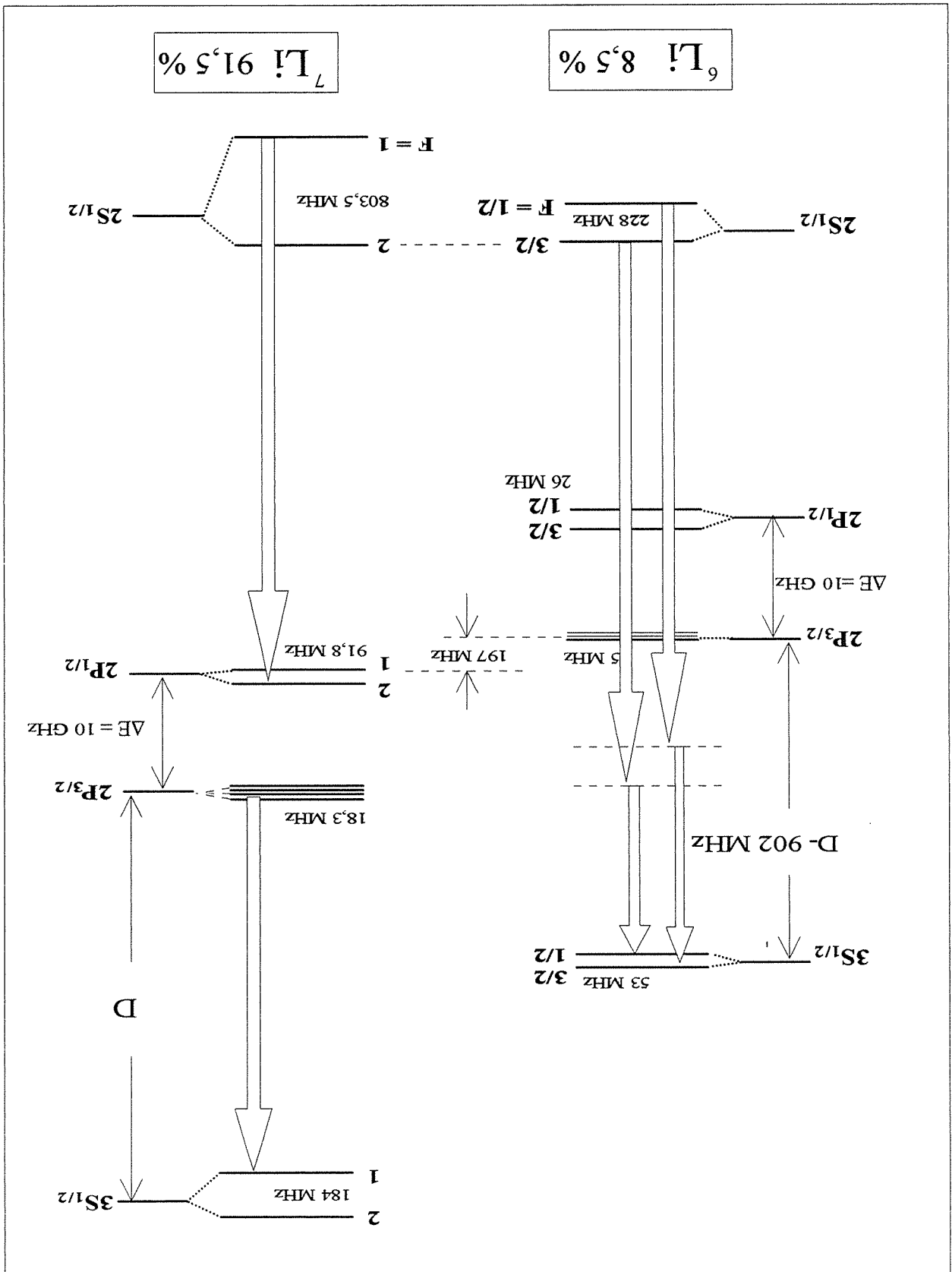
transfert.

Spectre B: ${}^7L_i(2P_{3/2}) + {}^6L_i(2S_{1/2}) \rightarrow {}^7L_i(2S_{1/2}) + {}^6L_i(2P_{1/2})$

Le signal est trop faible. Cette réaction sera examinée avec un mélange plus riche en 6L_i .

6.4 ${}^7\text{Li}(2P_{1/2}) + {}^6,7\text{Li}(2S_{1/2})$





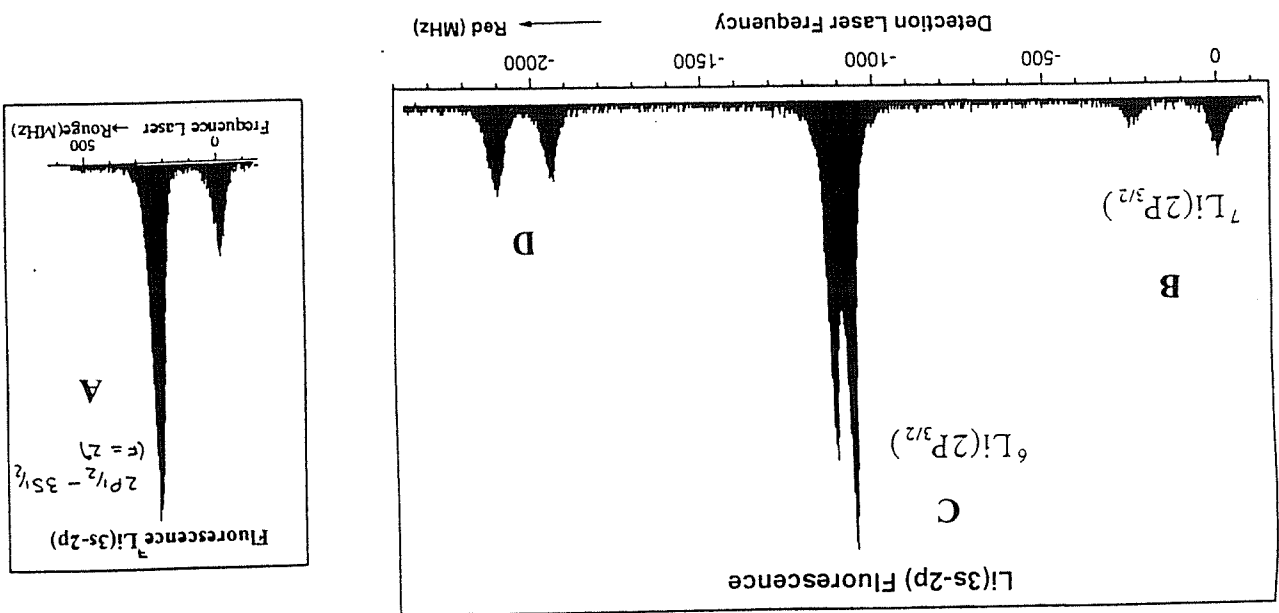


Figure 6.5: (Mamp 672 A, 671) Le laser exciteur I peuple le niveau ${}^7\text{Li}(2P(1/2))$.

Spectre A: Le laser de détection II balaye la transition ${}^7\text{Li}(2P(1/2)) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient

la fluorescence directe: F (directe). Spectre B: Le laser de détection II balaye la transition

${}^7\text{Li}(2P(3/2)) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluorescence de transfert: F (transfert). Spectre C:

Le laser de détection II balaye la transition ${}^6\text{Li}(2P(3/2)) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluores-

cence de transfert: F (transfert). Spectre D: Fluorescence d'atomes ${}^6\text{Li}(3S(1/2))$ produits

par un mécanisme à deux photons très proches de la résonance.

Spectre A

Le laser exciteur I est sur la transition ${}^7\text{Li}(2S(1/2)F^m=1 \rightarrow 2P(1/2), F^e=2)$. Les

intensités théoriques des raies de fluorescence infrarouge 100/100 ne sont pas respectées

(pompage hyperfin du laser I).

Spectre B: ${}^7\text{Li}(2P_{1/2}) + {}^7\text{Li}(2S_{1/2}) \rightarrow {}^7\text{Li}(2P_{3/2}) + {}^7\text{Li}(2S_{1/2})$ processus (b)

Les intensités théoriques des raies ($142/84$, de gauche à droite) sont respectées.

Mélange ${}^7\text{Li}(91,5\%)$ ${}^6\text{Li}(8,5\%)$

$T_1(\text{four}) = 1010^\circ\text{C}$

$$n_o = 7,7 \cdot 10^{16} \text{ at/m}^3$$

$$n(2s) = n({}^7\text{Li}(2s)) = 0,9 \times 0,915 n_o$$

$$\mathcal{R} = \frac{f_{\text{transfert}}}{f_{\text{directe}}} = 8,64 \cdot 10^{-5}$$

$$\sigma_p = 4600 \text{ \AA}^2 \quad \frac{\Delta\sigma_p}{\sigma_p} \approx 50\%$$

$$\sigma_p = 1,8\sigma_a$$

Spectre C: ${}^7\text{Li}(2P_{1/2}) + {}^6\text{Li}(2S_{1/2}) \rightarrow {}^7\text{Li}(2S_{1/2}) + {}^6\text{Li}(2P_{3/2})$ processus (d)

Les intensités des raies théoriques (132/66, de gauche à droite) ne sont pas vraiment respectées. Si l'on attribue ce spectre au mécanisme de transfert, la section de transfert calculée est:

$$\sigma_d = 451000 \text{ \AA}^2$$

$$\sigma_d = 177\sigma_a$$

En fait la majeure partie du peuplement de ${}^6\text{Li}(2P_{3/2})$ est due à une réabsorption de la

raie de la fluorescence rouge de ${}^7\text{Li}(2P_{1/2}) \rightarrow {}^6\text{Li}(2S_{1/2})$ par ${}^6\text{Li}(2S_{1/2}) \rightarrow {}^2P_{3/2}$. Le décalage des raies est seulement de 61 MHz. La fluorescence rouge peut être réabsorbée par un atome ${}^6\text{Li}$ dans l'état fondamental dont la vitesse relative par rapport à l'atome émetteur ${}^7\text{Li}(2P_{1/2})$ est de l'ordre de 40 m/s. On peut alors se poser la question pour le spectre de fluorescence

B:

Est-ce un transfert $2P_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}$ par collision entre deux atomes ${}^7\text{Li}$ ou une réabsorption des raies d'émissions ${}^7\text{Li}(2P_{1/2}) \rightarrow {}^2S_{1/2}$ pour un atome ${}^7\text{Li}$ qui effectue la transition $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}$?

Dans ce dernier cas le décalage Doppler doit être de 10 GHz et l'atome qui réabsorbe la radiation doit avoir une vitesse relative de $v_1 = 6711$ m/s par rapport à l'atome émetteur dans une tranche de vitesse de $\Delta v \approx 4$ m/s correspondant à la largeur naturelle de la transition (6 MHz).

Si n_0 est la densité d'atomes 7Li au volume observé le nombre d'atomes 7Li dont la vitesse relative est comprise entre v_1 et $v_1 + \Delta v_1$ est:

$$\Delta n_1({}^7Li) = n_0 D(v_1) \Delta v_1$$

ou $D(v_1) \approx \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi} v_0}{v_1^2} \exp\left(-\frac{v_1^2}{v_0^2}\right)$

est la fonction de distribution des vitesses relatives dans le jet. Avec le four à la température $T_1 = 1010$ C, on a $v_0 = 1870$ m/s et

$$\frac{\Delta n_1}{n_0} = 2,57 \cdot 10^{-6} \times \left(\frac{\sqrt{\pi} v_0}{2 \Delta v_1}\right) \quad (\text{Pour } {}^7Li)$$

Le même calcul pour une réabsorption par 6Li avec $v_1 = 40$ m/s donne:

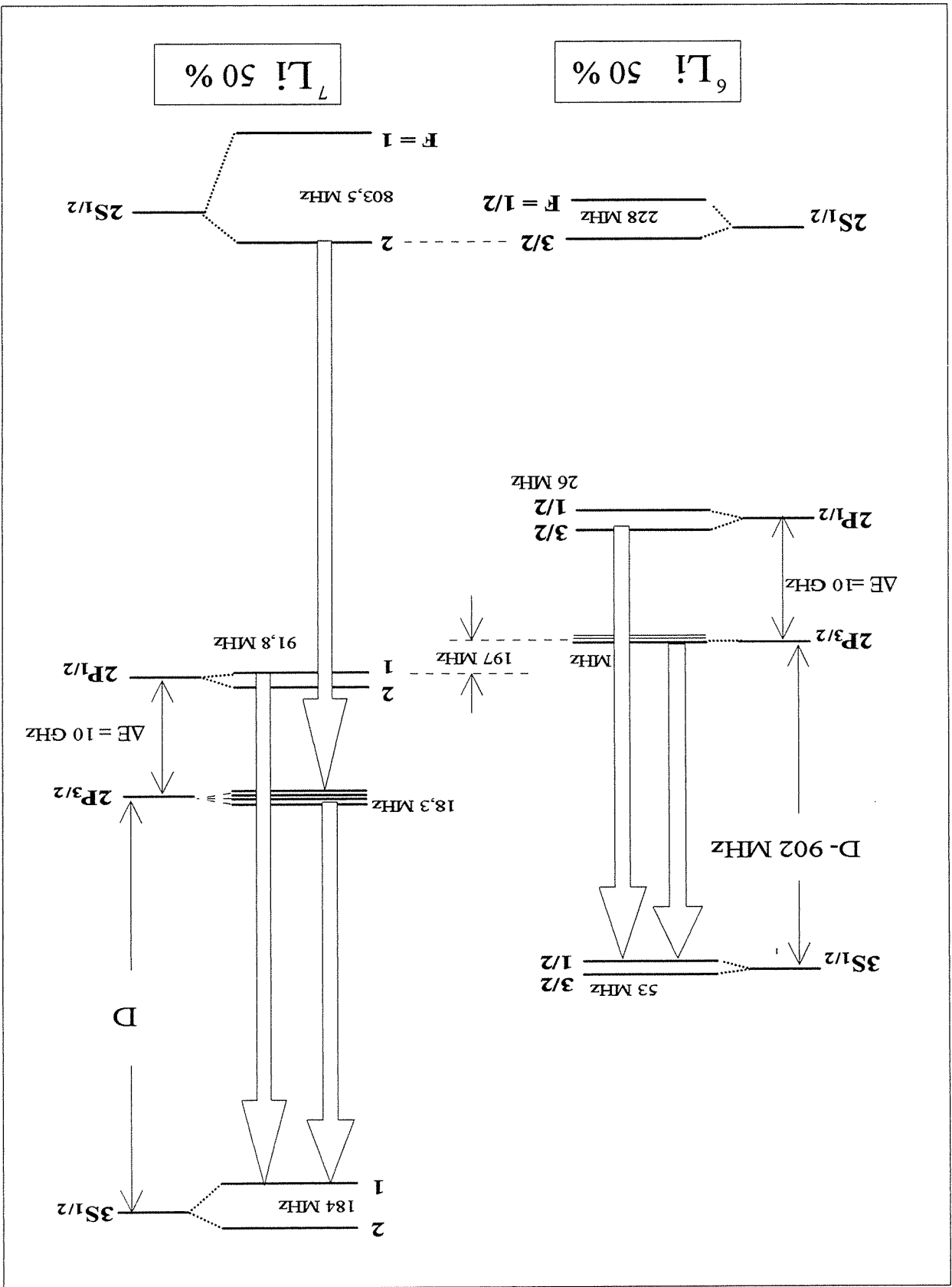
$$\frac{\Delta n_1}{n_0} = \frac{8,5}{91,5} \times \left(\frac{\sqrt{\pi} v_0}{2 \Delta v_1}\right) \quad (\text{Pour } {}^6Li)$$

Conclusion: Le nombre de réabsorption par seconde suivant $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}$ pour 7Li est $3 \cdot 10^{-5}$ fois plus faible que pour 6Li . La comparaison entre les intensités des spectres B et C montre que le spectre B ne correspond pas à un processus de réabsorption mais de transfert.

Spectre D:

Les deux raies de fluorescence du spectre D correspondent à la fluorescence d'atomes ${}^6Li(3S(1/2))$ produits par l'absorption simultanée de deux photons dont la somme correspond à la transition ${}^6Li(2S_{1/2}) \rightarrow 2$ photons $\rightarrow {}^6Li(3S_{1/2})$. Le premier photon (laser I) est décalé vers le bleu de 1090 MHz par rapport à la transition ${}^6Li(2S(1/2)) \rightarrow 2P(3/2)$. Le deuxième photon (laser II) est décalé de cette même quantité vers le rouge par rapport à la transition à la résonance ${}^6Li(2P(3/2)) \rightarrow 3S(1/2)$. Lorsque le laser I est un peu désaccordé vers le rouge (-100 MHz) de la transition ${}^7Li(2S_{1/2}) \rightarrow 2P_{1/2}$ le spectre D persiste en se décalant de 100 MHz vers le bleu, alors que les deux spectres B de réabsorption et C de transfert disparaissent.

6.5 ${}^7\text{Li}(2P_{3/2}) + {}^6,7\text{Li}(2S_{1/2})$



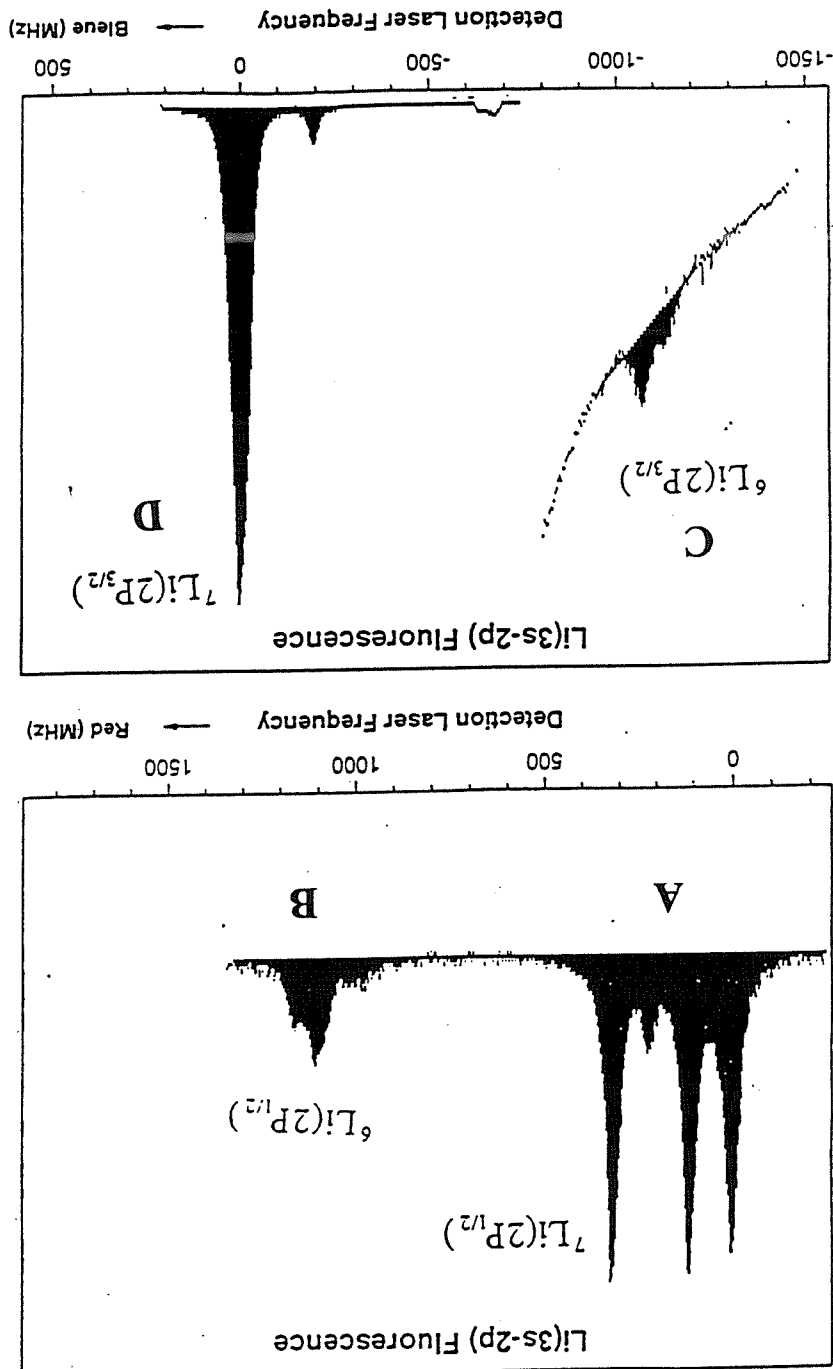


Figure 6: Le laser exciteur I peuple le niveau ${}^7\text{Li}(2P_{3/2})$. Spectre D: (Mamp 701 et la fluorescence directe: F_D (directe). Spectre C: Le laser de détection II balaye la transition ${}^7\text{Li}(2P_{3/2}) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluorescence de transfert: F_C (transfert). Spectre A: (Mamp 699 A et 700) Le laser de détection II balaye la transition ${}^7\text{Li}(2P_{1/2}) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluorescence de transfert: F_A (transfert). Spectre B: Le laser de détection II balaye la transition ${}^6\text{Li}(2P_{1/2}) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluorescence de transfert: F_B (transfert).

Spectre D

Le laser I est accordé sur la transition ${}^7L_i(2S_{1/2}, F'' = 2 \rightarrow 2P_{3/2})$. Les intensités théoriques des raies (84/142, de gauche à droite) ne sont pas respectées (pompage hyperfin du laser I)

Spectre C: ${}^7L_i(2P_{3/2}) + 6L_i(2S_{1/2}) \rightarrow {}^7L_i(2S_{1/2}) + 6L_i(2P_{3/2})$ processus (e)

Les intensités théoriques des raies (66/132, de gauche à droite) semblent respectées.

Mélange ${}^7L_i(50\%) \text{ } 6L_i(50\%)$

$T_1(\text{four}) = 1040^\circ\text{C}$

$n_o = 10,5 \cdot 10^{16} \text{ at/m}^3$

$n(2s) = \frac{n_o}{2} = n({}^6L_i(2s)) = 5,25 \cdot 10^{16} \text{ at/m}^3$

$\langle v \rangle = 987 \text{ m/s}$

$\tau = 30 \text{ ns}$

$\mathcal{R} = \frac{F_{\text{transfert}}}{F_{\text{directe}}} = 1,98 \cdot 10^{-5}$

$\sigma_e = 1300 \text{ \AA}^2 = 0,5\sigma_a$

Spectre B: ${}^7L_i(2P_{3/2}) + 6L_i(2S_{1/2}) \rightarrow {}^7L_i(2S_{1/2}) + 6L_i(2P_{1/2})$ processus (c)

Les intensités théoriques des raies (80/100/10/80, de gauche à droite) semblent respectées.

Mélange ${}^7L_i(50\%) \text{ } 6L_i(50\%)$

$T_1(\text{four}) = 1040^\circ\text{C}$

$n_o = 10,5 \cdot 10^{16} \text{ at/m}^3$

$n(2s) = \frac{n_o}{2} = n({}^6L_i(2s)) = 5,25 \cdot 10^{16} \text{ at/m}^3$

$\langle v \rangle = 987 \text{ m/s}$

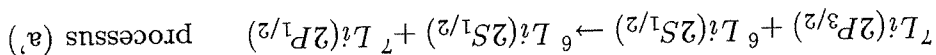
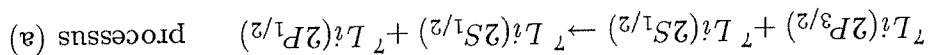
$\tau = 30 \text{ ns}$

$\mathcal{R} = \frac{F_{\text{transfert}}}{F_{\text{directe}}} = 0,88 \cdot 10^{-5}$

$$\sigma_c = 600 \text{ \AA}^2 = 0,24\sigma_a$$

Spectre A: Mélange isotopique ${}^7\text{Li}$ (50%) et ${}^6\text{Li}$ (50%).

Ce spectre correspond à deux processus en compétition.



Les intensités théoriques des raies (100/100/20/100, de gauche à droite) sont respectées.

Avec:

$$\mathcal{R} = \frac{f_{\text{transfert}}}{f_{\text{directe}}} = 4,65 \cdot 10^{-5}$$

$$n_o = 10,5 \cdot 10^{16} \text{ at/m}^3$$

$$n(2s) = n({}^6\text{Li}(2s)) = \frac{n_o}{2} = 5,25 \cdot 10^{16} \text{ at/m}^3 \quad \text{processus (b)}$$

$$n(2s) = n({}^7\text{Li}(2s)) = 0,9 \frac{n_o}{2} \text{ at/m}^3 \quad \text{processus (a')}$$

$$T_1(\text{four}) = 1040^\circ\text{C}$$

La section globale de réaction est:

$$\sigma \approx 0,5\sigma_a + 0,5\sigma_a \approx 1500 \text{ \AA}^2$$

En se servant de la valeur de $\sigma_a = 2500 \text{ \AA}^2$ trouvée précédemment avec un mélange naturel

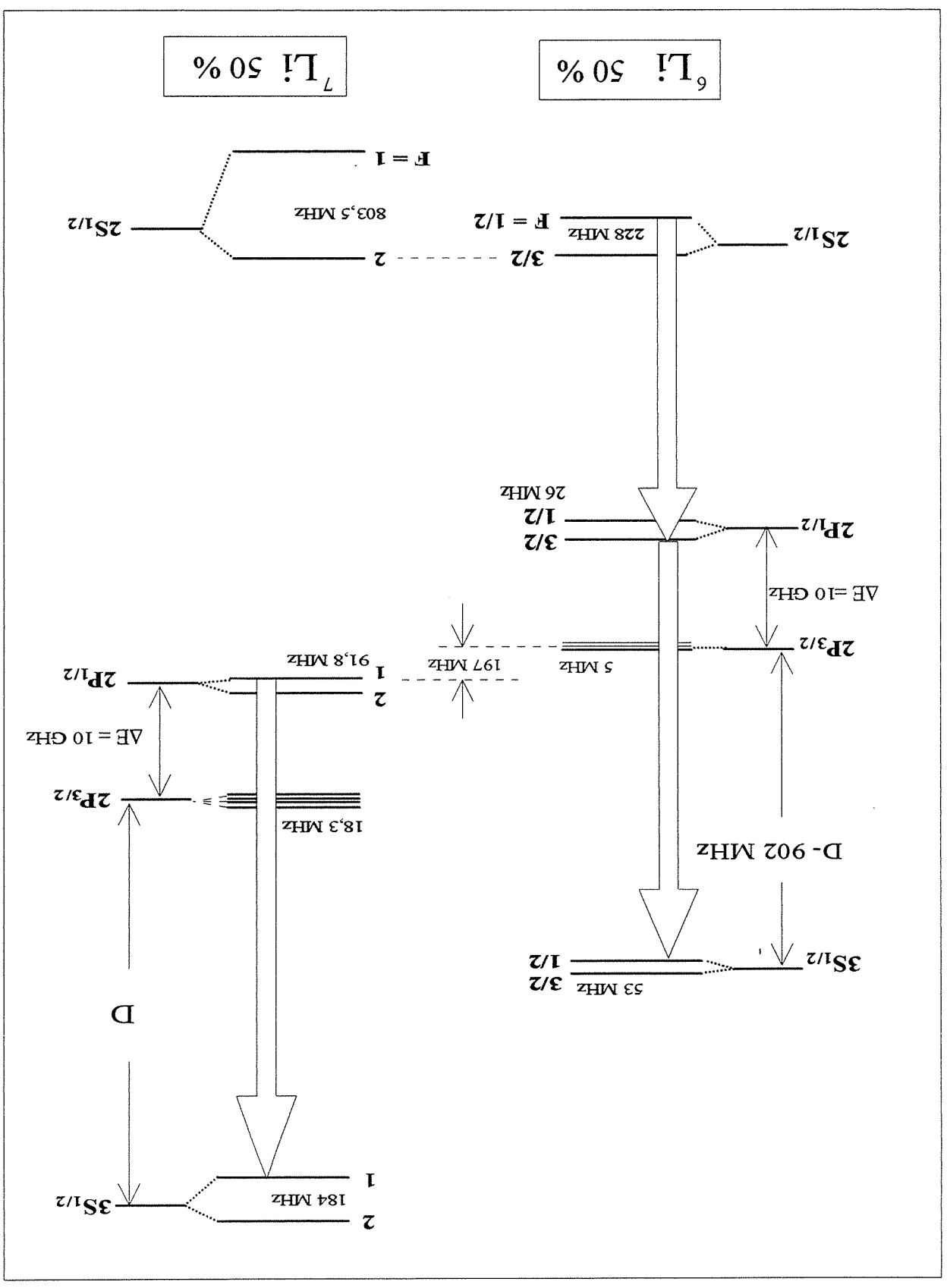
d'isotopes on obtient:

$$\sigma'_a \approx 500 \text{ \AA}^2 = 0,2\sigma_a$$

La collision avec ${}^7\text{Li}$ est 5 fois plus efficace que la collision avec ${}^6\text{Li}$ pour le changement

de structure fine $2P_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ de ${}^7\text{Li}$.

6.6 ${}^6\text{Li}(2P_{1/2}) + {}^7\text{Li}(2S_{1/2})$



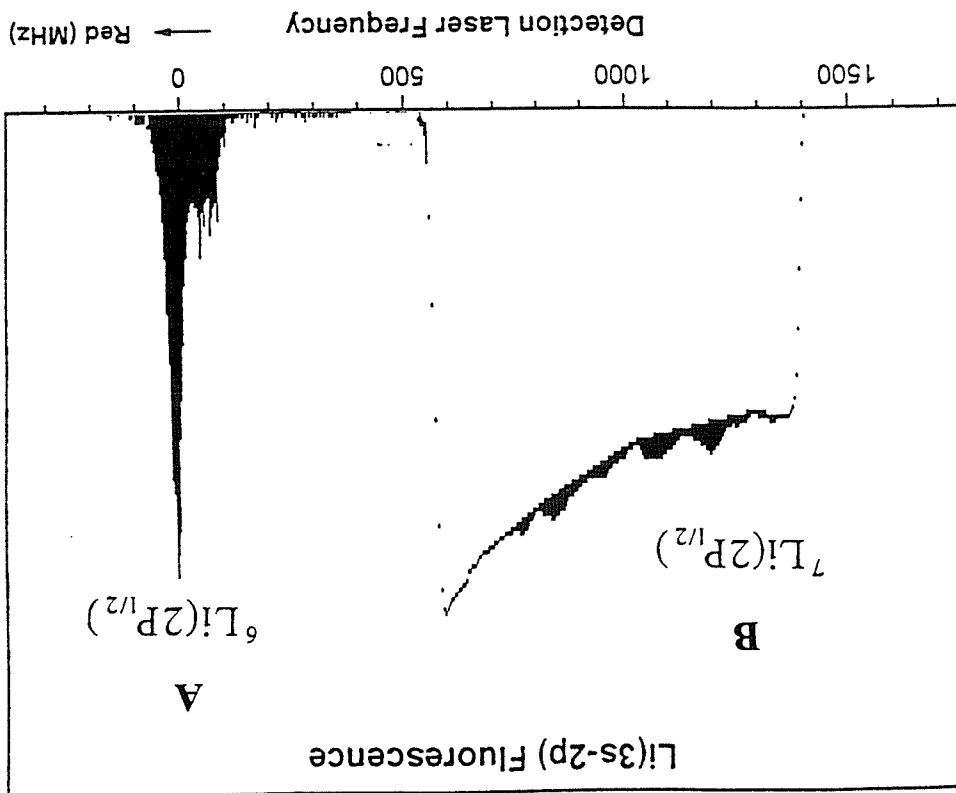


Figure 6.7: (Manip 694 B) Le laser exciteur I peuple le niveau ${}^6\text{Li}(2P(1/2))$. Spectre A: Le laser de détection II balaye la transition ${}^6\text{Li}(2P(1/2)) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluorescence directe: F (directe). Spectre B: Le laser de détection balaye la transition ${}^7\text{Li}(2P(1/2)) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluorescence de transfert: F (transfert).

Spectre A

Le laser exciteur I est sur les transitions ${}^6\text{Li}(2S_{1/2}, F'' = 1/2 \rightarrow 2P_{1/2}, F' = 1/2, 3/2)$. Les intensités des raies théoriques (80/100/10/80, de gauche à droite) ne sont pas résolues (écart 26 MHz).

Spectre B: ${}^6\text{Li}(2P_{1/2}) + {}^7\text{Li}(2S_{1/2}) \rightarrow {}^6\text{Li}(2S_{1/2}) + {}^7\text{Li}(2P_{1/2})$ processus (g)

On distingue quatre raies dont les intensités théoriques (100/100/20/100, de gauche à droite) sont vérifiées.

Mélange ${}^7\text{Li}(50\%)$ ${}^6\text{Li}(50\%)$
 $T_1(\text{four}) = 1060^\circ\text{C} = 1333\text{ K}$
 $n_0 = 12,6 \cdot 10^{16} \text{ at/m}^3$

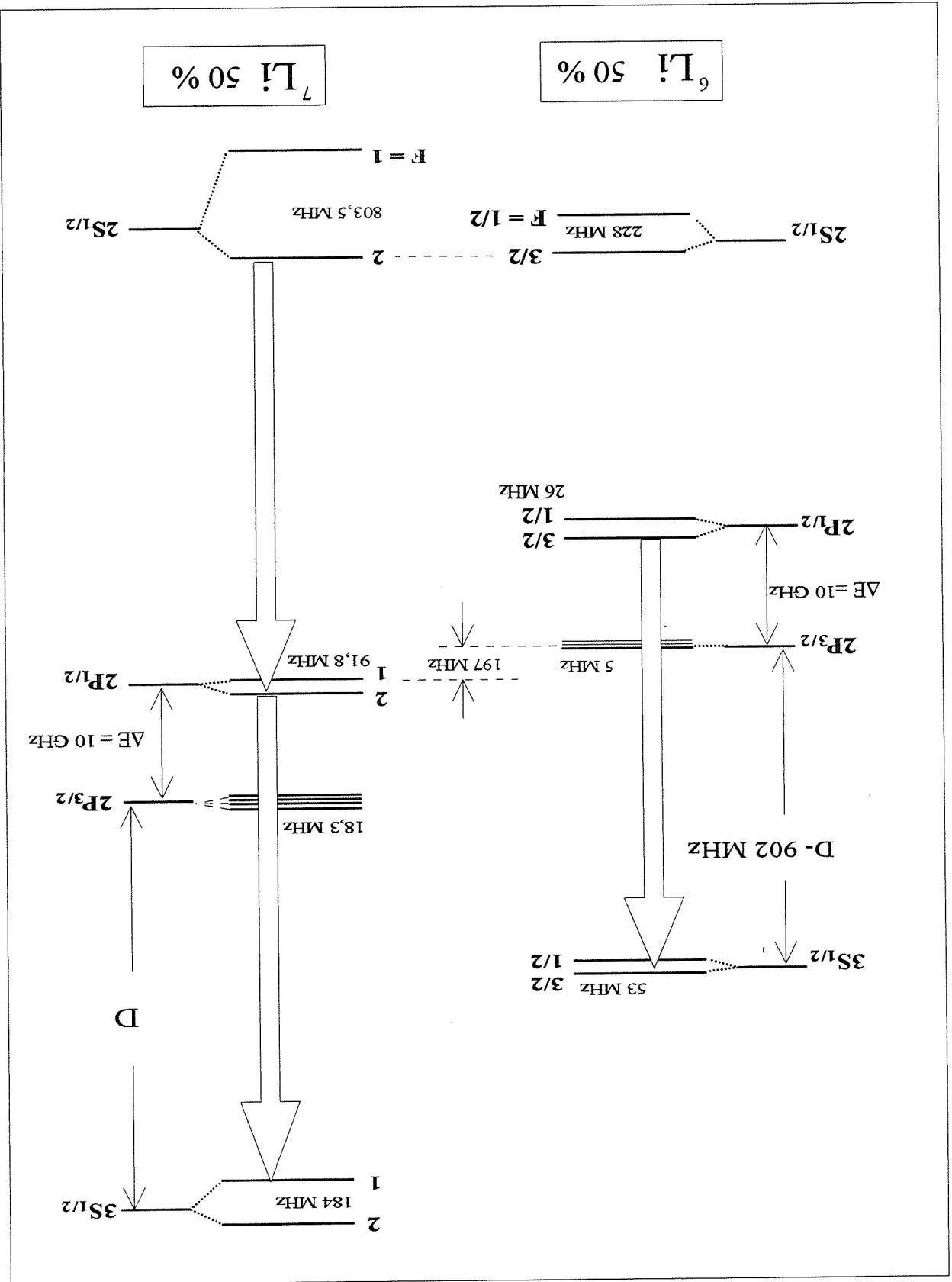
$$n(2s) = \frac{n_o}{2} = n({}^7L_9(2s))$$

$$\langle v \rangle = 987 \text{ m/s}$$

$$\mathcal{R} = \frac{\mathcal{F}_{\text{transfer}}}{\mathcal{F}_{\text{directe}}} = 13 \cdot 10^{-5}$$

$$\sigma_g = 7000 \text{ \AA}^2 = 2,5\sigma_a$$

6.7 ${}^7\text{Li}(2P_{1/2}) + {}^6\text{Li}(2S_{1/2})$



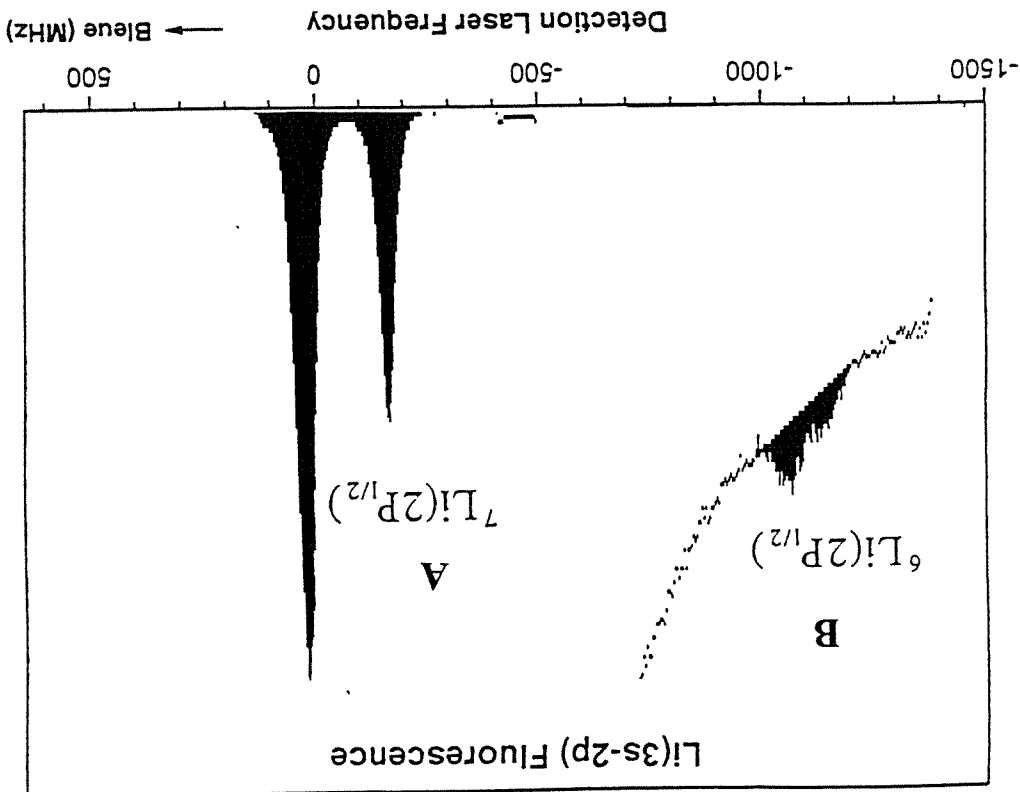


Figure 6.8: (Manip 706 A) Le laser excitateur I peuple le niveau ${}^7\text{Li}(2P_{1/2})$ (composante 2). Spectre A: Le laser de detection II balaye la transition ${}^7\text{Li}(2P_{1/2}) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluorescence directe: F(directe). Spectre B: Le laser de detection II balaye la transition ${}^6\text{Li}(2P_{1/2}) \rightarrow 3S(1/2)$. On obtient la fluorescence de transfert: F(transfert).

Spectre A

Le laser excitateur I est sur la transition ${}^7\text{Li}(2S_{1/2}, F'' = 2 \rightarrow 2P_{1/2}, F' = 2)$. Les intensités des raies théoriques (100/100) ne sont pas respectées (pompage hyperfin).

Spectre B: ${}^7\text{Li}(2P_{1/2}) + {}^6\text{Li}(2S_{1/2}) \rightarrow {}^7\text{Li}(2S_{1/2}) + {}^6\text{Li}(2P_{1/2})$ processus (f)

Les intensités des raies théoriques (80/10/100/80, de gauche à droite) sont globalement respectées.

Mélange ${}^7\text{Li}(50\%) + {}^6\text{Li}(50\%)$
 $T_1(\text{four}) = 1040^\circ\text{C}$
 $n_0 = 10,5 \cdot 10^{16} \text{ at/m}^3$

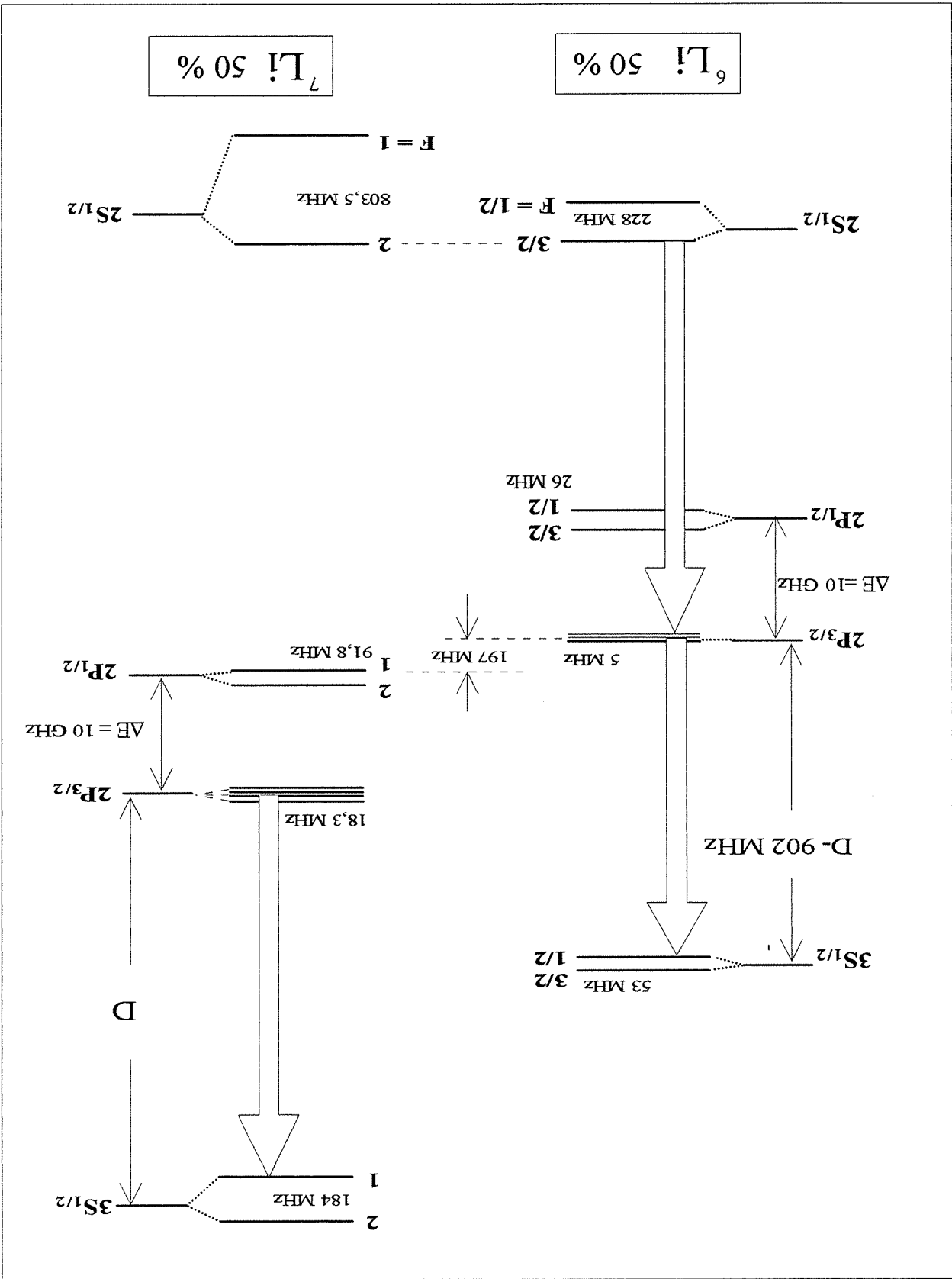
$$n(2s) = \frac{n_o}{2} = n({}_6L_i(2s)) = 5,25 \cdot 10^{16} \text{ at/m}^3$$

$$\langle v \rangle = 987 \text{ m/s}$$

$$\mathcal{R} = \frac{f_{\text{transfert}}}{f_{\text{directe}}} = 3,1 \cdot 10^{-5}$$

$$\sigma_f = 2000 \text{ \AA}^2 = 0,8 \sigma_a$$

6.8 ${}^6\text{Li}(2P_{3/2}) + {}^7\text{Li}(2S_{1/2})$



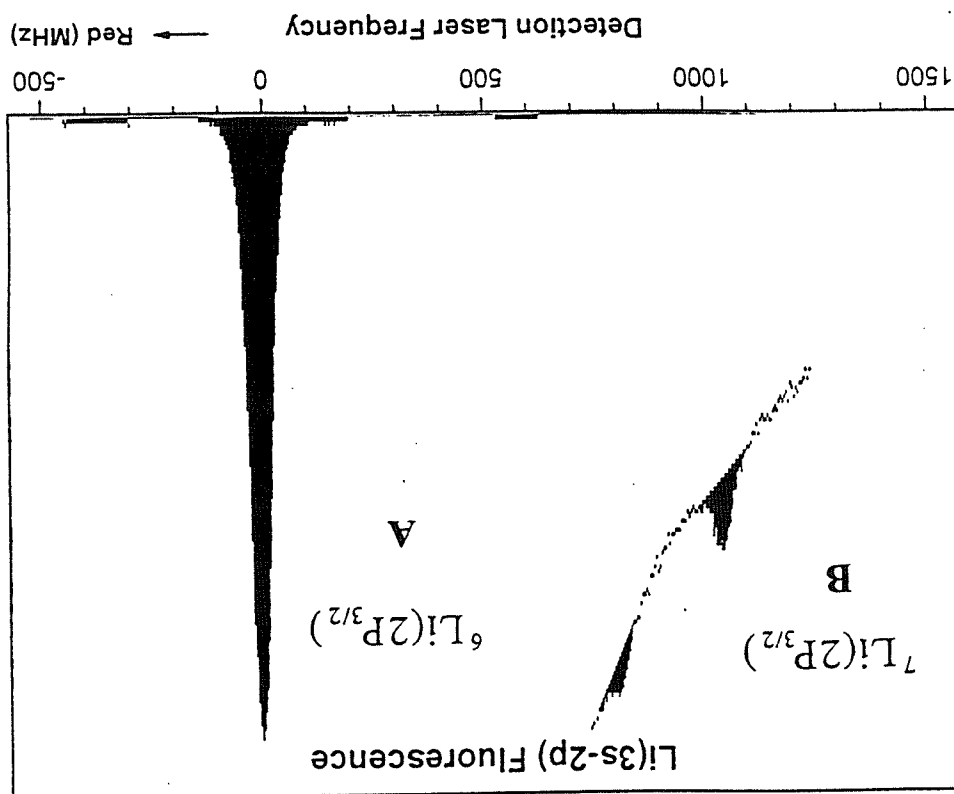


Figure 6.9: (Manip 703B) Le laser exciteur I sur ${}^6\text{Li}(2S(1/2), F'=3/2) \rightarrow (2P(3/2))$.
 Spectre A: Le laser de détection II balaye la transition ${}^6\text{Li}(2P(3/2) \rightarrow 3S(1/2))$. On obtient la fluorescence directe: F(directe). Spectre B: Le laser de détection II balaye la transition ${}^7\text{Li}(2P(3/2) \rightarrow 3S(1/2))$. On obtient la fluorescence de transfert: F(transfert).

Spectre A

Le laser exciteur I est sur les transitions ${}^6\text{Li}(2S_{1/2}, F'' = 3/2 \rightarrow 2P_{3/2}, F' = 1/2, 3/2, 5/2)$. On doit obtenir deux raies non résolues d'intensités théoriques (132/66, de gauche à droite).

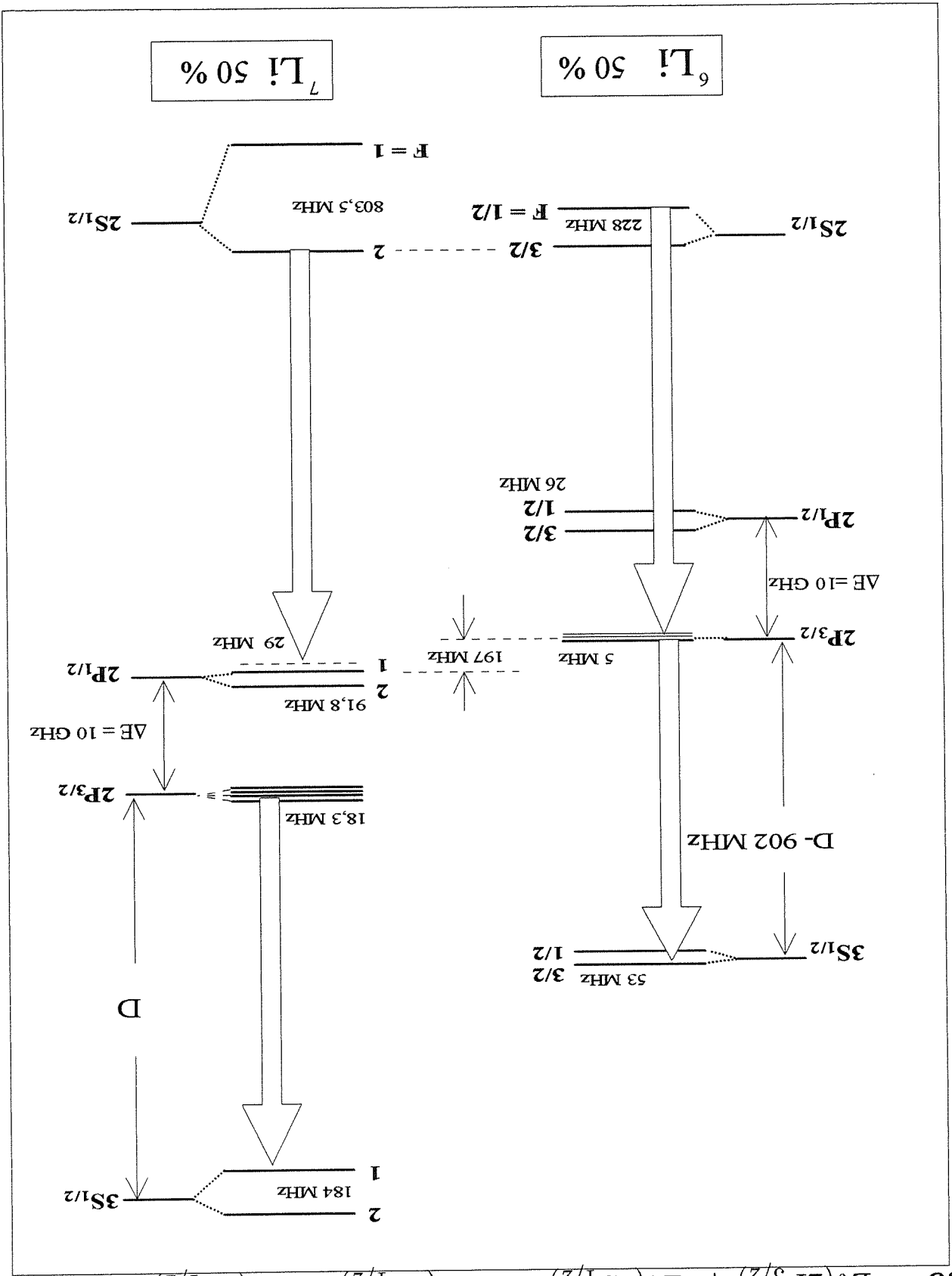
Spectre B: ${}^6\text{Li}(2P_{3/2}) + {}^7\text{Li}(2S_{1/2}) \rightarrow {}^6\text{Li}(2S_{1/2}) + {}^7\text{Li}(2P_{3/2})$ processus (h)

On observe deux raies dont les intensités théoriques (142/84, de gauche à droite) sont respectées.

Mélange ${}^7\text{Li}(50\%)$ ${}^6\text{Li}(50\%)$
 $T_1(\text{four}) = 1040^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned}
 n_o &= 10,5 \cdot 10^{16} \text{ at}/m^3 \\
 n(2s) &= \frac{n_o}{2} = n({}^6\text{Li}(2s)) = 5,25 \cdot 10^{16} \text{ at}/m^3 \\
 \langle v \rangle &= 987 \text{ m/s} \\
 \mathcal{R} &= \frac{f_{\text{transfert}}}{f_{\text{directe}}} = 1,74 \cdot 10^{-5} \\
 \sigma_h &= 1100 \text{ \AA}^2 = 0,4 \sigma_a
 \end{aligned}$$

6.9 ${}^6\text{Li}(2P_{3/2}) + {}^7\text{Li}(2S_{1/2})$ et ${}^7\text{Li}(2P_{1/2}) + {}^7\text{Li}(2S_{1/2})$



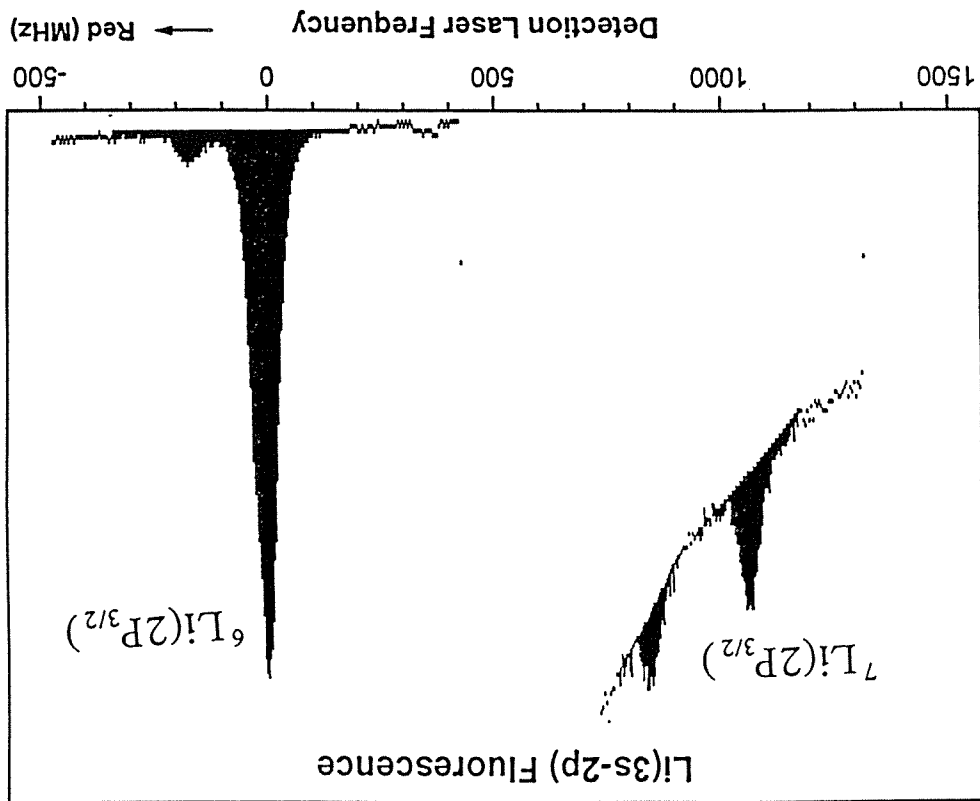


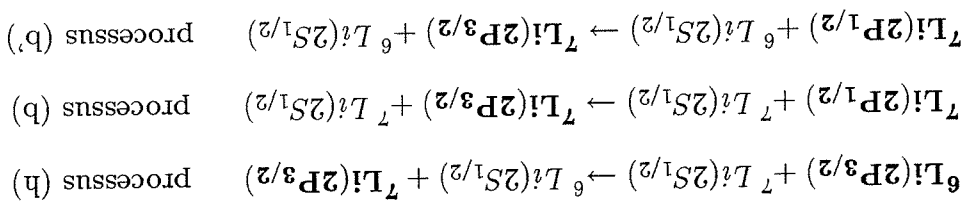
Figure 6.10: (Manip 705B) Le laser exciteur I sur ${}^6\text{Li}(2S_{1/2}, F'' = 1/2 \rightarrow 2P_{3/2}, F' = 1/2, 3/2)$ qui est coïncidente (à 29 MHz près) avec la transition ${}^7\text{Li}(2S_{1/2}, F'' = 2 \rightarrow 2P_{1/2}, F' = 1)$. Spectre A: Le laser de détection II balaye la transition ${}^6\text{Li}(2P(3/2) \rightarrow 3S(1/2))$. On obtient la fluorescence directe: F (directe). Spectre B: Le laser de détection II balaye la transition ${}^7\text{Li}(2P(3/2) \rightarrow 3S(1/2))$. On obtient la fluorescence directe: F (directe). Spectre B: Le laser de détection II balaye la transition ${}^7\text{Li}(2P(3/2) \rightarrow 3S(1/2))$. On obtient la fluorescence de transfert: F (transfert).

Spectre A

Les intensités théoriques (132/66, de gauche à droite) ne sont pas respectées pour la fluorescence directe.

Spectre B

Ce spectre correspond à une superposition de trois processus dus à la coïncidence presque exacte des raies d'excitation de ${}^6\text{Li}(2S_{1/2}, F'' = 1/2 \rightarrow 2P_{3/2}, F' = 1/2, 3/2)$ et de ${}^7\text{Li}(2S_{1/2}, F'' = 2 \rightarrow 2P_{1/2}, F' = 1)$.



Les deux premier processus ont été calculés précédemment.

$$\sigma_h = 1100 \text{ \AA}^2 \approx 0,4 \sigma_a$$

$$\sigma_b = 1,8 \sigma_a$$

Les spectres de fluorescence rouge (voir section 6.11) obtenus en balayant le laser I avec un mélange isotopique ${}^7\text{Li}(50\%)$ et ${}^6\text{Li}(50\%)$ donnent le rapport des populations (pour le pic

n4):

$$\frac{n[{}^6\text{Li}(2\text{P}_{3/2})]}{0,46} \approx \frac{n[{}^7\text{Li}(2\text{P}_{3/2})]}{0,33}$$

Le spectre A donne la fluorescence infrarouge $3s \rightarrow 2p$ directe $\mathcal{F}_{\text{directe}}$ de ${}^6\text{Li}$ et le spectre B la fluorescence de transfert totale, $\mathcal{F}_{\text{transfert}}$, pour les trois processus (h, b et b').

Mélange ${}^7\text{Li}(50\%)$ ${}^6\text{Li}(50\%)$

$$T_1(\text{four}) = 1040^\circ\text{C}$$

$$n_0 = 10,5 \cdot 10^{16} \text{ at/m}^3$$

$$n(2s) = n({}^6\text{Li}(2s)) \approx n({}^7\text{Li}(2s)) \approx \frac{n_0}{2}$$

$$R_\infty = \frac{\mathcal{F}_{\text{transfert}}}{\mathcal{F}_{\text{directe}}({}^6\text{Li}(2\text{P}_{3/2}))} = 4,4 \cdot 10^{-5} \quad \langle v \rangle = 987 \text{ m/s}$$

On a la relation:

$$\frac{R_\infty \langle v \rangle \tau n_0 / 2}{\sigma_h} = \sigma_h + \frac{0,33}{0,46} \sigma_b + \frac{0,33}{0,46} \sigma_b \approx 2800 \text{ \AA}^2 \approx 1,2 \sigma_a$$

On déduit que:

$$\sigma_{b'} \gg \sigma_a$$

6.10 Variation du nombre de transfert avec la densité du jet de lithium.

Comme nous l'avons fait remarquer, les processus de transfert d'excitation doivent varier comme le carré de la densité n_0 d'atomes de lithium dans le jet, lorsque la puissance du laser excitateur est maintenue constante (et si la puissance lumineuse absorbée par le jet est faible).

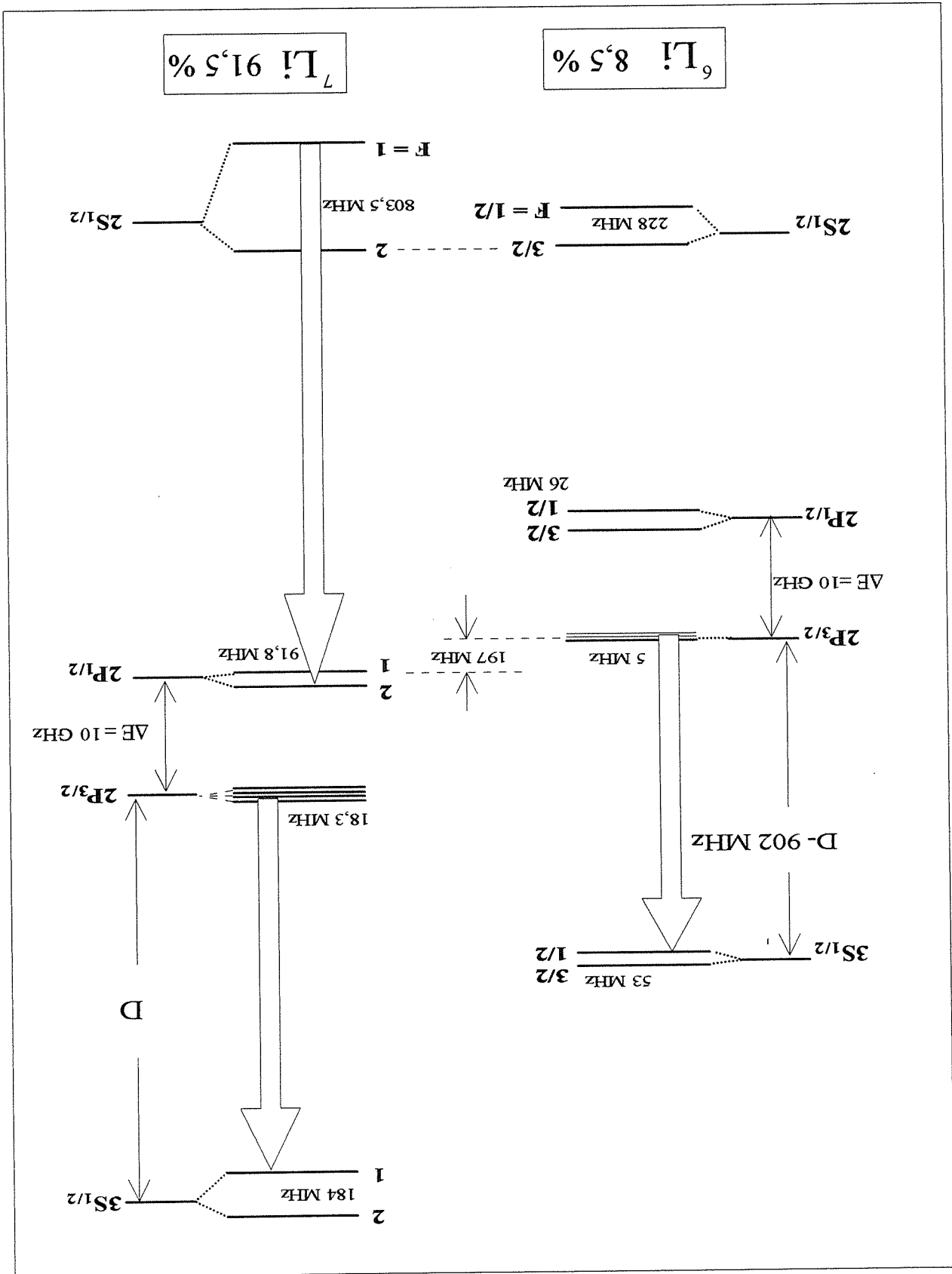
Le laser I étant asservi sur la fluorescence rouge du jet nous avons fait varier la densité n_0 du jet en changeant la température du four de lithium.

La fluorescence rouge F_R proportionnelle à la densité $n(2p)$ d'atomes excités, est enregistrée en même temps que les spectres de la fluorescence infrarouge, $\mathcal{F}_{transfert}$, du transfert d'excitation (leur intensité est proportionnelle à la densité d'atomes qui ont subi le transfert d'excitation).

La puissance du laser I étant maintenue constante et la puissance lumineuse absorbée par le jet ne dépassant pas le 10%, $n(2s)$ et $n(2p)$ doivent varier proportionnellement à F_R et $\mathcal{F}_{transfert}$ comme le carré de F_R .

Comme le montrent les études suivantes, cette dépendance quadratique du transfert avec F_R n'est pas vraiment vérifiée que pour la réabsorption (processus (d)) et assez bien pour le processus (b). En revanche elle est assez mal vérifiée pour les processus (a) et (c).

Ceci peut s'expliquer par le fait que la photodiode qui compte la fluorescence rouge du jet "voit" toute la zone de fluorescence rouge, alors que le photomultiplicateur qui détecte la fluorescence de transfert ne "voit" que le centre de cette zone. Lorsque la densité n_0 du jet augmente, la zone de fluorescence rouge gagne les parties voisines du jet qui ne sont pas éclairées par le laser (réabsorption de la fluorescence par les mêmes isotopes) et F_R ne varie plus proportionnellement à n_0 .



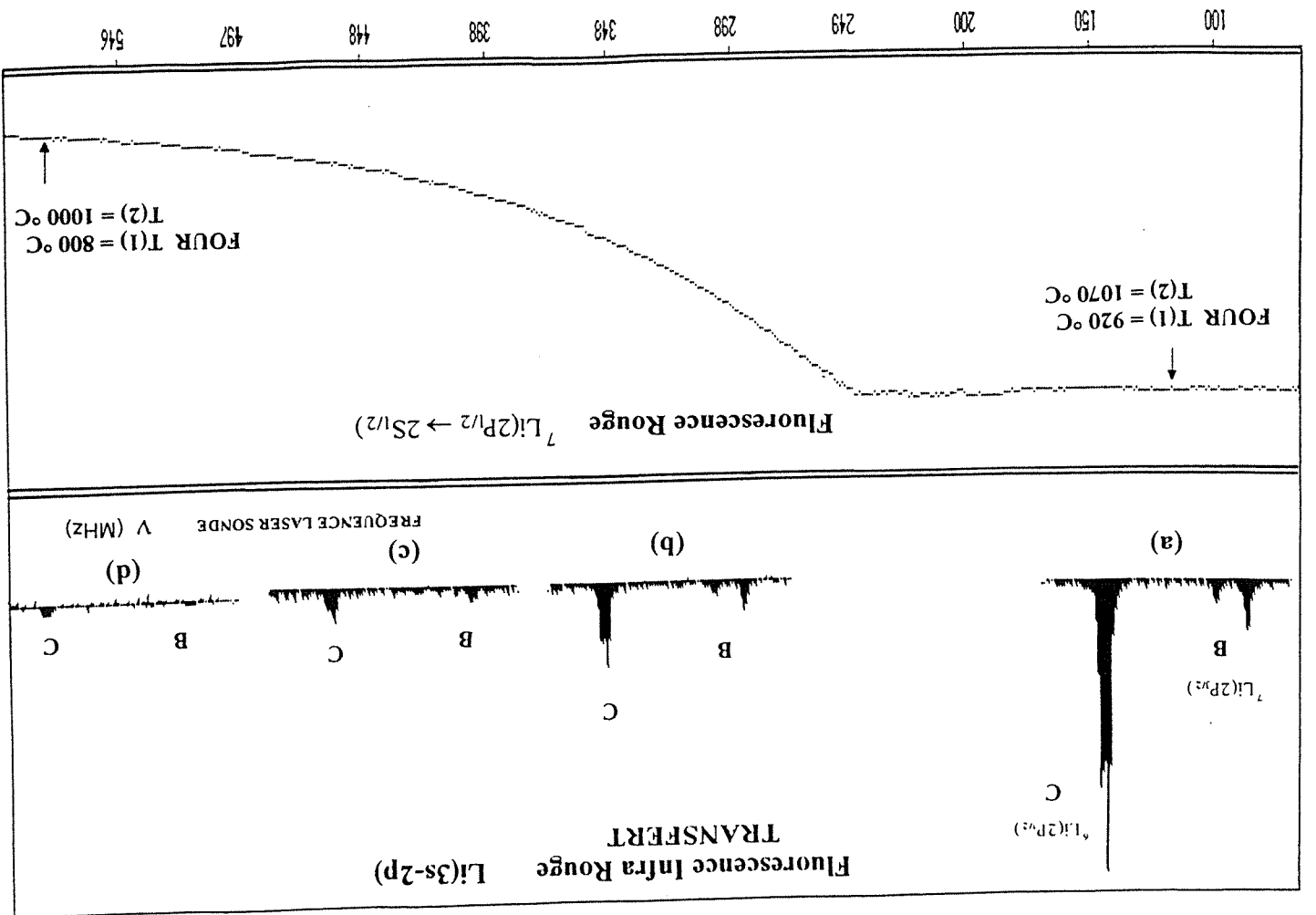


Figure 6.11: (Manip 585) On étudie l'évolution de la fluorescence de transfert (processus (b)) et de (processus (d)) réabsorption lorsqu'on descend la température du four de lithium. Pour ce faire on a utilisé le mélange isotopique naturel ${}^7\text{Li}$ (91,5%) et ${}^6\text{Li}$ (8,5%). Le laser I est asservi sur la transition ${}^7\text{Li}[(2S(1/2), F'' = 1) \rightarrow (2P(1/2), F' = 2)]$. Dans la partie inférieure de la figure est enregistrée la fluorescence rouge F_R du jet de lithium. Les spectres B et C de fluorescence infrarouge sont obtenus en balayant le laser II sur les transitions $2P_{3/2} \rightarrow 3S_{1/2}$ de ${}^7\text{Li}$ et ${}^6\text{Li}$. Spectre B: Correspond au processus (b) de transfert ${}^7\text{Li}(2P(3/2) \rightarrow 2P(1/2))$. ($\sigma_b = 4600\text{Å}^2$). Spectre C: Correspond au processus (d) de réabsorption par ${}^6\text{Li}$. ($\sigma_d = 451000\text{Å}^2$). L'évolution des processus (b) et (d) avec la température du jet est tracé sur la figure suivante.

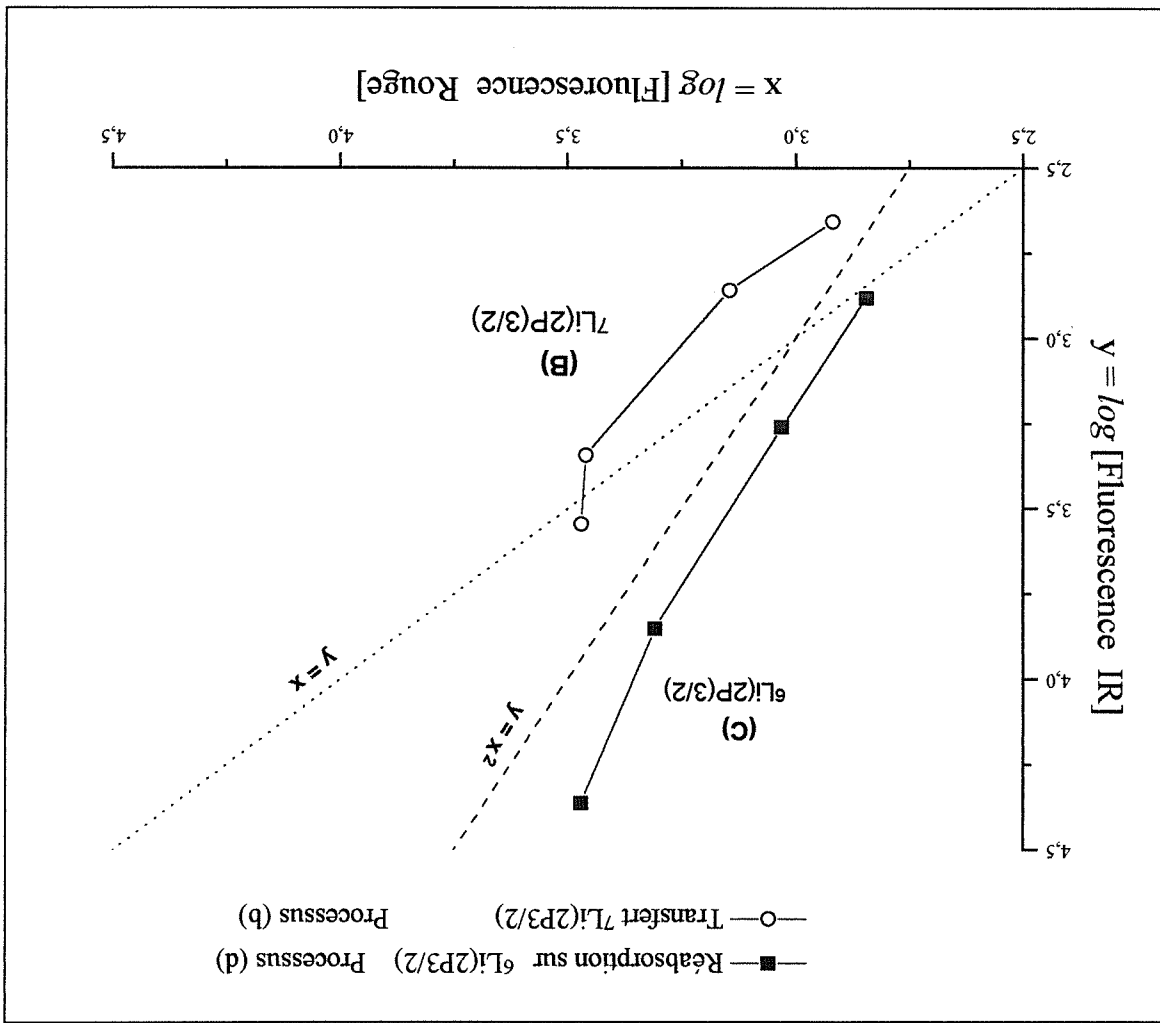
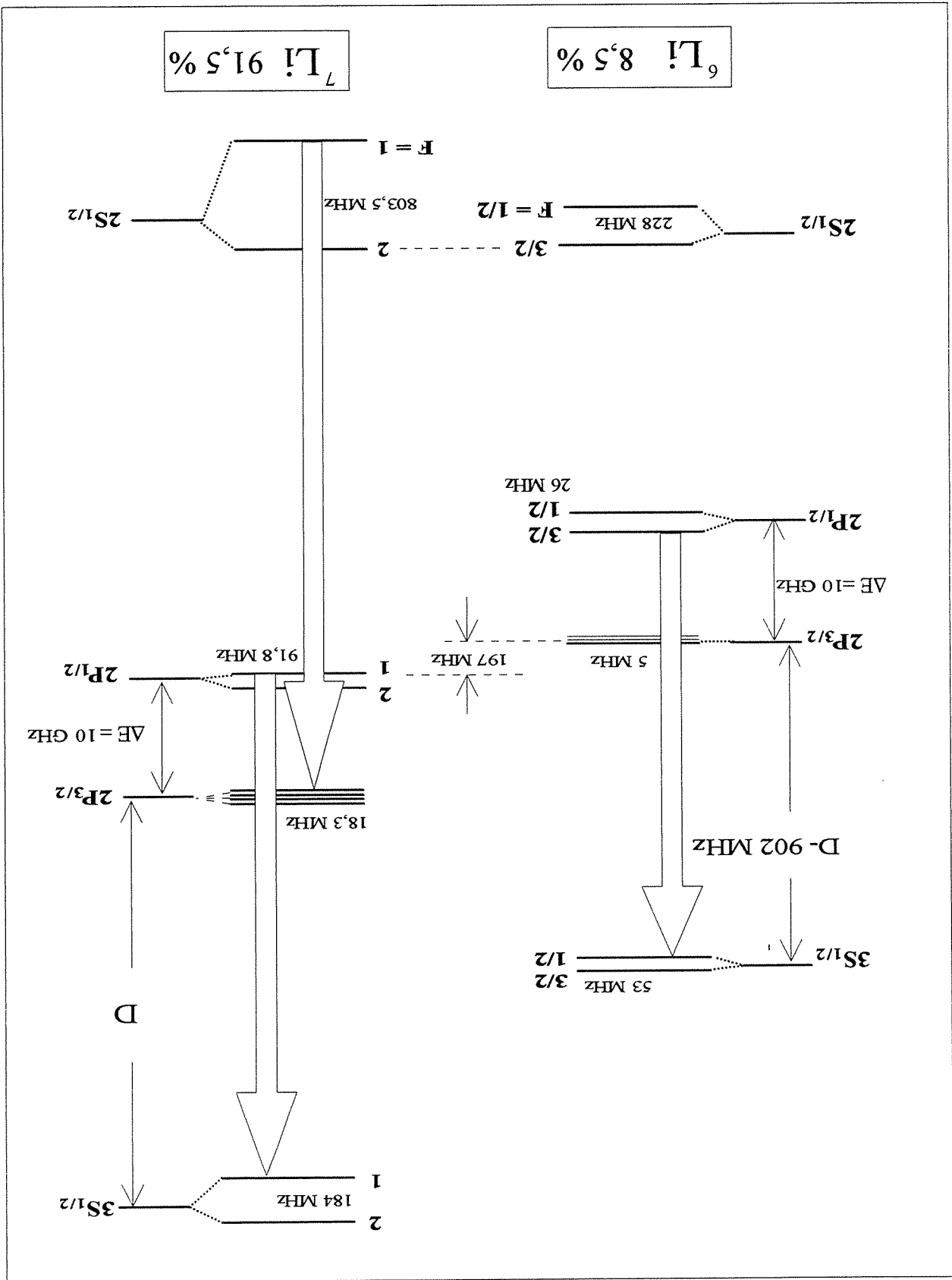


Figure 6.12: (Manip 585) Evolution du nombre de transfert ${}^7\text{Li}(2P_{3/2}) \rightarrow 2P(1/2)$ (processus (b)) et de réabsorption par ${}^6\text{Li}$ (processus (d)) avec la densité n_0 du jet de lithium. La puissance du laser I d'excitation reste constante et la puissance absorbée est faible (5-10%). Si on suppose que la fluorescence rouge, F_R , varie proportionnellement à la densité n_0 du jet, les processus (b) et (d) (fluorescences des pics B et C) doivent varier comme $F_R^2 \propto n_0^2$. Ceci est bien vérifié pour le processus (d) de réabsorption par ${}^6\text{Li}$ et assez bien pour le processus (b).



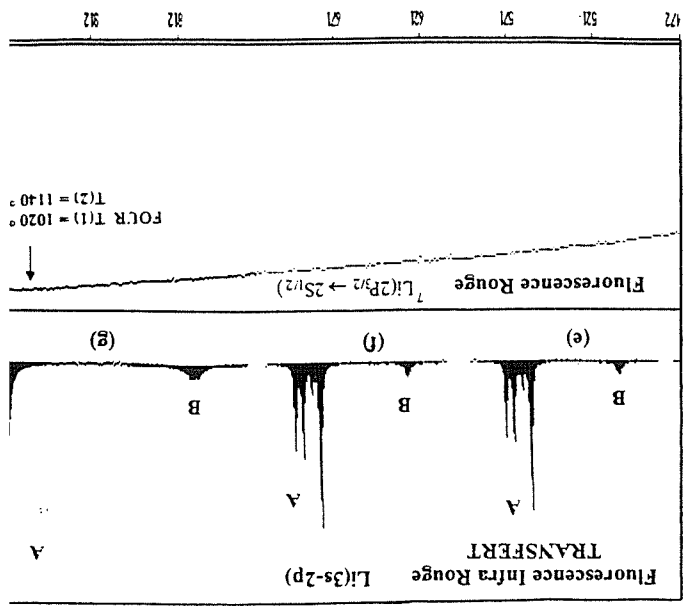
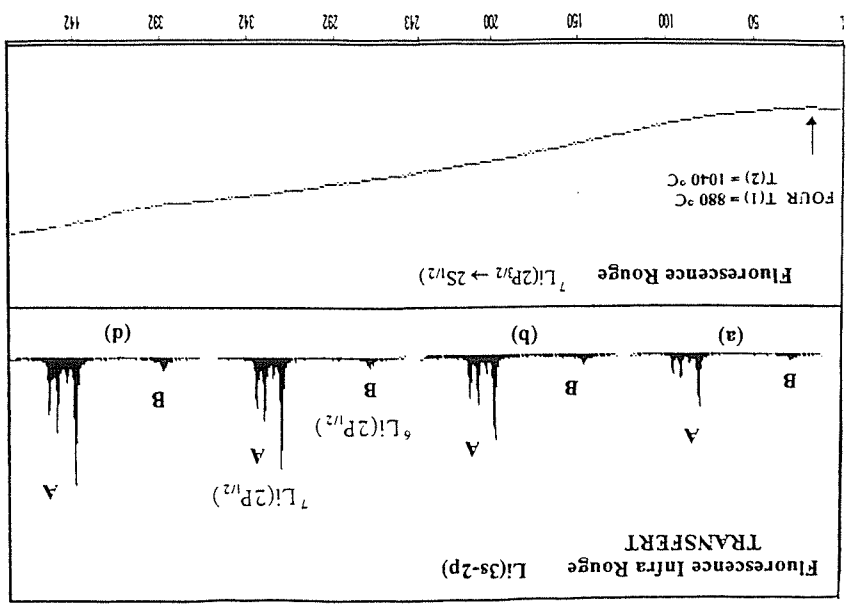


Figure 6.13: (Manip 576) On étudie l'évolution de la fluorescence de transfert en montrant la température du four de lithium (processus (a) et (c)). Pour ce faire on a utilisé le mélange isotopique naturel ${}^7\text{Li}$ (91,5 %) et ${}^6\text{Li}$ (8,5 %). Le laser I est asservi sur la transition ${}^7\text{Li}[(2S(1/2), F^m = 1) \rightarrow (2P(3/2))]]$ et sa puissance est constante. Dans la partie inférieure de la figure on enregistre la fluorescence rouge, F_R , du jet de lithium. Les spectres A et B de fluorescence infrarouge sont obtenus en balayant le laser II sur les transitions $2P_{1/2} \rightarrow 3S_{1/2}$ de ${}^7\text{Li}$ et ${}^6\text{Li}$. Spectre A: Correspond au processus (a) de transfert ${}^7\text{Li}(2P(3/2) \rightarrow 2P(1/2))$. Spectre B: Correspond au processus (c) de transfert ${}^7\text{Li}(2P(3/2) \rightarrow 6\text{Li}(2P(1/2)))$. $(\sigma_a = 2500 \text{ \AA}^2)$. Spectre B: Correspond au processus (c) de transfert ${}^7\text{Li}(2P(3/2) \rightarrow 6\text{Li}(2P(1/2)))$. $(\sigma_c = 600 \text{ \AA}^2)$.

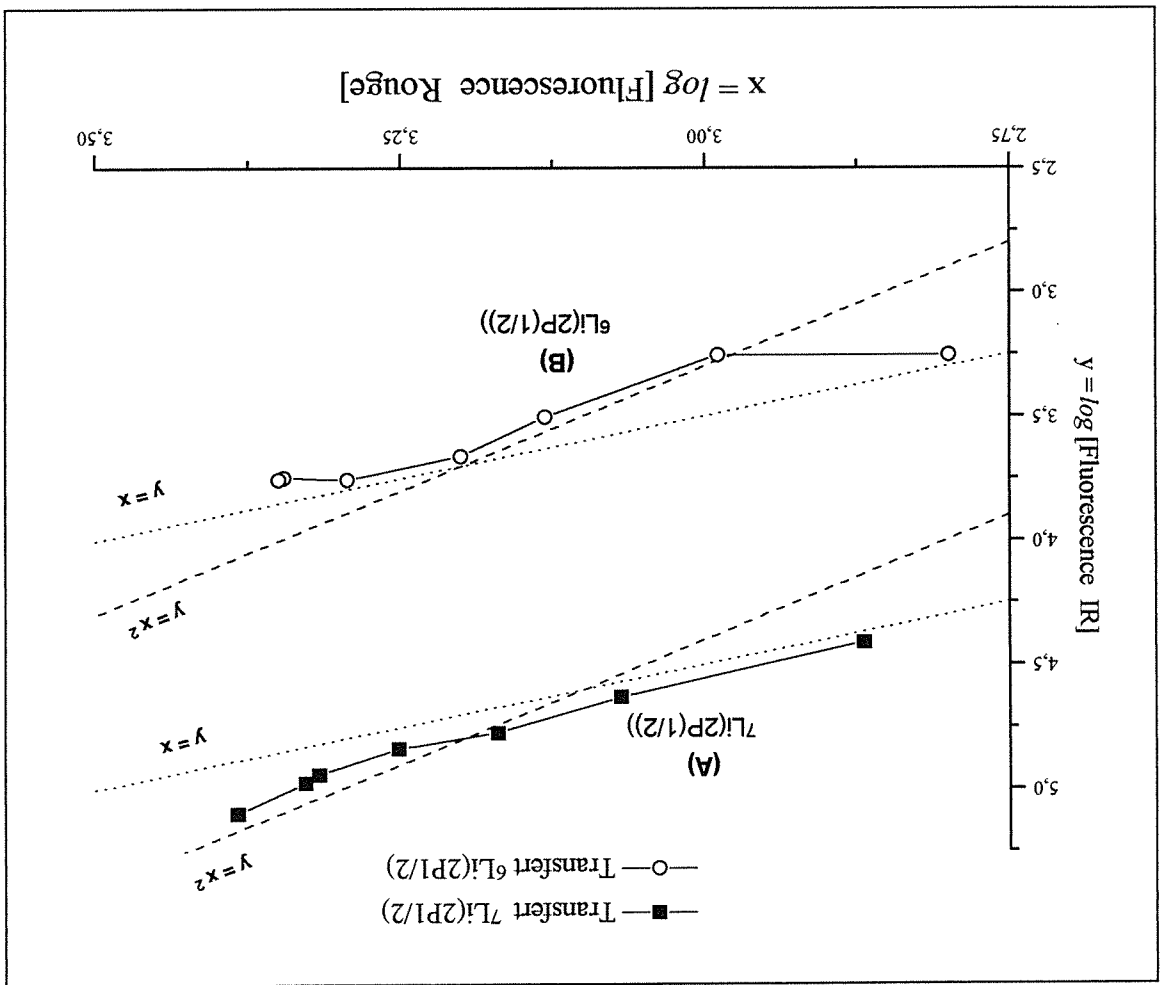


Figure 6.14: (Manip 576) Evolution du nombre de transfert pour le processus (a) ${}^7\text{Li}(2P_{1/2}) \rightarrow {}^7\text{Li}(2P_{3/2})$ et pour le processus (c) ${}^6\text{Li}(2P_{1/2}) \rightarrow {}^6\text{Li}(2P_{3/2})$ avec la densité n_0 du jet de lithium. Si on suppose que la fluorescence rouge, F_R , varie proportionnellement à la densité n_0 du jet, les processus (a) et (c) (fluorescences de pics A et B) doivent varier comme $F_R^2 \propto n_0^2$.

6.11 Excitation $\text{Li}(2s \rightarrow 2p)$

Le jet de lithium est excité par le laser I qui balaye les transitions $2s\text{-}2p$ de ${}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}$ à 671 nm. Voici les raies de fluorescence rouges obtenues avec un mélange isotopique ${}^7\text{Li}$ (50 %) et ${}^6\text{Li}$ (50 %).

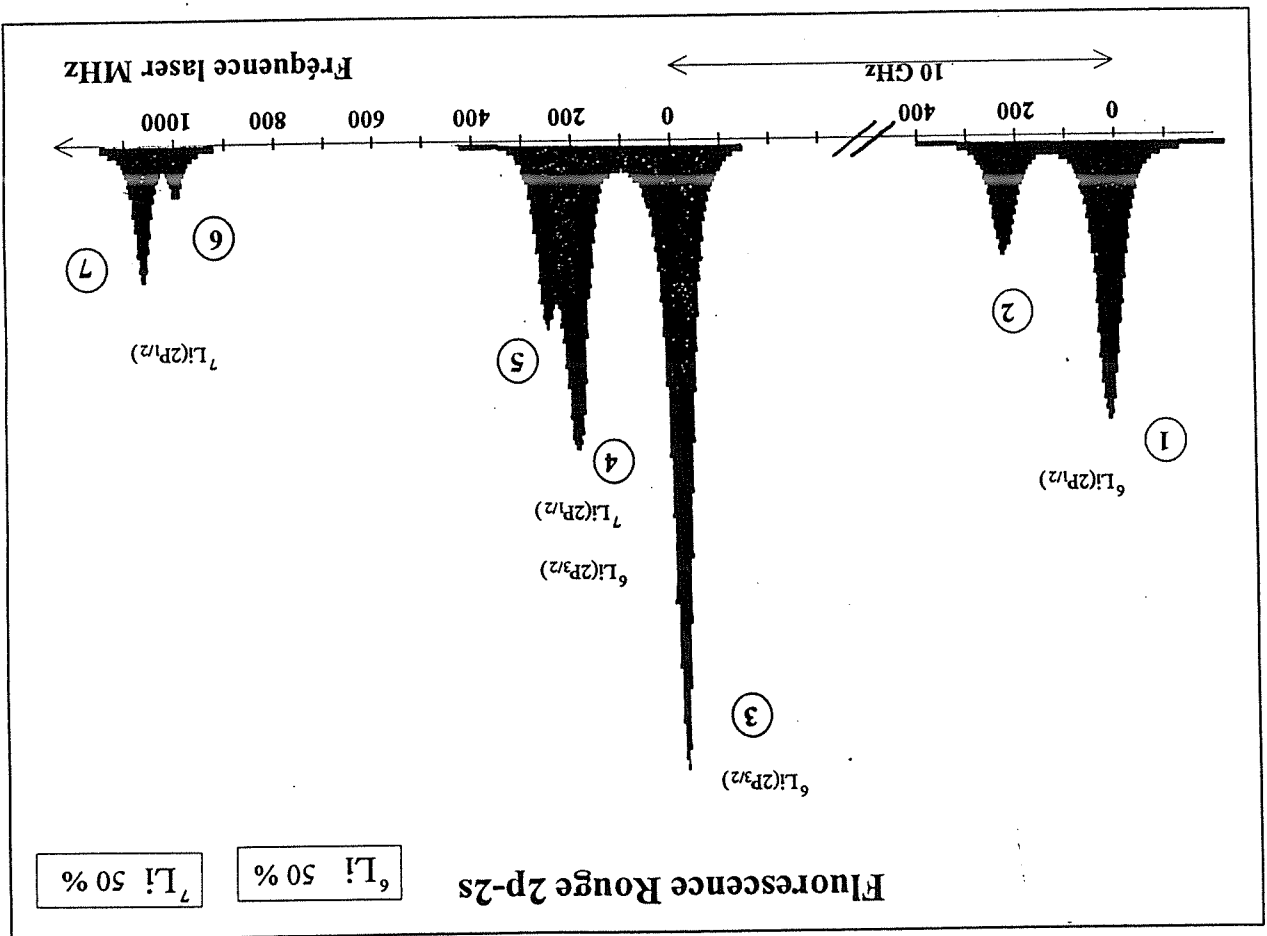


Figure 6.15: Avec mélange isotopique ${}^7\text{Li}$ (50 %) et ${}^6\text{Li}$ (50 %). Le laser I balaye la transition $2s \rightarrow 2p$. Pic 1: ${}^6\text{Li}(2S(1/2), F'' = 3/2) \rightarrow 2P(1/2)$. Pic 2: ${}^6\text{Li}(2S(1/2), F'' = 1/2) \rightarrow 2P(1/2)$. Pic 3: ${}^6\text{Li}(2S(1/2), F'' = 3/2) \rightarrow 2P(3/2)$. Pic 4: ${}^6\text{Li}(2S(1/2), F'' = 1/2) \rightarrow 2P(3/2)$. Pic 5: ${}^7\text{Li}(2S(1/2), F'' = 1)$. Pic 6: ${}^7\text{Li}(2S(1/2), F'' = 1) \rightarrow 2P(1/2)$. Pic 7: ${}^7\text{Li}(2S(1/2), F'' = 2) \rightarrow 2P(1/2)$. Pic 8: ${}^7\text{Li}(2S(1/2), F'' = 2) \rightarrow 2P(3/2)$.

6.12 Excitation $\text{Li}(2p \rightarrow 3s)$. Intensités théoriques des raies.

On montre ici les intensités théoriques ($2p \rightarrow 3s$) des raies de fluorescence infrarouge (813 nm) pour les deux isotopes ${}^7\text{Li}(I=3/2)$ et ${}^6\text{Li}(I=1)$ [24]. La largeur naturelle des transitions est de $\approx 6\text{ MHz}$. La largeur indiquée $\approx 40\text{ MHz}$ correspond aux largeurs observées pour les atomes excités sur le état $2p$ par transfert d'excitation.

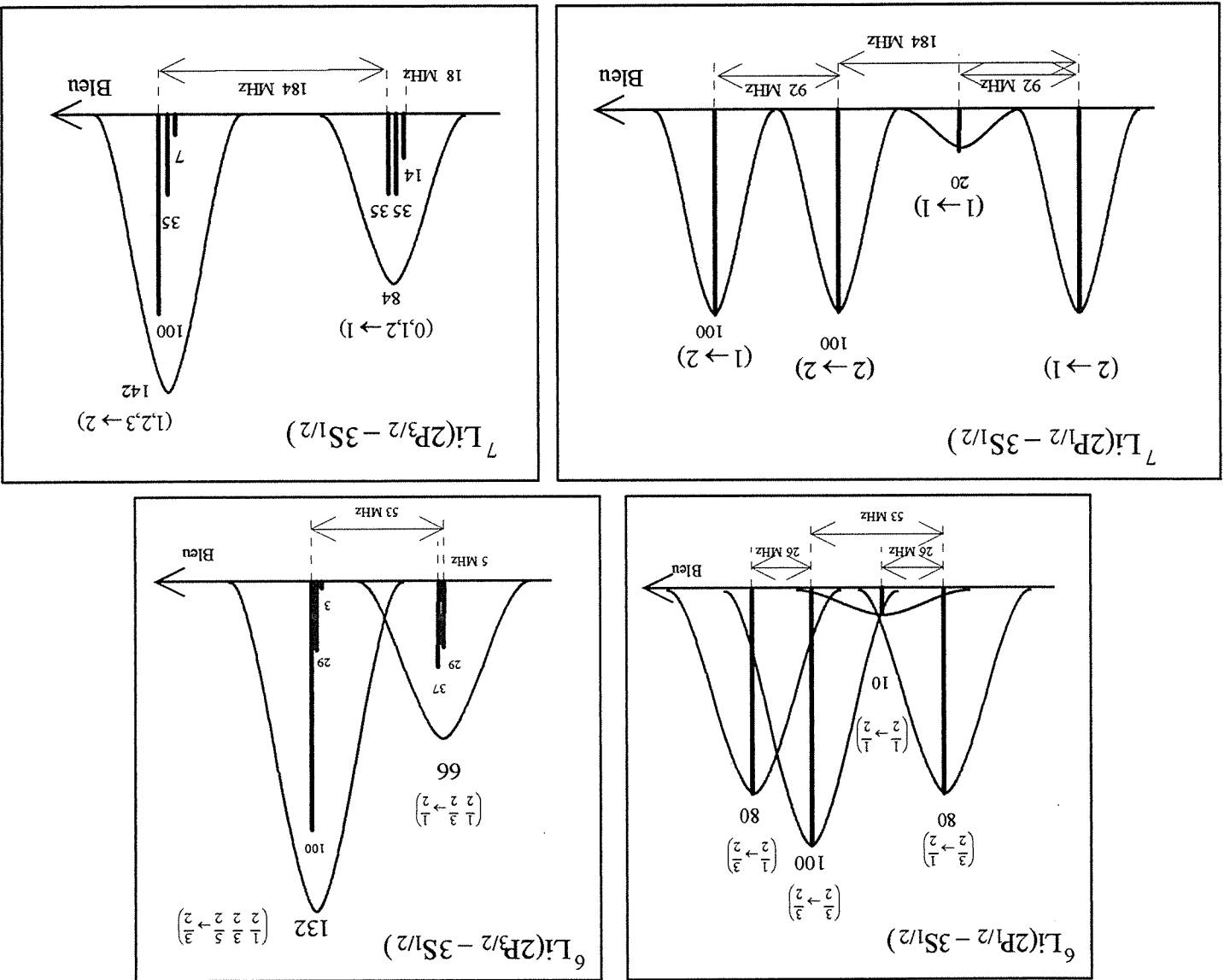


Figure 6.16: Le laser II balaye la transition $2p \rightarrow 3s$. Intensités théoriques des raies de fluorescence infrarouge pour les deux isotopes ${}^7\text{Li}$ et ${}^6\text{Li}$.

6.13 Conclusion.

Résultats expérimentaux.

On a résumé dans le tableau les valeurs expérimentales des sections efficaces pour le transfert d'excitation. La valeur de $\sigma_c = 600 \text{ \AA}^2$ est à prendre avec des réserves, une autre série d'expériences lui attribue une valeur 4 fois plus élevée. L'imprécision estimée à 50 % sur les autres valeurs expérimentales provient principalement de deux sources:

a) L'incertitude sur la densité n_0 d'atomes dans le jet de lithium qui n'est pas mesurée directement mais calculée pour un jet effusif en fonction de la température et du diamètre de sortie du four de lithium.

b) Le pompage hyperfin du niveau 2p par le laser exciteur I fausse la mesure du rapport \mathcal{R} (déduit des fluorescences infrarouges (2p-3s)) entre les densités d'atomes 2p excités par le laser I et des densités d'atomes 2p formés par le transfert d'excitation.

Le choix du niveau hyperfin de l'atome préparé par le laser I ne donne pas mis de différence mesurable pour la section de transfert.

Comparaison avec les calculs théoriques

Parmi les 8 processus étudiés expérimentalement seul le processus de transfert $P_{3/2} \rightarrow P_{1/2}$ (processus (a)) entre isotopes ^7Li et le processus inverse (b) peuvent être comparés directement aux calculs théoriques (tableau 5.11).

Pour le transfert $P_{3/2} \rightarrow P_{1/2}$ la valeur expérimentale de la section est:

$$1800 \text{ \AA}^2 \leq \sigma_{\text{exp}}^a \leq 3500 \text{ \AA}^2$$

alors que les calculs théoriques donnent:

$$5200 \text{ \AA}^2 \leq \sigma_{\text{theor}}^a \leq 7400 \text{ \AA}^2$$

Pour le processus inverse de transfert $P_{1/2} \rightarrow P_{3/2}$ on obtient une valeur expérimentale:

$$\sigma_{\text{exp}}^b = 1,8 \sigma_{\text{exp}}^a$$

Atome final excité		Atome excité initial A*	
	${}^7\text{Li}(2P_{3/2})$	${}^7\text{Li}(2P_{3/2})$	${}^7\text{Li}(2P_{1/2})$
	$\sigma_a = 2500 \text{ \AA}^2$	$\sigma_b = 4600 \text{ \AA}^2$	$\sigma_c = 1300 \text{ \AA}^2$
	$\sigma_e = 1300 \text{ \AA}^2$	$\sigma_d =$	$\sigma_f = 2000 \text{ \AA}^2$
	$\sigma_g = 7000 \text{ \AA}^2$	réabsorption	7451000 \AA^2
	${}^7\text{Li}^* + {}^7\text{Li}$	${}^7\text{Li}^* + {}^6\text{Li}$	${}^6\text{Li}^* + {}^6\text{Li}$
	$\sigma_h = 1100 \text{ \AA}^2$	$\sigma_i = 1100 \text{ \AA}^2$	$\sigma_j = 1100 \text{ \AA}^2$
	${}^6\text{Li}(2P_{3/2})$	${}^6\text{Li}(2P_{3/2})$	${}^6\text{Li}(2P_{1/2})$
	${}^6\text{Li}^* + {}^7\text{Li}$	${}^6\text{Li}^* + {}^6\text{Li}$	${}^6\text{Li}^* + {}^6\text{Li}$
	$\sigma_k = 7000 \text{ \AA}^2$	$\sigma_l = 7000 \text{ \AA}^2$	$\sigma_m = 7000 \text{ \AA}^2$
	${}^6\text{Li}(2P_{1/2})$	${}^6\text{Li}(2P_{1/2})$	${}^6\text{Li}(2P_{1/2})$

Tableau 6.2: Récapitulatif des sections expérimentales. L'incertitude est $\Delta\sigma/\sigma \approx 50\%$. La valeur $1800 \text{ \AA}^2 \leq \sigma_{exp}^a \leq 3100 \text{ \AA}^2$ est à comparer à la valeur théorique $5200 \text{ \AA}^2 \leq \sigma_{theor}^a \leq 7400 \text{ \AA}^2$. $\sigma_{exp}^b = 1,8\sigma_{theor}^b$ (la valeur théorique est $\sigma_{theor}^b = 2\sigma_{theor}^a$). La valeur indiquée, σ_a , correspond à une réabsorption dans le jet par ${}^6\text{Li}$. La valeur indiquée, σ_c , est donnée avec réserves.

en bon accord avec la valeur théorique qui prédit:

$$\sigma_{\text{theor}}^b = 2 \sigma_{\text{theor}}^a$$

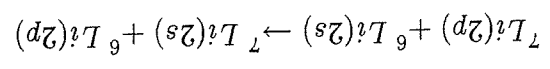
Nous sommes confiants dans la valeur expérimentale trouvée pour σ_{exp}^a , un peu moins dans le calcul théorique qui donne une valeur 2 fois trop élevée.

La calcul théorique du transfert $P_{3/2} \rightarrow P_{1/2}$ repose sur le modèle que Dashkevskaya et Nikitin ont appliqué à toutes les paires d'alcalins excepté au lithium. La particularité du

lithium est que l'écart de structure fine du premier état excité est 50 fois plus faible que pour les autres alcalins. Notre calcul semi-classique de dynamique sur les états de la base moléculaire Ω montrent l'importance des couplages non-adiabatiques entre états de même symétrie dans la région d'interaction dipolaire pour le système Li-Li aux énergies thermiques. Nous obtenons des sections efficaces de transfert $P_{3/2} \rightarrow P_{1/2}$ un à deux ordres de grandeur plus élevées que pour les autres alcalins. Aux énergies de collision concernées ici (≈ 10 meV), nous sommes à la limite de validité de la description de la collision dans la base moléculaire

Ω . Un facteur 2 par rapport aux valeurs expérimentales n'est pas surprenant.

La section efficace totale théorique calculée pour l'ensemble des processus de transfert d'excitation entre isotopes suivant



est:

$$\Sigma \sigma = 38000 \text{ \AA}^2$$

Cette valeur globale est à comparer à la somme des sections expérimentales du quart supérieur droit du tableau (6.2). Bien que σ_{exp}^d ne soit pas déterminé, on trouve pour la somme des trois autre termes:

$$\sigma_{\text{exp}}^e + \sigma_{\text{exp}}^c + \sigma_{\text{exp}}^f = 3900 \text{ \AA}^2$$

soit 10 fois plus petit que la valeur théorique.

Lorsque l'on met l'excitation $2p$ sur l'isotope ${}^6\text{Li}$ la section théorique garde la même valeur, elle correspond au quart inférieur gauche du tableau (6.2) pour lequel seules les

valeurs σ_{dx}^h et σ_b^{exp} sont déterminées. Leur somme 8100 \AA^2 est cette fois 5 fois plus faible que la valeur théorique. Nous pensons encore une fois que la valeur théorique est un peu élevée. Un calcul similaire pour l'échange d'excitation (3s) entre isotopes de lithium donne une section de l'ordre de 500 \AA^2 en accord avec les expériences en cellule [17]. Dans ce cas, les différences d'énergies entre les états moléculaires qui interviennent sont bien plus faibles et varient en $1/R^6$ alors que pour l'échange d'excitation (2p) la variation est en $1/R^3$.

Bibliographie

- [1] J. Pitre, F. S. C., and L. Krause. Sensitized fluorescence in vapors of alkali metals. X. Energy transfer in sodium-sodium collisions. *Canadian Journal of Physics*, **46**:125, 1968.
- [2] B. Pitre, F.S.C., A. G. A. Rae, and L. Krause. Sensitized fluorescence in vapors of alkali metals. VI. Energy transfer in collisions between rubidium and inert gas atoms. *Canadian Journal of Physics*, **44**:731, 1966.
- [3] M. Czajkowski and L. Krause. Sensitized fluorescence in vapors of alkali metals. III. Energy transfer in cesium-cesium collisions. *Canadian Journal of Physics*, **43**:1259, 1965.
- [4] M. Stupavsky and L. Krause. Inelastic collisions between excited alkali atoms and molecules. VI Sensitized fluorescence in mixtures of sodium with CH_4 CD_4 C_2H_2 C_2H_4 and C_2H_6 . *Canadian Journal of Physics*, **47**:1249, 1969.
- [5] A. G. A. Rae and L. Krause. Sensitized fluorescence in vapors of alkali metals. IV. Energy transfer in rubidium-rubidium collisions. *Canadian Journal of Physics*, **43**:1574, 1965.
- [6] E. I. Dashesvskaya, A. I. Vorondin, and E. E. Nikitin. Theory of excitation transfer in collisions between alkali atoms. I. Identical partners. *Canadian Journal of Physics*, **47**(12):1237, 1969.
- [7] E. I. Dashesvskaya. Effect of short-range forces and twisting on intramultiplet mixing in collisions of alkali-metals atoms. *Opt. Sci.*, **43**(3):236, 1979.

- [8] J. Weiner, F. Masnou-Seuws, and A. Giusti-Suzor. Associative ionization: experiments, potentials and dynamics. *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, **26**:209-296.
- [9] J. H. Nijland, J. J. Blange, H. Rudolph, H. A. Dijkerman, and H. G. M. Heideman. Energy pooling reactions between two $\text{Na}^*(3p)$ atoms specified according to magnetic substate combinations. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **25**:4835, 1992.
- [10] J. Callaway and E. Bauer. Inelastic collisions of slow atoms. *Phys. Rev.*, **140**(4A):1072, 1965.
- [11] P. S. Julienne and J. Vigué. Cold collisions of ground- and excite-state alkali-metal atoms. *Phys. Rev. A*, **44**(7):4464, 1991.
- [12] Y. B. Band and P. S. Julienne. Optical-bloch-equation method for cold-atom collisions: cs loss from optical traps. *Phys. Rev. A*, **46**(1):330, 1992.
- [13] J. Weiner. Experiments in cold and ultracold collisions. *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**(11):2270, 1989.
- [14] O. Dulieu, B. Levy, S. Magnier, F. Masnou-Seuws, and Ph. Millie. Long Range potentials for two $\text{na}(3p)$ atoms including ionic-covalent interaction and fine structure: application of two color photoassociation spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **76**(16):2858, 1996.
- [15] E.R. Abraham, N. W. M. Ritchie, W. I. McAlexander, and R. G. Hulet. Photoassociative spectroscopy of long-range states of ultracold $^6\text{Li}_2$ and $^7\text{Li}_2$. *J. Chem. Phys.*, **103**(18):7773, 1995.
- [16] Chun He and R. A. Bernheim. Energy transfer and energy pooling from $2^2\text{P}_{3/2,1/2}$ excited Li atoms in Li vapor. *Chem. Phys. Lett.*, **190**(5):494, 1992.
- [17] J. Brust, D. Veza, M. Movre, and K. Niemax. Collisional excitation transfer between lithium isotopes. *Z. Phys. D*, **32**:305, 1995.

- [18] E. E. Nikitin and S. Ya. Umanskii. *Theory of Slow Atomic Collisions*. Springer-Verlag, 1984.
- [19] M. Marinescu and A. Dalgarno. Dispersion forces and long-range electronic transition dipole moments of alkali-metal dimer excited states. *Phys. Rev. A*, **52**(1):311, 1995.
- [20] R. J. Le Roy. Long-range potential coefficients from rkr turning points. *Canadian Journal of Physics*, **52**:246, 1974.
- [21] B. Bussery and Aubert-Frècon. Multipolar long-range electrostatic, dispersion, and induction energy terms for the interactions between two identical alkali atoms Li, Na, K, Rb, and Cs in various electronic states. *J. Chem. Phys.*, **82**(7):3224, 1985.
- [22] L. Schmidt-Mink, W. Müller, and W. Meyer. Ground and excited state properties of Li_2 and Li_2^+ from ab initio calculations with effective core polarization potentials. *Chem. Phys.*, **92**:263, 1985.
- [23] D. D. Konowalow and J. L. Fish. The molecular electronic structure of the twenty-six lowest lying states of Li_2 at short and intermediate internuclear separations. *Chem. Phys.*, **84**:463, 1984.
- [24] H. E. White and A. Y. Eliason. *Phys. Rev.*, **44**:753, 1933.

Annexe A

Molécule Diatomique. Symétrie et Transitions dipolaires

Il parait raisonnable de rappeler brièvement dans cette partie de notre mémoire les premières notions de physique moléculaire pour la construction d'une molécule diatomique [1]. Les différentes formes d'énergie des molécules diatomiques (énergie électronique, de vibration et de rotation), et leurs états quantiques sont précisés dans cette annexe. Connaissant les états énergie d'une molécule diatomique il s'agira après de savoir lesquels peuvent être reliés par une transition dipolaire électrique.

A.1 Energie électronique.

Comme pour les atomes, dans une molécule diatomique il y a différents états d'énergie pour les électrons selon leur position sur les orbitales moléculaires. Les états électroniques sont désignés, on le verra plus tard, comme Σ , Π , Δ , ... en analogie avec les états électroniques de l'atome S, P, D, ...

Les énergies E et les fonctions d'onde ψ d'une molécule diatomique sont respectivement les valeurs propres et fonctions propres de son hamiltonien total H (section A.1.1). Elles sont obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

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

Lorsqu'on néglige les interactions magnétiques et de spin (structure fine et hyperfine), l'énergie totale d'une molécule est constituée d'une part, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle des électrons et d'autre part de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des noyaux.

La résolution mathématique exacte de cette équation n'est en général pas possible. Il est donc nécessaire de passer par un certain nombre d'approximations dont la plus importante consiste à séparer le mouvement des électrons et celui des noyaux (Born et Oppenheimer). Ceci est justifié par le fait que les électrons de masse beaucoup plus faible que celle des noyaux se déplacent plus rapidement et la fonction d'onde électronique qui décrit le mouvement des électrons autour des noyaux s'adapte presque instantanément à une variation lente de la distance internucléaire: l'électron suit le même état électronique (approximation adiabatique). L'énergie de cet état électronique E^e ajoutée à l'énergie de répulsion coulombienne des noyaux V^n , joue le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. Lorsque cette énergie potentielle présente un minimum autour d'une valeur de la distance internucléaire, le mouvement des noyaux dans ce potentiel est caractérisé par v le nombre quantique de vibration et l le nombre quantique de rotation.

Lorsque deux états électroniques de symétrie semblable ou peu différente deviennent suffisamment proches en énergie pour une distance internucléaire donnée, le mouvement des noyaux peut induire des transitions entre ces deux états: on a une transition dite "non adiabatique". Pour une molécule le minimum de l'énergie potentielle d'un état moléculaire stable est considéré comme l'énergie électronique de l'état. Elle est désignée par E_e . De la même manière, le minimum de l'état électronique le plus bas en énergie (état électronique fondamental) est considéré comme le point zéro de l'échelle d'énergie.

A.1.1 Expression de l'hamiltonien total

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

$$(A.2) \quad H_o = H_e + H_v + H_{rot} + H_{sf} + H_{shf}$$

ou:

- H_e est l'hamiltonien relatif à l'énergie électronique E_e .

- H_v est l'hamiltonien caractérisant l'énergie de vibration des noyaux E_v .

- H_{rot} est l'hamiltonien caractérisant l'énergie de rotation des noyaux E_{rot} .

- H_{sf} est l'hamiltonien de structure fine qui caractérise l'interaction des moments magné-

tiques des électrons avec le champ magnétique de la molécule créé par:

- le mouvement orbital des électrons. L'interaction est représentée par l'hamiltonien

de spin-orbite H_{s-o} .

- les moments magnétiques des électrons. L'interaction est représentée par

l'hamiltonien de spin-spin H_{s-s} .

- la rotation de la molécule. L'interaction est représentée par l'hamiltonien de spin-

rotation H_{s-rot} .

Sous forme condensée on écrit:

$$(A.3) \quad H_{sf} = H_{s-o} + H_{s-s} + H_{s-rot}$$

- H_{shf} est l'hamiltonien de structure hyperfine qui représente l'interaction du moment mag-

nétique nucléaire avec le moment électronique orbital et le moment électronique de

spin. Cette interaction est généralement plus faible que les autres.

A.2 Energie Totale. Transitions électroniques

Comme on vient de voir ($E_{el} + V_n$) est une bonne approximation pour l'énergie potentielle

des noyaux (sous l'influence de laquelle ils vont subir des vibrations). En conséquence,

l'excès d'énergie de la molécule au dessus du minimum de l'énergie électronique E_e , peut

être considéré comme la somme de l'énergie de vibration E_v et de rotation E_{rot} . L'énergie

totale d'une molécule E peut s'exprimer comme la somme de ces trois composantes:

$$(A.4) \quad E = E_e + E_v + E_{rot}$$

où lorsqu'on utilise les unités de cm^{-1} , l'équation (A.4) s'écrit:

$$(A.5) \quad T = T_e + G(v) + F(J)$$

Pour un état quantique v et J l'énergie de vibration est:

$$(A.6) \quad G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \dots,$$

et l'énergie de rotation pour un état quantique J :

$$(A.7) \quad F(J) = B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + \dots$$

Les différentes constantes moléculaires utilisées pour le calcul de F et de G ont une valeur

différente selon l'état électronique de la molécule.

Lorsqu'on veut calculer l'énergie du ZPE ("zero point energy") pour $v=0$, d'après

l'équation (A.6) on a;

$$(A.8) \quad G(0) = \frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{8}\omega_e x_e + \frac{1}{8}\omega_e y_e + \dots,$$

et lorsqu'on veut calculer l'énergie des niveaux de vibration par rapport à ce niveau d'énergie pris comme zéro dans l'échelle d'énergie;

$$(A.9) \quad G_0(v) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \omega_0 y_0 v^3 + \dots,$$

$$\omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4}\omega_e y_e + \dots,$$

$$\omega_0 x_0 = \omega_e x_e - \frac{2}{3}\omega_e y_e + \dots,$$

$$\omega_0 y_0 = \omega_e y_e + \dots$$

A.2.1 Structure vibrationnelle.

Utilisant l'équation A.5 on peut donner l'expression du nombre d'ondes des raies correspondant aux transitions (absorption ou émission) entre deux états électroniques:

$$(A.10) \quad \nu = T' - T'' = (T'_e - T''_e) + (G'_v - G''_v) + (F'_v - F''_v)$$

ou en accord avec la dernière équation¹ on peut écrire l'expression de la fréquence absorbée ou émise comme somme de trois composantes:

$$(A.11) \quad \nu = \nu_e + \nu_v + \nu_r$$

Pour une transition donnée, le terme $\nu_e = T'_e - T''_e$ est constant. D'après l'équation

$$(A.6) \text{ et en faisant } F' - F'' = 0 \text{ dans l'équation (A.10) on obtient avec l'expression (A.12)}$$

l'énergie des transitions entre les différents niveaux vibrationnels de deux états électroniques.

Dans le cas d'une transition dipolaire électrique possible entre ces deux états électroniques il

n'y a pas de règles de sélection pour le nombre quantique de vibration v . En principe, chaque

état vibrationnel du premier état électronique peut se combiner avec chaque état vibrationnel

de l'autre état électronique:

$$\nu = \nu_e + [\omega'_e(v' + 1/2) - \omega'_e x'_e(v' + 1/2)^2 + \omega'_e y'_e(v' + 1/2)^3 - \dots] - [\omega''_e(v'' + 1/2) - \omega''_e x''_e(v'' + 1/2)^2 + \omega''_e y''_e(v'' + 1/2)^3 - \dots] \quad (A.12)$$

Cette même formule peut s'exprimer de forme simplifiée:

$$\nu = \nu_{00} + [\omega'_e v' - \omega'_e x'_e(v')^2 + \omega'_e y'_e(v')^3 - \dots] - [\omega''_e v'' - \omega''_e x''_e(v'')^2 + \omega''_e y''_e(v'')^3 - \dots] \quad (A.13)$$

Dans cette dernière expression ν_{00} est le terme qui représente la fréquence de la transition $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$. Les constantes ω_0, ω_{0x_0} et ω_{0y_0} sont données dans l'équation (A.10). Par

comparaison entre les équations (A.12) et (A.13) il est clair que:

$$\nu_{00} = \nu_e + [\frac{1}{2}\omega'_e - \frac{1}{4}\omega'_e x'_e + \frac{1}{8}\omega'_e y'_e - \dots] - [\frac{1}{2}\omega''_e - \frac{1}{4}\omega''_e x''_e + \frac{1}{8}\omega''_e y''_e - \dots] \quad (A.14)$$

Les termes entre crochets de l'équation (A.14) représentent le point zero des énergies vibrationnelles de l'état supérieur et inférieur respectivement.

¹La notation (") est appliquée aux nombres quantiques de l'état électronique inférieur de la transition tandis que la notation (') est appliquée à ceux de l'état électronique supérieur

A.2.2 Structure rotationnelle.

Considérons maintenant les changements du niveau de rotation pour une transition vi-

brationnelle donnée. Dans l'expression générale

$$(A.15) \quad \nu = \nu_e + \nu_v + \nu_r$$

le terme $\nu_0 = \nu_e + \nu_v$ (connu aussi sous le nom de "bande origine") est constant pour une

transition vibrationnelle donnée. Toutes les transitions possibles avec le même valeur de ν_0 forment ce qu'on appelle une "bande". Le terme ν_r est variable et dépend des différentes valeurs des nombres quantiques de rotation de l'état inférieur et supérieur de la transition.

La fréquence d'une transition de rotation est donnée par l'expression:

$$(A.16) \quad \nu = \nu_0 + F'(J') - F''(J'')$$

$F'(J')$ et $F''(J'')$ sont les termes de rotation de l'état supérieur et inférieur respectivement

et en accord avec équation (A.7) on a;

$$(A.17) \quad \nu = \nu_0 + [B'J'(J'+1) - D'J'^2(J'+1)^2 + \dots] - [B''J''(J''+1) - D''J''^2(J''+1)^2 + \dots]$$

Les règles de sélection pour les transitions de rotation de la molécule se font en tenant

compte de la projection Λ du moment orbital électronique. Lorsque la transition dipolaire

est permise entre les deux états électroniques concernés et que au moins un des états élec-

troniques a $\Lambda \neq 0$ la règle de sélection pour le nombre quantique de rotation J est;

$$(A.18) \quad \Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$$

Mais si par contre on a $\Lambda = 0$ pour les deux états électroniques (transition $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$) la

transition avec $\Delta J = 0$ est interdite. En conséquence, selon le cas on devrait s'attendre à

deux ou trois séries de raies où autrement dit deux ou trois bandes nommées:

$$\text{Bande R: } R(J); \nu = \nu_0 + F'(J+1) - F''(J)$$

$$\text{Bande Q: } Q(J); \nu = \nu_0 + F'(J) - F''(J)$$

$$\text{Bande P: } P(J); \nu = \nu_0 + F'(J-1) - F''(J)$$

En conclusion, soient (v'', j'') les niveaux de vibration et de rotation de l'état électronique fondamental et (v', j') les niveaux de vibration et de rotation de l'état électronique excité. L'expression générale pour une transition entre ces deux niveaux peut être exprimée comme:

$$(A.19) \quad v'' = v' - L''$$

Dans l'équation il faut préciser que l'énergie d'un niveau rovibrationnel concret s'exprime

comme:

$$(A.20) \quad T(v, j) = \sum_{i,k} Y_{i,k}(v) + 1/2 J^2 [J(J+1) - A_2] k$$

où

- $Y_{i,k}$ représente les coefficients de Dunham ou constantes spectroscopiques. Ils dépendent de chaque état électronique. (i, k sont des nombres entiers)

- A représente la projection du moment orbital électronique sur l'axe internucléaire. (voir section (A.3))

A.3 Classification des états électroniques

A.3.1 Moment Orbital électronique

Le mouvement des électrons dans un atome a lieu dans un champ de forces de symétrie sphérique. En conséquence, le moment orbital électronique pour l'atome \mathbf{L} (si on néglige l'effet du spin électronique qui est petit).

Pour une molécule diatomique les électrons se déplaçant dans un champ de forces de symétrie axiale autour de l'axe internucléaire oz , la projection du moment orbital électronique L_z sur l'axe internucléaire L_z est quantifiée et prend les valeurs $M_L \hbar$ où:

$$(A.21) \quad M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L$$

Pour une molécule diatomique les états électroniques avec différent signe de M_L ont la même énergie. Ils sont dégénérés. Il est donc plus correct de classer les états électroniques d'une molécule diatomique d'après la valeur de $|M_L|$. On écrit:

$$(A.22) \quad \Lambda = |M_L|$$

A définit le module de la projection du moment orbital électronique sur l'axe internucléaire: $(A\hbar)$. Pour une valeur donnée de L (A.21), A prends les valeurs:

$$A = 0, 1, 2, \dots, L \quad (A.23)$$

Dans la molécule pour chaque valeur de L on distingue $L+1$ états électroniques différents en énergie. Suivant que $A=0, 1, 2, \dots$ les états moléculaires correspondants sont:

- Σ : $A=0$ état électronique non dégénéré.
- Π : $A=1$ état électronique doublement dégénéré. (M_L peut prendre deux valeurs $-A$ et $+A$)
- Δ : $A=2$ état électronique doublement dégénéré.

A.3.2 Spin

Dans le cas atomique, l'électron effectue un mouvement de rotation autour de son axe.

Le moment correspondant est connu comme spin électronique s de nombre quantique $s = 1/2$. Dans le cas d'une molécule la somme des moments de spin s_i de chaque électron du système forme le spin résultant S dont le nombre quantique correspondant S est un nombre entier ou non suivant que le nombre d'électrons dans la molécule est pair ou impair.

Si $A \neq 0$ (états Π, Δ, \dots) il y a un champ magnétique interne dans la direction de l'axe internucléaire dû au mouvement orbital des électrons. La projection du spin électronique sur l'axe internucléaire est quantifiée avec les valeurs ($M_S \hbar$). Pour les molécules M_S est noté² comme Σ . Selon la théorie quantique:

$$\Sigma = S, S - 1, S - 2, \dots, -S \quad (A.24)$$

Si $A=0$ (états Σ) la projection de spin sur l'axe internucléaire n'est pas quantifiée.

A.3.3 Moment orbital électronique total

Dans un système complexe, tel qu'un atome ou une molécule, le moment orbital élec-

tronique L et le moment de spin électronique S sont définis [2] respectivement comme la

² ne pas confondre le nombre quantique Σ avec la notation Σ des états moléculaires avec $A=0$

Moments angulaires	opérateur	nbre quantique	projection sur $\hat{\sigma}_z$	nbre quantique
orbital électronique	L	L	M_L	$A = M_L $
spin électronique	S	S	M_S	$\Sigma = M_S $
nucéaire de rotation	R	R	0	0
Angulaire Total	$J=L+S+R$	J	M_J	$\Omega = A + \Sigma$

Tableau A.1: Moments angulaires caractérisant une molécule diatomique et leur projection par rapport à l'axe internucléaire.

somme des moments orbitaux l_i et la somme des moments de spin s_i de tous les électrons du système: $L = \sum l_i$, $S = \sum s_i$. La projection sur $\hat{\sigma}_z$ du moment orbital électronique total est Ωh . Ω s'obtient par addition de A et Σ (par analogie au cas atomique où le moment cinétique total $J = L + S$).

$$\Omega = |A + \Sigma| \quad (\text{A.25})$$

Si $A \neq 0$, il y a en accord avec l'équation (A.24) $2S+1$ différentes valeurs de $A + \Sigma$ pour une valeur donnée de A . De l'interaction de S avec le champ magnétique suivant $\hat{\sigma}_z$ produit par L résultent les différentes valeurs de $A + \Sigma$ correspondant aux différentes valeurs de l'énergie dans un même état moléculaire. $2S+1$ est nommée la multiplicité de l'état de spin.

A.4 Le spin électronique

Jusqu'à maintenant, il n'a pas été tenu compte du moment cinétique du spin des électrons et de ses interactions avec le moment cinétique orbital ou le moment cinétique du noyau. Dans cette section, on prendra en compte l'influence du spin électronique. La base de fonctions propres dans l'approximation de Born et Oppenheimer n'est plus une bonne base quand on prend en considération les interactions du spin électronique. Différentes bases sont utilisées selon l'importance du couplage du spin électronique et la façon dont le spin est couplé avec les autres moments cinétiques.

Le moment cinétique total de la molécule, nommée J , est obtenu comme la résultante

du couplage des différents moments angulaires de la molécule (orbital électronique L , spin électronique S et nucléaire de rotation R) (On ne tiendra pas compte des interactions spin-spin et spin-électronique-spin-nucléaire). Le tableau A.1 fait rappel aux différents moments angulaires caractérisant une molécule diatomique et leur projection par rapport à l'axe internucléaire.

Si le moment orbital de spin S est égal à zéro et $A=0$, (c'est à dire, lorsqu'on a un état $^1\Sigma$), on peut écrire que les moments angulaires de rotation nucléaire et angulaire total sont égaux: ($\mathbf{J}=\mathbf{R}$). On a un rotateur simple (voir subsection (A.2.2)).

Dans tous les autres cas, les différentes façons de coupler les composantes du moment cinétique total \mathbf{J} , les bases des fonctions propres et ses valeurs propres, constituent ce qu'il est convenu d'appeler les cas de Hund [1].

1) Cas a) de Hund:

Dans ce cas de Hund le mouvement électronique et le mouvement nucléaire peuvent se traiter de façon indépendante. Le moment angulaire orbital électronique L et le moment cinétique de spin S sont faiblement couplés entre eux, mais fortement couplés à l'axe internucléaire (figure A.1). La projection de L sur l'axe internucléaire (A), ainsi que celle de S (Σ) définissent la projection du moment angulaire électronique total Ω , qui couplé avec le moment cinétique nucléaire N et donne le moment cinétique total \mathbf{J} vecteur qui est constant en direction et magnitude.

L'approximation de Born et Oppenheimer correspond au cas a) de Hund. J peut prendre les valeurs $J = |\Omega|, |\Omega|+1, |\Omega|+2, \dots$. Le cas a) de Hund est le plus courant, applicable à des situations où la variation de l'énergie électronique (ΔE_e) est beaucoup plus grande que la variation d'énergie rotationnelle (ΔE_R), $\Delta E_e \gg \Delta E_R$. Les états électroniques sont représentés dans les cas a) de Hund comme:

$$(2S+1) |V|_{(\mp)}^{(n,g)}$$

Le cas a) de Hund est celui utilisé dans notre étude de la molécule de LiH.

ii) Cas b) de Hund:

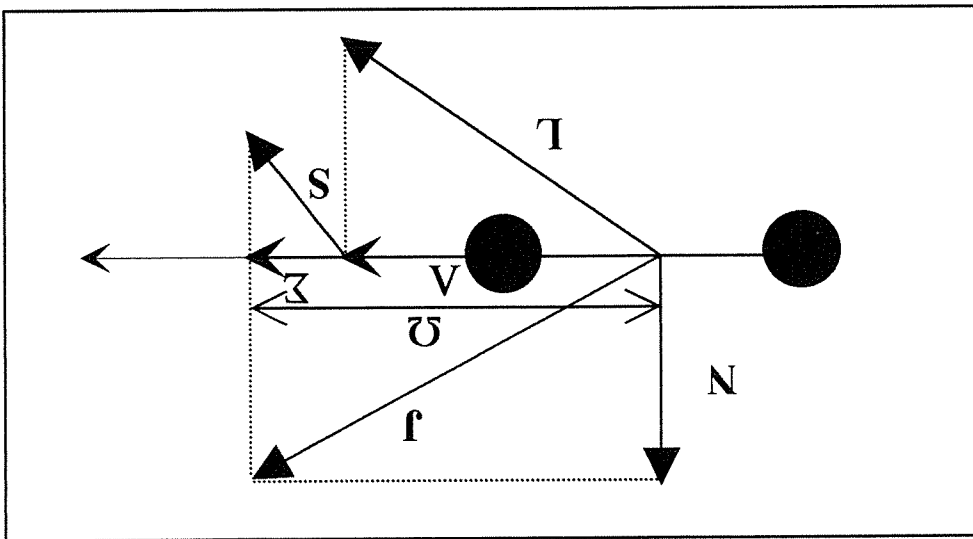


Figure A.1: Cas a) de Hund

Dans le cas b) de Hund, les interactions du moment cinétique de spin avec l'axe interne nucléaire sont très faibles. La projection Λ est couplée avec le moment cinétique nucléaire N et forme le moment cinétique total sans spin K (figure A.2). K se couple finalement avec S pour donner le moment cinétique total J . Le nombre quantique Ω n'est plus défini.

iii) Cas c) de Hund:

Le cas c) de Hund s'apparente au cas a) de Hund. La différence réside dans l'importance du couplage de spin-orbite purement électronique. L et S sont plus fortement couplés entre eux qu'avec l'axe interne nucléaire. Ils forment une résultante J_a dont la projection sur l'axe interne nucléaire est Ω .

Dans ces conditions Λ et Σ ne sont plus définis (figure A.3). Le cas c) de Hund est applicable aux molécules lourdes. La notation des états électroniques est alors $|\Omega^{(\pm)}|_{(u,g)}$ où Ω n'est plus une lettre grecque mais un chiffre.

iv) Cas d) de Hund:

Le cas d) de Hund est un cas où tous les couplages envisagés précédemment ne sont plus applicables puisque le couplage entre le moment cinétique orbital électronique et le

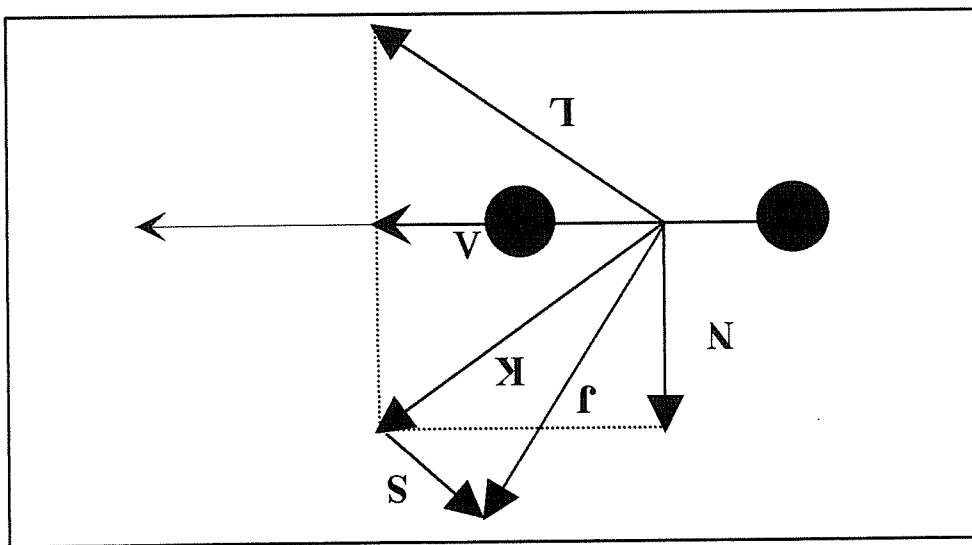


Figure A.2: Cas b) de Hund

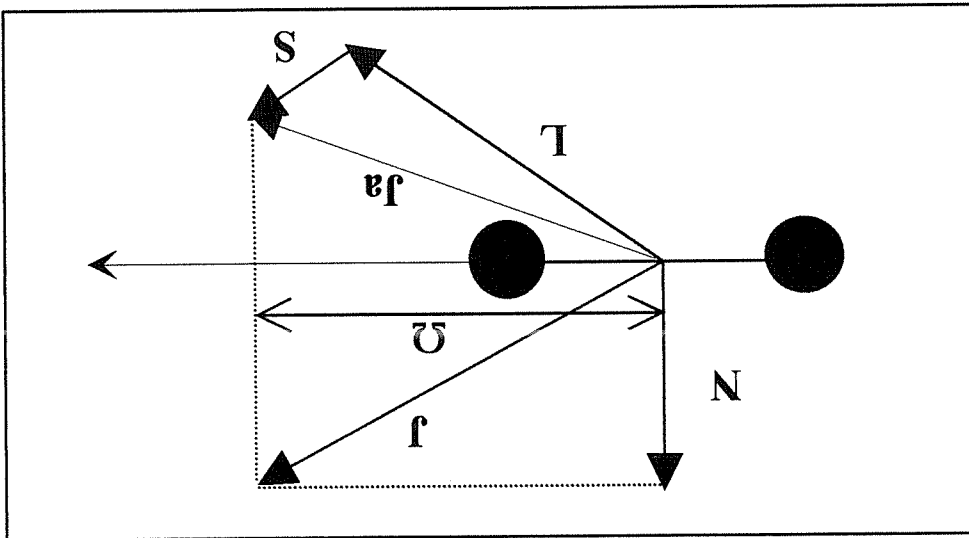


Figure A.3: Cas c) de Hund

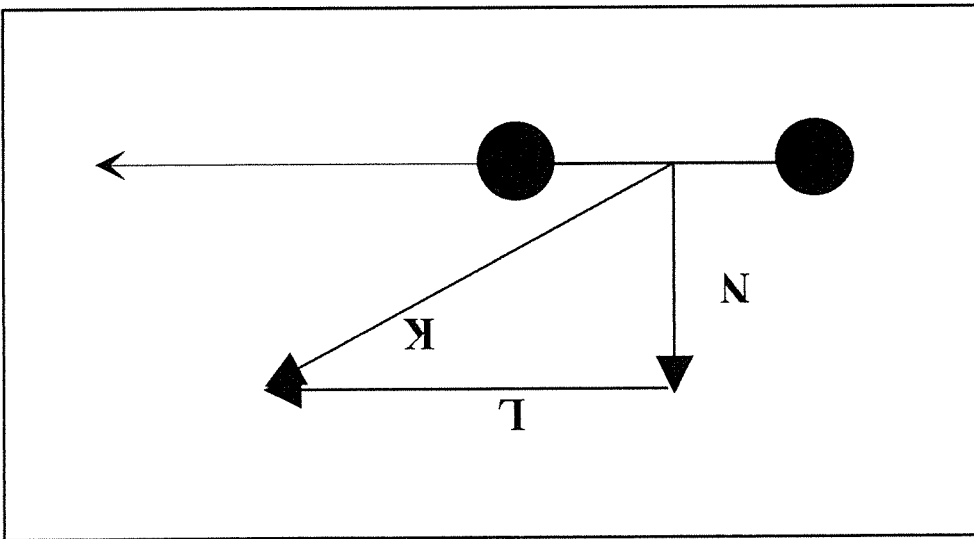


Figure A.4: Cas d) de Hund

moment cinétique nucléaire (noté ici par \mathbf{R} ou lieu de \mathbf{N}) est très fort (figure A.4). \mathbf{L} addition vectoriel de \mathbf{R} et le moment orbital électronique \mathbf{L} forment le moment cinétique total sans spin \mathbf{K} . De cette façon, les états électroniques "purs", avec une valeur de Λ bien définie, n'ont plus de sens. Cela signifie qu'un état $|bfJ, m_J\rangle$ de la molécule sera une combinaison d'un grand nombre d'états Λ . Le cas d) de Hund est un cas qui peut apparaître pour toutes les molécules dès que des niveaux rotationnels très élevés sont considérés.

A.5 Règles de sélection des transitions dipolaires

Les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques s'obtiennent en évaluant l'élément de matrice du moment dipolaire électrique $\langle \psi_1 | \mathbf{E} \mathbf{D} | \psi_2 \rangle$, ψ_1 et ψ_2 étant les fonctions d'onde totales des niveaux de départ et d'arrivée de la transition, \mathbf{E} le champ du photon et \mathbf{D} le moment dipolaire de la molécule dans ce champ. Nous allons faire un résumé de ces règles sans en faire les démonstrations [1].

a) Règle de sélection sur le moment angulaire orbital électronique:

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

b) Moment angulaire de Spin. Les transitions dipolaires électriques ne sont possibles qu'entre deux états de la même multiplicité ($2S+1$):

$$\Delta S=0$$

c) La règle de sélection pour $\Delta\Sigma=0$ permet d'exprimer celle du moment orbital électronique total $\Omega = \Lambda + \Sigma$ comme:

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

d) D'une manière générale, la règle de sélection des transitions dipolaires électriques pour le moment total de la molécule est:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ la transition } J=0 \rightarrow J=0 \text{ étant interdite}$$

Quand $\Delta\Lambda = 0$, il faut ajouter une restriction supplémentaire, $\Delta J \neq 0$.

e) Nombre quantique de vibration. Il n'y a pas de règle de sélection pour le nombre quantique de la vibration ν lors de transitions entre états électroniques différents.

f) Règles de sélection sur la symétrie d'une molécule diatomique. Pour ce faire nous allons distinguer deux types de symétrie suivant qu'elles sont relatives à la fonction d'onde électronique Ψ_e ou à la fonction d'onde totale Ψ .

- Symétrie + ou - de la fonction d'onde électronique. Parité de Kronig. Cette

symétrie ne concerne que les états avec $\Lambda = 0$ (état Σ). Pour une molécule diatomique un plan de symétrie est défini comme chacun des plans contenant les deux noyaux. Pour un état non dégénéré (état Σ) la valeur propre de la fonction d'onde électronique Ψ_e reste inchangée ou change de signe lors d'une réflexion par rapport au plan contenant les deux noyaux, c'est à dire qu'on a respectivement un état Σ^+ ou un état Σ^- . Cette règle est valable lorsque l'interaction spin-orbite et lorsque l'interaction du mouvement électronique et celui de rotation sont négligeables. Les transitions dipolaires électriques ne sont permises qu'entre états Σ de la même parité:

$$\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \longleftrightarrow \Sigma^-$$

- Symétrie g ou u de la fonction d'onde électronique. Cette symétrie est à considérer lorsqu'on étudie une molécule diatomique dont les noyaux ont la même charge

(même nombre de protons, par exemple la molécule diatomique ${}^6\text{Li}^7\text{Li}$). 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 contraire, l'état est "u" (ungerade=impair). La transition est possible lorsqu'on combine un état électronique pair avec un autre impair:

$$g \rightarrow u$$

- Symétrie s ou a de la fonction d'onde totale. Cette symétrie est à considérer lorsqu'on étudie 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 dans le cas contraire. Une transition dipolaire est possible qu'entre termes symétriques ou antisymétriques:

$$s \rightarrow s, a \rightarrow a$$

- Symétrie + ou - de la fonction d'onde totale ou parité des niveaux rotationnels. Elle caractérise le comportement de la fonction d'onde totale Ψ lors de l'inversion de toutes les coordonnées moléculaires. Pour les états électroniques avec $\Lambda = 0$, les états Σ^+ ont une parité + où - selon que le nombre quantique J de rotation de la molécule est pair où impair et inversement pour les états 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) mais elles présentent la même valeur d'énergie et on ne les distingue pas. Pour des noyaux identiques seuls les niveaux de parité totale opposée peuvent être reliés par une transition dipolaire électrique:

$$+ \leftrightarrow -$$

A.6 Notation

Finalement la notation simple utilisée pour les états électroniques est:

$$(2S + 1) | \Lambda |_{(\mp)}^{(n,g)}$$

(A.26)

Les transitions entre deux niveaux rotationnels sont classées en considérant:

- La différence $\Delta J = j' - j''$ ou j'' est le nombre quantique du niveau supérieur de la transition et j' celui du niveau inférieur. Nous utiliserons les notations suivantes:

$\Delta J = -1$ correspond à une branche P

$\Delta J = 0$ correspond à une branche Q

$\Delta J = +1$ correspond à une branche R

- Le nombre quantique j'' du niveau inférieur.

- Les règles de sélection décrites antérieurement.

Par exemple, la raie R(15) de la bande (0, 7) du système ($A_1\Sigma^+ - X_1\Sigma^+$) représente une

transition telle que:

- R; $\Delta J = j' - j'' = +1$

- (15); $j'' = 15$

- Bande (0, 7); les nombres quantiques de vibration correspondant sont $v' = 0$, $v'' = 7$.

Bibliographie

- [1] G. Herzberg. *Molecular Spectra and molecular structure*. Krieger Publishing Company, 1989.
- [2] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laoe. *Mécanique Quantique*. Hermann, 1992.

Annexe B

Transitions $A \rightarrow X$

Transitions (cm^{-1}) $A_1\Sigma^+(v_1, j_1) - X_1\Sigma^+(v_2, j_2)$ obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm-1)	Eobs (cm-1)	Ecalc-Eobs
0	0	0	0	1 25949,0061		
0	0	1	0	2 25945,5507		
0	0	2	0	3 25932,9167		
0	0	3	0	4 25911,0664		
0	0	4	0	5 25879,9577		
0	0	5	0	6 25839,5471		
0	0	6	0	7 25789,7911		
0	0	7	0	8 25730,6492		
0	0	8	0	9 25662,0870		
0	0	9	0	10 25584,0794		
0	0	10	0	11 25496,6147		
0	0	11	0	12 25399,6985		
0	0	12	0	13 25293,3579		
0	0	13	0	14 25177,6454		
0	0	14	0	15 25052,6424		
0	0	15	0	16 24918,4609		
0	0	16	0	17 24775,2430		
0	0	17	0	18 24623,1544		
0	0	18	0	19 24462,3688		
0	0	19	0	20 24293,0358		
0	0	20	0	21 24115,2186		
0	0	21	0	22 23928,7814		
0	0	22	0	23 23733,1892		
0	0	23	0	24 23527,1613		
0	0	24	0	25 23308,0815		
0	0	25	0	26 23071,0113		
0	0	26	0	27 22807,0631		
0	0	27	0	28 22500,7608		
0	0	28	0	29 22125,8157		
0	0	29	0	30 21638,4642		
0	0	30	0	31 20967,0969		
0	0	31	0	32 19996,3287		
0	0	32	0	33 18542,8280		
0	0	33	0	34 16319,0826		
0	0	34	0	35 12879,6970		
1	1	0	0	1 24589,1561		
1	1	1	0	2 24586,1269		
1	1	2	0	3 24574,3451		
1	1	3	0	4 24553,7720		
1	1	4	0	5 24524,3645		
1	1	5	0	6 24486,0774		
1	1	6	0	7 24438,8653		
1	1	7	0	8 24382,6856		
1	1	8	0	9 24317,5009		
1	1	9	0	10 24243,2834		
1	1	10	0	11 24160,0177		
1	1	11	0	12 24067,7057		
1	1	12	0	13 23966,3705		
1	1	13	0	14 23856,0601		

Transitions (cm⁻¹) A¹Σ⁺(v',j')-(v'',j'') obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm ⁻¹)	Eobs (cm ⁻¹)	Ecalc-Eobs
1	14	0	0	23736,8510		
1	15	0	0	23608,8503		
1	16	0	0	23472,1946		
1	17	0	0	23327,0438		
1	18	0	0	23173,5658		
1	19	0	0	23011,9039		
1	20	0	0	22842,1146		
1	21	0	0	22664,0556		
1	22	0	0	22477,1847		
1	23	0	0	22280,2140		
1	24	0	0	22070,5200		
1	25	0	0	21843,1566		
1	26	0	0	21589,2285		
1	27	0	0	21293,2516		
1	28	0	0	20928,9293		
1	29	0	0	20452,4898		
1	30	0	0	19792,3157		
1	31	0	0	18833,0135		
1	32	0	0	17391,2433		
1	33	0	0	15179,4848		
1	34	0	0	11752,3340		
2	0	0	0	23274,2364	23 274,18	0,0564
2	1	0	0	23271,6256	23 271,60	0,0256
2	2	0	0	23260,6804	23 260,64	0,0404
2	3	0	0	23241,3614	23 241,37	-0,0086
2	4	0	0	23213,6246	23 213,63	-0,0054
2	5	0	0	23177,4237	23 177,43	-0,0063
2	6	0	0	23132,7116	23 132,71	0,0016
2	7	0	0	23079,4435	23 079,45	-0,0065
2	8	0	0	23017,5798	23 017,54	0,0398
2	9	0	0	22947,0895	22 946,50	0,5895
2	10	0	0	22867,9538	22 867,89	0,0638
2	11	0	0	22780,1705	22 780,11	0,0605
2	12	0	0	22683,7575	22 683,40	0,3575
2	13	0	0	22578,7572		
2	14	0	0	22465,2397		
2	15	0	0	22343,3044		
2	16	0	0	22213,0792		
2	17	0	0	22074,7141		
2	18	0	0	21928,3658		
2	19	0	0	21774,1648		
2	20	0	0	21612,1536		
2	21	0	0	21442,1734		
2	22	0	0	21263,6644		
2	23	0	0	21075,3186		
2	24	0	0	20874,4902		
2	25	0	0	20656,2084		
2	26	0	0	20411,5508		
2	27	0	0	20125,0030		

Transitions (cm^{-1}) $A_1\Sigma^+(v_1, j_1) - X_1\Sigma^+(v_2, j_2)$ (v", j") obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v"	j"	v'	j'	Ecalc (cm-1)	Eobs (cm-1)	Ecalc-Eobs
2	28	0	29	19770,2357		
2	29	0	30	19303,4406		
2	30	0	31	18652,9607		
2	31	0	32	17703,3593		
2	32	0	33	16271,2495		
2	33	0	34	14069,0596		
2	34	0	35	10651,3301		
3	0	0	1	22003,4206		
3	1	0	2	22001,2143		
3	2	0	3	21991,0780		
3	3	0	4	21972,9729		
3	4	0	5	21946,8554		
3	5	0	6	21912,6796	21 912,73	-0,0504
3	6	0	7	21870,3987	21 870,40	-0,0013
3	7	0	8	21819,9680		
3	8	0	9	21761,3476	21 761,37	-0,0224
3	9	0	10	21694,5054		
3	10	0	11	21619,4209		
3	11	0	12	21536,0887		
3	12	0	13	21444,5227	21 444,43	0,0927
3	13	0	14	21344,7591		
3	14	0	15	21236,8602	21 236,97	-0,1098
3	15	0	16	21120,9156		
3	16	0	17	20997,0420		
3	17	0	18	20865,3777		
3	18	0	19	20726,0699		
3	19	0	20	20579,2476		
3	20	0	21	20424,9704		
3	21	0	22	20263,1354		
3	22	0	23	20093,3121		
3	23	0	24	19914,4559		
3	24	0	25	19724,4184		
3	25	0	26	19519,1238		
3	26	0	27	19291,2021		
3	27	0	28	19027,7564		
3	28	0	29	18706,7640		
3	29	0	30	18291,3586		
3	30	0	31	17720,8670		
3	31	0	32	16896,9452		
3	32	0	33	15662,4035		
4	0	0	1	20775,7295		
4	1	0	2	20773,9344		
4	2	0	3	20764,6195	20 764,63	-0,0105
4	3	0	4	20747,7432	20 747,77	-0,0268
4	4	0	5	20723,2584		
4	5	0	6	20691,1146		
4	6	0	7	20651,2600	20 651,24	0,0200
4	7	0	8	20603,6441	20 603,57	0,0741
4	8	0	9	20548,2214	20 548,17	0,0514

Transitions (cm^{-1}) $A_1 \Sigma^+ (v', j') - X_1 \Sigma^+ (v'', j'')$ obtenues d'après nos calculs comparées aux raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm ⁻¹)	Eobs (cm ⁻¹)	Ecalc-Eobs
4	9	0	0	20484,9545	20484,87	0,0845
4	10	0	0	20413,8183	20413,70	0,1183
4	11	0	0	20334,8042	20334,68	0,1242
4	12	0	0	20247,9244	20247,76	0,1644
4	13	0	0	20153,2162	20153,18	0,0362
4	14	0	0	20050,7450	20050,80	-0,0550
4	15	0	0	19940,6071	19940,54	0,0671
4	16	0	0	19822,9285		
4	17	0	0	19697,8588	19697,89	-0,0312
4	18	0	0	19565,5562		
4	19	0	0	19426,1545		
4	20	0	0	19279,7018		
4	21	0	0	19126,0474		
4	22	0	0	18964,6422		
4	23	0	0	18794,1924		
4	24	0	0	18612,0706		
4	25	0	0	18413,3305		
4	26	0	0	18189,0833		
4	27	0	0	17923,8628		
4	28	0	0	17591,4106		
4	29	0	0	17148,0274		
4	30	0	0	16522,2268		
5	0	0	0	19590,1871		
5	1	0	0	19588,8091	19588,75	0,0591
5	2	0	0	19580,2882	19580,25	0,0382
5	3	0	0	19564,6024	19564,65	-0,0476
5	4	0	0	19541,7042	19541,79	-0,0858
5	5	0	0	19511,5421	19511,61	-0,0679
5	6	0	0	19474,0632	19473,98	0,0832
5	7	0	0	19429,2157	19429,28	-0,0643
5	8	0	0	19376,9522	19376,99	-0,0378
5	9	0	0	19317,2332	19317,27	-0,0368
5	10	0	0	19250,0309	19250,03	0,0009
5	11	0	0	19175,3336	19175,59	-0,2564
5	12	0	0	19093,1497	19093,07	0,0797
5	13	0	0	19003,5121		
5	14	0	0	18906,4817	18906,45	0,0317
5	15	0	0	18802,1491	18802,21	-0,0609
5	16	0	0	18690,6346	18690,61	0,0246
5	17	0	0	18572,0817	18572,14	-0,0583
5	18	0	0	18446,6417		
5	19	0	0	18314,4419		
5	20	0	0	18175,5238	18175,35	0,1738
5	21	0	0	18029,7300	18029,89	-0,1600
5	22	0	0	17876,5052		
5	23	0	0	17714,5493		
5	24	0	0	17541,2281	17557,50	-16,2719
5	25	0	0	17351,5871		
5	26	0	0	17136,7245		

Transitions (cm^{-1}) $A_1 \Sigma^+(v', j') - X_1 \Sigma^+(v'', j'')$ obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm^{-1})	Eobs (cm^{-1})	Ecalc-Eobs
5	27	0	28	16881,1524		
6	0	0	1	18446,4292		
6	1	0	2	18445,4240		
6	2	0	3	18437,6883	18 437,63	0,0583
6	3	0	4	18423,1795		
6	4	0	5	18401,8494	18 401,82	0,0294
6	5	0	6	18373,6451	18 373,64	0,0051
6	6	0	7	18338,5124	18 338,56	-0,0476
6	7	0	8	18296,3977	18 296,39	0,0077
6	8	0	9	18247,2515	18 247,23	0,0215
6	9	0	10	18191,0320	18 191,01	0,0220
6	10	0	11	18127,7089	18 127,70	0,0089
6	11	0	12	18057,2674	18 057,22	0,0474
6	12	0	13	17979,7129	17 979,68	0,0329
6	13	0	14	17895,0749	17 895,13	-0,0551
6	14	0	15	17803,4104	17 803,45	-0,0396
6	15	0	16	17704,8065	17 704,83	-0,0235
6	16	0	17	17599,3789	17 599,45	-0,0711
6	17	0	18	17487,2667	17 487,25	0,0167
6	18	0	19	17368,6168	17 368,47	0,1468
6	19	0	20	17243,5514	17 243,28	0,2714
6	20	0	21	17112,1069	17 111,81	0,2969
6	21	0	22	16974,1206		
6	22	0	23	16829,0316	16 830,94	-1,9084
6	23	0	24	16675,5342	16 681,87	-6,3358
6	24	0	25	16510,9882	16 527,40	-16,4118
7	0	0	1	17343,8447		
7	1	0	2	17343,2255	17 343,13	0,0955
7	2	0	3	17336,2619	17 336,24	0,0219
7	3	0	4	17322,9115		
7	4	0	5	17303,1261	17 303,12	0,0061
7	5	0	6	17276,8531	17 276,86	-0,0069
7	6	0	7	17244,0382	17 244,05	-0,0118
7	7	0	8	17204,6276	17 204,64	-0,0124
7	8	0	9	17158,5713	17 158,57	0,0013
7	9	0	10	17105,8264	17 105,79	0,0364
7	10	0	11	17046,3608	17 046,29	0,0708
7	11	0	12	16980,1574	16 980,06	0,0974
7	12	0	13	16907,2179	16 907,22	-0,0021
7	13	0	14	16827,5672	16 827,54	0,0272
7	14	0	15	16741,2558	16 741,23	0,0258
7	15	0	16	16648,3628	16 648,33	0,0328
7	16	0	17	16548,9940	16 548,91	0,0840
7	17	0	18	16443,2759	16 443,17	0,1059
7	18	0	19	16331,3404	16 331,16	0,1804
7	19	0	20	16213,2918	16 213,03	0,2618
7	20	0	21	16089,1447	16 088,97	0,1747
7	21	0	22	15958,7115	15 959,23	-0,5185
8	0	0	1	16282,1571		

Transitions (cm^{-1}) $A_1 \Sigma^+ (v', j') - X_1 \Sigma^+ (v'', j'')$ obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm^{-1})	Eobs (cm^{-1})	Ecalc-Eobs
8	1	0	2	16281,9234		
8	2	0	3	16275,7305	16 275,62	0,1105
8	3	0	4	16263,5352	16 263,48	0,0552
8	4	0	5	16245,2882	16 245,32	-0,0318
8	5	0	6	16220,9356	16 220,93	0,0056
8	6	0	7	16190,4213	16 190,43	-0,0087
8	7	0	8	16153,6898	16 153,69	-0,0002
8	8	0	9	16110,6891	16 110,66	0,0291
8	9	0	10	16061,3743	16 061,39	-0,0157
8	10	0	11	16005,7115	16 005,71	0,0015
8	11	0	12	15943,6820	15 943,67	0,0120
8	12	0	13	15875,2861	15 875,28	0,0061
8	13	0	14	15800,5477	15 800,57	-0,0223
8	14	0	15	15719,5173	15 719,62	-0,1027
8	15	0	16	15632,2745	15 632,32	-0,0455
8	16	0	17	15538,9265	15 538,95	-0,0235
9	0	0	1	15260,9401		
9	1	0	2	15261,0938		
9	2	0	3	15255,6753	15 255,67	0,0053
9	3	0	4	15244,6409	15 244,60	0,0409
9	4	0	5	15227,9405	15 227,93	0,0105
9	5	0	6	15205,5191	15 205,48	0,0391
9	6	0	7	15177,3193	15 177,37	-0,0507
9	7	0	8	15143,2841	15 143,27	0,0141
9	8	0	9	15103,3600	15 103,33	0,0300
9	9	0	10	15057,5004	15 057,44	0,0604
9	10	0	11	15005,6696	15 005,54	0,1296
0	1	0	0	25928,5072		
0	2	0	1	25904,6000		
0	3	0	2	25871,6080		
0	4	0	3	25829,5387		
0	5	0	4	25778,3939		
0	6	0	5	25718,1714		
0	7	0	6	25648,8663		
0	8	0	7	25570,4731		
0	9	0	8	25482,9885		
0	10	0	9	25386,4139		
0	11	0	10	25280,7592		
0	12	0	11	25166,0461		
0	13	0	12	25042,3122		
0	14	0	13	24909,6147		
0	15	0	14	24768,0348		
0	16	0	15	24617,6804		
0	17	0	16	24458,6882		
0	18	0	17	24291,2224		
0	19	0	18	24115,4687		
0	20	0	19	23931,6183		
0	21	0	20	23739,8355		
0	22	0	21	23540,1957		

Transitions (cm^{-1}) $A^1\Sigma^+(v',j') - X^1\Sigma^+(v'',j'')$ obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm^{-1})	Eobs (cm^{-1})	Ecalc-Eobs
0	23	0	0	23332,5720		
0	24	0	0	23116,4355		
0	25	0	0	22890,5084		
0	26	0	0	22652,1738		
0	27	0	0	22396,4891		
0	28	0	0	22114,5592		
0	29	0	0	21790,8964		
0	30	0	0	21399,1968		
0	31	0	0	20895,6769		
0	32	0	0	20208,7040		
0	33	0	0	19222,8647		
0	34	0	0	17754,7950		
0	35	0	0	15516,9455		
0	36	0	0	12063,8787		
0	37	0	0	6713,5394		
1	1	0	0	24569,0834		
1	2	0	0	24546,0283		
1	3	0	0	24514,3136		
1	4	0	0	24473,9454		
1	5	0	0	24424,9242		
1	6	0	0	24367,2457		
1	7	0	0	24300,9027		
1	8	0	0	24225,8871		
1	9	0	0	24142,1924		
1	10	0	0	24049,8168		
1	11	0	0	23948,7664		
1	12	0	0	23839,0587		
1	13	0	0	23720,7268		
1	14	0	0	23593,8233		
1	15	0	0	23458,4242		
1	16	0	0	23314,6320		
1	17	0	0	23162,5776		
1	18	0	0	23002,4194		
1	19	0	0	22834,3367		
1	20	0	0	22475,1097		
1	21	0	0	22284,1911		
1	22	0	0	22085,6247		
1	23	0	0	21878,8741		
1	24	0	0	21662,6537		
1	25	0	0	21434,3391		
1	26	0	0	21188,9799		
1	27	0	0	20917,6728		
1	28	0	0	20604,9221		
1	29	0	0	20224,4155		
1	30	0	0	19732,3616		
1	31	0	0	19057,1193		
1	32	0	0	18083,2669		
1	33	0	0	16627,4321		
1	34	0	0			

Transitions (cm⁻¹) A₁Σ⁺(v',j')-X₁Σ⁺(v'',j'') obtenues d'après nos calculs comparées aux raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm-1)	Eobs (cm-1)	Ecalc-Eobs
1	35	0	34	14402,0573		
1	36	0	35	10961,6967		
1	37	0	36	5624,2873		
2	1	0	0	23254,5822	23 254,48	0,1022
2	2	0	1	23232,3636	23 232,32	0,0436
2	3	0	2	23201,9030	23 201,78	0,1230
2	4	0	3	23163,2056	23 163,16	0,0456
2	5	0	4	23116,2705	23 116,25	0,0205
2	6	0	5	23061,0919	23 061,09	0,0019
2	7	0	6	22997,6606	22 997,66	0,0006
2	8	0	7	22925,9659	22 925,81	0,1559
2	9	0	8	22845,9985	22 845,97	0,0285
2	10	0	9	22757,7530	22 757,74	0,0130
2	11	0	10	22661,2311		
2	12	0	11	22556,4457	22 556,39	0,0557
2	13	0	12	22443,4240		
2	14	0	13	22322,2121		
2	15	0	14	22192,8783		
2	16	0	15	22055,5166		
2	17	0	16	21910,2479		
2	18	0	17	21757,2194		
2	19	0	18	21596,5977		
2	20	0	19	21428,5532		
2	21	0	20	21253,2275		
2	22	0	21	21070,6709		
2	23	0	22	20880,7293		
2	24	0	23	20682,8442		
2	25	0	24	20475,7055		
2	26	0	25	20256,6614		
2	27	0	26	20020,7313		
2	28	0	27	19758,9792		
2	29	0	28	19455,8728		
2	30	0	29	19085,0606		
2	31	0	30	18602,7075		
2	32	0	31	17937,1255		
2	33	0	32	16972,8417		
2	34	0	33	15526,4282		
2	35	0	34	13310,2671		
3	1	0	0	21984,1708		
3	2	0	1	21962,7613		
3	3	0	2	21933,5145		
3	4	0	3	21896,4364		
3	5	0	4	21851,5264		
3	6	0	5	21798,7790		
3	7	0	6	21738,1851		
3	8	0	7	21669,7337		
3	9	0	8	21593,4144		
3	10	0	9	21509,2200	21 509,24	-0,0200
3	11	0	10	21417,1494	21 417,31	-0,1606

Transitions (cm^{-1}) $A_{1\Sigma^+}(v',j') - X_{1\Sigma^+}(v'',j'')$ obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm^{-1})	Eobs (cm^{-1})	Ecalc-Eobs
3	12	0	11	21317,2109	21 317,20	0,0109
3	13	0	12	21209,4259	21 209,38	0,0459
3	14	0	13	21093,8325	21 093,67	0,1625
3	15	0	14	20970,4895	20 970,51	-0,0205
3	16	0	15	20839,4794	20 839,51	-0,0306
3	17	0	16	20700,9115		
3	18	0	17	20554,9235	20 555,12	-0,1965
3	19	0	18	20401,6804		
3	20	0	19	20241,3700		
3	21	0	20	20074,1895		
3	22	0	21	19900,3185		
3	23	0	22	19719,8666		
3	24	0	23	19532,724		
3	25	0	24	19338,6209		
3	26	0	25	19136,3128		
3	27	0	26	18923,4847		
3	28	0	27	18695,5075		
3	29	0	28	18443,7909		
3	30	0	29	18152,9668		
3	31	0	30	17796,2933		
3	32	0	31	17328,2795		
3	33	0	32	16673,0459		
4	1	0	0	20756,8910		
4	2	0	1	20736,3027	20 736,25	0,0527
4	3	0	2	20708,2848	20 708,24	0,0448
4	4	0	3	20672,8394	20 672,79	0,0494
4	5	0	4	20629,9615		
4	6	0	5	20579,6403	20 579,61	0,0303
4	7	0	6	20521,8612	20 521,83	0,0312
4	8	0	7	20456,6075	20 456,62	-0,0125
4	9	0	8	20383,8635	20 383,58	0,2835
4	10	0	9	20303,6174	20 303,58	0,0374
4	11	0	10	20215,8649	20 215,74	0,1249
4	12	0	11	20120,6126	20 120,46	0,1526
4	13	0	12	20017,8829	20 017,79	0,0929
4	14	0	13	19907,7173	19 907,67	0,0473
4	15	0	14	19790,1810	19 790,11	0,0710
4	16	0	15	19665,3659	19 665,46	-0,0941
4	17	0	16	19533,3926	19 533,72	-0,3274
4	18	0	17	19394,4097		
4	19	0	18	19248,5873		
4	20	0	19	19096,1014		
4	21	0	20	18937,1015		
4	22	0	21	18771,6486		
4	23	0	22	18599,6031		
4	24	0	23	18420,4246		
4	25	0	24	18232,8276		
4	26	0	25	18034,1940		
4	27	0	26	17819,5911		

Transitions (cm⁻¹) $A_1 \Sigma^+ (v', j') - X_1 \Sigma^+ (v'', j'')$ obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm ⁻¹)	Eobs (cm ⁻¹)	Ecalc-Eobs
4	28	0	27	17580,1540		
4	29	0	28	17300,4597		
4	30	0	29	16954,3266		
4	31	0	30	16498,1893		
5	1	0	0	19571,7657	19 571,61	0,1557
5	2	0	1	19551,9714	19 552,09	-0,1186
5	3	0	2	19525,1441	19 525,18	-0,0359
5	4	0	3	19491,2851	19 491,25	0,0351
5	5	0	4	19450,3889	19 450,39	-0,0011
5	6	0	5	19402,4435	19 402,52	-0,0765
5	7	0	6	19347,4328	19 347,48	-0,0472
5	8	0	7	19285,3383	19 285,27	0,0683
5	9	0	8	19216,1423	19 216,10	0,0423
5	10	0	9	19139,8301	19 139,74	0,0901
5	11	0	10	19056,3942	19 056,32	0,0742
5	12	0	11	18965,8379	18 965,76	0,0779
5	13	0	12	18868,1789	18 868,12	0,0589
5	14	0	13	18763,4540	18 763,41	0,0440
5	15	0	14	18651,7230	18 651,72	0,0030
5	16	0	15	18533,0720	18 533,14	-0,0680
5	17	0	16	18407,6155	18 407,73	-0,1145
5	18	0	17	18275,4953	18 275,59	-0,0947
5	19	0	18	18136,8748	18 137,03	-0,1552
5	20	0	19	17991,9234	17 991,94	-0,0166
5	21	0	20	17840,7841		0,1517
5	22	0	21	17683,5117	17 683,36	-0,4200
5	23	0	22	17519,9600	17 520,38	-0,4200
5	24	0	23	17349,5821		-6,5859
5	25	0	24	17171,0841	17 177,67	
5	26	0	25	16981,8351		
5	27	0	26	16776,8807		
5	28	0	27	16547,3168		
6	1	0	0	18428,3805		
6	2	0	1	18409,3715	18 409,29	0,0815
6	3	0	2	18383,7212		
6	4	0	3	18351,4303		
6	5	0	4	18312,4919	18 312,50	-0,0081
6	6	0	5	18266,8927	18 266,84	0,0527
6	7	0	6	18214,6148	18 214,62	-0,0052
6	8	0	7	18155,6376	18 155,64	-0,0024
6	9	0	8	18089,9411	18 089,92	0,0211
6	10	0	9	18017,5080	18 017,48	0,0280
6	11	0	10	17938,3280	17 938,28	0,0480
6	12	0	11	17852,4011	17 852,38	0,0211
6	13	0	12	17759,7416	17 759,71	0,0316
6	14	0	13	17660,3828	17 660,37	0,0128
6	15	0	14	17554,3803	17 554,33	0,0503
6	16	0	15	17441,8163	17 441,89	-0,0737
6	17	0	16	17322,8005		

Transitions (cm^{-1}) $A_1\Sigma^+(v',j') - X_1\Sigma^+(v'',j'')$ obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm^{-1})	Eobs (cm^{-1})	Ecalc-Eobs
6	18	0	17	17197,4703		
6	19	0	18	17065,9843	17 066,09	-0,1057
6	20	0	19	16928,5065	16 928,65	-0,1435
6	21	0	20	16785,1747	16 785,10	0,0747
6	22	0	21	16636,0381	16 635,98	0,0581
6	23	0	22	16480,9449	16 481,36	-0,4151
6	24	0	23	16319,3422	16 321,52	-2,1778
6	25	0	24	16149,9300		
7	1	0	0	17326,1820	17 326,05	0,1320
7	2	0	1	17307,9451	17 307,98	-0,0349
7	3	0	2	17283,4532	17 283,39	0,0632
7	4	0	3	17252,7070	17 252,63	0,0770
7	5	0	4	17215,6999	17 215,68	0,0199
7	6	0	5	17172,4185	17 172,50	-0,0815
7	7	0	6	17122,8447	17 122,84	0,0047
7	8	0	7	17066,9574	17 066,96	-0,0026
7	9	0	8	17004,7354	17 004,71	0,0254
7	10	0	9	16936,1599	16 936,22	-0,0601
7	11	0	10	16861,2180		
7	12	0	11	16779,9061	16 779,88	0,0261
7	13	0	12	16692,2339	16 692,19	0,0439
7	14	0	13	16598,2282	16 598,17	0,0582
7	15	0	14	16497,9367	16 497,93	0,0067
7	16	0	15	16391,4314		
7	17	0	16	16278,8098	16 278,83	-0,0202
7	18	0	17	16160,1940	16 160,28	-0,0860
7	19	0	18	16035,7246	16 035,83	-0,1054
7	20	0	19	15905,5443	15 905,68	-0,1357
7	21	0	20	15769,7656	15 769,99	-0,2244
7	22	0	21	15628,4084		
8	1	0	0	16264,8800		
8	2	0	1	16247,4137	16 247,29	0,1237
8	3	0	2	16224,0769	16 224,01	0,0669
8	4	0	3	16194,8692	16 194,80	0,0692
8	5	0	4	16159,7824	16 159,78	0,0024
8	6	0	5	16118,8016	16 118,72	0,0816
8	7	0	6	16071,9069	16 071,90	0,0069
8	8	0	7	16019,0752	16 019,07	0,0052
8	9	0	8	15960,2833	15 960,35	-0,0667
8	10	0	9	15895,5107	15 895,52	-0,0093
8	11	0	10	15824,7427	15 824,74	0,0027
8	12	0	11	15747,9743	15 747,98	-0,0057
8	13	0	12	15665,2144	15 665,22	-0,0056
8	14	0	13	15576,4897	15 576,51	-0,0203
8	15	0	14	15481,8483	15 481,90	-0,0517
8	16	0	15	15381,3639	15 381,44	-0,0761
8	17	0	16	15275,1365		
9	1	0	0	15244,0503		
9	2	0	1	15227,3585	15 227,35	0,0085

Transitions (cm^{-1}) $A_1 \Sigma^+ (v', j') - X_1 \Sigma^+ (v'', j'')$ obtenues d'après nos calculs comparées aux raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm ⁻¹)	Eobs (cm ⁻¹)	Ecalc-Eobs
9	3	0	0	15205,1826	15 205,15	0,0326
9	4	0	0	15177,5215		
9	5	0	0	15144,3659	15 144,33	0,0359
9	6	0	0	15105,6996	15 105,67	0,0296
9	7	0	0	15061,5012	15 061,53	-0,0288
9	8	0	0	15011,7461	15 011,68	0,0661
9	9	0	0	14956,4094		
9	10	0	0	14895,4688		
0	0	1	1	26229,9547		
0	1	1	1	26226,6764		
0	2	1	1	26214,3280		
0	3	1	1	26192,8944		
0	4	1	1	26162,3628		
0	5	1	1	26122,7231		
0	6	1	1	26073,9688		
0	7	1	1	26016,0976		
0	8	1	1	25949,1120		
0	9	1	1	25873,0204		
0	10	1	1	25787,8381		
0	11	1	1	25693,5882		
0	12	1	1	25590,3031		
0	13	1	1	25478,0259		
0	14	1	1	25356,8112		
0	15	1	1	25226,7273		
0	16	1	1	25087,8576		
0	17	1	1	24940,3019		
0	18	1	1	24784,1784		
0	19	1	1	24619,6253		
0	20	1	1	24446,8013		
0	21	1	1	24265,8868		
0	22	1	1	24077,0822		
0	23	1	1	23880,6052		
0	24	1	1	23676,6837		
0	25	1	1	23465,5417		
0	26	1	1	23247,3764		
0	27	1	1	23022,3180		
0	28	1	1	22790,3656		
0	29	1	1	22551,2855		
0	30	1	1	22304,4529		
0	31	1	1	22048,6105		
0	32	1	1	21781,5038		
0	33	1	1	21499,3400		
0	34	1	1	21195,9914		
0	35	1	1	20861,8369		
0	36	1	1	20482,0938		
0	37	1	1	20034,4393		
1	1	0	1	24870,1047		
1	1	1	1	24867,2526	24867,23	0,0226
1	2	1	1	24855,7564	24855,73	0,0264

Transitions (cm^{-1}) $A_{1\Sigma^+} - X_{1\Sigma^+} (v', j') - (v'', j'')$ obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm^{-1})	Eobs (cm^{-1})	Ecalc-Eobs
1	3	4	1	24835,6000	24835,59	0,0100
1	4	5	1	24806,7695	24806,75	0,0195
1	5	6	1	24769,2533	24769,23	0,0233
1	6	7	1	24723,0431	24723,06	-0,0169
1	7	8	1	24668,1340	24668,12	0,0140
1	8	9	1	24604,5260	24604,54	-0,0140
1	9	10	1	24532,2244	24532,3	-0,0756
1	10	11	1	24451,2410	24451,31	-0,0690
1	11	12	1	24361,5953	24361,63	-0,0347
1	12	13	1	24263,3157	24263,4	-0,0843
1	13	14	1	24156,4405	24156,52	-0,0795
1	14	15	1	24041,0198	24041,06	-0,0402
1	15	16	1	23917,1167	23917,15	-0,0333
1	16	17	1	23784,8091	23784,79	0,0191
1	17	18	1	23644,1913	23644,16	0,0313
1	18	19	1	23495,3755		
1	19	20	1	23338,4933		
1	20	21	1	23173,6973		
1	21	22	1	23001,1609		
1	22	23	1	22821,0776		
1	23	24	1	22633,6579		
1	24	25	1	22439,1222		
1	25	26	1	22237,6870		
1	26	27	1	22029,5418		
1	27	28	1	21814,8088		
1	28	29	1	21593,4792		
1	29	30	1	21365,3111		
1	30	31	1	21129,6717		
1	31	32	1	20885,2952		
1	32	33	1	20629,9191		
1	33	34	1	20359,7422		
1	34	35	1	20068,6285		
1	35	36	1	19746,9486		
1	36	37	1	19379,9118		
2	0	1	1	23555,1850	23555,28	-0,0950
2	1	2	1	23552,7514		
2	2	3	1	23542,0917	23542,17	-0,0783
2	3	4	1	23523,1894	23523,25	-0,0606
2	4	5	1	23496,0297	23496,1	-0,0703
2	5	6	1	23460,5996	23460,64	-0,0404
2	6	7	1	23416,8893	23416,93	-0,0407
2	7	8	1	23364,8919	23364,92	-0,0281
2	8	9	1	23304,6048	23304,65	-0,0452
2	9	10	1	23236,0305	23236,06	-0,0295
2	10	11	1	23159,1771	23159,18	-0,0029
2	11	12	1	23074,0601	23074,07	-0,0099
2	12	13	1	22980,7027	22980,69	0,0127
2	13	14	1	22879,1377	22879,13	0,0077
2	14	15	1	22769,4086	22769,38	0,0286

Transitions (cm⁻¹) A₁Σ⁺(v',j')-X₁Σ⁺(v'',j'') obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm ⁻¹)	Eobs (cm ⁻¹)	Ecalc-Eobs
2	15	1	1	22651,5708	22651,51	0,0608
2	16	1	1	22525,6937	22525,56	0,1337
2	17	1	1	22391,8616	22391,75	0,1116
2	18	1	1	22250,1754	22250,25	-0,0746
2	19	1	1	22100,7543	22100,85	-0,0957
2	20	1	1	21943,7363		
2	21	1	1	21779,2787		
2	22	1	1	21607,5573		
2	23	1	1	21428,7625		
2	24	1	1	21243,0924		
2	25	1	1	21050,7389		
2	26	1	1	20851,8640		
2	27	1	1	20646,5602		
2	28	1	1	20434,7855		
2	29	1	1	20216,2619		
2	30	1	1	19990,3167		
2	31	1	1	19755,6411		
2	32	1	1	19509,9253		
2	33	1	1	19249,3170		
2	34	1	1	18967,6245		
3	0	1	1	22284,3692		
3	1	1	1	22282,3400	22282,32	0,0200
3	2	1	1	22272,4893	22272,53	-0,0407
3	3	1	1	22254,8010	22254,8	0,0010
3	4	1	1	22229,2605		
3	5	1	1	22195,8556	22195,82	0,0356
3	6	1	1	22154,5764	22154,52	0,0564
3	7	1	1	22105,4164	22105,46	-0,0436
3	8	1	1	22048,3726	22048,49	-0,1174
3	9	1	1	21983,4464	21983,5	-0,0536
3	10	1	1	21910,6442	21910,78	-0,1358
3	11	1	1	21829,9783		
3	12	1	1	21741,4679		
3	13	1	1	21645,1396	21645,07	0,0696
3	14	1	1	21541,0290	21540,9	0,1290
3	15	1	1	21429,1820	21429	0,1820
3	16	1	1	21309,6565	21309,47	0,1865
3	17	1	1	21182,5252		
3	18	1	1	21047,8795	21047,8	0,0795
3	19	1	1	20905,8371		
3	20	1	1	20756,5531	20756,79	-0,2369
3	21	1	1	20600,2407	20600,52	-0,2793
3	22	1	1	20437,2050		
3	23	1	1	20267,8998	20267,99	-0,0902
3	24	1	1	20093,0206	20091,91	1,1106
3	25	1	1	19913,6542		
3	26	1	1	19731,5154		
3	27	1	1	19549,3136		
3	28	1	1	19371,3138		

Transitions (cm^{-1}) $A_{1\Sigma^+}(v',j') - X_{1\Sigma^+}(v'',j'')$ obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm^{-1})	Eobs (cm^{-1})	Ecalc-Eobs
3	29	1	1	19204,1799		
3	30	1	1	19058,2230		
3	31	1	1	18949,2269		
3	32	1	1	18901,0793		
4	0	1	1	21056,6781		
4	1	1	1	21055,0602		
4	2	1	1	21046,0308	21045,96	0,0708
4	3	1	1	21029,5712		
4	4	1	1	21005,6635	21005,59	0,0735
4	5	1	1	20974,2906	20974,31	-0,0194
4	6	1	1	20935,4377	20935,44	-0,0023
4	7	1	1	20889,0925	20889,12	-0,0275
4	8	1	1	20835,2464	20835,29	-0,0436
4	9	1	1	20773,8955	20773,9	-0,0045
4	10	1	1	20705,0416	20705,09	-0,0484
4	11	1	1	20628,6938	20628,82	-0,1262
4	12	1	1	20544,8696	20544,93	-0,0604
4	13	1	1	20453,5966	20453,65	-0,0534
4	14	1	1	20354,9138	20355	-0,0862
4	15	1	1	20248,8735	20248,83	0,0435
4	16	1	1	20135,5430	20135,53	0,0130
4	17	1	1	20015,0063	20014,95	0,0563
4	18	1	1	19887,3658	19887,3	0,0658
4	19	1	1	19752,7440	19752,73	0,0140
4	20	1	1	19611,2845	19611,29	-0,0055
4	21	1	1	19463,1527	19463,13	0,0227
4	22	1	1	19308,5351	19308,39	0,1451
4	23	1	1	19147,6363	19147,58	0,0563
4	24	1	1	18980,6727	18980,50	0,1727
4	25	1	1	18807,8610	18807,42	0,4410
4	26	1	1	18629,3966	18629,01	0,3866
4	27	1	1	18445,4200		
4	28	1	1	18255,9604		
4	29	1	1	18060,8487	18062,13	-1,2813
4	30	1	1	17859,5828		
5	0	1	1	19871,1357		
5	1	1	1	19869,9348	19869,89	0,0448
5	2	1	1	19861,6995	19861,64	0,0595
5	3	1	1	19846,4305	19846,41	0,0205
5	4	1	1	19824,1092	19824,16	-0,0508
5	5	1	1	19794,7180	19794,82	-0,1020
5	6	1	1	19758,2409	19758,22	0,0209
5	7	1	1	19714,6641	19714,68	-0,0159
5	8	1	1	19663,9772	19664,02	-0,0428
5	9	1	1	19606,1742	19606,25	-0,0758
5	10	1	1	19541,2542	19541,34	-0,0858
5	11	1	1	19469,2232	19469,33	-0,1068
5	12	1	1	19390,0949	19390,22	-0,1251
5	13	1	1	19303,8926		

Transitions (cm⁻¹) A₁Σ⁺(v',j')-X₁Σ⁺(v'',j'') obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm ⁻¹)	Eobs (cm ⁻¹)	Ecalc-Eobs
5	14	1	1	19210,6505	19 210,68	-0,0295
5	15	1	1	19110,4155	19 110,41	0,0055
5	16	1	1	19003,2492		
5	17	1	1	18889,2291	18 889,15	0,0791
5	18	1	1	18768,4513	18 768,33	0,1213
5	19	1	1	18641,0314	18 640,92	0,1114
5	20	1	1	18507,1065	18 506,99	0,1165
5	21	1	1	18366,8353	18 366,76	0,0753
5	22	1	1	18220,3981	18 220,31	0,0881
5	23	1	1	18067,9932		
5	24	1	1	17909,8303	17 909,89	-0,0597
5	25	1	1	17746,1175	17 746,00	0,1175
5	26	1	1	17577,0378	17 576,83	0,2078
5	27	1	1	17402,7096	17 402,74	-0,0304
6	0	1	1	18727,3778		
6	1	1	1	18726,5497		
6	2	1	1	18719,0995		
6	3	1	1	18705,0076	18 705,02	-0,0124
6	4	1	1	18684,2544	18 684,26	-0,0056
6	5	1	1	18656,8211	18 656,84	-0,0189
6	6	1	1	18622,6901	18 622,72	-0,0299
6	7	1	1	18581,8461	18 581,84	0,0061
6	8	1	1	18534,2765	18 534,31	-0,0335
6	9	1	1	18479,9730	18 479,99	-0,0170
6	10	1	1	18418,9322	18 419,04	-0,1078
6	11	1	1	18351,1570	18 351,25	-0,0930
6	12	1	1	18276,6581	18 276,78	-0,1219
6	13	1	1	18195,4553	18 195,49	-0,0347
6	14	1	1	18107,5793	18 107,62	-0,0407
6	15	1	1	18013,0729	18 013,10	-0,0271
6	16	1	1	17911,9934	17 912,02	-0,0266
6	17	1	1	17804,4142	17 804,38	0,0342
6	18	1	1	17690,4264	17 690,34	0,0864
6	19	1	1	17570,1409	17 570,04	0,1009
6	20	1	1	17443,6896	17 443,58	0,1096
6	21	1	1	17311,2259	17 311,13	0,0959
6	22	1	1	17172,9245	17 172,80	0,1245
6	23	1	1	17028,9781	17 028,88	0,0981
6	24	1	1	16879,5904	16 879,56	0,0304
7	0	1	1	17624,7933		
7	1	1	1	17624,3512		
7	2	1	1	17617,6732	17 617,72	-0,0468
7	3	1	1	17604,7396	17 604,92	-0,1804
7	4	1	1	17585,5311	17 585,51	0,0211
7	5	1	1	17560,0291		
7	6	1	1	17528,2159		
7	7	1	1	17490,0760	17 490,15	-0,0740
7	8	1	1	17445,5963	17 445,59	0,0063
7	9	1	1	17394,7674	17 394,83	-0,0626

Transitions (cm^{-1}) $A_{1\Sigma^+} - X_{1\Sigma^+} (v', j') - (v'', j'')$ obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm ⁻¹)	Eobs (cm ⁻¹)	Ecalc-Eobs
7	10	11	1	17337,5841	17 337,65	-0,0659
7	11	12	1	17274,0470	17 274,09	-0,0430
7	12	13	1	17204,1631	17 204,24	-0,0769
7	13	14	1	17127,9476	17 127,91	0,0376
7	14	15	1	17045,4247	17 045,37	0,0547
7	15	16	1	16956,6292		
7	16	17	1	16861,6085		
7	17	18	1	16760,4234		
7	18	19	1	16653,1501	16 653,08	0,0701
7	19	20	1	16539,8813	16 539,80	0,0813
7	20	21	1	16420,7274	16 420,80	-0,0726
7	21	22	1	16295,8168	16 298,11	-2,2932
8	0	1	1	16563,1057		
8	1	2	1	16563,0491		
8	2	3	1	16557,1418		
8	3	4	1	16545,3633		
8	4	5	1	16527,6933		
8	5	6	1	16504,1116		
8	6	7	1	16474,5990		
8	7	8	1	16439,1382		
8	8	9	1	16397,7141		
8	9	10	1	16350,3153		
8	10	11	1	16296,9349		
8	11	12	1	16237,5716		
8	12	13	1	16172,2313		
8	13	14	1	16100,9281		
8	14	15	1	16023,6861		
8	15	16	1	15940,5409		
8	16	17	1	15851,5410		
9	0	1	1	15541,8887		
9	1	2	1	15542,2195		
9	2	3	1	15537,0865		
9	3	4	1	15526,4690		
9	4	5	1	15510,3455		
9	5	6	1	15488,6950		
9	6	7	1	15461,4970		
9	7	8	1	15428,7325		
9	8	9	1	15390,3850		
9	9	10	1	15346,4414		
9	10	11	1	15296,8930		
0	0	1	1	26209,3712		
0	2	1	1	26185,5485		
0	3	1	1	26152,7337		
0	4	1	1	26110,9499		
0	5	1	1	26060,2220		
0	6	1	1	26000,5765		
0	7	1	1	25932,0423		
0	8	1	1	25854,6508		
0	9	1	1	25768,4369		

Transitions (cm⁻¹) A₁Σ⁺(v₁^j)-X₁Σ⁺(v₁^j) obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm-1)	Eobs (cm-1)	Ecalc-Eobs
0	10	1	1	25673,4389		
0	11	1	1	25569,7002		
0	12	1	1	25457,2694		
0	13	1	1	25336,2018		
0	14	1	1	25206,5599		
0	15	1	1	25068,4152		
0	16	1	1	24921,8492		
0	17	1	1	24766,9546		
0	18	1	1	24603,8369		
0	19	1	1	24432,6162		
0	20	1	1	24253,4279		
0	21	1	1	24066,4250		
0	22	1	1	23871,7784		
0	23	1	1	23669,6773		
0	24	1	1	23460,3285		
0	25	1	1	23243,9523		
0	26	1	1	23020,7759		
0	27	1	1	22791,0195		
0	28	1	1	22554,8725		
0	29	1	1	22312,4536		
0	30	1	1	22063,7466		
0	31	1	1	21808,4982		
0	32	1	1	21546,0600		
0	33	1	1	21275,1465		
0	34	1	1	20993,4708		
0	35	1	1	20697,2029		
0	36	1	1	20380,1731		
1	1	1	1	0	24849,9474	
1	2	1	1	1	24826,9769	
1	3	1	1	2	24795,4393	24795,41
1	4	1	1	3	24755,3567	24755,34
1	5	1	1	4	24706,7522	24706,73
1	6	1	1	5	24649,6507	24649,64
1	7	1	1	6	24584,0786	
1	8	1	1	7	24510,0648	24510,08
1	9	1	1	8	24427,6408	24427,64
1	10	1	1	9	24336,8419	24336,88
1	11	1	1	10	24237,7074	24237,74
1	12	1	1	11	24130,2820	24130,32
1	13	1	1	12	24014,6164	24014,71
1	14	1	1	13	23890,7685	23890,87
1	15	1	1	14	23758,8046	23758,91
1	16	1	1	15	23618,8008	23618,9
1	17	1	1	16	23470,8440	
1	18	1	1	17	23315,0340	
1	19	1	1	18	23151,4842	
1	20	1	1	19	22980,3239	
1	21	1	1	20	22801,6991	
1	22	1	1	21	22615,7738	

Transitions (cm^{-1}) $A_1 \Sigma^+(v', j') - X_1 \Sigma^+(v'', j'')$ obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm^{-1})	Eobs (cm^{-1})	Ecalc-Eobs
1	23	1	1	22422,7300		
1	24	1	1	22222,7670		
1	25	1	1	22016,0976		
1	26	1	1	21802,9413		
1	27	1	1	21583,5103		
1	28	1	1	21357,9861		
1	29	1	1	21126,4793		
1	30	1	1	20888,9654		
1	31	1	1	20645,1830		
1	32	1	1	20394,4753		
1	33	1	1	20135,5487		
1	34	1	1	19866,1079		
1	35	1	1	19582,3146		
1	36	1	1	19277,9911		
1	37	1	1	18943,4612		
2	0	1	1	23535,4462	23535,5	-0,0538
2	2	1	1	23513,3122	23513,37	-0,0578
2	3	1	1	23483,0287	23482,99	0,0387
2	4	1	1	23444,6168	23444,68	-0,0632
2	5	1	1	23398,0985	23398,11	-0,0115
2	6	1	1	23343,4970	23343,55	-0,0530
2	7	1	1	23280,8365	23280,86	-0,0235
2	8	1	1	23210,1436	23210,13	0,0136
2	9	1	1	23131,4469	23131,43	0,0169
2	10	1	1	23044,7780	23044,77	0,0080
2	11	1	1	22950,1721	22950,15	0,0221
2	12	1	1	22847,6690	22847,69	-0,0210
2	13	1	1	22737,3136	22737,34	-0,0264
2	14	1	1	22619,1573	22619,18	-0,0227
2	15	1	1	22493,2588	22493,29	-0,0312
2	16	1	1	22359,6854	22359,65	0,0354
2	17	1	1	22218,5143	22218,63	-0,1157
2	18	1	1	22069,8339		
2	19	1	1	21913,7452		
2	20	1	1	21750,3628		
2	21	1	1	21579,8170		
2	22	1	1	21402,2535		
2	23	1	1	21217,8346		
2	24	1	1	21026,7372		
2	25	1	1	20829,1494		
2	26	1	1	20625,2635		
2	27	1	1	20415,2618		
2	28	1	1	20199,2925		
2	29	1	1	19977,4300		
2	30	1	1	19749,6104		
2	31	1	1	19515,5288		
2	32	1	1	19274,4816		
2	33	1	1	19025,1235		
2	34	1	1	18765,1040		

Transitions (cm⁻¹) A₁Σ⁺(v',j')-(v'',j'') obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm ⁻¹)	Eobs (cm ⁻¹)	Ecalc-Eobs
2	35	1	34	18490,5245		
3	1	1	0	22265,0348	22265,04	-0,0052
3	2	1	1	22243,7098	22243,74	-0,0302
3	3	1	2	22214,6403		
3	4	1	3	22177,8477	22177,88	-0,0323
3	5	1	4	22133,3545	22133,21	0,1445
3	6	1	5	22081,1841	22081,22	-0,0359
3	7	1	6	22021,3611	22021,3	0,0611
3	8	1	7	21953,9114	21953,91	0,0014
3	9	1	8	21878,8628	21878,93	-0,0672
3	10	1	9	21796,2451	21796,32	-0,0749
3	11	1	10	21706,0904		
3	12	1	11	21608,4342	21608,32	0,1142
3	13	1	12	21503,3155		
3	14	1	13	21390,7777	21390,74	0,0377
3	15	1	14	21270,8700	21270,9	-0,0300
3	16	1	15	21143,6482	21143,69	-0,0418
3	17	1	16	21009,1779	21009,21	-0,0321
3	18	1	17	20867,5380	20867,6	-0,0620
3	19	1	18	20718,8279	20718,86	-0,0321
3	20	1	19	20563,1797		
3	21	1	20	20400,7789	20401,52	-0,7411
3	22	1	21	20231,9012	20232,47	-0,5688
3	23	1	22	20056,9719	20057,22	-0,2481
3	24	1	23	19876,6654	19875,89	0,7754
3	25	1	24	19692,0648	19688,65	3,4148
3	26	1	25	19504,9149		
3	27	1	26	19318,0152		
3	28	1	27	19135,8208		
3	29	1	28	18965,3480		
3	30	1	29	18817,5167		
3	31	1	30	18709,1147		
3	32	1	31	18665,6356		
3	33	1	32	18725,3277		
4	1	1	0	21037,7550		
4	2	1	1	21017,2513	21017,23	0,0213
4	3	1	2	20989,4105	20989,38	0,0305
4	4	1	3	20954,2506	20954,25	0,0006
4	5	1	4	20911,7895	20911,77	0,0195
4	6	1	5	20862,0454	20862,03	0,0154
4	7	1	6	20805,0372	20805,05	-0,0128
4	8	1	7	20740,7852	20740,62	0,1652
4	9	1	8	20669,3119	20669,25	0,0619
4	10	1	9	20590,6425	20590,59	0,0525
4	11	1	10	20504,8059	20504,8	0,0059
4	12	1	11	20411,8359	20411,79	0,0459
4	13	1	12	20311,7725	20311,81	-0,0375
4	14	1	13	20204,6625	20204,72	-0,0575
4	15	1	14	20090,5614	20090,64	-0,0786

Transitions (cm^{-1}) $A_1\Sigma^+(v',j')-X_1\Sigma^+(v'',j'')$ obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm-1)	Eobs (cm-1)	Ecalc-Eobs
4	16	1	15	19969,51	19969,51	0,0247
4	17	1	16	19841,6590	19841,87	-0,2110
4	18	1	17	19707,0243	19707,11	-0,0857
4	19	1	18	19565,7348	19565,89	-0,1552
4	20	1	19	19417,9110	19418,08	-0,1690
4	21	1	20	19263,6909	19263,73	-0,0391
4	22	1	21	19103,2313	19103,19	0,0413
4	23	1	22	18936,7084		
4	24	1	23	18764,3175	18764,29	0,0275
4	25	1	24	18586,2715	18586,24	0,0315
4	26	1	25	18402,7961	18402,64	0,1561
4	27	1	26	18214,1216		
4	28	1	27	18020,4673	18020,31	0,1573
4	29	1	28	17822,0168	17821,91	0,1068
4	30	1	29	17618,8764	17619,15	-0,2736
4	31	1	30	17411,0106		
5	1	1	0	19852,6297		
5	2	1	1	19832,9200	19832,93	-0,0100
5	3	1	2	19806,2698	19806,24	0,0298
5	4	1	3	19772,6964	19772,69	0,0064
5	5	1	4	19732,2169	19732,23	-0,0131
5	6	1	5	19684,8485	19684,86	-0,0115
5	7	1	6	19630,6087	19630,61	-0,0013
5	8	1	7	19569,5160	19569,56	-0,0440
5	9	1	8	19501,5907	19501,65	-0,0593
5	10	1	9	19426,8551	19427	-0,1449
5	11	1	10	19345,3352		
5	12	1	11	19257,0612	19257,11	-0,0488
5	13	1	12	19162,0685	19162,08	-0,0115
5	14	1	13	19060,3992	19060,45	-0,0508
5	15	1	14	18952,1035	18952,18	-0,0765
5	16	1	15	18837,2408	18837,25	-0,0092
5	17	1	16	18715,8819	18715,95	-0,0681
5	18	1	17	18588,1098	18588,17	-0,0602
5	19	1	18	18454,0223	18454,09	-0,0677
5	20	1	19	18313,7331		
5	21	1	20	18167,3736	18167,41	-0,0364
5	22	1	21	18015,0944	18015,16	-0,0656
5	23	1	22	17857,0653	17857,16	-0,0947
5	24	1	23	17693,4751	17693,57	-0,0949
5	25	1	24	17524,5280	17524,69	-0,1620
5	26	1	25	17350,4373	17350,70	-0,2627
5	27	1	26	17171,4112	17171,78	-0,3688
5	28	1	27	16987,6301		
6	1	1	0	18709,2445		
6	2	1	1	18690,3200		
6	3	1	2	18664,8469		
6	4	1	3	18632,8416	18632,86	-0,0184
6	5	1	4	18594,3200	18594,32	-0,0000

Transitions (cm⁻¹) A₁Σ⁺(v',j')-X₁Σ⁺(v'',j'') obtenues d'après nos calculs comparées aux raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm ⁻¹)	Eobs (cm ⁻¹)	Ecalc-Eobs
6	6	5	1	18549,2978	18 549,27	0,0278
6	6	6	1	18497,7907	18 497,84	-0,0493
6	6	7	1	18439,8154	18 439,80	0,0154
6	6	8	1	18375,3895	18 375,43	-0,0405
6	6	9	1	18304,5331	18 304,58	-0,0469
6	6	10	1	18227,2690	18 227,28	-0,0110
6	6	11	1	18143,6244	18 143,65	-0,0256
6	6	12	1	18053,6312	18 053,71	-0,0788
6	6	13	1	17957,3280	17 957,43	-0,1020
6	6	14	1	17854,7608	17 854,88	-0,1192
6	6	15	1	17745,9851	17 746,00	-0,0149
6	6	16	1	17631,0669	17 631,12	-0,0531
6	6	17	1	17510,0849	17 510,14	-0,0551
6	6	18	1	17383,1317	17 383,20	-0,0683
6	6	19	1	17250,3161	17 250,37	-0,0539
6	6	20	1	17111,7642	17 111,81	-0,0458
6	6	21	1	16967,6208		
6	6	22	1	16818,0502	16 818,18	-0,1298
6	6	23	1	16663,2352	16 663,18	0,0552
6	25	24	1	16503,3739		
7	7	0	1	17607,0460		
7	7	1	1	17588,8937		
7	7	2	1	17564,5789		
7	7	3	1	17534,1183		
7	7	4	1	17497,5280		
7	7	5	1	17454,8236		
7	7	6	1	17406,0206	17 406,18	-0,1594
7	7	7	1	17351,1351		
7	7	8	1	17290,1838	17 290,22	-0,0362
7	7	9	1	17223,1850	17 223,27	-0,0850
7	7	10	1	17150,1590	17 150,20	-0,0410
7	7	11	1	17071,1295	17 071,19	-0,0605
7	7	12	1	16986,1235	16 986,08	0,0435
7	7	13	1	16895,1734	16 895,24	-0,0666
7	7	14	1	16798,3172	16 798,34	-0,0228
7	7	15	1	16695,6002	16 695,60	0,0002
7	7	16	1	16587,0762	16 587,06	0,0162
7	7	17	1	16472,8086	16 472,81	-0,0014
7	7	18	1	16352,8721		
7	7	19	1	16227,3540	16 227,57	-0,2160
7	7	20	1	16096,3551	16 096,78	-0,4249
7	22	21	1	15959,9911		
8	8	0	1	16545,7440		
8	8	1	1	16528,3623		
8	8	2	1	16505,2026		
8	8	3	1	16476,2804		
8	8	4	1	16441,6105		
8	8	5	1	16401,2067		
8	8	6	1	16355,0828		

Transitions (cm^{-1}) $A_{1\Sigma^+ - X_{1\Sigma^+}}(v', j') - X_{1\Sigma^+}(v'', j'')$ obtenues d'après nos calculs comparées aux

raies observées. [17]

v''	j''	v'	j'	Ecalc (cm^{-1})	Eobs (cm^{-1})	Ecalc-Eobs
8	8	7	1	16303,2529		
8	9	8	1	16245,7317		
8	10	9	1	16182,5357		
8	11	10	1	16113,6837		
8	12	11	1	16039,1976		
8	13	12	1	15959,1040		
8	14	13	1	15873,4349		
8	15	14	1	15782,2288		
8	16	15	1	15685,5327		
8	17	16	1	15583,4029		
9	9	0	1	15524,9143		
9	9	1	1	15508,3071		
9	9	2	1	15486,3083		
9	9	3	1	15458,9327		
9	9	4	1	15426,1939		
9	9	5	1	15388,1046		
9	9	6	1	15344,6771		
9	9	7	1	15295,9238		
9	9	8	1	15241,8578		
9	9	9	1	15182,4938		

Annexe C

Les diodes laser

C.1 Introduction

En physique atomique les diodes laser sont des outils utilisés de plus en plus [1], [2]. Ceci

est dû en grand partie à leur étroit spectre d'émission monomode, la large plage de fréquence balayable et une possibilité de modulation en fréquence de l'émission laser. Leur puissance de plus en plus élevée et leur prix avantageux en ont fait des concurrents sérieux pour les

lasers à colorant.

En revanche, les caractéristiques d'une diode commerciale ne sont pas toujours satisfai-

santes et son utilisation est limitée en particulier pour des expériences (métrologie, physique

atomique, spectroscopie) dont leur application requière une grande pureté spectrale, une

disponibilité d'une longueur d'onde bien déterminée ou une stabilité de la fréquence émise.

En effet, la lumière laser émise d'une diode commerciale a une largeur spectrale typique de

quelques dizaines de MHz et peut être balayée que sur certaines régions limitées par des sauts

de mode.

L'application des diodes laser à une expérience d'excitation atomique est rendu possible

grâce au travail que nous avons achevé pour faire osciller sur un seul mode une diode laser.

Ceci est réussi lorsqu'on reinjecte une partie de la lumière émise dans le diode laser de

manière à contrôler la fréquence laser. La solution typique pour améliorer le spectre laser

est de coupler une diode libre traitée antireflet à une cavité externe passive [3], [4]. Sans

la présence de cette cavité externe un tel système ne va pas pouvoir osciller. En réalité ces traitements antireflet ne sont jamais parfaits et la diode va pouvoir laser pour un courant important. En plus de la température et du courant, pour le contrôle de l'émission laser, avec le montage en cavité étendue il est possible de contrôler la longueur d'onde du retour optique intracavité en utilisant un miroir externe spectralement sélectif. Ceci permet de sélectionner la fréquence de sortie quelle que soit la position du pic de la courbe du gain. Plusieurs configurations ont été proposées : diode couplée à une cavité Fabry-Perot [5], des cavités étendues utilisant un filtre polariseur ou un réseau de diffraction comme élément sélectif pour le retour réinjecté dans la diode [6], [7].

C.1.1 Cavités étendues à réseau de diffraction

L'affinement spectral est fait en couplant la diode laser à l'élément dispersif qu'est le réseau de diffraction dans une configuration de Littrow. La nouvelle cavité résonnante est alors délimitée par la face arrière de la diode et le réseau de diffraction. Nous travaillons avec un réseau dont la dispersion est suffisamment grande pour que seulement deux ordres de diffraction subsistent : l'ordre 0 et l'ordre 1. L'ordre 0 diffracté par le réseau constitue le faisceau de sortie. Les différentes longueurs d'onde émises par la diode et dispersées sur le premier ordre du réseau sont réparties perpendiculairement aux raies du réseau. Quand le réseau est correctement orienté, une petite partie de la lumière diffractée, correspondant à une étroite bande de fréquence, est focalisée par l'objectif et réinjectée dans la diode (voir figure). La longueur d'onde du laser λ est reliée à l'angle de diffraction θ (angle d'incidence du faisceau donné par rapport à la normale au réseau) par la relation :

$$\lambda = 2a \sin \theta$$

a est le pas du réseau. Pour minimiser les pertes en puissance il est recommandé de choisir a entre λ et $\lambda/2$ de façon à n'obtenir que deux ordres de diffraction sur le réseau pour la longueur d'onde λ de la diode laser. En tournant le réseau autour d'un axe parallèle à ses traits on arrive à ajuster la longueur d'onde réfléchie dans la diode et donc la longueur d'onde de la diode laser elle-même.

La fréquence émise par le laser est donnée par un des modes résonants de la cavité étendue qui sont régulièrement espacés et entièrement déterminés par la longueur de la cavité. Le mode laser sera en principe la longueur d'onde de résonance la plus proche à la longueur d'onde réinjectée. En tournant le réseau de diffraction on peut obtenir la longueur d'onde du mode de la cavité étendue le plus proche de la longueur d'onde désiré. Pour obtenir exactement une longueur d'onde précise, la fréquence du mode doit être déplacée en variant très finement la longueur de la cavité. Pour ce faire, le réseau est monté sur un élément piézo-électrique assurant le balayage de la cavité laser lorsqu'une rampe de potentiel lui est appliquée. La céramique piézo-électrique est elle même montée sur un support commercial équipé de vis différentielles.

C.1.2 Montage expérimental

Pour notre laser à cavité étendue nous utilisons une diode laser commerciale SDL-5402H1 pour le rayonnement à 812 nm et SDL-7311G1 pour le rayonnement à 671 nm de puissances maximales respectives en fonctionnement libre de 100 et 30 mW. La face arrière de la diode est traitée avec un revêtement de haute réflectivité, $R_1 = 0,95$ et celle de la face avant est réduite à $R_2 = 0,05$. La largeur spectrale d'une diode en fonctionnement libre est typiquement de 15 MHz pour une puissance de 100 mW. Comme on réinjecte une partie de sa propre lumière dans la diode laser, le seuil du courant à partir duquel le laser commence à émettre est plus bas que pour la diode libre. Ceci est dû au fait que le réseau de diffraction présente normalement un coefficient de réflexion de l'ordre de 30% ce qui est nettement plus élevé que celui de la face traitée de la diode qui est de l'ordre de 5%.

L'émission de la diode est collimatée par un élément optique à grande ouverture (objectif Melles Griot 06GLC002 de focale 8 mm et ouverture numérique 0,5). On obtient un faisceau de section elliptiques de longueur 8 mm dans la direction perpendiculaire à la jonction de la diode et de 3 mm dans l'autre direction. L'alimentation de la diode est assurée par une alimentation stabilisée en courant et en température fabriquée au laboratoire.

L'élément dispersif de notre montage est un réseau de diffraction holographique placé à 6 cm de la diode avec ses traits parallèles à la polarisation de la diode laser qui est linéaire

verticale. Le nombre de traits de celui-ci est de 1200 traits/mm.

i) Pour la diode laser à 671 nm, le réseau a un angle de blaze pour 630 nm. Ceci permet une diffraction sur un seul ordre à un angle de Littrow de $\theta = 23,7^\circ$.

ii) Pour la diode laser à 812 nm, le réseau a un angle de blaze pour 750 nm. Ceci permet une diffraction sur un seul ordre à un angle de Littrow de $\theta = 29,2^\circ$.

La résolution en longueur d'onde du premier ordre d'un réseau est donnée par la formule $|\delta\lambda| = \lambda/N$. Le nombre de traits illuminés par le diode laser est de $N \approx 12000$ ce qui donne une résolution en longueur d'onde de $\delta\lambda = 0,06 \text{ nm}$ et de $\delta\nu = 50 \text{ GHz}$ (résolution suffisante pour empêcher un fonctionnement multimode).

Le laser à cavité étendue est monté sur une platine en Invar, matériau de faible dilatation thermique, chauffée à l'aide d'une résistance chauffante régulée électroniquement de manière à garder une température constante d'environ 30° et améliorer la stabilité thermique de l'ensemble. Le laser est enfermé dans une boîte métallique isolée contre le bruit ambiant par de la mousse anti-vibration.

La largeur spectrale d'une diode laser en montage de cavité étendue est estimée inférieure au MHz

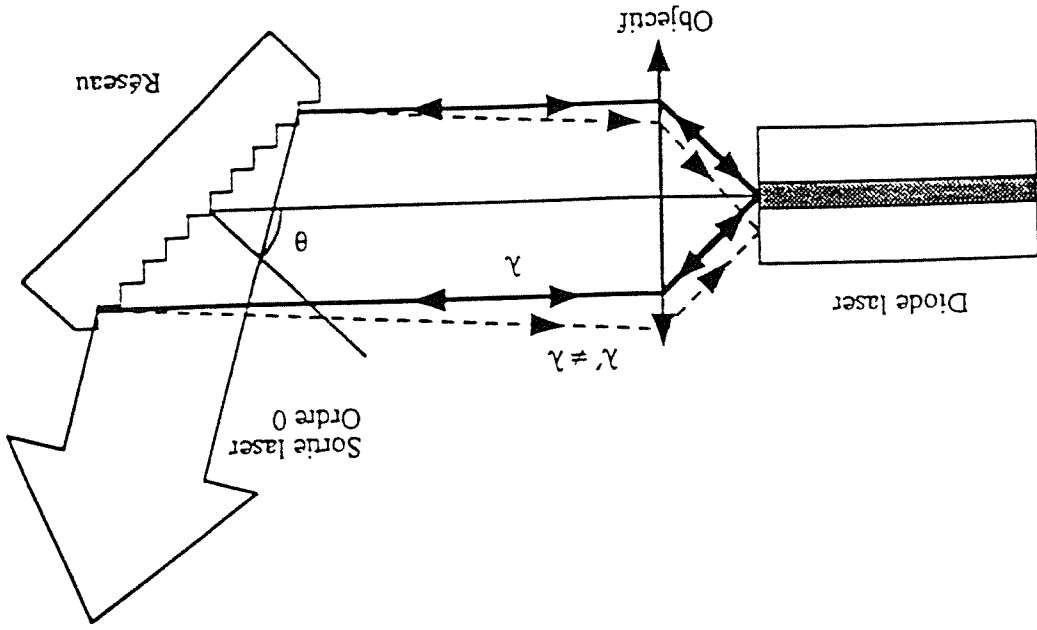
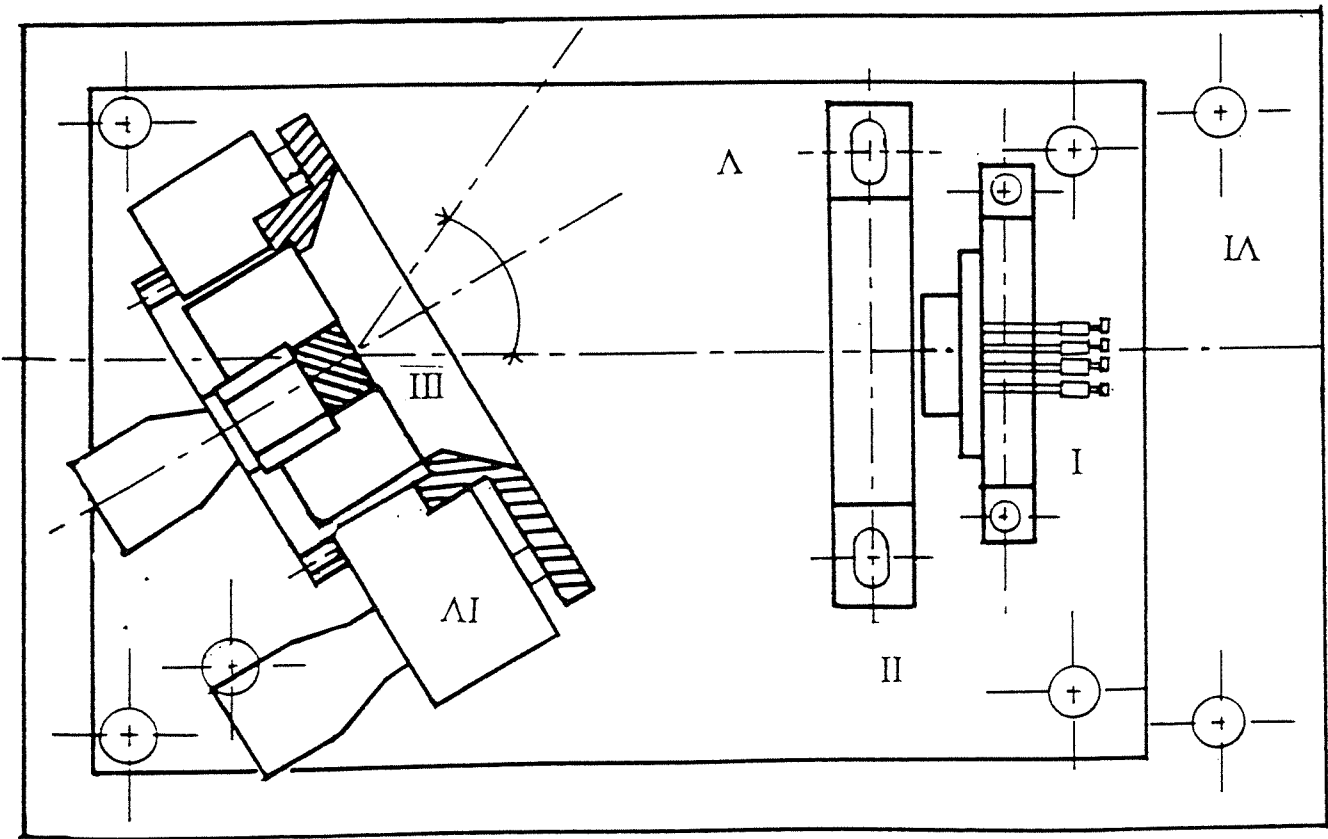


Figure C.1: Schéma du principe de fonctionnement d'un laser à cavité étendue à réseau de diffraction. L'ordre 1 du réseau est réinjecté dans la diode, tandis que l'ordre 0 constitue l'émission laser de la cavité étendue. I) Diode laser, II) Montage de objectif, III) Réseau de diffraction monté sur élément piezo-électrique, IV) Support commercial équipée à vis différentes, V) Plaque en Invar, VI) Socle thermostaté. *theta* angle de Littrow.

Bibliographie

- [1] J. C. Camparo. The diode laser in atomic physics. *Contemp. Phys.*, **26**(5):443-477, 1985.
- [2] Carl E. Wieman and Leo Hollberg. Using diode lasers for atomic physics. *Rev. Sci. Instrum.*, **62**:1-19, 1991.
- [3] M. de Labacheleterie, C. Latrassé, F. Kemssu, and P. Cerez. The frequency control of laser diodes. *J. Phys. III France*, **2**:1557-1589, 1992.
- [4] P. A. Ruprecht and J. R. Brandenberger. Enhancing diode laser tuning with a short external cavity. *Opt. Commun.*, **93**:82, 1992.
- [5] P. Laurent. *Stabilisation en fréquence de diodes laser par couplage optique resonant sur un cavit Fabry-Perot confocale*. PhD thesis, Université de Paris-Sud, France, 1989.
- [6] K. B. MacAdam, A. Steinbach, and C. Wieman. A narrow-band tunable diode laser system with grating feedback and saturated absorption spectrometer for cs and rb. *Am. J. Phys.*, **60**:1098, 1992.
- [7] R. P. Salathe. Diode lasers coupled to external resonators. *Appl. Phys.*, **20**:1-18, 1979.

Annexe D

Modèle linéaire de Landau-Zener

Construction des états adiabatiques

Aux énergies thermiques, la collision entre atomes peut être traitée comme une petite perturbation à l'approximation adiabatique. Celle-ci consiste à calculer la fonction d'onde électronique avec les noyaux fixes à une distance R , puis à étudier le mouvement des noyaux en suivant un même état électronique (état adiabatique) de la quasi-molécule formée du début à la fin de la collision.

Lorsque la différence d'énergie entre deux états adiabatiques devient comparable à l'énergie cinétique des noyaux, le mouvement de ceux-ci peut induire des transitions dites non-adiabatiques entre deux états adiabatiques de la quasimolécule.

La fonction d'onde du système dans la région de couplage est une combinaison linéaire avec des coefficients dépendants du temps des fonctions d'onde adiabatiques φ_1^a et φ_2^a .

Dans le modèle de Landau-Zener le problème est ramené à celui de deux états adiabatiques φ_1 et φ_2 couplés par une interaction constante. Les énergies adiabatiques correspondantes sont représentées en fonction de la distance internucléaire R par les éléments diagonaux V_{11} et V_{22} , linéaires en R , de la matrice V_{ik} . L'interaction constante a est représentée par les éléments non diagonaux V_{12} et V_{21} . La fonction d'onde électronique évolue alors suivant une combinaison linéaire de ces deux états adiabatiques.

$$V_{ik} = \begin{pmatrix} U_p - F_1(R - R_c) & a \\ a & U_p - F_2(R - R_c) \end{pmatrix} \quad (D.1)$$

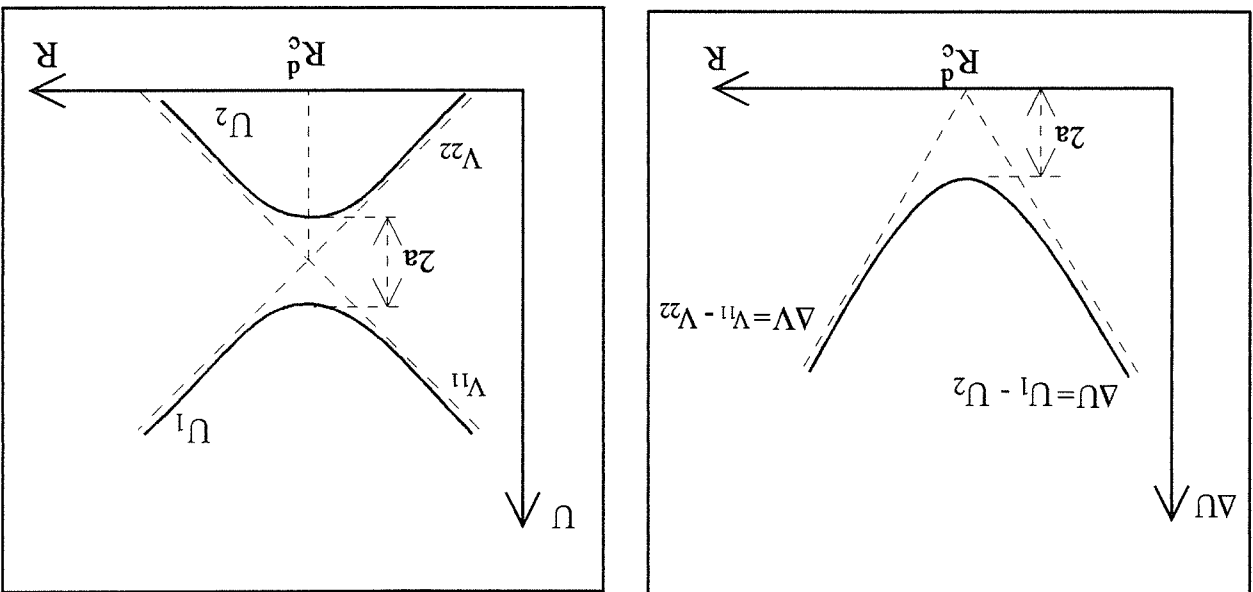


Figure D.1: *Modèle linéaire. Énergies adiabatiques \$U_1\$ et \$U_2\$*

Le croisement des énergies diabatiques se réalise en \$R = R_c\$. Les énergies des états adiabatiques obtenues par diagonalisation de la matrice,

$$[V_{jk}] - U \mathbf{1} = 0$$

sont:

$$(D.2) \quad U_{1,2} = U_p - (F_1 + F_2) \frac{R - R_c}{2} \pm \frac{1}{2} \Delta U (R - R_c)$$

$$(D.3) \quad \Delta U = U_1 - U_2 = [(F_1 - F_2)(R - R_c)^2 + 4a^2]^{1/2}$$

Le pseudo-croisement des termes adiabatiques correspond au minimum de \$\Delta U\$ en \$R = R_c\$

$$\text{Pour } R = R_c \text{ on a } \frac{\partial}{\partial R}(\Delta U) = 0.$$

On remarquera que \$\Delta V = V_{11} - V_{22} = 0\$ pour \$R = R_c\$ et que

$$\Delta U = U_1 - U_2 = 0 \quad \text{pour la valeur complexe } z = R_c \pm i \frac{|F_1 - F_2|}{2a}$$

La partie réelle de \$z\$ correspond au minimum de \$\Delta U = \Delta U_m\$ et \$2a\$ est l'espacement de \$\Delta U\$ au minimum.

D.1 Transitions non-adiabatiques dans une collision

Le mouvement des noyaux peut induire des transitions non-adiabatiques entre les états électroniques adiabatiques $|1\rangle$ et $|2\rangle$. Pour les grandes valeurs du moment cinétique des noyaux J_N , les équations couplées pour le mouvement des noyaux dans le modèle à deux états s'écrivent¹:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{(J_N + 1/2)^2 \hbar^2}{2\mu R^2} + U_1 - \epsilon \right] \chi_a^1 = - \left[\langle 1 | V_R | 1 \rangle \chi_a^1 + \langle 1 | V_R | 2 \rangle + \langle 1 | V^{cor} | 2 \rangle \right] \chi_a^2 \quad (\text{D.4})$$

où $|1\rangle$ et $|2\rangle$ sont les états électroniques dans la base adiabatique et χ_a^1 et χ_a^2 les fonctions

d'onde des noyaux sur les potentiels correspondants U_1 et U_2 . Le terme $\langle 1 | V_R | 2 \rangle$ est responsable des transitions par couplage radial (opérateur $\frac{d}{dR}$) qui ne peuvent se produire qu'entre termes de même symétrie ($\Omega_1 = \Omega_2$). Les transitions par couplage de Coriolis interviennent entre les termes qui diffèrent de 1 par la projection du moment cinétique électronique total sur l'axe internucléaire ($\Omega_1 = \Omega_2 \pm 1$). Ce couplage est représenté par l'élément de matrice :

$$\langle 1 | V^{cor} | 2 \rangle = - \frac{\mu R^2}{(J_N + 1/2)\hbar} \langle 1 | j_x | 2 \rangle \quad (\text{D.5})$$

où $(J_N + 1/2)\hbar$ est le moment cinétique des noyaux qui se conserve au cours de la collision (à quelques unités près):

$$(J_N + 1/2)\hbar \simeq \mu v b$$

v est la vitesse initiale des atomes en collision, b le paramètre d'impact de la collision et μ la masse réduite du système. j_x est la projection sur l'axe X perpendiculaire au plan de rotation des noyaux du moment cinétique électronique total (figure D.2).

Couplage Radial (dans la base Ω)

Le couplage radial n'est différent de zéro qu'entre termes de la même symétrie: $0\sigma-0\sigma$,

$1\omega-1\omega$, $2\omega-2\omega$, etc.

¹La deuxième équation couplée s'obtient en permutant 1 et 2.

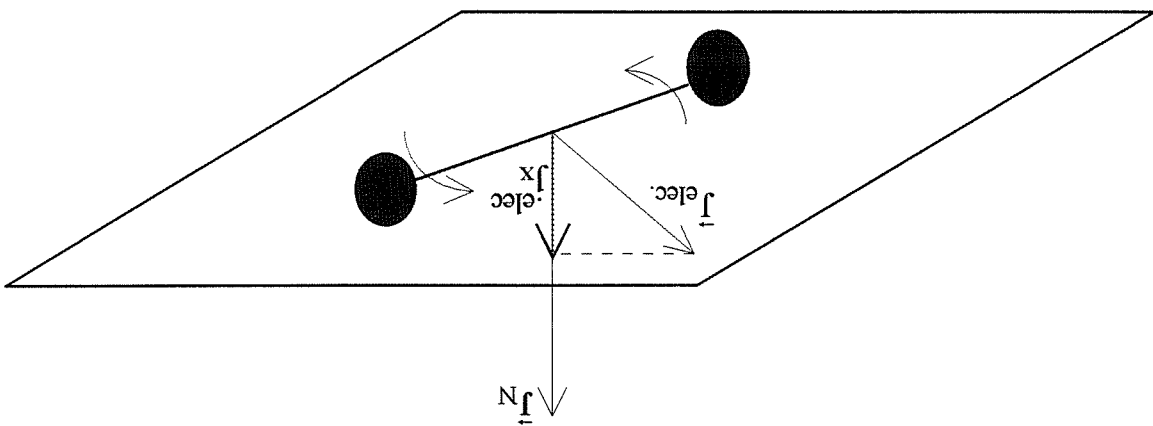


Figure D.2: J_N est le moment cinétique des noyaux, J_x est la projection sur l'axe X perpendiculaire au plan de rotation des noyaux du moment cinétique électronique total.

On note que les états $\Omega \neq 0$ correspondent en fait à deux états dont la projection sur l'axe internucléaire du moment cinétique électronique total est $j_z = \pm\Omega$. Le couplage radial couple deux à deux les états de même j_z (figure D.3).

Couplage Rotationnel (dans la base Ω)

Ce couplage ne peut exister qu'entre les termes qui diffèrent de 1 par la projection du moment cinétique électronique sur l'axe internucléaire ($\Omega_1 = \Omega_2 \pm 1$). Pour $\Omega \neq 0$ les états ont une double multiplicité avec une projection du moment électronique total j_z sur l'axe internucléaire égale à $\pm\Omega$:

$$(D.6) \quad |\Omega\rangle = |j_z = +\Omega\rangle + |j_z = -\Omega\rangle$$

L'opérateur j_x peut se décomposer suivant:

$$j_x = \frac{j_+}{\sqrt{2}} + i \frac{j_-}{\sqrt{2}}$$

avec $j_+ |j_z + 1\rangle \propto |j_z + 1\rangle$

et $j_- |j_z - 1\rangle \propto |j_z - 1\rangle$

Le couplage de Coriolis entre un état $|0\rangle$ et $|1\rangle$ se décompose suivant:

$$(D.7) \quad \langle 0 | j_x | 1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle 0 | j_+ | j_z = -1 \rangle + \frac{i}{\sqrt{2}} \langle 0 | j_- | j_z = +1 \rangle$$

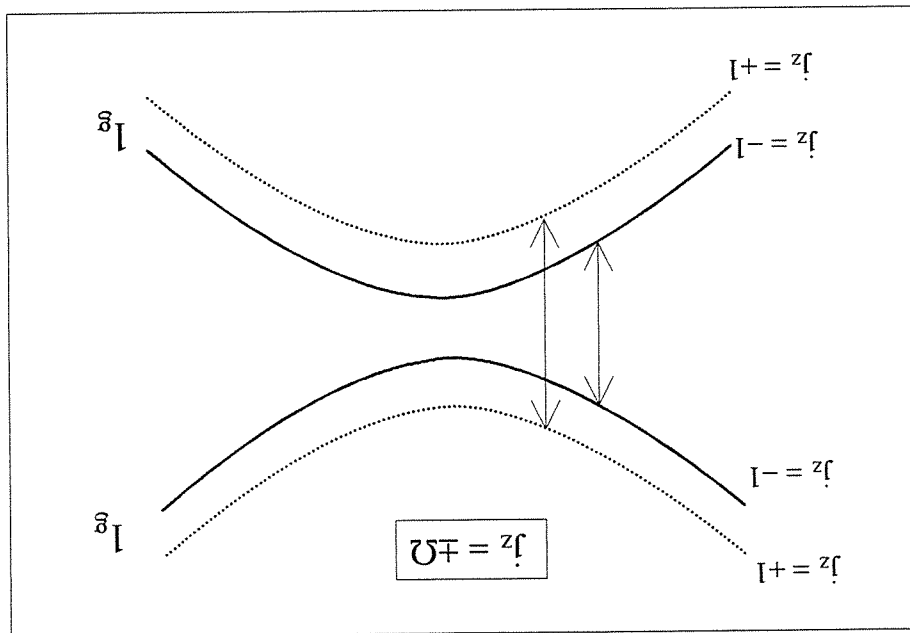


Figure D.3: Le couplage radial entre deux états $1g$, couple les états de même j_z .

L'état $|0\rangle$ est couplé simultanément avec les deux sous-états $|1\rangle$.

Pour deux états $\Omega \neq 0$ (par exemple $\Omega = 1$ et $\Omega = 2$) la décomposition:

$$(D.8) \quad |1\rangle |j_x\rangle |2\rangle = |j_z = -1\rangle | \frac{j_+}{\sqrt{2}} | j_z = -2\rangle + |j_z = +1\rangle | \frac{j_-}{\sqrt{2}} | j_z = +2\rangle$$

montre que les sous-états sont couplés 2 par 2.

D.2 Section efficace Landau Zener par Couplage Radial.

D.2.1 Probabilité de transition pour un passage

La formule de Landau-Zener (D.9) permet de calculer la probabilité de transition entre les états adiabatiques $|1\rangle$ et $|2\rangle$ pour une traversée de la région d'interaction (au voisinage

de $R = R_d^c$).

$$(D.9) \quad p = p_{LZ} = e^{-2\pi\delta}$$

$$(D.10) \quad \delta = \frac{\hbar v_R |\Delta F|}{(\frac{\Delta U}{2})^2}$$

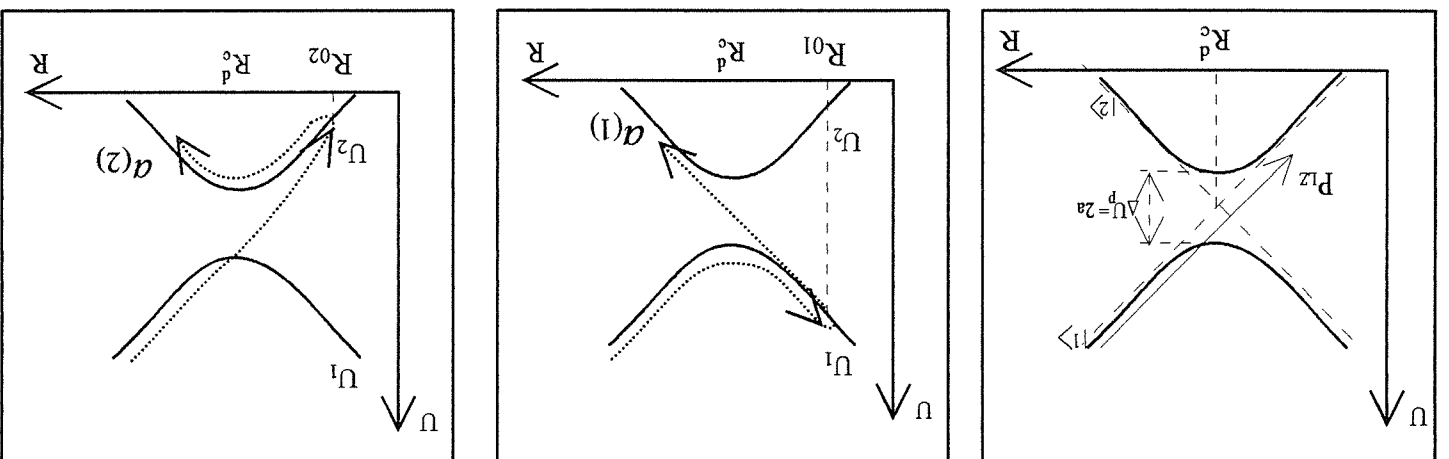


Figure D.4: Probabilité de transition pour deux passages dans la région de croisement. 2 chemins possibles (1) et (2).

$\Delta U_p = 2a$ est l'écart au minimum des états adiabatiques; $|\Delta F| = |F_2 - F_1|$ la différence de pente des asymptotes. $v_R = dR/dt$ est la vitesse radiale dans la région de pseudo-croisement. Lorsque les termes sont très éloignés (ΔU_p grand) ou la vitesse radiale faible la probabilité de passage $p_{LZ} = 0$ (approximation adiabatique).

D.2.2 Probabilité de transition pour deux passages. Deux ondes cohérentes

Le calcul de la probabilité de transition $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ pour deux passages dans la région de croisement prend en compte l'interférence de deux amplitudes cohérentes correspondants aux deux chemins possibles (1) et (2) pour atteindre la voie de sortie (voir figure D.4). Avant d'atteindre la région d'interaction, les amplitudes sur les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ sont $A_1(t = -\infty) = 1$ et $A_2(t = -\infty) = 0$. Après deux passages dans la zone d'interaction, l'amplitude résultante sur la voie $|2\rangle$ s'écrit:

$$A_2(t = +\infty) = a^{(1)} + a^{(2)} \tag{D.11}$$

avec

$$a^{(1)} = \sqrt{p} \sqrt{1 - p} e^{i\phi^{(1)}} \tag{D.12}$$

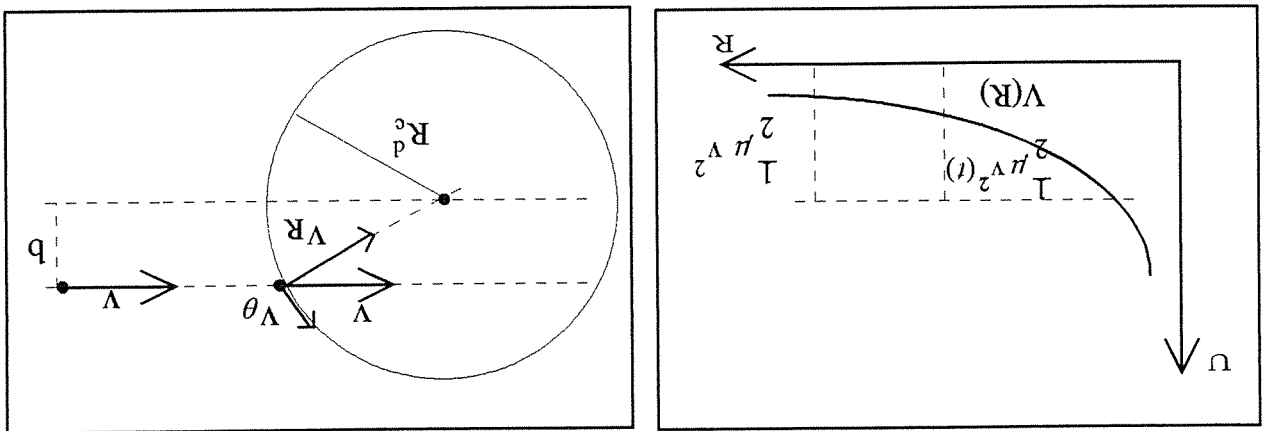


Figure D.5: Vitesse radiale et trajectoire rectiligne

(D.13)
$$a^{(2)} = \sqrt{p} \sqrt{1 - p} e^{i\varphi^{(2)}}$$

p est la probabilité d'un passage dans la région d'interaction définie dans (D.9).

La probabilité de transition $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ est:

$$P_{12} = |A_2(t = +\infty)|^2$$

(D.14)
$$= 4p(1-p) \cos^2 \left(\frac{\varphi^{(2)} - \varphi^{(1)}}{2} \right)$$

La différence de phase $\varphi^{(2)} - \varphi^{(1)}$ calculée en suivant les chemins (1) et (2) s'écrit:

(D.15)
$$\varphi^{(2)} - \varphi^{(1)} = \int_{+\infty}^{-\infty} \frac{E^{(1)}(t) - E^{(2)}(t)}{h} dt$$

Cette différence de phase peut être calculée en suivant les énergies potentielles

adiabatiques $V^{(1)}(t)$ et $V^{(2)}(t)$ pour les chemins (1) et (2).

(D.16)
$$\begin{aligned} \varphi^{(2)} - \varphi^{(1)} &= 2\eta + \pi \\ \eta &= \frac{1}{2} \int_{+\infty}^{-\infty} \frac{V^{(1)}(t) - V^{(2)}(t)}{h} dt \end{aligned}$$

Le déphasage π tient compte de la phase $\pm\pi/2$ développée dans la région de couplage sur

les chemins (1) et (2).

Finalement:

(D.17)
$$P_{12} = 4p(1-p) \sin^2(\eta)$$

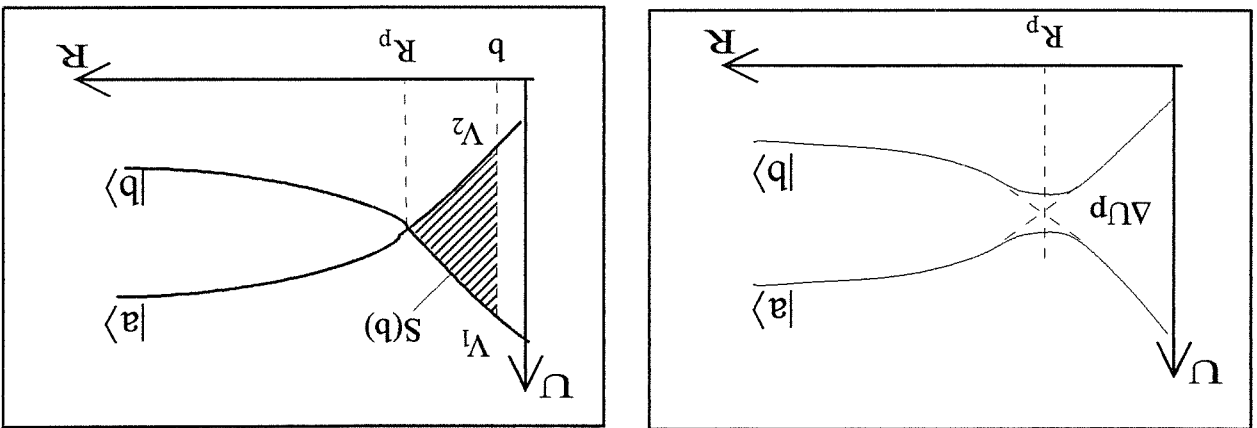


Figure D.6: Modèle linéaire

L'intégration de la phase sur le temps peut être remplacée pour une intégration sur la distance internucléaire \$R\$:

$$\eta = \eta_2 - \eta_1$$

$$(D.18) \quad = \frac{1}{2} \int_{V_1(R) - V_2(R)}^{h\nu_R} dR$$

\$\nu_R\$ est la vitesse radiale sur le potentiel \$V_1\$ ou \$V_2\$. De la conservation du moment cinétique

et de l'énergie totale du système.

$$\frac{1}{2} h\nu_\theta^2 + \frac{1}{2} h\nu_R^2 = \frac{1}{2} h\nu(t)^2 = \frac{1}{2} h\nu^2 - V(R) + V(\infty)$$

$$h\nu\theta R = h\nu b$$

On trouve la vitesse radiale:

$$(D.19) \quad \nu_R = v \left[1 - \frac{R^2}{b^2} - \frac{V(R) - V(\infty)}{\frac{1}{2} h\nu^2} \right]^{1/2}$$

Le potentiel centrifuge étant représenté par:

$$(D.20) \quad \frac{(h\nu b)^2}{2\mu R^2} = \frac{2\mu R^2}{h^2 j(j+1)}$$

Dans le cas où \$V(R) - V(\infty) \ll \frac{1}{2} h\nu^2\$ on peut faire l'approximation de trajectoire rectiligne: la distance de plus courte approche \$R_0\$ est égale à \$b\$ (paramètre d'impact) et la vitesse radiale s'écrit:

transition $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$:

Finalement on prendra comme expression de la section totale Landau-Zener pour une

$$v_R = v \left[1 - \frac{R^2}{b^2} \right]_{1/2} \quad (D.21)$$

$$\sigma_{LZ}^{ab}(v) = \int_0^\infty 2s \sin^2(\eta) \mathcal{P}_{LZ}^{ab}(v, b) 2\pi v db \quad (D.22)$$

la probabilité moyenne: $\mathcal{P}_{LZ}^{ab} = 2p(1-p)$

$$p = \exp(-2\pi\delta)$$

$$\delta = \frac{(\Delta U_R)^2}{2} \frac{h(v_R)^d \Delta F}{v}$$

$$v_R = v \left[1 - \frac{R^2}{b^2} \frac{V(R) - V(\infty)}{V(\infty)} \right]_{1/2}$$

$$\Delta F = \left| \frac{d}{dR} (V_1 - V_2) \right| \text{ en } R = R_p$$

$$\eta = \frac{1}{2} \int_{+\infty}^{-\infty} \frac{h}{V_1(t) - V_2(t)} dt$$

$$\eta = \int_{R_{01}}^{R_p} \frac{h v_R}{V_1(R) - V_2(R)} dR - \int_{R_{02}}^{R_p} \frac{h v_R}{V_2(R) - V_1(R)} dR$$

R_{01} et R_{02} sont les distances de plus courte approche où vitesse radial v_R s'annule.

Dans le cas où les deux potentiels ne sont pas très éloignés l'un de l'autre et la trajectoire

rectiligne:

$$\eta(b, v) \sim \frac{1}{v} \int_{R_p}^{+\infty} \frac{h v}{V_1(R) - V_2(R)} \sqrt{1 - \frac{R^2}{b^2}} dR \quad (D.23)$$

Dans ce cas là η varie comme $S(b)/v$ (voir figure D.6).

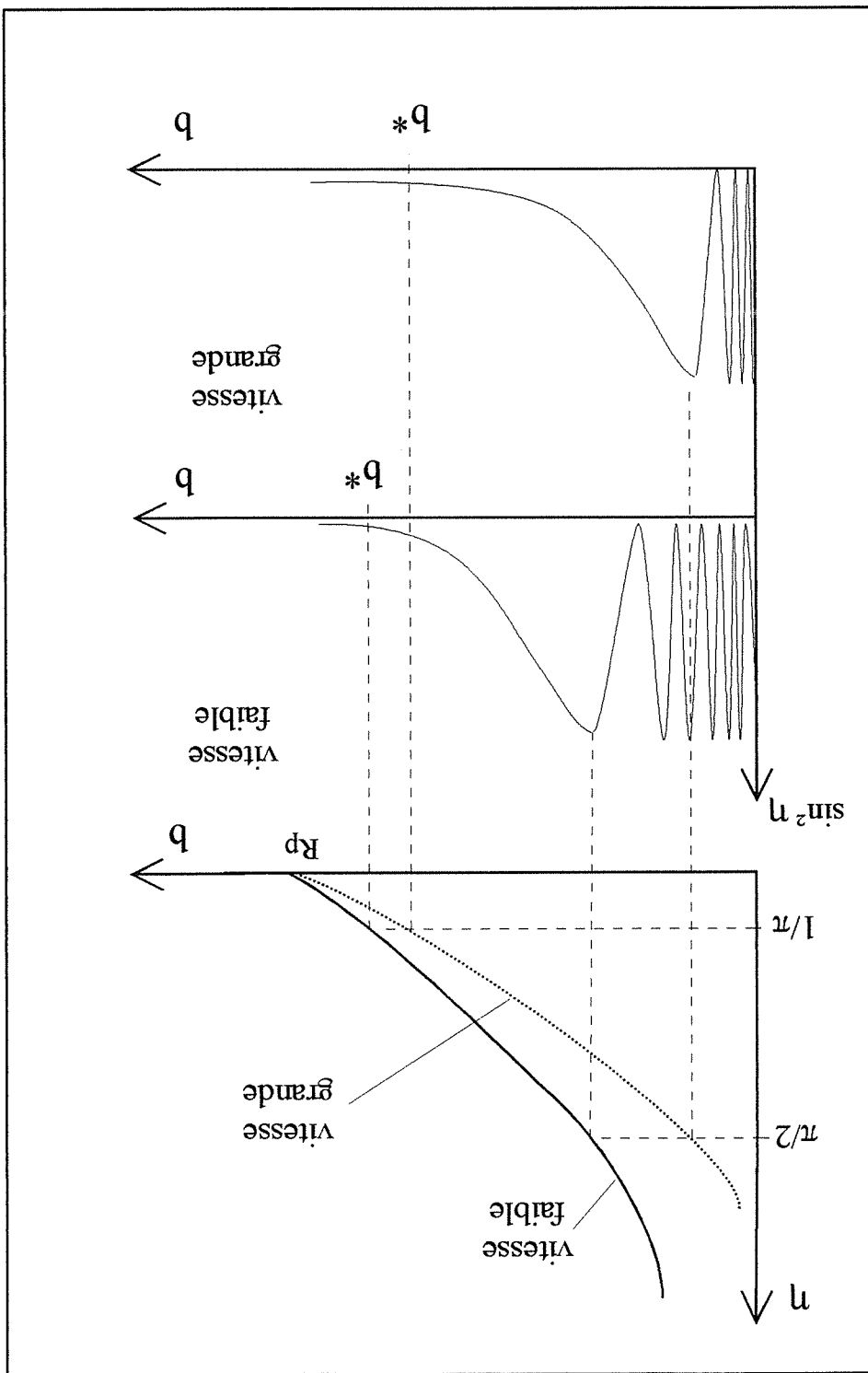


Figure D.7: Modèle linéaire. Approximation de $\sin^2(\eta) = 1/2$ dans le calcul de $\sigma_{ab}^{LZ}(v)$. b^* est le limite d'intégration de $P_{LZ}^{ab}(v, b)$.

Conclusion: aux petits paramètres d'impact et aux vitesses faibles la phase η varie rapi-

dement avec le paramètre d'impact b et on peut faire l'approximation $\sin^2(\eta) = \frac{\eta}{2}$ (figure

D.7). Si \mathcal{P}_{LZ}^{ab} ne varie pas trop vite avec v et b on écrit comme approximation de la section

totale:

$$(D.24) \quad \sigma_{LZ}^{ab}(v) = \int_b^{b^*} \mathcal{P}_{LZ}^{ab}(v, b) 2\pi b db$$

Où b^* est défini comme paramètre d'impact limite par le critère de Firsov [1].

$$(D.25) \quad \eta(b^*) = \frac{\pi}{2}$$

D.3 Section efficace Landau Zener par Couplage Rotationnel

Le couplage de Coriolis provoque des transitions non adiabatiques pour des termes qui

diffèrent de ± 1 dans la projection du moment cinétique électronique sur l'axe internucléaire.

Ces termes peuvent donc se croiser puisqu'ils n'ont pas la même symétrie. L'élément de

couplage entre les états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ est défini par l'équation (D.5) où de point de vue

classique la quantité:

$$(J_N + 1/2) = \mu v b$$

représente le moment cinétique initial des noyaux. On considère par exemple le couplage entre les termes: $0^+_g - 1_g$ ou $0^-_g - 1_n$.

Si l'on considère maintenant les transitions entre termes adiabatiques, qui se coupent,

dans le modèle linéaire de Landau Zener la matrice V (D.1) est alors diagonale et le pseudo-

croisement est remplacé par un croisement en R_c . C'est le cas des termes de différentes

symétries axiales en interaction par le couplage de Coriolis. Les équations de diffusion (D.4)

restent valables si l'on remplace l'élément de matrice a par l'élément de matrice correspon-

dant au couplage de Coriolis:

$$(D.26) \quad a \rightarrow a^{cor} = \Psi^c h J_{12}$$

où Ψ^c est la vitesse angulaire de l'axe internucléaire et $J_{12} = \langle 1 | j_x | 2 \rangle$ l'élément

de matrice de la composante du moment électronique total suivant la normale au plan de

rotation des atomes en collision.

La probabilité de transition $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ pour un passage est alors donnée par la formule de Landau Zener du modèle linéaire à deux états :

$$(D.27) \quad p = 1 - e^{-2\pi\delta_{cor}} = \frac{a_2^{cor}}{h\nu^c\Delta F^c}$$

où ΔF^c est le module de la différence de pente au point de croisement R_c des termes adiabatiques U_1 et U_2 et ν^c est la vitesse radiale au point de croisement.

En utilisant la conservation du moment cinétique pour la rotation des noyaux au cours de la collision, on exprime l'élément de couplage a_{cor} en fonction de la vitesse relative initiale v et du paramètre d'impact b de la collision.

$$(D.28) \quad \frac{a_{cor}}{v} = h J_{12} \frac{R_2^c}{v^2}$$

et le terme:

$$(D.29) \quad 2\pi\delta_{cor} = 2\pi \frac{h J_{12}^2 b^2 \nu^2}{\nu^c \Delta F^c R_4^c}$$

La vitesse radiale au point de croisement étant:

$$(D.30) \quad \nu^c = v \left[1 - \frac{R_2^c}{b^2} - \frac{R_2^c}{U_c} \right]^{1/2} \left[\frac{1}{2} h \nu^2 \right]^{1/2}$$

$U_c = U(R_c) - U(\infty)$ on obtient alors:

$$(D.31) \quad 2\pi\delta_{cor} = 2\pi \frac{h J_{12}^2 \nu}{b^2} \frac{\Delta F^c R_4^c}{\left[1 - \frac{R_2^c}{b^2} - \frac{R_2^c}{U_c} \right]^{1/2} \left[\frac{1}{2} h \nu^2 \right]^{1/2}}$$

où $E_1 = \frac{1}{2} h \nu^2$ Dans le cas de la collision traitée dans le modèle semi-classique dans la zone

de croisement la probabilité moyenne de transition $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ pour deux passages dans la zone de croisement est:

$$(D.32) \quad \mathcal{P}_{12} = 2 \left[1 - e^{-2\pi\delta_{cor}} \right] e^{-2\pi\delta_{cor}}$$

Limite de validité du modèle: La probabilité de transition non adiabatique pour 1 passage

dans la région de croisement doit être faible:

$$1 - e^{-2\pi\delta_{cor}} \gg 1$$

On a pris ici $1 - e^{-2\pi\delta}$ et non pas $e^{-2\pi\delta}$ comme pour le couplage radial car les termes adiabatiques dans le couplage rotationnel se croisent (ils correspondent donc aux termes diabatiques du couplage radial)

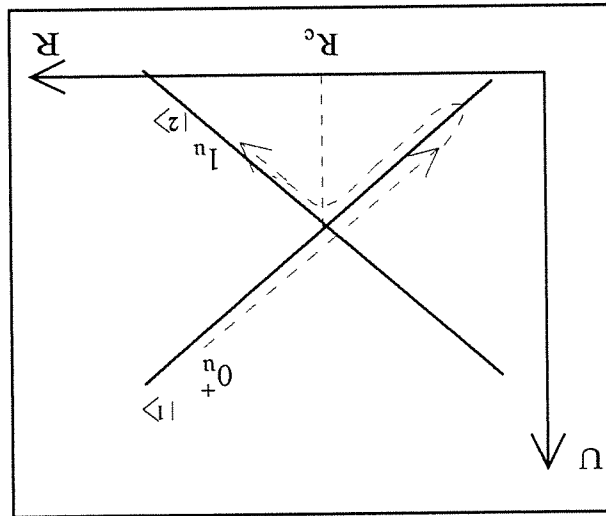


Figure D.8: Couplage entre deux termes adiabatiques qui diffèrent de 1 dans la projection du moment cinétique total sur l'axe internucléaire.

ce qui implique que $2\pi\delta_{cor} \gg 1$. Pour $b \simeq R_c$ et $U_c \gg E_1$ on peut donner un ordre de grandeur du terme avec $J_{ab} \simeq 1$.

$$(D.33) \quad \frac{2\pi\delta_{cor}}{h\nu} \simeq \pi \frac{\Delta F_c R_c^2}{h\nu}$$

D.3.1 Cas d'un couplage rotationnel faible entre deux états

Lorsque le couplage de Coriolis entre les états est faible, soit $2\pi\delta_{cor} \gg 1$, la probabilité de transition moyenne pour deux passages dans la région de croisement $R = R_c$ est:

$$(D.34) \quad P_{12} \simeq 4\pi\delta_{cor}$$

pour atteindre la région de couplage on doit satisfaire à la condition $b \leq R_c$ (trajectoire rectiligne jusqu'à $R = R_c$) et la section efficace totale à la vitesse v est:

$$(D.35) \quad \sigma(v) = \int_{R_c}^0 \mathcal{P}_{12} 2\pi b db \simeq \int_{R_c}^0 4\pi\delta_{cor} 2\pi b db$$

$$\sigma(v) \simeq \frac{3\sqrt{\mu}}{16\sqrt{2}\pi^2 h J_{12}^2} (E_1 - U_c)^{3/2} E_1$$

$$\simeq \frac{3}{16\pi^2 h J_{12}^2} v \quad \text{pour } U_c \gg E_1$$

Bibliographie

- [1] E. E. Nikitin and S. Ya. Umanski. *Theory of Slow Atomic Collisions*. Springer-Verlag, 1984.

Annexe E

Distributions de vitesses

E.1 Distribution des vitesses relatives en cellule

Distribution des vitesses de Boltzman

Considérons un gaz d'atomes à la température T . Soit $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ le vecteur vitesse pour chaque atome du gaz. Le nombre d'atomes du gaz dont les extrémités des vecteurs vitesse se trouvent à l'intérieur d'un élément de volume dv_x, dv_y, dv_z est donné par la fonction de distribution de Boltzman [1].

$$(E.1) \quad F(\vec{v})d^3v = \frac{1}{\sqrt{\pi}v_0} \exp\left[-\frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{v_0^2}\right] dv_x dv_y dv_z$$

$$(E.2) \quad \text{Où } v_0 \text{ est la vitesse la plus probable } v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

T : température en degrés Kelvin.
 m : masse des particules.
 k : constante de Boltzman.

E.1.1 Distribution de vitesse relative

La probabilité d'avoir une vitesse relative $v_R = v_2 - v_1$ entre deux atomes de vitesses v_1

et v_2 est donnée par l'expression:

$$P(v_R) d^3 v_R = \left[\int_{v_1}^{v_2} P(v_1) P(v_1 + v_R) d^3 v_1 \right] d^3 v_R \quad (\text{E.3})$$

On fixe v_R et on déplace v_1 dans tout le volume dans l'espace des vitesses. Lorsque l'on fait le changement de variable $v = \frac{v_1}{v_R}$, la distribution de vitesse relative v_R est donnée par

l'expression:

$$P(v) d^3 v = d v_x d v_y d v_z \frac{(2\pi)^{3/2}}{1} \exp \left[-\frac{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2} \right] \quad (\text{E.4})$$

Module de la vitesse relative

Il s'agit maintenant de donner l'expression de la distribution de vitesses relative en module

$v_R = |v_2 - v_1|$. De la même manière on pose $v = \frac{v_1}{v_R}$ et on obtient pour la distribution du

module de la vitesse:

$$P(v) dv = \frac{2v^2}{-v^2} \exp \left[-\frac{v^2}{2} \right] dv \quad (\text{E.5})$$

On peut aussi mettre cette dernière expression sous la forme de:

$$P(v_R) dv_R = \frac{1}{4} \frac{(2\pi)^{1/2}}{v_R} \left(\frac{v_0 \sqrt{2}}{v_R} \right)^2 \exp \left[-\left(\frac{v_0 \sqrt{2}}{v_R} \right)^2 \right] dv_R \quad (\text{E.6})$$

Lorsque on considère la masse réduite de deux atomes de lithium; $\mu = m/2$ et lorsque on

fait un changement de variable sous la forme de $\beta = (kT)^{-1}$, on peut écrire v_0 sous la forme:

$$v_0 = \left(\frac{\beta \mu}{1} \right)^{1/2} \quad (\text{E.7})$$

Il est possible maintenant d'exprimer la distribution du module de la vitesse relative en

fonction de la masse réduite, de β et de l'énergie cinétique $E = \frac{1}{2} \mu v_0^2$ dans le centre de

masses de deux atomes en collision. Ceci nous donne:

$$P(v_R) dv_R = \frac{(2\pi)^{1/2}}{4} (\beta \mu)^{1/2} (\beta E) \exp \left[-(\beta E) \right] dv_R \quad (\text{E.8})$$

Cette fonction de distribution est normalisée.

E.1.2 Vitesse relative la plus probable

Elle correspond à la vitesse qui rend maximum la distribution des vitesses relatives;

$$(E.9) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial v_R} \right)_{v_{Rp}} = 0$$

$$(E.10) \quad \text{On obtient: } v_{Rp} = \sqrt{2(\beta\mu)^{-1/2}} = 1,41v_0$$

E.1.3 Vitesse relative moyenne

Soit $\langle v_R \rangle$ la vitesse relative moyenne. Elle est donnée par l'expression:

$$(E.11) \quad \langle v_R \rangle = \int_{v_R=0}^{\infty} v_R P(v_R) dv_R = \frac{4}{1} \frac{(2\pi)^{1/2}}{1} \frac{1}{1} = 1,596 v_0$$

Energie cinétique moyenne

Pour deux atomes en collision l'énergie cinétique moyenne dans le référentiel du centre

des masses est donnée par l'expression:

$$(E.12) \quad \langle E \rangle = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} \mu v_R^2 P(v_R) dv_R = \frac{3}{2} kT$$

Vitesse quadratique moyenne

$$(E.13) \quad \left(\langle v_R^2 \rangle \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{\mu}{3kT}} = 1,73v_0$$

E.2 Distribution des vitesses relatives dans le jet

Les atomes sortant du four à la température T conservent la même vitesse dans l'espace

libre. La fonction de distribution $P(v)$ pour les modules des vitesses dans le jet est la même

que dans l'enceinte d'où s'échappe le jet [1]. La proportion d'atomes dont le module de

vitesse est compris entre v et $v+dv$ est donné par la loi de distribution de vitesses:

$$(E.14) \quad P(v)dv = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{v_0}{v} \right)^2 \exp \left[- \left(\frac{v_0}{v} \right)^2 \right] dv$$

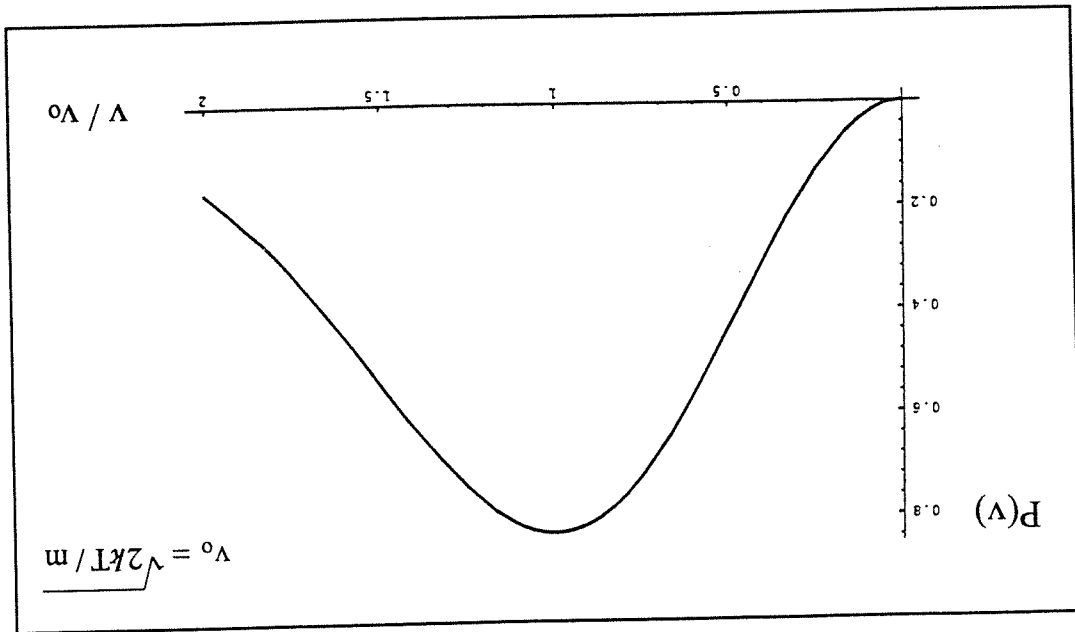


Figure E.1: (a) Distribution de vitesses $P(v)$ dans l'axe du jet sortant d'un four à la température T .

E.2.1 Vitesse relative dans l'axe du jet

La probabilité pour deux atomes du jet de vitesses v_1 et v_2 d'avoir un module de vitesse relative $|v_1 - v_2|$ compris entre v_R et $v_R + dv_R$ est:

$$P(v_R)dv_R = 2 \left[\int_0^\infty P(v_1)dv_1 \times P(v_1 + v_R)dv_R \right] \quad (E.15)$$

En posant $u = v_R/v_0$ on obtient:

$$P(v_R)dv_R = P(u)du = \left[\frac{\pi}{2} (3u - u^3) e^{-u^2} + \frac{\pi}{\sqrt{2}} (3 - 2u^2 + u^4) e^{-u^2/2} \right] \int_0^\infty e^{-t^2} dt \quad (E.16)$$

L'intégrale du développement peut être calculée numériquement;

$$\int_0^\infty e^{-t^2} dt = 1 - \text{Erfi} \left(\frac{\sqrt{2}}{u} \right)$$

avec $\text{Erfi}(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \int_0^x e^{-t^2} dt$

on remarquera que: $Erf(\infty) = 1$

Approximation de la vitesse relative en jet

Avec $n = v_R/v_0$ on a aussi:

$$P(n)dn = \left[\frac{\pi}{32} \int_0^\infty x_2(x+n)_2 e^{-x_2^2 - (x+n)_2^2} dx \right] dn \tag{E.17}$$

Nous avons trouvé comme solution approchée de $P(n)$ la fonction simple:

$$P_2(n) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-n^2} \tag{E.18}$$

Dans les figures (E.2) et (E.3) on fait la représentation de $P(n)$, $P_2(n)$ et de la différence $\Delta = P - P_2$. Comme l'on peut l'apprécier la différence entre les deux fonctions est faible et nous prendrons cette solution approchée $P_2(n)$ comme distribution des vitesses relatives dans l'axe du jet.

On peut écrire l'équation E.18 sous la forme de:

$$P(v_R)dv_R \approx P_2(v_R)dv_R = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{v_0}{1} \exp\left[-\left(\frac{v_R}{v_0}\right)^2\right] dv_R \tag{E.19}$$

L'expression de cette distribution en fonction de la masse réduite, de l'énergie cinétique $E = \frac{1}{2}nv_R^2$ et de β est:

$$P(v_R)dv_R \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2} (\beta\mu)^{1/2} e^{-(2\beta E)} dv_R \tag{E.20}$$

E.2.2 Vitesse relative moyenne

Soit $\langle v_R \rangle$ la vitesse relative moyenne. Elle est donnée par l'expression:

$$\langle v_R \rangle = \int_{v_R=0}^\infty v_R P(v_R)dv_R \approx \frac{\sqrt{\pi}}{1} \frac{v_0}{1} (\beta\mu)^{1/2} = 0,564 v_0 \tag{E.21}$$

La vitesse relative moyenne dans le jet est presque trois fois plus faible que dans le tour qui produit le jet (équation E.11).

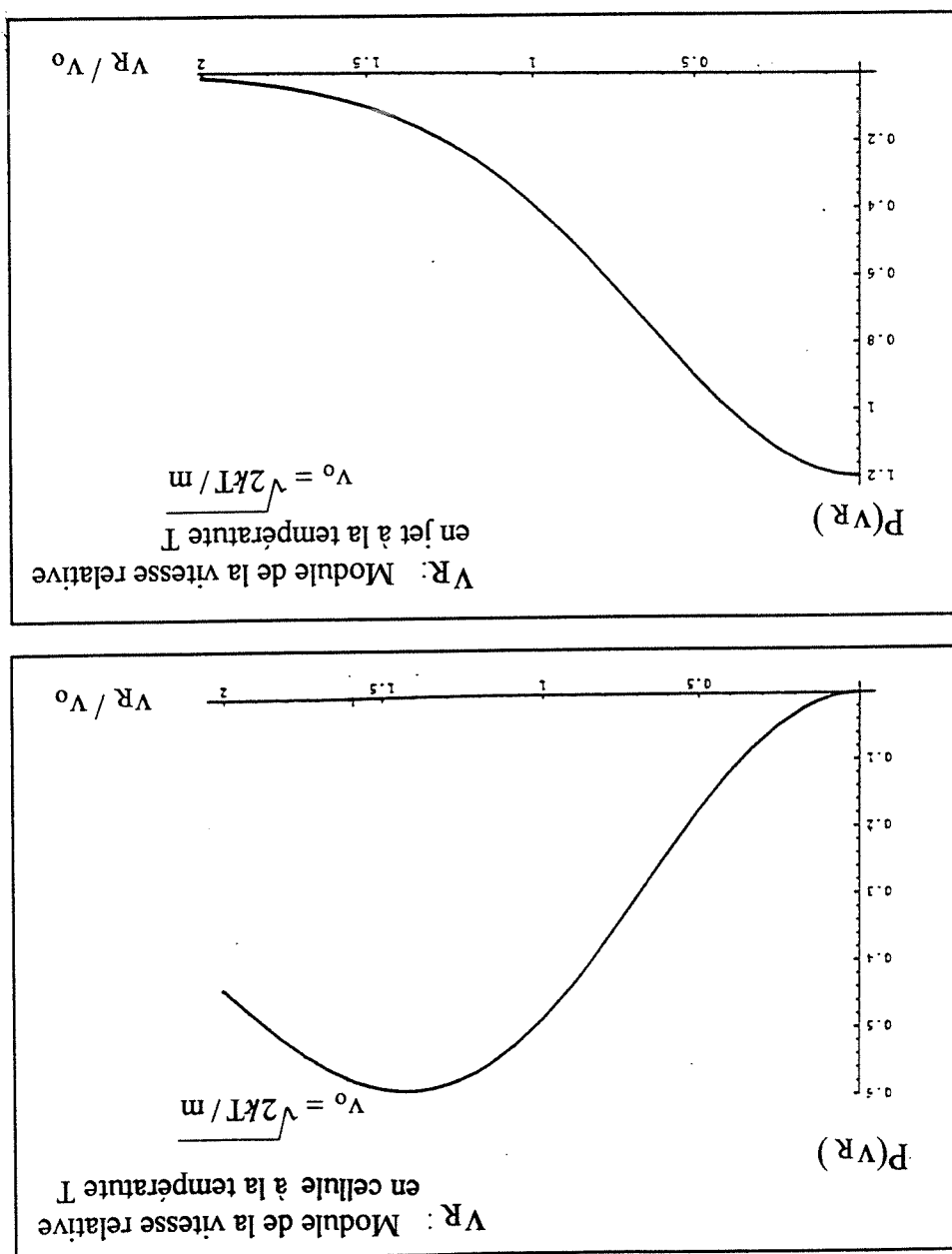


Figure E.2: En haut, distribution de vitesses relatives, $P(v_R)$, dans le four qui produit le jet à la température T . En bas, distribution de vitesses relatives, $P(v_R)$, dans le jet à la température T .

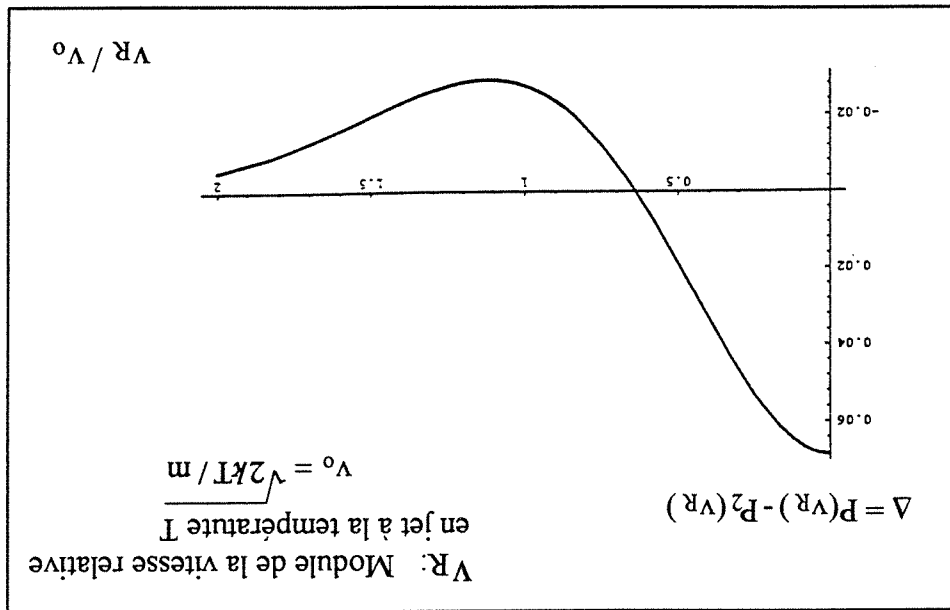
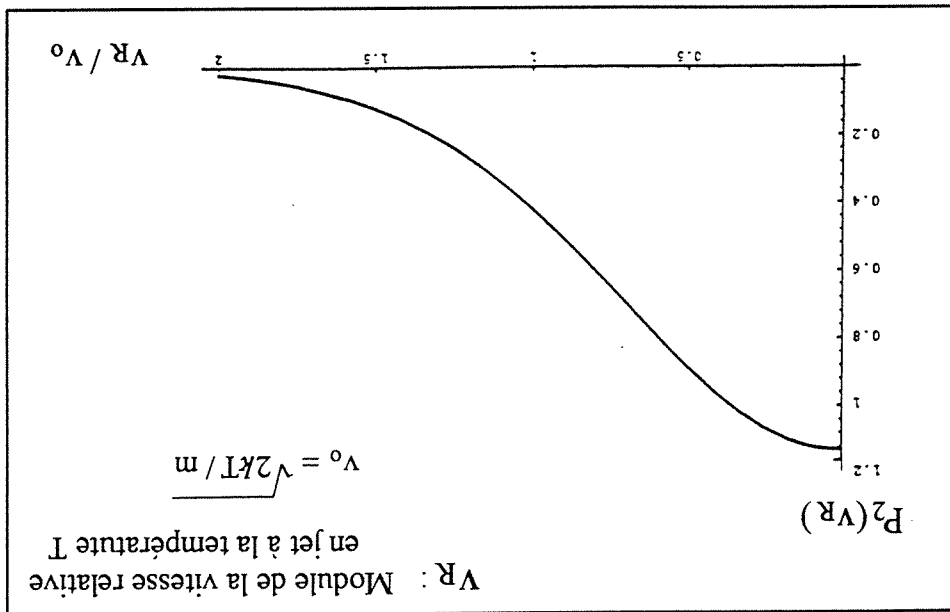


Figure E.3: $P_2(v_R)$ Approximation utilisée pour la distribution de vitesses relatives, $P(v_R)$, en jet à la température T. En bas $\Delta = P(v_R) - P_2(v_R)$ précision de l'approximation utilisée.

Energie cinétique moyenne de collision.

L'énergie cinétique moyenne de collision est donnée par l'expression:

$$(E.22) \quad \langle \frac{1}{2} \mu v_R^2 \rangle = \int_0^\infty \frac{1}{2} \mu v_R^2 P(v_R) dv_R = \frac{1}{4} \beta^{-1} = \frac{1}{4} kT$$

On remarquera que l'énergie de collision dans le jet ($\frac{1}{4} kT$) est six fois plus faible que dans le four qui le produit ($\frac{3}{2} kT$ équation E.12)

Vitesse relative quadratique moyenne

$$(E.23) \quad \langle (v_R^2)^{1/2} \rangle_{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{kT}{\mu}} = \frac{1}{\sqrt{2}} v_o = 0,707 v_o$$

Vitesse relative la plus probable

Elle correspond à la vitesse qui fait maximum la distribution des vitesses relatives. On obtient $v_{Rp} = 0$ Sur la figure (E.2) on a comparé la distribution des vitesses relatives dans le jet à celle dans le four qui produit le jet.

Bibliographie

- [1] G. Bruhat. *Cours de Physique Générale. Thermodynamique*. Masson and Co, Paris, 1968.



Nom: CAVERO MANCHADO

Prénom: Victoria

Titre: La collision réactive $\text{Li}(3s)+\text{H}_2 \rightarrow \text{Li}^+\text{H}+\text{H}$. Transferts de structure fine $2P_{3/2}-2P_{1/2}$ entre isotopes du lithium dans un jet unique.

Résumé:

Cette thèse est divisée en trois parties distinctes. La première concerne l'étude expérimentale de la collision réactive $\text{Cs}(6d)+\text{H}_2 \rightarrow \text{CsH}+\text{H}$ aux énergies thermiques. Un faisceau supersonique d'hydrogène croise un jet de césium excité suivant $6s \rightarrow 6p \rightarrow 6d$ à l'aide de deux diodes laser. Les produits CsH détectés par fluorescence induite par laser se trouvent distribués statistiquement sur les niveaux ro vibrationnels $X^1\Sigma^+(v''=0, 1, j'')$ de la molécule. La section totale de réaction est évaluée à $0,05 \text{ \AA}^2$.

La deuxième partie concerne l'étude expérimentale en faisceaux croisés de la réaction $\text{Li}(3s)+\text{H}_2 \rightarrow \text{Li}^+\text{H}+\text{H}$. Le jet de lithium est excité suivant $2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s$ et les produits Li^+H sont détectés par fluorescence induite par laser. Le fond de fluorescence dû aux collisions entre atomes de lithium excités dans le jet nous empêche d'observer le signal des produits Li^+H .

Enfin, la troisième partie de cette thèse concerne l'étude des transferts de structure fine entre les isotopes ^7Li et ^6Li dans le jet de lithium suite à la collision $\text{Li}(2p)+\text{Li}(2s)$. Les transferts de structure fine $2P_{3/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ entre paires d'alcalins ont été largement étudiés dans les expériences en cellule excepté pour la paire de lithium car l'écart en énergie des niveaux de structure fine est très faible (10 GHz). Dans ce cas une étude spectroscopique est seulement possible avec une technique sans élargissement Doppler. Les sections de transfert expérimentales aux énergies thermiques sont de l'ordre de 10^4 \AA^2 . Ce résultat est en accord avec le calcul que nous avons effectué avec la description semi-classique de Nikitin des couplages entre deux états moléculaires à grande distance internucléaire.

Mots clés:

Collisions aux énergies thermiques
Transfert d'excitation
Collisions en jet unique
Isotopes du Lithium
Section totale de transfert

Collision réactive
Spectroscopie moléculaire
Jets croisés
Fluorescence induite par laser
Section totale de réaction

