

Orsay
n° d'ordre :

Université de Paris-Sud
Centre d'ORSAY

THESE

présentée
pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR EN SCIENCE

par

Carlos Eduardo Fellows

Sujet :

Etude de la molécule d'alcalin mixte NaLi par
spectroscopie par transformation de Fourier et
fluorescence induite par laser.

soutenue le 11 janvier 1991 devant la Commission d'Examen

MM. A. Beswick Président
C. Amiot
R. Bacis Rapporteur
J. Baudon
J. D'Incan Rapporteur
J. Vergès



Remerciements

Je tiens ici à rendre hommage à la mémoire de S. Liberman qui m'a accueilli avec beaucoup de gentillesse au Laboratoire Aimé Cotton et qui a suivi avec intérêt le développement de mon travail. Malheureusement, je n'ai pas eu le plaisir de lui en montrer l'aboutissement.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à M. J. Vergès qui, plus que mon directeur de thèse, a aussi été un ami et un conseiller. Je le remercie beaucoup de son encouragement constant. Avec calme et compétence, il m'a fait comprendre que la méticulosité et la tranquillité sont les plus fortes armes d'un expérimentateur. Comme un père il m'a aidé au long de mon travail (bien que je doute qu'il ait envie d'avoir un fils aussi "casse-pied" que moi).

Que M. C. Amiot puisse trouver ici mes plus sincères remerciements. Son esprit critique et sa rigueur m'ont toujours servi d'exemple. Il a guidé mes débuts dans le domaine de la spectroscopie moléculaire avec patience et cordialité. Je le remercie beaucoup de m'avoir appris à maîtriser le "puzzle" qu'est l'interprétation des spectres moléculaires.

Je tiens vivement à remercier M. le Professeur A. Beswick et M. le Professeur J. Baudon d'avoir accepté de participer au jury de cette soutenance de thèse.

Que M. le Professeur R. Bacis et M. le Professeur J. d'Incan trouvent ici mes plus sincères remerciements car outre leur présence au jury, ils ont accepté la tâche ingrate de rapporteurs.

Je remercie beaucoup Mme. J. Chevillard qui m'apporta une aide compétente et amicale pendant l'enregistrement des spectres étudiés. Sans sa coopération, une grande partie de cette thèse n'aurait jamais été réalisée.

A mes amis G. Rahmat ("tudo bem trem ?") et J.-M. l'Hermite ("pas de problème"), compagnons de conversations aussi bien folles que sérieuses mon grand merci. Ils m'ont toujours compris, même si le français n'est pas mon "native language".

Je voudrais aussi remercier les membres de l'Atelier Mécanique pour leur compétence dans la construction de pièces de haute qualité. Leur compétence n'a d'égal que le tort qu'ils ont à ne pas reconnaître que Senna est le meilleur.

Je remercie B. Démarets, qui même débordé de travail, a toujours accepté de faire mes "petits dessins".

Je remercie Mme. Silvestrini qui a assuré, avec une grande gentillesse, la dactylographie de cette thèse.

Je remercie mes "potes" R. Baronnet et A. Mannevy qui, non seulement ont assuré le bon fonctionnement de l'interféromètre en changeant plusieurs fois les cathodes du tube superradiant, mais m'ont aussi appris mes premiers mots d'argot, me donnant ainsi, la possibilité d'apprendre le "vrai français".

A 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.

Dedico esta tese à tres pessoas em particular :

A Maria Ruth, companheira, amiga e amante, que teve coragem suficiente para acreditar que um simples "micróbio de praia" poderia um dia chegar à algum lugar (pois é, eles chegaram em um lugar milhares de quilômetros distante de onde partiram). Que ela saiba que mesmo com seu "humor flutuante" e sua indecisão constante ela sempre foi, e será, a minha musa. Eu a agradeço por esta força e "esta certa magia" que ela sempre soube me passar. Que ela receba esta dedicatória como um dos bilhetinhos do tempo do CEN.

A Maria Fernanda e Theo, que souberam, mesmo sem saber, me fazer lutar cada vez mais para que o "lugarzinho ao sol" à eles destinado pudesse ser cada dia maior. Que eles perdoem um pai quase sempre ausente, mais que saibam que apesar da ausência ele os ama enormemente.

Dedico também à meus pais, que tiveram suficiente sabedoria para compreender que os maiores legados que podemos deixar para um filho são o senso de justiça, determinação e uma boa educação. Eu os agradeço do fundo do meu coração por tudo o que eles fizeram (e fazem) por mim.

Sommaire.

| | |
|--|----|
| Introduction. | 13 |
| | |
| <u>Chapitre 1.</u> | |
| 1. Rappels théoriques. | 17 |
| 1.1 - Hamiltonien du système. | 17 |
| 1.1.1 - Approximation de Born-Oppenheimer. | 17 |
| a) Description du système. | 17 |
| b) Approximation de Born-Oppenheimer. | 19 |
| 1.1.2 - Symétrie des fonctions d'onde. | 20 |
| a) Hamiltonien total. | 20 |
| b) Hamiltonien électronique dans l'approximation de Born-Oppenheimer. | 21 |
| 1.1.3 - Classification des états électroniques. | 23 |
| a) Moment angulaire total des électrons, multiplets. | 23 |
| 1.1.4 - Mouvement nucléaire dans l'approximation de Born-Oppenheimer. | 24 |
| a) Energie de rotation de la molécule : Rotateur rigide. | 25 |
| b) Energie de vibration pure de la molécule. Oscillateur anharmonique. | 26 |
| c) Cas où $N \neq 0$. Rotateur non-rigide. Couplage vibration-rotation. | 28 |
| 1.1.5 - Le spin électronique. | 30 |
| a) Les types de couplages dits 'cas de Hund'. | 30 |
| b) Le dédoublement Λ . | 34 |
| 1.1.6 - Notions de symétrie et règles de sélection pour une molécule diatomique. | 34 |
| a) Symétries d'une molécule diatomique. | 34 |
| b) Règles de sélection des transitions moléculaires. | 35 |
| 1.2 - Théorie des perturbations. | 37 |
| 1.2.1 - Théorie des perturbations indépendantes du temps. | 37 |
| 1.2.2 - Règles de sélection pour les perturbations. | 39 |

| | |
|---|----|
| 1.3 - La méthode RKR. | 40 |
| 1.4 - La méthode IPA. | 42 |
| 1.5 - Potentiel à longue distance internucléaire. La théorie de LeRoy et Bernstein. | 44 |
| 1.5.1 - La théorie de LeRoy et Bernstein. | 46 |
| 1.6 - Conclusion. | 49 |
| <u>Références du chapitre 1.</u> | 50 |

Chapitre 2.

| | |
|---|----|
| 2. Techniques expérimentales. | 53 |
| 2.1 - Spectrométrie par transformation de Fourier | 53 |
| 2.1.1 - Principes de la spectrométrie de Fourier. | 53 |
| 2.1.2 - Fonction d'appareil. | 56 |
| 2.1.3 - Echantillonnage de l'interférogramme. | 58 |
| 2.1.4 - Avantages de la méthode. | 62 |
| 2.1.5 - Réalisation expérimentale. | 63 |
| 2.1.6 - Contrôle de la différence de marche. | 65 |
| 2.2 - La source de NaLi. | 66 |
| 2.2.1 - Le caloduc comme source spectroscopique. | 66 |
| 2.2.2 - Le caloduc à NaLi. | 68 |
| 2.3 - Fluorescence induite par laser. | 70 |
| 2.4 - Conclusion. | 72 |
| <u>Références du chapitre 2.</u> | 73 |

Chapitre 3.

| | |
|--|-----|
| 3. Etude spectroscopique préliminaire de la molécule de NaLi. | 77 |
| 3.1 - Résumé des études expérimentales et théoriques antérieures. | 77 |
| 3.1.1 - Travaux expérimentaux. | 77 |
| 3.1.2 - Travaux théoriques. | 79 |
| 3.2 - Etude de la molécule de NaLi par fluorescence induite par laser et spectrométrie de Fourier. | 80 |
| 3.2.1 - Caractérisation préliminaire de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$. | 80 |
| 3.2.2 - Etude de l'état électronique $A^1\Sigma^+$. | 90 |
| 3.3 - Conclusion. | 100 |
| <u>Références du chapitre 3.</u> | 101 |

Chapitre 4.

| | |
|--|-----|
| 4. Phénomènes de transfert collisionnel d'énergie dans les états électroniques excités de la molécule de NaLi. | 105 |
| 4.1 - Etude des transferts collisionnels dans les molécules Na ₂ et Li ₂ . | 105 |
| 4.1.1 - Molécule Na ₂ . | 105 |
| 4.1.2 - Molécule Li ₂ . | 106 |
| 4.2 - Observations des phénomènes de transfert collisionnel dans la molécule NaLi. | 106 |
| 4.2.1 - Spectre de fluorescence induit par la raie à 476.5 nm du laser à argon ionisé. | 107 |
| 4.2.2 - Spectre de fluorescence induit par la raie à 496.5 nm du laser à argon ionisé. | 109 |
| 4.3 - Caractérisation des états électroniques C ¹ Σ ⁺ et B ¹ Π. | 114 |
| 4.4 - Discussion. | 122 |
| 4.4.1 - Propriétés spectroscopiques de l'état électronique B ¹ Π. | 122 |
| 4.4.2 - Eléments d'interaction. | 126 |
| 4.4.3 - Intensités des transitions. | 126 |
| 4.4.4 - Constantes de l'état électronique C ¹ Σ ⁺ . | 127 |
| 4.4.5 - Dédoublément Λ de l'état B ¹ Π. | 128 |
| 4.4.6 - Transferts collisionnels. | 128 |
| 4.5 - Conclusion. | 129 |
| <u>Références du chapitre 4.</u> | 130 |

Chapitre 5.

| | |
|--|-----|
| 5. La limite de dissociation de l'état électronique fondamental X ¹ Σ ⁺ de la molécule NaLi. | 133 |
| 5.1 - Résultats expérimentaux et analyse des données. | 133 |
| 5.2 - Etude de la courbe de potentiel de l'état X ¹ Σ ⁺ à longues distances internucléaires. | 138 |
| 5.3 - Comparaisons avec les études précédentes. | 145 |
| 5.3.1 - Courbe de potentiel de l'état électronique X ¹ Σ ⁺ . | 146 |
| 5.3.2 - Energie de dissociation. | 147 |
| 5.3.3 - Développement multipolaire et coefficients de van der Waals C _n . | 149 |

| | |
|----------------------------------|-----|
| 5.4 - Conclusion. | 150 |
| <u>Références du chapitre 5.</u> | 151 |

Chapitre 6.

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 6.1 Conclusion générale. | 155 |
| 6.1 - Bilan des résultats. | 155 |
| 6.2 - Propositions pour l'avenir. | 156 |

Appendices.

| | |
|--|-----|
| Appendice A : Dédution de l'équation (1.51) du Chapitre 1. | 161 |
| Appendice B : Le principe de Franck-Condon. | 169 |
| Appendice C : Calculs des constantes de distortion centrifuge. | 175 |
| Appendice D : Eléments de matrice non-diagonaux. | 183 |

Annexes.

| | |
|---|-----|
| <u>Article 1</u> : "The NaLi electronic ground state studied by laser induced fluorescence and Fourier transform spectroscopy". C.E. Fellows, J. Vergès, C. Amiot, <i>Mol. Phys.</i> , 63 , 1115-1122 (1988). | 189 |
| <u>Article 2</u> : "The NaLi A ¹ Σ ⁺ Electronic State : First High Resolution Spectroscopic Study". C.E. Fellows, <i>J. Mol. Spectrosc.</i> , 136 , 369-379 (1989). | 199 |
| <u>Article 3</u> : "The Na ⁷ Li 3 ¹ Σ ⁺ (C) and 1 ¹ Π(B) electronic states through collision energy transfer". C.E. Fellows, J. Vergès, C. Amiot, <i>J. Chem. Phys.</i> , 93 , 6281-6290 (1990). | 213 |
| <u>Article 4</u> : "The NaLi 1 ¹ Σ ⁺ (X) electronic ground state dissociation limit". C.E. Fellows, soumis à <i>J. Chem. Phys.</i> | 225 |



"The Periodic Table."



Introduction

INTRODUCTION.

L'étude expérimentale des spectres optiques des molécules d'alcalins a débuté il y a plusieurs décennies mais l'interprétation des données souffrait généralement d'un manque évident de résolution spectrale. Les développements instrumentaux et l'apparition des sources laser ont permis d'améliorer la qualité des spectres obtenus et d'effectuer une confrontation fructueuse entre résultats expérimentaux et calculs théoriques. Ces derniers sont apparus plus tardivement et ont connu un grand développement, principalement dans le cas des molécules diatomiques d'alcalins qui sont relativement simples car elles n'ont que deux électrons optiques.

Le travail présenté dans ce mémoire entre dans ce cadre associant deux techniques récentes : la spectrométrie par transformation de Fourier et la fluorescence induite par laser. Le choix de la molécule mixte sodium-lithium découle d'une constatation simple : un désaccord important existait entre les calculs théoriques et les quelques résultats expérimentaux. C'est la molécule d'alcalin mixte la plus légère ce qui a permis d'effectuer des études théoriques très précises. De plus les travaux antérieurs sur les dimères de sodium et de lithium ont favorisé la discrimination entre les données relatives aux trois molécules coexistant dans la source : Na_2 , Li_2 et NaLi .

Cette étude a conduit à la caractérisation des quatre premiers états électroniques singulets : $X^1\Sigma^+$, $A^1\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+$ et $B^1\Pi$.

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres. Dans le premier chapitre nous faisons un rappel des concepts de physique moléculaire nécessaires à la compréhension de l'étude réalisée. Sont traités dans ce chapitre les modèles relatifs à la représentation des couplages des moments cinétiques, à la réduction en constantes moléculaires des nombres d'ondes des transitions, à la théorie des perturbations ainsi que les modèles concernant l'étude de la forme des courbes d'énergie potentielle au voisinage de la limite de dissociation.

Le deuxième chapitre traite des méthodes expérimentales. Dans la première partie un bref exposé rappelle les principes de base de la spectroscopie par transformation de Fourier, suivi d'une description de l'appareil utilisé dans nos expériences. La deuxième partie concerne la source de production de la molécule NaLi et les modifications apportées aux modèles utilisés antérieurement.

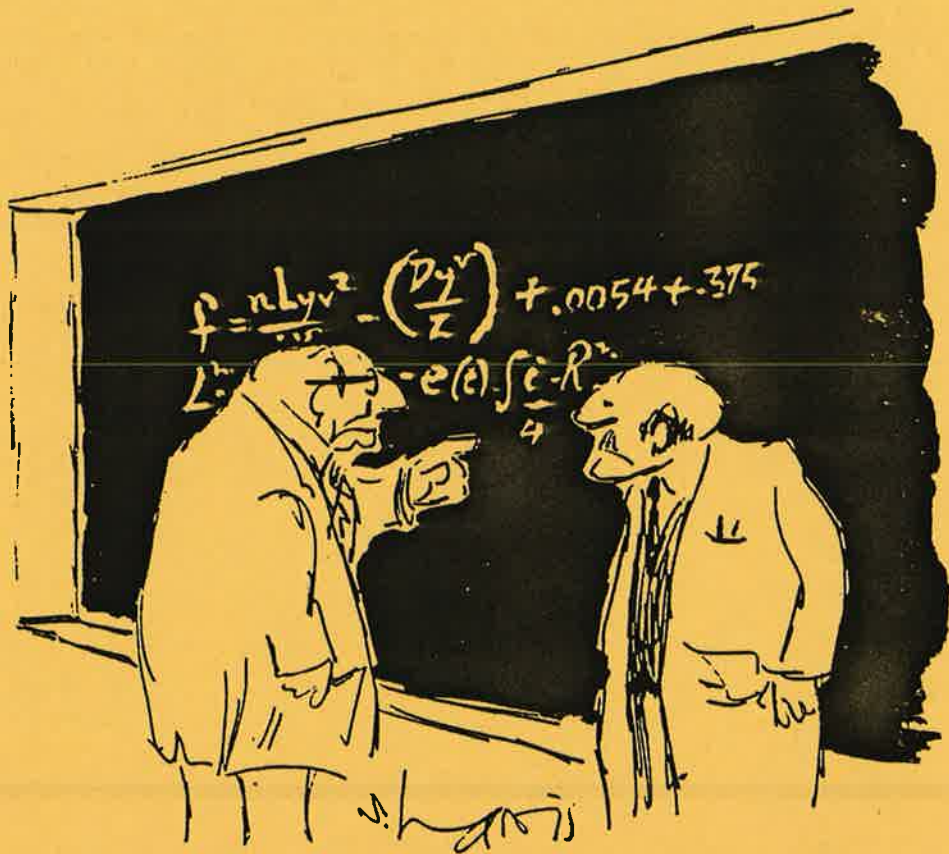
Le troisième chapitre est consacré, d'une part à l'étude préliminaire de l'état électronique fondamental conditionnant la validité des travaux ultérieurs et, d'autre part, à la caractérisation de l'état électronique excité $A^1\Sigma^+$. Dans ce chapitre sont présentées de certaines anomalies observées dans le spectre infrarouge de la transition entre les états électroniques $B^1\Pi$ et $A^1\Sigma^+$.

L'attribution des raies de cette transition met en évidence un phénomène de transfert

collisionnel entre les états électroniques $B^1\Pi$ et $C^1\Sigma^+$, ce qui a permis d'obtenir pour la première fois des constantes de rotation-vibration pour ce dernier état. L'absence de symétrie u/g pour ce type de molécule peut conduire à l'observation de perturbations mutuelles, dues à l'interaction entre ces deux états. Grâce à un calcul de déperturbation, des constantes de vibration-rotation assez précises de l'état électronique $B^1\Pi$ ont pu être obtenues. L'analyse de ce transfert d'énergie ainsi que la caractérisation des deux états électroniques $B^1\Pi$ et $C^1\Sigma^+$ constitue le sujet du quatrième chapitre.

Dans le chapitre cinq, une étude de la forme de la courbe d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ au voisinage de la limite de dissociation est présentée. L'analyse des spectres de fluorescence du système $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ a permis d'obtenir des données sur les niveaux de vibration de l'état $X^1\Sigma^+$ jusqu'à $v'' = 43$. Cela nous a donné la possibilité de poursuivre des études sur les forces à longues distances internucléaires qui régissent la forme de la courbe d'énergie potentielle de cet état. De cette analyse nous avons pu déduire les valeurs de l'énergie de dissociation, des constantes de van der Waals C_6 , C_8 , C_{10} , ainsi qu'une évaluation de l'énergie d'échange.

Ce mémoire s'achève par une conclusion générale présentant un bilan global de l'étude réalisée. Des suggestions susceptibles d'être développées dans un futur plus ou moins proche sont proposées.



"Does this apply always, sometimes, or never?"



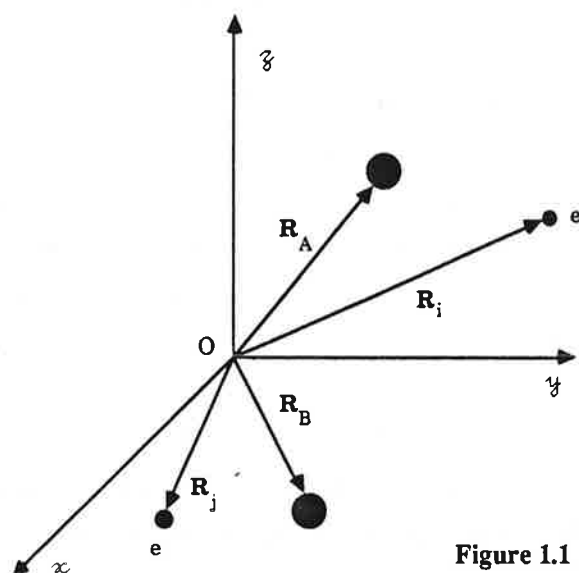
THE GROUP OF PEOPLE STANDING IN FRONT OF THE STAGE

1. RAPPELS THEORIQUES.

1.1. HAMILTONIEN DU SYSTEME.

1.1.1. APPROXIMATION DE BORN- OPPENHEIMER.

a) Description du système



Soit une molécule constituée de deux noyaux A et B de masses M_A et M_B , de charges Z_A et Z_B , et de Z électrons ($1, \dots, i ; j, \dots, Z$) de masse m . Le hamiltonien total du système s'écrit, par rapport à l'origine O dans le repère du laboratoire comme :

Figure 1.1

$$H = H_0 + H_1 \tag{1.1}$$

où :

$$H_0 = \underbrace{\frac{P_A^2}{2M_A} + \frac{P_B^2}{2M_B}}_{T_N} + \underbrace{\sum_{\alpha=1}^Z \frac{P_{\alpha}^2}{2m}}_{T_e} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \sum_i \left[\frac{Z_A Z}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_i|} + \frac{Z_B Z}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_i|} \right] \right\}}_V$$

H_0 peut s'écrire $T_N + T_e + V$ avec :

T_N = énergie cinétique des noyaux,

T_e = énergie cinétique des électrons,

V = énergie potentielle d'interaction électrostatique entre toutes les particules chargées du système.

Le terme H_1 regroupe toutes les autres interactions (spin-orbite, spin-spin, ...).

Le hamiltonien total (1.1) est invariant dans une translation totale du système et pour cette raison nous pouvons faire un changement du système de coordonnées.

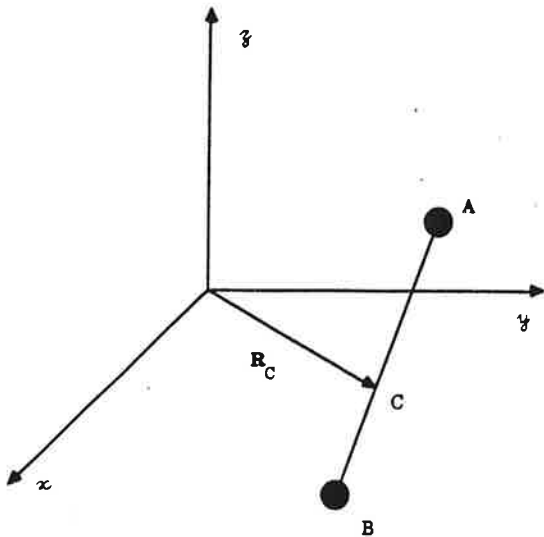


Figure 1.2

Dans ce nouveau système, \mathbf{R}_C est le rayon vecteur du centre de masse C de la molécule (Figure 1.2) et l'énergie totale du système peut être décrite en fonction des coordonnées $\{\mathbf{R}_C, \{\mathbf{R}_\alpha\}, \alpha = 1 \text{ à } Z-1\}$ à la place de $\{\{\mathbf{R}_i\}, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, i \text{ de } 1 \text{ à } Z\}$. Dans ce nouveau système de coordonnées les fonctions d'onde s'écriront sous la forme $\Phi(\mathbf{R}_C, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \Psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \times \Xi(\mathbf{R}_C)$ et l'énergie cinétique T comme étant

$$T = T_N + T_e = \frac{P_C^2}{2M} + T_0, \quad \text{où } \frac{P_C^2}{2M}$$

est l'énergie cinétique du centre de masse (M =masse totale du système ; P_C le moment du centre de masse).

Par la suite, on se placera dans un repère tel que $P_C = 0$ donc $T = T_0$. Dans ce cas l'équation de Schrödinger, indépendante du temps prend la forme :

$$(T_0 + V + H_1) \Psi = E\Psi$$

Pour la détermination de la fonction d'onde Ψ et de l'énergie E , il est nécessaire de faire un certain nombre d'approximations.

Comme première approximation, on peut considérer que le centre de masse du système est confondu avec le centre de masse des noyaux (puisque M_A et $M_B \gg m$). Négligeons d'abord le terme H_1 et essayons de résoudre

$$(T_0 + V) \Psi = E\Psi$$

Dans ce cas l'énergie cinétique totale s'écrit :

$$T_0 = T_N + T_e = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad (1.2)$$

où $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ est la masse réduite des noyaux,

\mathbf{p} est l'impulsion de la particule de masse réduite μ dans le référentiel du centre de masse, de coordonnée \mathbf{R} ,

\mathbf{p}_i est l'impulsion du i -ème électron dans le référentiel du centre de masse, de coordonnée \mathbf{r}_i .

Le potentiel s'écrit dans ce système de coordonnées :

$$V(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{Z_A Z_B}{R} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \left[\frac{Z_A}{\left| \mathbf{r}_i - \frac{M_B}{M} \mathbf{R} \right|} \right] \right\} \quad (1.3)$$

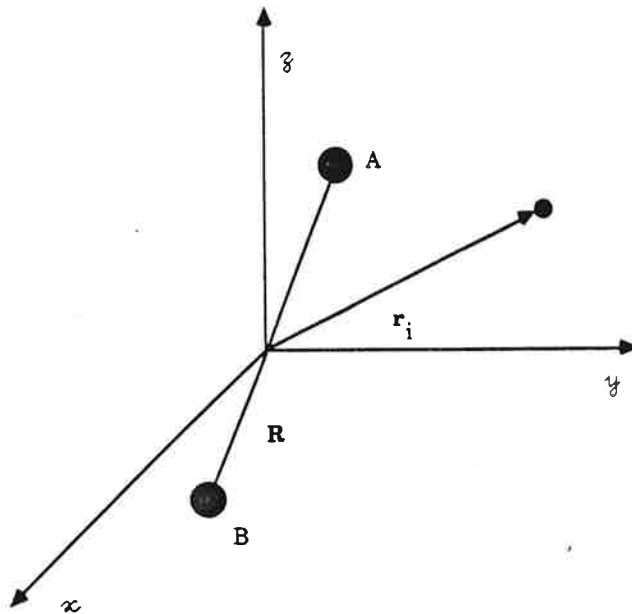


Figure 1.3

b) Approximation de Born-Oppenheimer

On peut remarquer dans l'expression du potentiel (1.3), que le mouvement des électrons est lié au mouvement des noyaux. L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à considérer que, la masse des noyaux étant beaucoup plus grande que la masse totale des électrons, ces derniers s'adaptent presque instantanément à une variation de la distance entre les noyaux. Cette variation résulte, soit du mouvement de rotation-vibration, soit d'une transition électronique. Dans ce cas, on peut considérer que les noyaux sont "gelés" durant la variation de la distance des électrons par rapport au centre de masse.

Cela nous permet de traiter la distance internucléaire \mathbf{R} comme un paramètre et non comme une

variable. Dans ces conditions, la fonction d'onde se décompose en deux termes :

$$\Psi = \Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) \cdot \Psi_n(\mathbf{R})$$

$\Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$ est la fonction d'onde électronique, les coordonnées \mathbf{r}_i sont rapportées à un référentiel où \mathbf{R} est fixe ;

$\Psi_n(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde nucléaire.

On résoud d'abord l'équation de Schrödinger électronique :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad \text{où } H_e = T_e + V(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) \quad (1.4)$$

et ensuite on cherche les solutions de :

$$[T_n + E_e(\mathbf{R})] \Psi_n = E \Psi_n \quad (1.5)$$

L'étape suivante consiste à déterminer les nombres quantiques qu'il faut prendre en compte pour décrire les états moléculaires, de façon à pouvoir étudier les symétries des fonctions d'onde de la molécule.

1.1.2. SYMETRIE DES FONCTIONS D'ONDE

a) Hamiltonien total :

Le hamiltonien total H d'un système invariant par rotation d'ensemble de la molécule vérifie les équations :

$$[H, J^2] = 0$$

$$[H, J_z] = 0$$

$[A, B]$ désignant le commutateur des opérateurs A et B .

J est le moment cinétique total de la molécule et J_z sa projection sur l'axe Oz . Comme $J^2 \Psi = J(J+1) \Psi$ et $J_z \Psi = m_j \Psi$ [1] on peut dire que J et m_j sont de bons nombres quantiques pour la fonction d'onde totale Ψ .

b) Hamiltonien électronique dans l'approximation de Born-Oppenheimer

Les symétries propres pour les états électroniques peuvent être définies par l'étude du hamiltonien électronique dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

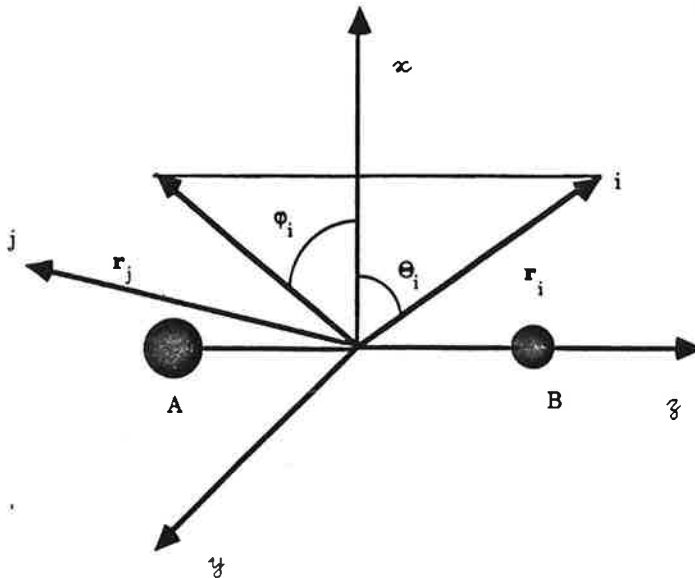


Figure 1.4

Dans un repère où l'axe Oz coïncide avec l'axe internucléaire de la molécule comme montré sur la Figure 1.4, le hamiltonien électronique H_e s'écrit, dans l'approximation de Born-Oppenheimer:

$$H_e = \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m} + V(\{r_i\}, \mathbf{R})$$

Pour des raisons de symétrie, (voir Fig 1.4), le hamiltonien H_e reste invariant dans une rotation autour de l'axe Oz .

Cela signifie que $[H_e, L_z] = 0$, L_z étant la projection sur l'axe Oz du moment cinétique électronique total L . On peut noter que les fonctions d'onde $\Psi_e = |k, \Lambda\rangle$, où Λ est la projection de L sur l'axe internucléaire (dans ce cas $\Lambda \equiv L_z$),

$$L_z |k, \Lambda\rangle = \Lambda |k, \Lambda\rangle,$$

$$H_e |k, \Lambda\rangle = E_{ek\Lambda}(\mathbf{R}) |k, \Lambda\rangle.$$

On peut remarquer, de même, que H_e est invariant dans une symétrie par rapport à un plan contenant Oz donc :

$[H_e, \sigma_v] = 0$ où σ_v est l'opérateur de symétrie par rapport au plan xOz . H_e étant invariant dans une rotation autour de l'axe Oz , le choix du plan xOz est totalement arbitraire.

En fait l'application de σ_v sur les coordonnées de l'électron, produit l'effet :

$$\sigma_v [r_i, \Theta_i, \Phi_i] = [r_i, \Theta_i, -\Phi_i]$$

Comme la dépendance en φ du moment cinétique orbital de l'électron peut être représentée comme $e^{i\Lambda(\varphi+\varphi_0)}$ où φ_0 est une phase arbitraire, on obtient :

$$\sigma_v |\Lambda\rangle = \sigma_v \left[f(r, \Theta) e^{i\Lambda(\varphi+\varphi_0)} \right] = f(r, \Theta) e^{i\Lambda\varphi} e^{i\Lambda\varphi_0} = f(r, \Theta) e^{i2\Lambda\varphi_0} (e^{-i\Lambda(\varphi+\varphi_0)}) = e^{i2\Lambda\varphi_0} |-\Lambda\rangle$$

On peut donc remarquer que :

$$\begin{aligned} L_z \sigma_v &= -\sigma_v L_z, \text{ ou :} \\ L_z \sigma_v |\Lambda\rangle &= -\Lambda \sigma_v |\Lambda\rangle \end{aligned}$$

D'autre part, comme σ_v commute avec le hamiltonien H_e , on obtient :

$$H_e \sigma_v |\Lambda\rangle = E_\Lambda(R) \sigma_v |\Lambda\rangle$$

c'est-à-dire :

$$H_e |-\Lambda\rangle = E_\Lambda(R) |-\Lambda\rangle$$

Donc, les états $|\pm\Lambda\rangle$ ont la même énergie. Par analogie avec les états atomiques, les états électroniques sont notés par :

| | | |
|---------------|-------------------|---------------|
| $ \Lambda :$ | $\Lambda = 0$ | état Σ |
| | $\Lambda = \pm 1$ | état Π |
| | $\Lambda = \pm 2$ | état Δ |

Une remarque doit être faite pour les états où $\Lambda=0$. Pour ceux-ci on a :

$$\sigma_v L_z |0\rangle = L_z \sigma_v |0\rangle \rightarrow [L_z \sigma_v] = 0$$

Donc, pour ces états, σ_v commute avec L_z et ses valeurs propres peuvent être considérées comme de "bons" nombres quantiques. On peut alors construire des fonctions d'onde avec les valeurs propres de H_e , L_z et σ_v . Puisque $\sigma_v^2 = 1$, les valeurs propres de σ_v sont +1 et -1. On note les états tels que $\Lambda=0$ par Σ^ω où $\omega = \pm 1$ est la valeur propre de σ_v . ω est appelé la parité de Kronig. Cette parité n'est pas définie pour des états avec $\Lambda \neq 0$.

Pour les molécules homonucléaires, le champ dans lequel se déplacent les électrons a, en plus de l'axe de symétrie, un centre de symétrie. En d'autres termes, le champ reste inchangé après une réflexion Π par rapport à l'origine O. Comme conséquence de cette symétrie les fonctions d'onde peuvent subir, ou non, un changement de signe après réflexion par rapport au plan perpendiculaire à l'axe internucléaire qui passe par l'origine. Cette opération produit sur les fonctions d'onde l'action suivante:

$$\Pi \Psi_e(r_i, \Theta_i, \phi_i) = \pm \Psi_e(r_i, \pi - \Theta_i, \phi_i + \pi)$$

De même que pour σ_v , les valeurs propres de Π sont ± 1 . Un état électronique est dit "gerade" (g) (pair en allemand) si la valeur propre est +1 et "ungerade" (u) (impair en allemand) si elle est égale à -1. On peut donc définir simultanément les états propres des trois opérateurs H_e , Π_e , L_z .

$$\Psi_e = |k, \Lambda, \frac{u}{g}\rangle$$

1.1.3. CLASSIFICATION DES ETATS ELECTRONIQUES

a) Moment angulaire total des électrons, multiplets.

Les résultats précédents ont été obtenus en négligeant les effets de spin électronique. Comme pour les atomes, les spins individuels de chaque électron se combinent pour former une résultante S qui sera entière ou demi-entière suivant le nombre, pair ou impair, d'électrons de la molécule. La projection de S sur l'axe internucléaire est notée par Σ (ne pas confondre avec Σ pour l'état électronique avec $\Lambda = 0$). Les $2S + 1$ valeurs permises pour Σ sont :

$$\Sigma = S, S-1, S-2, \dots, -S$$

La valeur de Σ n'est pas définie quand $\Lambda = 0$ [2]. On peut donc définir le moment angulaire total Ω d'une molécule, par l'addition de Λ et Σ :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|$$

Pour les états où $\Lambda \neq 0$ on obtient $2S+1$ valeurs de $\Lambda + \Sigma$ pour chaque valeur de Λ . Comme résultat de l'interaction de S avec le champ magnétique produit par Λ , ces différentes valeurs de $\Lambda + \Sigma$ correspondent à des énergies différentes de l'état moléculaire. Donc, un état moléculaire avec $\Lambda \neq 0$ se

sépare en un multiplet de $2S+1$ composantes. Pour les états avec $\Lambda=0$, il n'y a pas de champ magnétique dans la direction de l'axe internucléaire (Σ n'est pas défini). Les états Σ sont simples dans la mesure où la molécule ne tourne pas. $2S+1$ est appelé la multiplicité de l'état même dans le cas où $\Lambda=0$.

On peut donc désigner un état électronique comme :

$$^{2S+1}|\Lambda|_{(u, g)}^{\pm}$$

1.1.4. MOUVEMENT NUCLEAIRE DANS L'APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on résout d'abord le problème électronique puis l'équation de Schrödinger pour le mouvement des noyaux. Le problème électronique étant résolu, on se place dans un état électronique bien défini $^{2S+1}|\Lambda|_{(u, g)}^{\pm}$ pour étudier l'équation (1.6).

$$\left[\langle k\Lambda | T_n | k\Lambda \rangle + E_{ek\Lambda}(R) \right] \Psi_n(\mathbf{R}) = E \Psi_n(\mathbf{R}) \quad (1.6)$$

qui peut s'écrire [3],

$$\left[\langle k\Lambda | N | k\Lambda \rangle - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left(\langle k\Lambda | L^2 | k\Lambda \rangle - \Lambda^2 \right) + E_{ek\Lambda} - E \right] \Psi_n(\mathbf{R}) = 0 \quad (1.7)$$

où N est le moment cinétique orbital de la molécule.

Dans (1.7) on peut regrouper les termes de la façon suivante :

$$\left[\underbrace{\langle k\Lambda | N | k\Lambda \rangle - E}_{\text{I}} - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \left(\underbrace{\langle k\Lambda | L^2 | k\Lambda \rangle - \Lambda^2}_{\text{III}} \right) + E_{ek\Lambda} \right] \Psi_n(\mathbf{R}) = 0 \quad (1.8)$$

|----- I -----| |----- III -----|

La partie I agit sur la direction de \mathbf{R} , c'est-à-dire sur les coordonnées Θ et φ . Par contre la partie III agit directement sur la distance internucléaire R . Il s'ensuit que l'on peut écrire la fonction d'onde Ψ_n sous la forme :

$$\Psi_n(\mathbf{R}) = \Psi_n(R, \Theta, \varphi) = \Psi_{\text{vib}}(R) \cdot \Psi_{\text{rot}}(\Theta, \varphi)$$

Après séparation des variables, l'équation (1.8) devient :

$$\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \langle k\Lambda | N^2 | k\Lambda \rangle \Psi_{\text{rot}}(\Theta, \varphi) = C \Psi_{\text{rot}}(\Theta, \varphi), \quad R \text{ ayant une valeur donnée,} \quad (1.9)$$

et,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} - C + E'_{ek\Lambda} \right] \Psi_{\text{vib}}(R) = -E \Psi_{\text{vib}}(R) \quad (1.10)$$

où

$$E'_{ek\Lambda}(R) = \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu R^2} \left(\langle k\Lambda | L^2 | k\Lambda \rangle - \Lambda^2 \right) + E_{ek\Lambda}(k) \right]$$

et C est la constante de couplage.

a) Energie de rotation de la molécule : Rotateur rigide

La solution de l'équation de Schrödinger angulaire (1.9), fournit la valeur de la constante de couplage C , qui n'est rien d'autre que l'énergie de rotation de la molécule pour une valeur donnée de N :

$$C = \frac{-\hbar^2}{2\mu R^2} N(N+1) = E_{\text{rot}}$$

Puisque l'on reste dans un état électronique fixé, $2S+1|\Lambda|$, N est un nombre entier supérieur ou égal à $|\Lambda|$ ($N = |\Lambda|, |\Lambda|+1, \dots$).

Le terme spectral pour l'énergie de rotation de la molécule est noté en cm^{-1} :

$$F(N) = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = \frac{\hbar^2}{2\mu hc R^2} N(N+1) = BN(N+1)$$

où $B = \frac{h}{8\pi^2 \mu R_C^2}$ est appelée constante de rotation.

Cette solution, appelée approximation du rotateur rigide, néglige toute oscillation de la molécule pendant la rotation.

b) Energie de vibration pure de la molécule. Oscillateur anharmonique.

Avec l'expression de C obtenue précédemment, l'équation (1.10) peut être écrite :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} N(N+1) + E'_{\text{ek}\Lambda}(R) \right] \Psi_{\text{vib}}(R) = E \Psi_{\text{vib}}(R)$$

On remplace $\Psi_{\text{vib}}(R)$ par $1/R \Phi_{\text{vib}}(R)$, et l'équation devient :

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \Phi_{\text{vib}}(R) + \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu R^2} N(N+1) + E'_{\text{ek}\Lambda}(R) \right] \Phi_{\text{vib}}(R) = E \Phi_{\text{vib}}(R)$$

Au départ, on peut négliger la rotation de la molécule, en faisant $N = 0$, pour examiner les solutions de vibrations pures. Dans ce cas, l'équation devient

$$\frac{d^2}{dR^2} \Phi_{\text{vib}}(R) - \frac{2\mu}{\hbar^2} E'_{\text{ek}\Lambda}(R) \Phi_{\text{vib}}(R) = -\frac{2\mu}{\hbar^2} E \Phi_{\text{vib}}(R), \text{ ou,}$$

$$\frac{d^2}{dR^2} \Phi_{\text{vib}}(R) + \frac{2\mu}{\hbar} (E - E'_{\text{ek}\Lambda}(R)) \Phi_{\text{vib}}(R) = 0 \quad (1.11)$$

Soit R_e la distance internucléaire à l'équilibre. Dans l'approximation des petites oscillations on peut, dans un premier temps, développer $E'_{\text{ek}\Lambda}(R)$, en prenant R_e comme paramètre:

$$E'_{\text{ek}\Lambda}(R) - U_0(R) \approx U_0(R_e) + \frac{1}{2} U_0''(R_e) (R - R_e)^2$$

Comme l'énergie n'est définie qu'à une constante près, on écrit :

$$U_0(R) \approx \frac{1}{2} U_0''(R_e) (R - R_e)^2, \text{ et l'équation (1.11) prend la forme :}$$

$$\frac{d^2}{dR^2} \Phi_{\text{vib}}(R) + \frac{2\mu}{\hbar} \left[E - \frac{U_0''(R_e)}{2} (R - R_e)^2 \right] \Phi_{\text{vib}}(R) = 0 \quad (1.12)$$

Cette équation est alors celle d'un oscillateur harmonique. Les valeurs propres pour l'énergie sont :

$$E = \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right), \text{ où } v \text{ est un nombre entier (nombre quantique vibrationnel) et } \omega_e = \sqrt{\frac{U_0''(R_e)}{\mu}}$$

Mais lorsque R augmente, l'approximation des petites oscillations n'est plus valable et il faut ajouter des termes d'anharmonicité :

$$U_0(R) \approx U_0(R_e) + \frac{1}{2} U_0''(R_e) (R - R_e)^2 + \frac{1}{6} U_0'''(R_e) (R - R_e)^3 + \dots \quad (1.13)$$

Si on remplace le potentiel anharmonique en (1.11) on peut obtenir les valeurs propres de l'énergie :

$$E = U_0(R_e) + \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \hbar \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (1.14)$$

et les termes spectraux de vibration pure pour la molécule, avec ω_e en cm^{-1} :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (1.15)$$

c) Cas où $N \neq 0$. Rotateur non-rigide. Couplage vibration-rotation

Jusqu'à maintenant tous les calculs ont été faits en considérant les mouvements de rotation et de vibration comme indépendants. Mais, en fait, ils sont fortement couplés, puisque la molécule se comporte plutôt comme un rotateur non-rigide : la distance internucléaire R s'accroît à mesure que l'énergie rotationnelle augmente.

On peut donc écrire dans l'approximation de Born-Oppenheimer, et en considérant les résultats des paragraphes précédents :

$$E = U_e + B_e N(N+1) + \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.16)$$

où E est la valeur propre de l'énergie, en première approximation et

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}.$$

De l'équation (1.11), on peut déduire :

$$U(R) = U_e + \frac{1}{2} \mu \omega_e^2 (R - R_e)^2 + B_e N(N+1)$$

d'où, en posant $(R - R_e) = \eta$

$$U(R) = U_e + \frac{1}{2} \mu \omega_e^2 \eta^2 + B_e N(N+1) \quad (1.17)$$

La correction sur les valeurs propres de l'énergie, due au fait que la molécule est considérée comme un rotateur non-rigide, ou en d'autres termes, due au couplage rotation-vibration dans l'équation (1.17), peut être calculée à l'aide de la théorie des perturbations.

En développant l'équation (1.17) en fonction de η , jusqu'à la quatrième puissance pour les termes de rotation, on obtient :

$$U(R) = U_e + \frac{1}{2} \mu \omega_e^2 \eta^2 - a\eta + b\eta^3 + \left(\frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \right) N(N+1) - \left(\frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \right) N(N+1)\eta + \left(\frac{3\hbar^2}{2\mu R_e^2} \right) N(N+1)\eta^2 \quad (1.18)$$

En menant les calculs jusqu'au deuxième ordre de perturbation pour les termes en η et η^3 [4], on obtient :

$$E = E_{e1} + \hbar\omega_e(v+\frac{1}{2}) - \hbar\omega_e x_e(v+\frac{1}{2})^2 + \left[B_e - \alpha_e(v+\frac{1}{2}) \right] N(N+1) - D_e [N(N+1)]^2 \text{ ou}$$

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\hbar^2 \omega_e^2}, \alpha_e = \frac{6B_e^3}{\hbar\omega_e} \left(\frac{a\hbar}{\mu\omega_e} \sqrt{\frac{2}{\mu B_e}} - 1 \right),$$

et,

$$x_e = \frac{3}{2\hbar\omega_e} \left(\frac{\hbar}{\mu\omega_e} \right)^2 \left[\frac{5}{2} \frac{a^2}{\mu\omega_e} - b \right].$$

Les termes indépendants de v et N ont été inclus dans E_{e1} .

En développant (1.17) en puissances plus élevées de η , et en calculant les corrections des valeurs propres de l'énergie pour des ordres de perturbation plus grands que le deuxième, on obtient une expression pour les valeurs propres :

$$E = E_{e1} + \hbar\omega_e(v+\frac{1}{2}) - \hbar\omega_e x_e(v+\frac{1}{2})^2 + \hbar\omega_e y_e(v+\frac{1}{2})^3 + \dots$$

$$\left\{ + B_e - \alpha_e \left[(v+\frac{1}{2}) - \gamma_e(v+\frac{1}{2})^2 + \delta_e(v+\frac{1}{2})^3 + \dots \right] \right\} [N(N+1)] -$$

$$\left\{ + D_e - \beta_e \left[(v+\frac{1}{2}) - \xi_e(v+\frac{1}{2})^2 + \zeta_e(v+\frac{1}{2})^3 + \dots \right] \right\} [N(N+1)]^2 \quad (1.19)$$

Le terme spectral de vibration-rotation d'une molécule diatomique est noté $T(v,N)$:

$$T(v,N) = \frac{E - E_{e1}}{\hbar c}.$$

Il peut être écrit d'une façon plus condensée, suivant la notation de Dunham [5] :

$$T(v,N) = \sum_{ij} Y_{ij} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i [N(N+1)]^j \quad (1.20)$$

où $\{Y_{ij}\}$ sont les coefficients de Dunham :

$$Y_{10} \approx \omega_e, \quad Y_{20} \approx \omega_e x_e, \quad Y_{01} \approx B_e, \quad Y_{02} \approx -D_e, \dots$$

On arrive donc à une expression de l'énergie de la molécule, dans l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$E = E(k\Lambda, v, N) = E_{ek\Lambda}(k_e) + hc G(v) + hc F_v(N) \quad (1.21)$$

ou bien

$$T = T_e + G(v) + F_v(N), \quad \text{avec } T_e = \frac{E_{ek\Lambda}}{hc} \text{ et } T = \frac{E}{hc} \text{ exprimés en cm}^{-1}.$$

1.1.5. LE SPIN ELECTRONIQUE

a) Les types de couplage dits 'cas de Hund'.

Jusqu'à maintenant, dans les calculs des paragraphes précédents, 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 ce paragraphe, on prendra en compte l'influence du spin électronique.

Le hamiltonien du système que l'on étudie présentement s'écrit :

$$H = H_o + H_s$$

où $H_s = H_{so} + H_{sr}$

H_{so} est l'hamiltonien de l'interaction spin-orbite qui peut être représentée phénoménologiquement par le produit $AL.S$,

H_{sr} est l'hamiltonien de l'interaction spin-rotation qui peut être représentée en première approximation par $BR.S$,

L = moment cinétique orbital électronique,

S = moment cinétique du spin électronique

R = moment cinétique du noyau.

On ne tiendra pas compte des interactions spin-spin et spin-électronique-spin nucléaire, puisque ces effets sont négligeables dans notre cas particulier de la molécule NaLi.

La base de fonctions propres dans l'approximation de Born-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.

Soit $J = L+R+S$, le moment cinétique total de la molécule. Les différentes façons de coupler les composantes du moment cinétique total J , les bases des fonctions propres et les valeurs propres qui en découlent, constituent ce qu'il est convenu d'appeler les cas de Hund.

Nous allons examiner quelques cas classiques décrivant des situations limites et choisir dans chaque cas un type approprié de base de fonctions d'onde.

i) 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

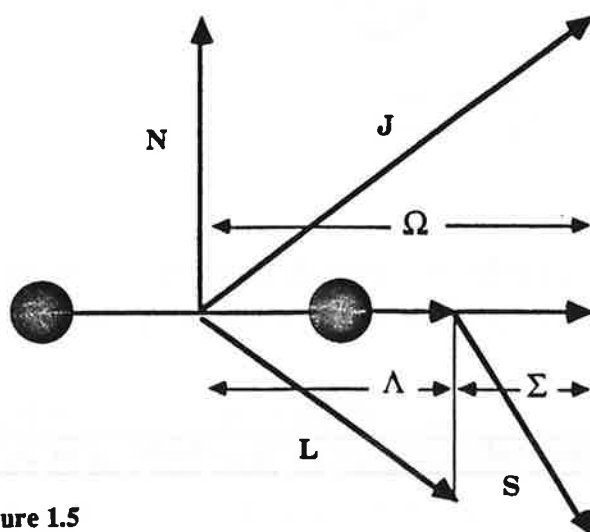


Figure 1.5
Cas a) de Hund.

sont faiblement couplés entre eux, mais fortement couplés à l'axe internucléaire (Fig 1.5). La projection de L sur l'axe internucléaire (Λ), ainsi que celle de S (Σ) définissent la projection du moment angulaire électronique total Ω , qui couplée avec le moment cinétique nucléaire N , donne le moment cinétique total J .

L'approximation de Born-Oppenheimer correspond au cas a), et les valeurs propres des termes rotationnels sont similaires à celles calculées dans les paragraphes précédents, en remplaçant Λ par Ω et N par J , où J peut prendre les valeurs $J = |\Omega|, |\Omega|+1, |\Omega|+2, \dots$

Le cas a) est le plus courant, applicable à des situations où la variation de l'énergie électronique (ΔE_e) est beaucoup plus grande que la variation de l'énergie rotationnelle (ΔE_R), $\Delta E_e \gg \Delta E_R$. Les états électroniques sont représentés dans le cas a) comme : $^{2S+1}\Lambda_{|\Omega|}$.

La base des fonctions propres dans le cas a) s'écrit sous la forme $|nJ\Omega\Lambda\Sigma\rangle$. Le cas a) est celui utilisé dans notre étude de la molécule NaLi.

ii) cas b) de Hund

Dans le cas b), les interactions du moment cinétique de spin avec l'axe internucléaire sont très faibles. La projection Λ est couplée avec le moment cinétique nucléaire N et forme le moment cinétique total sans spin K (Figure 1.6). K se couple finalement avec S pour donner le moment cinétique total J . Le nombre quantique Ω n'est plus défini. La bonne base de fonctions d'onde est $|nJSN\rangle$ ou encore $|nJN\Lambda\rangle|S\rangle$.

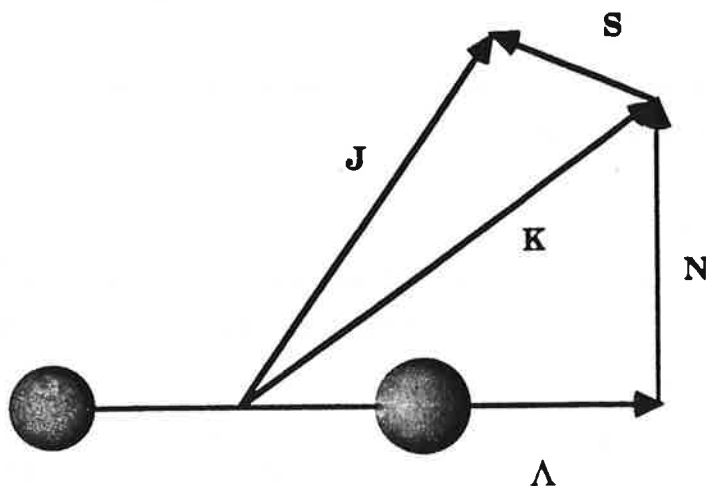


Figure 1.6
Cas b) de Hund.

iii) cas c) de Hund

Le cas c) s'apparente au cas a). La différence réside dans l'importance du couplage spin-orbite purement électronique. L et S sont couplés pour former une résultante J_a dont la projection sur l'axe internucléaire est Ω .

Dans ces conditions Λ et Σ ne sont plus définis (Figure 1.7). Le cas c) est le cas applicable aux molécules lourdes. La notation des états électroniques est alors $|\Omega|^\pm$, où Ω n'est plus une lettre grecque, mais un chiffre : $\Omega = 0 \rightarrow$ état 0, $\Omega = \pm 1 \rightarrow$ état 1^\pm , etc... Les fonctions d'onde sont écrites sur la base $|nJ\Omega\rangle$ avec $J = |\Omega|, |\Omega|+1, |\Omega|+2, \dots$

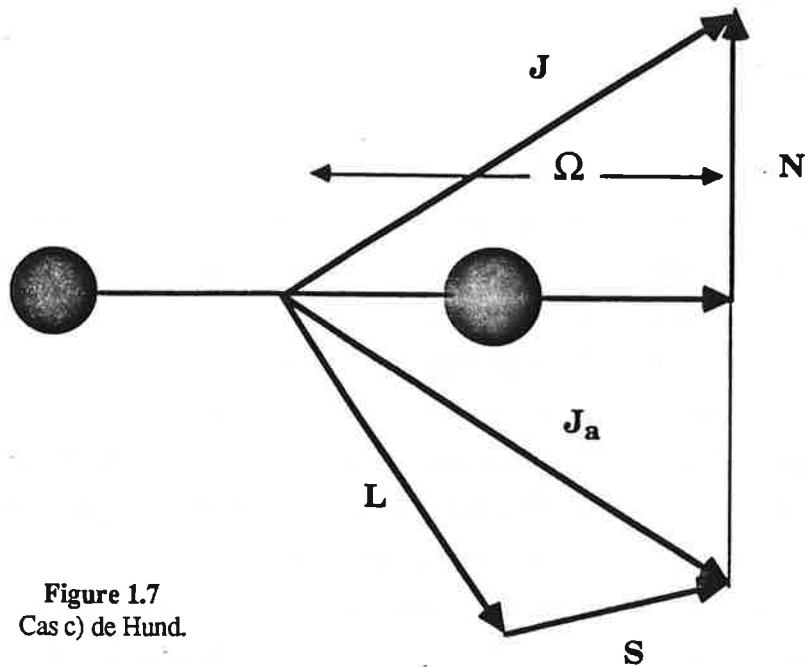


Figure 1.7
Cas c) de Hund.

iv) cas d) de Hund

Le cas d) est un cas où tous les couplages envisagés précédemment ne sont plus applicables puisque le couplage entre le moment cinétique orbital électronique et le moment cinétique nucléaire est très fort (Figure 1.8).

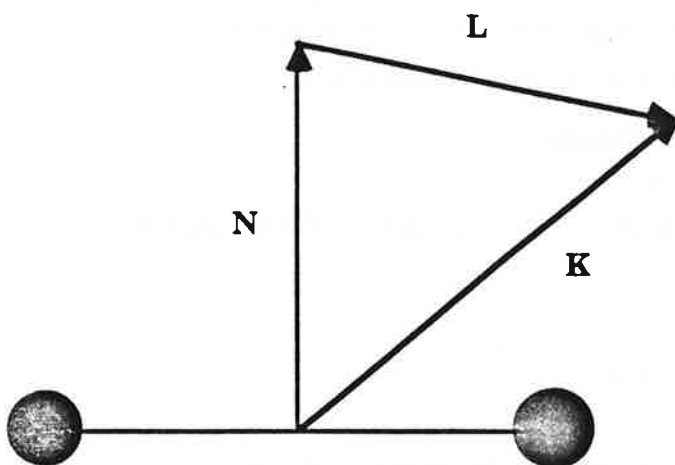


Figure 1.8
Cas d) de Hund.

De cette façon, les états électroniques "purs", avec une valeur de Λ bien définie, n'ont plus de sens. Cela signifie qu'un état $|J, m_J\rangle$ de la molécule sera une combinaison d'un grand nombre d'états Λ . Le cas d) est un cas qui peut apparaître pour toutes les molécules dès que des niveaux rotationnels très élevés sont considérés.

Puisqu'en première approximation le spin peut être traité séparément, la base de fonctions d'onde à choisir est : $|K m_R\rangle |S m_S\rangle$.

Dans cette approximation les niveaux rotationnels auront la forme $B_e K(K+1)$ et posséderont une dégénérescence de $(2S+1)$.

b) Le dédoublement Λ

En fait, aucune molécule ne possède une structure qui correspond exactement à l'un des cas de Hund décrits précédemment, mais généralement un des cas peut décrire la structure de la molécule d'une façon plus exacte que les autres. En d'autres termes, un cas particulier peut représenter le hamiltonien de la molécule avec des termes non-diagonaux plus petits qu'en utilisant les autres représentations. Cela signifie que, dès que l'on choisit un cas pour représenter la distribution énergétique de la molécule, des caractéristiques des autres cas apparaîtront lors l'analyse des spectres. La tendance d'une représentation à être "contaminée" par une autre est appelée 'découplage' et il est proportionnel à l'énergie rotationnelle. En effet les électrons auront plus de difficulté à suivre le mouvement des noyaux lorsque l'énergie de rotation augmentera.

Par exemple, un état $^1\Pi$ dans le cas a) est doublement dégénéré ($\Lambda = \pm 1$, le moment cinétique orbital change de signe en fonction du sens de son mouvement autour de l'axe). On peut déduire de l'analyse des spectres que les états $^1\Pi$ possèdent un dédoublement mesurable pour les niveaux rotationnels de parité opposée. Ce phénomène, appelé dédoublement Λ , provient de la levée de dégénérescence entre les composantes $\pm \Lambda$, due à une perturbation par un état $^1\Sigma$ voisin.

Dans le cas où l'état $^1\Sigma$ est très proche en énergie de l'état $^1\Pi$, les niveaux perturbés de l'état $^1\Pi$ correspondent à ceux calculés dans le cas d) de Hund. Si par contre l'état $^1\Sigma$ perturbateur est plus éloigné de l'état $^1\Pi$, les sous-niveaux e et f dédoublés peuvent être placés symétriquement autour d'une énergie moyenne, proportionnelle à $J(J+1)$. Pour les cas où plusieurs états $^1\Sigma$ sont placés au voisinage de l'état $^1\Pi$ en question, une estimation du dédoublement Λ nécessite une intégration sur tous les sous-niveaux vibrationnels de chaque parité.

1.1.6. NOTIONS DE SYMETRIE ET REGLES DE SELECTION POUR UNE MOLECULE DIATOMIQUE.

a) Symétries d'une molécule diatomique

Un classement a été proposé suivant la symétrie des fonctions d'onde :

i) Symétrie par rapport au plan contenant les deux atomes (pour les états avec $\Lambda=0$).

En considérant un plan qui contient les deux atomes, une réflexion par rapport à ce plan qui laisse la fonction d'onde électronique Φ_{el} inchangée caractérise un état Σ^+ . Dans le cas où la fonction d'onde Φ_{el} change de signe, on a un état Σ^- .

ii) Symétrie par rapport à une réflexion des coordonnées électroniques (valable pour les dimères homonucléaires).

Si une réflexion des coordonnées des électrons ($x,y,z \rightarrow -x,-y,-z$), par rapport au centre de symétrie laisse la fonction d'onde Φ_{el} inchangée, l'état moléculaire est défini comme un état g (gerade=pair).

Dans le cas où la fonction d'onde change de signe, l'état est considéré comme un état u (ungerade=impair). Cette règle de symétrie est valable même pour des molécules diatomiques homonucléaires où les noyaux sont des isotopes différents (ex : ${}^6\text{Li}{}^7\text{Li}, {}^{16}\text{O}{}^{18}\text{O}, \dots$)

iii) Symétrie due à l'échange des noyaux

Dans le cas où les noyaux sont identiques (homonucléaires, même isotope), la fonction d'onde totale est dite symétrique (s) si elle ne change pas de signe après un échange des noyaux et antisymétrique (a) dans le cas contraire.

iv) Parité des niveaux rotationnels

Cette classification est effectuée suivant le comportement du produit de la fonction d'onde électronique Φ_{el} et de la fonction d'onde rotationnelle Φ_{rot} , dans une réflexion par rapport à l'origine. Pour les états $\Sigma(\Lambda=0)$, les configurations Σ^+ ont, pour les niveaux rotationnels avec un nombre quantique J pair, une parité +, et pour les nombres quantiques impairs une parité -, et inversement pour les configurations Σ^- . Pour les états électroniques avec $\Lambda \neq 0$, il existe une composante + et une composante - pour chaque valeur de J (sauf pour les diatomiques homonucléaires avec un spin nucléaire nul).

v) Symétrie e/f

C'est une notation définie par Brown et col. [6], pour les niveaux rotationnels dans une molécule linéaire.

$$\left\{ \begin{array}{l} e \rightarrow \text{parité} = (-1)^J \\ f \rightarrow \text{parité} = -(-1)^J \end{array} \right\} \text{ pour J entier}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} e \rightarrow \text{parité} = (-1)^{J-1/2} \\ f \rightarrow \text{parité} = -(-1)^{J-1/2} \end{array} \right\} \text{ pour J demi-entier}$$

b) Règles de sélection des transition moléculaires

Dans ce paragraphe nous ne considérerons que les règles de sélection concernant les transitions dipolaires électriques $\langle \Psi_a | \mathbf{E}, \mathbf{D} | \Psi_b \rangle$, en se limitant à une récapitulation sans démonstration. Elles sont semblables à celles qui régissent les transitions atomiques [2,7].

i) Règles de sélection générales

Comme dans le cas atomique, la règle de sélection pour le moment cinétique total J, dans le cas dipolaire électrique, prévoit que :

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ avec la restriction } J = 0 \leftarrow / \rightarrow J = 0$$

Pour les symétries +/-, les règles de sélection prévoient que les termes + peuvent se combiner avec les termes -, et vice-versa :

$$+ \leftarrow / \rightarrow +, - \leftarrow / \rightarrow -, + \leftrightarrow -$$

Quant à la symétrie par rapport à l'échange des noyaux, les transitions possibles sont celles où il n'y a pas de brisure de symétrie :

$$a \leftrightarrow a, s \leftrightarrow s, s \leftarrow / \rightarrow a$$

Dans le cas des molécules homonucléaires, les transitions possibles sont celles impliquant des états de parité g/u différente,

$$u \leftrightarrow g, u \leftarrow / \rightarrow u, g \leftarrow / \rightarrow g$$

Dans les cas a) et b) sont permises les transitions entre les états Σ qui ont la même parité.

$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \Sigma^+ \leftarrow / \rightarrow \Sigma^-$, et dans le cas c) les transitions entre les états 0 qui ont aussi la même parité

$$0^+ \leftrightarrow 0^+, 0^- \leftrightarrow 0^-, 0^+ \leftarrow / \rightarrow 0^-$$

ii) Règles de sélection pour le moment cinétique de spin

Puisque l'opérateur du moment dipolaire n'agit pas sur le spin, on peut considérer en 'première approximation' ses effets comme négligeables sur ce dernier. On a donc :

$$\Delta S = 0$$

$\Delta \Sigma = 0$ pour le cas a), mais il ne s'agit pas d'une règle de sélection absolue.

iii) Règles de sélection sur les nombres quantiques Λ et Ω

Dans les cas où ces nombres quantiques sont définis les règles de sélection sont les suivantes :

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1, \text{ pour les cas a) et b)}$$

$$\Delta\Omega = 0, \pm 1, \text{ pour les cas a) et c)}$$

La règle de sélection concernant le moment cinétique total J , dans le cas le plus général ($\Delta J=0, \pm 1$), induit la possibilité de formation de trois branches :

$$\Delta J = J' - J'' = + 1 \rightarrow \text{branche P}$$

$$\Delta J = J' - J'' = 0 \rightarrow \text{branche Q}$$

$$\Delta J = J' - J'' = - 1 \rightarrow \text{branche R}$$

où la notation ' indique l'état électronique supérieur et '' l'état électronique inférieur. Pour le nombre quantique vibrationnel v , il n'y a pas de règle de sélection lors de transitions entre états électroniques différents.

1.2 - THEORIE DES PERTURBATIONS

Jusqu'à ce point de l'exposé, tous les calculs reposent sur la validité de l'approximation de Born-Oppenheimer. Mais, parfois les transitions observées dans un spectre ne peuvent pas être réduites dans un développement simple comme celui de l'équation (1-20). Dans ce cas, un examen des éléments négligés dans l'approximation de Born-Oppenheimer s'avère nécessaire, et conduit à utiliser la théorie des perturbations.

1.2.1. THEORIE DES PERTURBATIONS INDEPENDANTES DU TEMPS

Prenons comme point de départ le hamiltonien moléculaire dans l'approximation de Born-Oppenheimer H_0 . Supposons que le hamiltonien "réel" du système puisse être écrit comme étant :

$$H' = H_0 + V \tag{1.22}$$

où le terme V est introduit comme une correction (ou perturbation). On considérera ici seulement les perturbations qui ne dépendent pas du temps (la même condition s'applique au terme H_0). On considère, de plus, que le terme de correction est petit par rapport à H_0 .

On procède alors de la façon suivante : considérons les fonctions propres $\Psi^{(0)}$ qui sont des

fonctions propres du hamiltonien H_0 (dans le cas des molécules diatomiques, les fonctions propres $\Psi^{(0)}$ sont les fonctions d'onde dans l'approximation de Born-Oppenheimer).

On peut donc écrire :

$$H^0\Psi^{(0)} = E^0\Psi^{(0)} \quad (1.23)$$

$E^{(0)}$ pouvant être représenté par un développement de Dunham.

On souhaite alors obtenir les solutions de l'équation :

$$H_n \Psi_n = (H_n^0 + V_n) \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (1.24)$$

ou, en d'autres termes, les fonctions propres Ψ_n et les valeurs propres E_n pour l'hamiltonien "perturbé" H .

Prenons un système simple à deux niveaux. Supposons que les deux fonctions propres de H^0 , Ψ_1 et Ψ_2 soient connues, avec les énergies correspondantes E_1 et E_2 .

La fonction d'onde totale Ψ en (1.23) peut s'écrire comme une combinaison linéaire de Ψ_1 et Ψ_2 :

$$\Psi = a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2 \quad (1.25)$$

En remplaçant Ψ par sa valeur dans (1.23) on peut obtenir :

$$a_1(H-E)|1\rangle + a_2(H-E)|2\rangle = 0 \quad (1.26)$$

En multipliant à gauche par les fonctions d'onde $|1\rangle$ et $|2\rangle$:

$$a_1(H_{11} - E) + a_2 H_{12} = 0$$

$$(1.27)$$

$$a_1 H_{21} + a_2(H_{22} - E) = 0$$

où $H_{mn} = \langle m|H|n\rangle$. Le déterminant des coefficients a_1 et a_2 doit être nul pour que l'on puisse obtenir des solutions non-triviales du système (1.26).

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{21} \\ H_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (1.28)$$

La résolution de ce système donne les valeurs de l'énergie.

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2} \left\{ (H_{11} - H_{22})^2 + 4 H_{12} H_{21} \right\}^{1/2} \quad (1.29)$$

ou :

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2} \left\{ \delta^2 + 4 H_{12} H_{21} \right\}^{1/2}, \text{ avec } \delta = (H_{11} - H_{22})$$

La figure 1.9 schématise la position des niveaux dits "perturbés" E_+ et E_- en fonction de δ . Les niveaux non perturbés sont indiqués par les droites tiretées. Dans cet exemple particulier la valeur de H_{12} est 2.5 cm^{-1} .

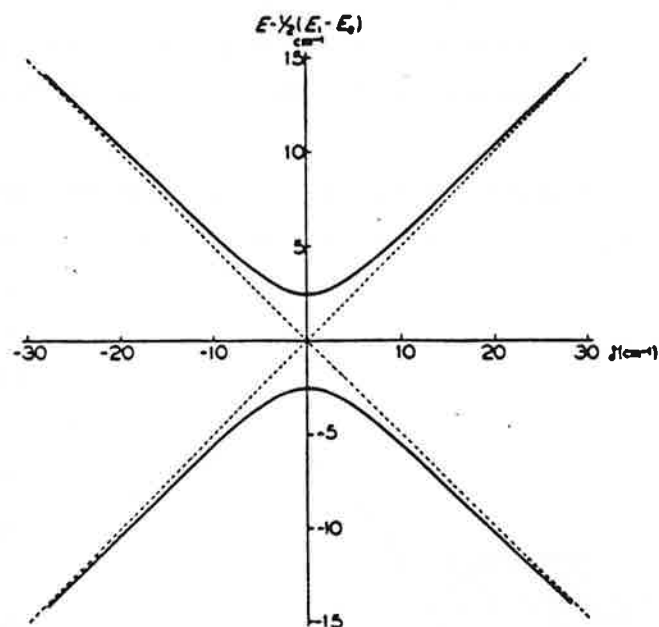


Figure 1.9

1.2.2. REGLES DE SELECTION POUR LES PERTURBATIONS.

- 1) Les deux états doivent avoir la même valeur de moment cinétique total J , $\Delta J = 0$.
- 2) Les états doivent avoir la même multiplicité $2S + 1$, $\Delta S = 0$

- 3) Les valeurs de la projection du moment cinétique électronique Λ peuvent différer de 0 ou ± 1 ($\Delta\Lambda = 0, \pm 1$). Les perturbations entre les états avec $\Delta\Lambda = 0$ sont appelées homogènes, et sont indépendantes de la valeur de J . Pour les perturbations avec $\Delta\Lambda = \pm 1$, dites hétérogènes, les termes non-diagonaux de (1.28), H_{12} et H_{21} sont dépendants de J .
- 4) Les états doivent être positifs ou négatifs, + \leftrightarrow -.
- 5) Pour les molécules homonucléaires, les états doivent avoir la même symétrie par rapport à l'échange des noyaux $s \leftrightarrow s$, $a \leftrightarrow a$, $s \leftrightarrow - \rightarrow a$.

1.3. LA METHODE R.K.R.

Une méthode pour calculer l'énergie potentielle et sa variation avec la distance internucléaire dans un état électronique a été développée par Rydberg, Klein et Rees [8], méthode connue sous l'abréviation de méthode R.K.R.. Fondée sur des principes semi-classiques, elle fournit les valeurs de l'énergie et des points tournants de la courbe d'énergie potentielle à partir des valeurs des paramètres vibrationnels et rotationnels $G(v)$, $B(v)$ obtenus par une réduction de type Dunham des données spectroscopiques.

Une brève description de la méthode peut être faite de la façon suivante :

Les deux conditions quantiques nécessaires pour évaluer les points tournants classiques r_1 et r_2 du

mouvement vibrationnel pour une énergie donnée U sont représentées en termes d'aire comprise entre la droite d'énergie constante U et le potentiel effectif ϕ_{eff} . De l'examen de la figure 1.10, nous pouvons écrire que cette aire est égale à :

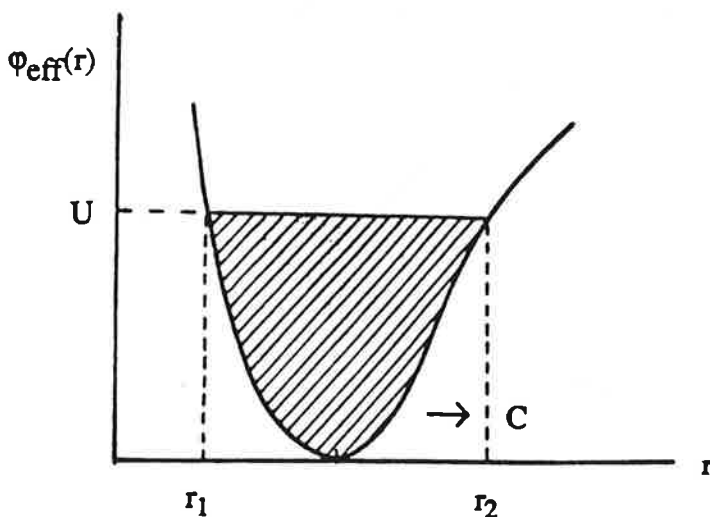


Figure 1.10

$$A = \int_{r_1}^{r_2} (U - \phi_{\text{eff}}) dr \quad (1.30)$$

où

$$\varphi_{\text{eff}} = \varphi(r) + \frac{K}{r^2},$$

$$\frac{K}{r^2} = \frac{J(J+1)}{r^2} \text{ étant l'énergie rotationnelle.}$$

Nous pouvons aussi vérifier que :

$$\left[\frac{\partial A}{\partial U} \right]_K = \int_{r_1}^{r_2} dr = r_2 - r_1 \equiv f \quad (1.31)$$

et

$$\left[\frac{\partial A}{\partial K} \right]_U = - \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2} = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \equiv g \quad (1.32)$$

Comme U et K sont directement reliés aux énergies vibrationnelles et rotationnelles, il nous reste seulement à écrire A en fonction de l'énergie pour résoudre le problème. Pour cela, considérons les intégrales eulériennes du premier ordre où :

$$\int_a^b \left[\frac{x-a}{b-x} \right]^{1/2} dx = \int_a^b \left[\frac{b-x}{x-a} \right]^{1/2} dx = \frac{\pi}{2} (b-a)$$

On peut déduire de ce qui précède une nouvelle expression de U- φ_{eff} :

$$(U - \varphi_{\text{eff}}) = \frac{2}{\pi} \int_{\varphi_{\text{eff}}}^U \left[\frac{U-E}{E-\varphi_{\text{eff}}} \right]^{1/2} dE$$

L'intégrale exprimant l'aire se transforme alors en :

$$A = \frac{2}{\pi} \int_{r_1}^{r_2} \int_{\varphi_{\text{eff}}}^U \left[\frac{U-E}{E-\varphi_{\text{eff}}} \right]^{1/2} dE dr \quad (1.33)$$

ou :

$$A = \frac{2}{\pi} \int_{U_0}^U (U-E)^{1/2} \oint_C \frac{dr}{(E-\varphi_{\text{eff}})^{1/2}} dE \quad (1.34)$$

U_0 correspond au point où la valeur de φ_{eff} est minimale et l'intégrale fermée est évaluée le long du circuit C (Figure 1.10). L'approximation semi-classique consiste à considérer que l'intégrale d'action pour le cas de la vibration est donnée par :

$$I = \oint p dq = (2\mu)^{1/2} \oint (E-\varphi_{\text{eff}})^{1/2} dr = (v + \frac{1}{2})h \quad (1.35)$$

et

$$\frac{dI}{dE} = \left[\frac{\mu}{2} \right]^{1/2} \oint (E-\varphi_{\text{eff}})^{-1/2} dr \quad (1.36)$$

En remplaçant (1.36) dans (1.34), on obtient

$$A = \left[\frac{2\mu}{\pi} \right]^{1/2} \int_{U_0}^U (U-E)^{1/2} \frac{dI}{dE} dE = \left(\frac{2\mu}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^{I'} (U-E)^{1/2} dI \quad (1.37)$$

où $E \equiv E(I, K)$ et I' est la valeur où $E \equiv U$.

La règle de quantification de Bohr-Sommerfeld identifie I avec $(v+1/2)h$, comme vu en (1.35), et K avec $J(J+1)h$. L'énergie E est donnée par un développement en $(v+1/2)h$ et $J(J+1)h$ (1.20), ce qui indique que l'aire A peut être calculée à partir de la relation (1.37).

1.4. LA METHODE I.P.A. (Inverted Perturbation Analysis)

La méthode I.P.A., contrairement à la méthode R.K.R., est une méthode purement quantique où la théorie des perturbations au premier ordre est utilisée comme correction des courbes de potentiel obtenues d'une manière approchée (par exemple, par la méthode R.K.R.).

Cette méthode, mise au point par Kosman et Hinze [9], a été reprise peu de temps après par Vidal et Scheingraber [10].

Soit le hamiltonien de la molécule diatomique dans l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$(H_0 + H_{\text{rot}}) \Psi_{v_j}(r) = E_{v_j} \Psi_{v_j}(r) \quad (1.38)$$

où

$$H_0 = - \left[\frac{\hbar}{4\pi\mu c} \right] \frac{d^2}{dr^2} + U_0(r) \quad (1.39)$$

avec r =distance internucléaire, μ =masse réduite et U_0 =énergie potentielle et :

$$H_{\text{rot}} = - \left[\frac{\hbar}{4\pi\mu c} \right] \frac{J(J+1)}{r^2} \quad (1.40)$$

énergie de rotation (ici, pour le cas d'un état $^1\Sigma$).

Le but de la méthode est d'optimiser l'énergie potentielle U_0 pour que les valeurs propres calculées par (1.38) soient aussi proches que possible des valeurs déduites de l'expérience. Pour cela, on utilise comme point de départ un potentiel $U_0^0(r)$ (calculé par la méthode RKR, par exemple), et on suppose que la valeur exacte de l'énergie potentielle diffère de $U_0^0(r)$ par une correction $\Delta U_0(r)$:

$$U_0(r) = U_0^0(r) + \Delta U_0(r) \quad (1.41)$$

Dans ces conditions le hamiltonien exact diffère du hamiltonien de départ par une correction $\Delta U_0(r)$:

$$U_0 + H_{\text{rot}} = H_0^0 + H_{\text{rot}} + \Delta U_0(r) \quad (1.42)$$

où H_0^0 est obtenu en remplaçant $U_0(r)$ par $U_0^0(r)$ en (1.39). La correction à apporter à l'énergie totale due à $\Delta U_0(r)$ peut être obtenue par la théorie des perturbations :

$$\Delta E_{v_j} = \left\langle \Psi_{v_j}^0 \mid \Delta U_0(r) \mid \Psi_{v_j}^0 \right\rangle \quad (1.43)$$

où les fonctions d'onde $\Psi_{v_j}^0$ sont calculées en (1.38) avec $U_0(r) \equiv U_0^0(r)$.

La correction $\Delta U_0(r)$ est évaluée à partir de la correction en énergie ΔE_{v_j} . Cette correction en énergie ΔE_{v_j} peut être directement calculée en faisant :

$$\Delta E_{v_j} = E_{v_j} - E_{v_j}^0,$$

où E_{vJ} correspond à l'énergie "expérimentale" et E_{vJ}^0 à l'énergie obtenue comme solution de l'équation (1.38), $U_0^0(r)$ étant l'énergie potentielle. Possédant la correction ΔE_{vJ} , on développe la correction de l'énergie potentielle $\Delta U_0(r)$ en une série de fonctions $f_i(r)$ connues (par exemple, en polynômes de Legendre $P_i(x)$) :

$$\Delta U_0(r) = \sum_i c_i f_i(r),$$

et les coefficients c_i peuvent alors être déterminés par une méthode de moindres carrés :

$$\Delta E_{vJ} = \sum_i c_i \left\langle \psi_{vJ}^0 \left| f_i(r) \right| \psi_{vJ}^0 \right\rangle \quad (1.44)$$

La méthode est répétée, en prenant maintenant pour le calcul suivant $U_0(r)$ comme potentiel de départ, jusqu'à l'obtention de la convergence souhaitée.

1.5. POTENTIEL A LONGUE DISTANCE INTERNUCLEAIRE. THEORIE DE LeROY ET BERNSTEIN.

Comme il a été montré précédemment, les niveaux d'énergie d'un état électronique peuvent être représentés par un polynôme de Dunham. Mais, plus on s'approche de la limite de dissociation de l'état, plus les termes du polynôme sont nombreux. Ces polynômes convergent difficilement au voisinage de la limite de dissociation, et généralement divergent à la limite.

Pour cette raison, la description de la courbe de potentiel près de la limite de dissociation est un problème très délicat. La façon de traiter l'énergie potentielle près de la limite de dissociation, consiste à considérer un atome comme un élément perturbatif pour l'autre atome. Ceci conduit à l'expression multipolaire qui s'écrit suivant un développement en puissance de $1/r$:

$$V(r) = D_e - \sum_{m \geq n} \frac{C_m}{r^m} \quad (1.45)$$

où D_e est l'énergie de dissociation de l'état électronique, r est la distance internucléaire, m est un nombre entier supérieur à \tilde{n} (\tilde{n} étant la puissance du terme prépondérant attractif) et C_m sont les

coefficients calculés par la méthode perturbative. A la limite de dissociation de l'état électronique la liaison est rompue et il reste deux atomes séparés dont la nature détermine les termes prépondérants du développement (1.45) ainsi que les signes des coefficients C_m .

La théorie des perturbations au premier ordre fait apparaître les termes avec $m \geq 1$, et au deuxième ordre ceux pour lesquels $m \geq 4$. Le nombre m est pair pour les termes de dispersion et impair pour les termes d'induction. Si les termes dominants ont le même signe, le potentiel d'interaction à grande distance internucléaire peut être approché par l'expression [11]:

$$V(r) \cong D_e - \frac{C_n}{r^n} \quad (1.45a)$$

où n prend une valeur, en générale, non entière. Dans cette approximation, lorsque la valeur de r augmente celle de m tend vers n , ordre du premier terme du développement (1.45).

Les termes qui contribuent au développement multipolaire peuvent être classés en fonction de la puissance de $1/r$ de la façon suivante :

$n=1$ - terme coulombien qui est présent seulement dans le cas où l'un des atomes est chargé. Le terme C_1 prend la valeur $C_1 = Z_A Z_B e^2$ où $Z_A e$ et $Z_B e$ sont respectivement les charges des atomes A et B.

$n=2$ - terme d'interaction monopole-dipole. Ce terme existe dans le cas où un atome électroniquement excité interagit avec une autre particule.

$n=3$ - terme d'interaction dipole-dipole. Ce terme apparaît dans les cas de l'interaction entre deux atomes excités ainsi que dans les cas où les atomes sont chacun dans des états atomiques différents pour lesquels une transition dipolaire électrique est permise (par exemple l'état $B^1\Pi_u$ de Na_2 qui se dissocie en $\text{Na}(3p^2P_{1/2}) + \text{Na}(3s^2S_{1/2})$).

$n=4$ - au premier ordre, le terme C_4 provient de l'interaction entre un atome possédant un moment dipolaire (un atome excité électroniquement), et un atome avec un moment quadrupolaire permanent (par exemple, l'isotope de masse 16 de l'oxygène ^{16}O).

- au deuxième ordre, le terme avec $n=4$ provient principalement de l'interaction entre un atome neutre et un ion. Dans ce cas, C_4 prend la valeur $C_4 = Ze^2\alpha/2$, où Ze est la charge ionique et α la polarisabilité de l'atome neutre.

$n=5$ - terme d'interaction quadrupole-quadrupole. Ce terme, obtenu à partir de la théorie des perturbations au premier ordre, apporte une contribution dans le cas des interactions entre les atomes qui ne sont pas dans des états S, ainsi que dans le cas où les atomes sont identiques et dans deux états où une transition quadrupolaire est permise (par exemple S+D, P+F, ...).

Les termes $n=6, 8$ et 10 sont obtenus par la théorie des perturbations au deuxième ordre et contribuent toujours au potentiel. Dans le cas où l'état moléculaire résulte de l'interaction entre deux atomes S non chargés, le terme $n=6$ devient le terme dominant de l'équation (5.1), donc $\tilde{n}=6$. Pour

les états électroniques fondamentaux des alcalins les termes C_6 , C_8 et C_{10} sont toujours attractifs (positifs dans l'équation (5.1)), mais pour des états excités, formés à partir d'atomes dans des états différents, ces termes peuvent être positifs ou négatifs.

Une limite inférieure de validité du développement multipolaire a été proposée par Le Roy. Ce critère est lié aux rayons des couches des électrons de valence des atomes A et B [12]. Le développement est valable pour des distances internucléaires telles que :

$$R > 2 \left[\langle r_A^2 \rangle^{1/2} + \langle r_B^2 \rangle^{1/2} \right] \quad (1.46)$$

Il résulte de l'expression (1.46) que cette représentation n'est valable que pour de grandes distances internucléaires. Généralement, les courbes de potentiel que l'on peut déduire de l'analyse des spectres se situent dans une région de distance internucléaire où les forces d'échange jouent un rôle très important. Le terme d'échange E_{exch} est négatif pour les états liés et positif pour les états non-liés mais sa loi de variation avec la distance internucléaire n'est pas connue. Une formule empirique semble cependant bien la représenter :

$$E_{\text{exch}} = Ae^{-\alpha r} \quad (1.47)$$

On peut, alors, exprimer le potentiel près de la limite de dissociation comme :

$$V(r) = D_e - \sum_m \frac{C_m}{r^m} - Ae^{-\alpha r} \quad (1.48)$$

1.5.1. THEORIE DE LeROY-BERNSTEIN

Pendant de nombreuses années la méthode employée pour déterminer l'énergie de dissociation d'un état électronique a été celle développée par Birge et Sponer. Cette méthode est basée sur la dépendance, supposée linéaire, entre $\Delta G \equiv [G(v+1) - G(v)]$ et le nombre quantique v . La linéarité est vérifiée pour le potentiel de Morse. La Figure 1.11 montre un cas réel de l'état $B^3\Pi^+$ ou du dimère d'iode [14] :

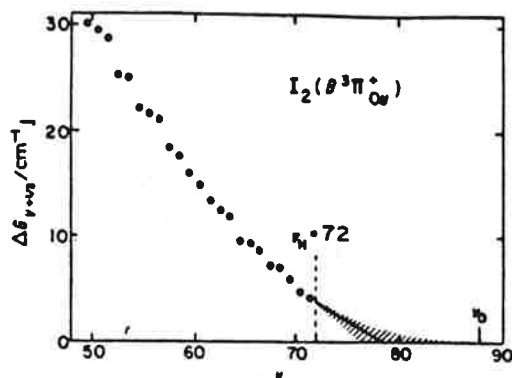


Figure 1.11
Méthode de Birge-Sponer appliquée à l'état électronique
 $B^3\Pi_{0u}^+$ de la molécule d'iode (I_2).

L'énergie de dissociation peut être obtenue en additionnant à l'énergie du plus haut niveau vibrationnel observé (v_H), l'aire de la courbe extrapolée entre v_H et l'intersection avec l'axe horizontal. L'incertitude de cette méthode est liée directement à la façon dont la courbe est extrapolée (voir région hachurée sur la figure 1.11).

Une façon plus précise de déterminer l'énergie de dissociation a été proposée par Le Roy et Bernstein [15]. Cette méthode est basée sur une approximation semi-classique des valeurs propres du potentiel $V(r)$ (la même que celle utilisée dans la méthode RKR) :

$$v + \frac{1}{2} = \left(\frac{2\mu}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \int_{R_1}^{R_2} [G(v) - V(R)]^{1/2} dR \quad (1.49)$$

où μ est la masse réduite, R_1 et R_2 sont les points tournants classiques pour lesquels $G(v) = V(R)$. En différenciant l'équation (1.49) par rapport à $G(v)$ on obtient :

$$\frac{dv}{dG(v)} = (\pi\hbar)^{-1} \left(\frac{1}{2}\mu \right)^{1/2} \int_{R_1}^{R_2} [G(v) - V(R)]^{-1/2} dR \quad (1.50)$$

La figure 1.12 présente les valeurs de l'intégrand de l'équation (1.50) pour un potentiel de Lennard-Jones (12,6) :

$$V_{LJ} = D \left[\left(\frac{R_e}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_e}{R} \right)^6 \right], \text{ avec } D = 1 \text{ et } R_e = 1.$$

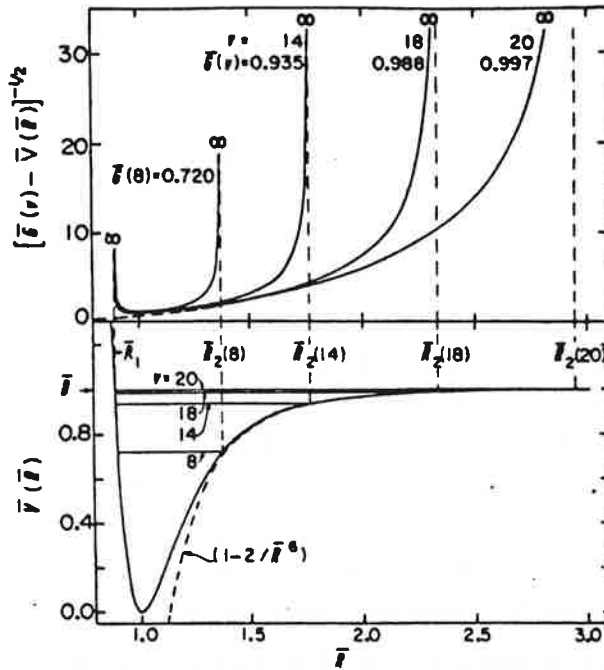


Figure 1.12

Valeurs de l'intégrand de l'équation (1.50) pour différentes valeurs des points tournants.

On peut en déduire que les contributions les plus importantes sont celles qui proviennent des régions les plus proches des points tournants. De plus l'anharmonicité du potentiel introduit une part prépondérante aux régions situées au voisinage des points tournants extérieurs, le poids de celles-ci augmentant à mesure que l'on s'approche de la dissociation. Cela signifie que l'on peut remplacer dans (1.50) $V(R)$ par une expression qui représente correctement les énergies pour les points tournants extérieurs, et qui soit approximative ailleurs. Pour cela on peut utiliser le développement multipolaire de la forme :

$$V(R) = D - \frac{C_n}{R^n}$$

En faisant le changement de variables pour intégrer (1.50) on obtient (voir Appendice A).

$$\frac{dG(v)}{dv} = K_n [D - G(v)]^{(n+2)/2n}$$

ou encore :

$$\frac{dG(v)}{dv} = \frac{K_n}{\mu^{1/2} (C_n)^{1/n}} [D-G(v)]^{(n+2)/2n} \quad (1.51)$$

dans laquelle K_n a pour expression :

$$K_n = (2\pi)^{1/2} \left[\frac{n\Gamma(1+\frac{1}{n})}{\Gamma(\frac{1}{2} + \frac{1}{n})} \right], \Gamma \text{ étant la fonction gamma.}$$

En intégrant l'équation (1.51), on obtient :

$$G(v) = D - [(v_D - v) H_n]^{[2n/(n-2)]} \quad (1.52)$$

où $H_n = [(n-2)/2n]K_n$ et v_D est une constante d'intégration. Pour les cas où $n > 2$, v_D prend un sens physique comme valeur effective (en général non-entière) du nombre quantique de vibration à la limite de dissociation. Cette méthode permet, lorsque les valeurs expérimentales de $G(v)$ ont été déterminées, d'obtenir C_n , v_D et D .

1.6. CONCLUSION

Les théories et méthodes traitées dans ce chapitre sont celles qui seront utilisées au cours de ce mémoire pour le traitement des données et l'analyse des spectres de la molécule alcaline mixte NaLi.

REFERENCES DU CHAPITRE 1.

- [1] - P.W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 2^{ème} Edition, 1983.
- [2] - G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Co., 2^{ème} Edition, 1950.
- [3] - J. Baudon, *Fundamental of Molecular Physics*, in Proceedings of Summer School on Chemical Photophysics, Les Houches, Eds. P. Glorieux, D. Lecler, R. Vetter, Editions du CNRS, 1979.
- [4] - L. Landau, E.M. Lifchitz, *Quantum Mechanics - Non relativistic theory*, Vol. 3, Pergamon Press, 1958.
- [5] - J.L. Dunham, *Phys. Rev.*, 41, 721 (1932).
- [6] - J.M. Brown, J.T. Hougen, K.-P. Huber, J.W.C. Johns, I. Kopp, H. Lefebvre-Brion, A.J. Merer, D.A. Ramsay, J. Rostas, R.N. Zare, *J. Mol. Spect.*, 55, 500 (1975).
- [7] - C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique Quantique*, Hermann Editeurs, 2^{ème} Edition, 1977.
- [8] - R. Rydberg, *Z. Physik*, 73, 376 (1931); 80, 514 (1933); O. Klein, *Z. Physik*, 76, 226 (1932); A.L.G. Rees, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 59, 998 (1947).
- [9] - W. Kosman, J. Hinze, *J. Mol. Spect.*, 56, 93 (1975).
- [10] - C.R. Vidal, H. Scheingraber, *J. Mol. Spect.*, 65, 46 (1977).
- [11] - H. Margenau, *Rev. Mod. Phys.*, 11, 1 (1939).
- [12] - R.J. Leroy, *Energy Levels of a Diatomic near Dissociation*, Specialist Periodical Reports, (Chemical Society, Burlington House, London), Vol. 1, 113, 1973.
- [13] - R.T. Birge, H. Sponer, *Phys. Rev.*, 28, 259 (1926).
- [14] - W.G. Brown, *Phys. Rev.*, 38, 709 (1931).
- [15] - R.J. LeRoy, R.B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 52, 3869 (1970).



**"Frankly, I'd be satisfied now if I could even
turn gold into lead."**



Figure 1. A schematic diagram of the experimental setup for the study of the effect of the concentration of the solution on the rate of the reaction.

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Dans ce chapitre seront traitées les techniques expérimentales utilisées pour l'étude de la molécule mixte NaLi. La première partie sera consacrée à la spectrométrie par transformation de Fourier, ses principes de base et ses avantages par rapport aux autres méthodes d'analyse spectroscopique. La deuxième partie traitera des sources utilisées pour l'obtention de la molécule NaLi, et la troisième exposera le principe de la fluorescence induite par laser et montrera l'intérêt de son utilisation en spectrométrie de Fourier en particulier.

2.1. SPECTROMETRIE PAR TRANSFORMATION DE FOURIER

Cette méthode remonte à la mise au point de l'interféromètre à deux ondes, par A.A. Michelson en 1880. A cette époque, Michelson mesurait les variations d'intensité en utilisant l'oeil comme détecteur et avait fait des estimations sur les spectres Zeeman. Ce n'est que 70 ans plus tard, vers 1950, que l'intérêt de la spectrométrie de Fourier a été mis en évidence par P. Jacquinot et P. Fellgett. Les progrès dans ce domaine ont été de plus en plus nombreux et actuellement la spectrométrie de Fourier remplace les méthodes conventionnelles de spectroscopie optique.

2.1.1. PRINCIPES DE LA SPECTROMETRIE DE FOURIER

Considérons un interféromètre de Michelson éclairé par une source lumineuse S, comme dans le schéma ci-dessous (Figure 2.1):

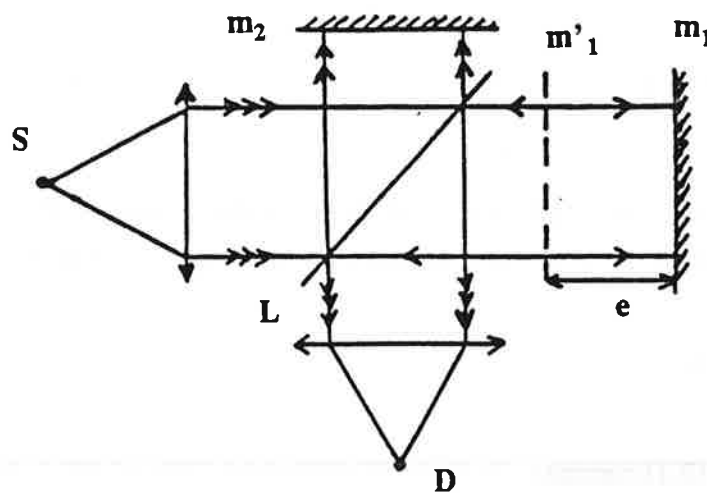


Figure 2.1
Schéma de l'interféromètre de Michelson.

où,

L est la lame séparatrice,

D est le détecteur de radiation

m_1 est le miroir mobile et

m'_1 est son image par L

m_2 est le miroir fixe

$2e$ est la différence de chemin optique entre deux rayons lumineux secondaires issus d'un même rayon primaire.

Soit une source ponctuelle S d'étendue spectrale $\Delta\sigma[\sigma_1, \sigma_2]$ (σ est exprimé en nombres d'ondes) et de luminance $B(\sigma)$ telle que $B(\sigma)=0$ pour $\sigma \notin [\sigma_1, \sigma_2]$. Dans ce cas, le flux lumineux Φ reçu par le détecteur, est égal à :

$$\Phi(\delta) = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} B(\sigma) \cos^2(\pi\sigma\delta) d\sigma$$

où $\delta=2e$ est la différence de chemin optique entre les deux ondes.

La partie du flux lumineux Φ dépendant de δ peut s'écrire, à une constante près, de la façon suivante :

$$I(\delta) = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} B(\sigma) \cos 2\pi\sigma\delta d\sigma$$

ou encore

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\sigma) \cos 2\pi\sigma\delta d\sigma \quad (2.1)$$

$I(\delta)$ est alors la variation d'intensité en fonction de la différence de marche δ , ou interférogramme collecté par le détecteur D. Si on considère $B_p(\sigma)$ comme étant la partie paire de la fonction $B(\sigma)$,

$$B_p(\sigma) = \frac{1}{2} [B(\sigma) + B(-\sigma)]$$

on peut écrire l'équation (2.1) comme :

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B_p(\sigma) \cos 2\pi\sigma\delta d\sigma$$

$I(\delta)$ est alors défini comme la transformée de Fourier de la fonction $B_p(\sigma)$:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B_p(\sigma) e^{2i\pi\sigma\delta} d\sigma$$

Donc, la luminance $B_p(\sigma)$ s'obtient par transformation de Fourier inverse de $I(\delta)$:

$$B_p(\sigma) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) e^{-2i\pi\sigma\delta} d\delta$$

$I(\delta)$ étant aussi une fonction paire, $B_p(\sigma)$ est la transformée de Fourier en cosinus de $I(\delta)$:

$$B_p(\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos 2\pi\sigma\delta d\delta$$

Dans notre cas, pour s'affranchir des fluctuations du fond continu de la source, la différence de marche de chaque échantillon (voir § 2.3) est modulée par une fonction en créneau, prenant les valeurs $(\delta+\Delta/2)$ et $(\delta-\Delta/2)$. L'interférogramme $I(\delta)$ est obtenu par démodulation en faisant la différence $[\Phi(\delta+\Delta/2) - \Phi(\delta-\Delta/2)]$. On obtient donc une quantité proportionnelle à :

$$I'(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B_p(\sigma) \sin \pi\sigma\delta \sin 2\pi\sigma\delta d\sigma$$

En posant $B_i(\sigma) = B_p(\sigma) \sin \pi\sigma\delta$ où, maintenant $B_i(\sigma)$ est une fonction impaire, on obtient :

$$B_i(\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} I'(\delta) \sin 2\pi\sigma\delta d\delta \quad (2.2)$$

où $B'_i(\sigma)$ est la transformée de Fourier en sinus de $I'(\delta)$.

Tout cela montre que, une fois en possession de l'interférogramme $I(\delta)$ (ou $I'(\delta)$), on peut obtenir le spectre entier de la source S , dans le domaine spectral $[\sigma_1, \sigma_2]$, par le calcul d'une transformée de Fourier. Maintenant, nous allons étudier la fonction $B(\sigma)$. Pour des raisons de simplification, on se limitera à l'étude de la fonction paire $B_p(\sigma)$, une étude semblable étant applicable à $B_i(\sigma)$.

2.1.2.FONCTION D'APPAREIL

Dans le cas réel la borne d'intégration supérieure de l'équation (2.1) ne peut atteindre une valeur infinie car la différence de marche δ est physiquement limitée à une valeur maximale L . La valeur de $B_p(\sigma)$ calculée est alors une valeur approchée $B'_p(\sigma)$ et on en déduit que l'appareil a une résolution finie ou limitée.

On obtient $B'_p(\sigma)$ comme :

$$B'_p(\sigma) = \int_{-L}^{+L} I(\delta) \cos 2\pi\sigma\delta \, d\delta \quad (2.3)$$

Cela est équivalent à tronquer l'interférogramme entre $[-L,+L]$. Définissons alors une fonction créneau $C_0(\delta)$ comme (Figure 2.2):

$$C_0(\delta) = \begin{cases} 1, & -L \leq \delta \leq +L \\ 0, & -L > \delta > +L \end{cases}$$

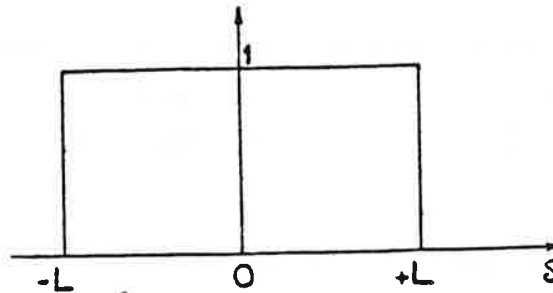


Figure 2.2
Fonction créneau $C_0(\delta)$.

L'équation (2.3) devient alors :

$$B'_p(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_0(\delta) I(\delta) \cos 2\pi\sigma\delta \, d\delta \quad (2.4)$$

Dans ce cas, $B'_p(\sigma)$ est la transformée de Fourier de $C_0(\delta)I(\delta)$. On sait que la transformée de Fourier d'un produit de fonctions est égale à la convolution (notée \otimes) des transformées de Fourier des fonctions :

$$B'_p(\sigma) = B_p(\sigma) \otimes F_0(\sigma), \text{ où } F_0(\sigma) \text{ est la transformée de Fourier de } C_0(\delta).$$

$$F_0(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_0(\delta) \cos 2\pi\sigma\delta \, d\delta$$

donc

$$F_0(\sigma) = 2L \operatorname{sinc} [2\pi\sigma L], \text{ (Figure 2.3)}$$

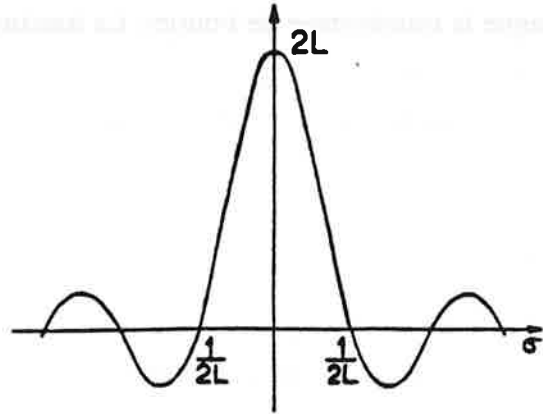


Figure 2.3
Transformée de Fourier de $C_0(\delta)$.

On obtient alors $B'_p(\sigma)$:

$$B'_p(\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} B_p(\sigma') F_0(\sigma - \sigma') \, d\sigma'$$

La fonction $F_0(\sigma)$ est appelée fonction d'appareil théorique (valable pour une source ponctuelle) et est directement liée à la résolution. La limite de résolution $\delta\sigma$ correspond à la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil. Ici $\delta\sigma \approx 1/2L$, donc le pouvoir de résolution R_0 , défini comme $\sigma/\delta\sigma$, sera d'autant plus grand que L sera grand.

La fonction d'appareil $F_0(\sigma)$ présente des maximums secondaires (voir Figure 2.3) qui peuvent perturber le spectre obtenu. Pour les éliminer, un traitement numérique appelé apodisation (du grec, apodos=sans pieds) est effectué au moment du calcul de la transformée de Fourier. Ce traitement consiste à multiplier l'interférogramme par une fonction décroissante de la différence de marche dont la transformée de Fourier possède des maximums secondaires très faibles (ex : une fonction triangulaire), ou nuls (ex : une courbe de Gauss).

Un autre facteur joue un rôle important dans la définition de la fonction d'appareil d'un spectromètre par transformation de Fourier : l'ouverture angulaire finie Ω du faisceau à l'entrée de l'interféromètre. En effet le flux $\Phi(\delta)$ transmis dans le cas d'une distribution spectrale étroite centrée en σ_0 est [1] :

$$\Phi(\delta) = \mathcal{F} [B(\sigma_0)] \operatorname{sinc} \left[\pi\sigma_0 \frac{\Omega}{2\pi} \right] \cos 2\pi\sigma_0\delta \left(1 - \frac{\Omega}{4\pi} \right) \quad (2.5)$$

où \mathcal{F} désigne la transformée de Fourier. La fonction $\Phi(\delta)$ est une fonction sinusoïdale modulée par une fonction sinc.

La modulation s'annule chaque fois que la différence de marche est telle que :

$$\delta = k \frac{2\pi}{\sigma_0 \Omega}$$

c'est-à-dire quand le rayon du diaphragme est égal au rayon du $k^{\text{ième}}$ anneau d'interférence dans son plan.

De l'équation (2.5) on peut déduire que le spectre est convolué par une fonction d'appareil qui, à une constante numérique près, est une fonction créneau :

$$F_D(\sigma) = \begin{cases} 1, & -\sigma_0 \Omega / 4\pi \leq \sigma \leq \sigma_0 \Omega / 4\pi \\ 0, & -\sigma_0 \Omega / 4\pi > \sigma > \sigma_0 \Omega / 4\pi \end{cases}$$

Cela veut dire que lorsque l'angle solide Ω croît la résolution décroît ; par contre la luminosité diminue avec Ω . On peut montrer que le produit luminosité \times résolution passe par un maximum. Dans ces conditions optimales les deux fonctions $F_0(\sigma)$ et $F_D(\sigma)$ ont même largeur [1] et l'on obtient la relation $\Omega R_0 = 2\pi$ qui est valable pour toutes les méthodes interférentielles [2]. La fonction d'appareil réelle $F(\sigma)$ est la convolution de $F_D(\sigma)$ et $F_0(\sigma)$:

$$F(\sigma) = F_0(\sigma) \otimes F_D(\sigma)$$

L'égalité de largeur des deux fonctions conduit à un avantage secondaire mais important. La convolution produit une apodisation de la fonction d'appareil réelle et en général il est inutile d'effectuer une apodisation directement à partir de l'interférogramme [3].

De plus cette modification introduite par la fonction diaphragme déplace les raies vers les longueurs d'onde plus petites d'une quantité $\Delta\sigma = \sigma_0(1 - \Omega/4\pi)$, σ_0 représentant le nombre d'ondes de la raie émise par la source. Cet effet est pris en compte lors du calcul de la transformée de Fourier.

2.1.3. ECHANTILLONNAGE DE L'INTERFEROGRAMME

L'étendue du spectre que l'on étudie est toujours limitée, soit par la source elle-même, soit par la transparence des matériaux optiques, soit par la sensibilité du détecteur. L'amplitude de la

fonction luminance est également finie. D'après le théorème de l'échantillonnage ou théorème de Shannon, toutes les informations relatives à une fonction limitée sont contenues dans une infinité dénombrable de valeurs discrètes de $I(\delta)$. Donc, pour obtenir le spectre, ou en d'autres termes, la fonction luminance $B'(\sigma)$, il suffit de traiter un certain nombre de valeurs équidistantes relevées sur l'interférogramme.

L'intégrale :

$$B_p(\sigma) = 2 \int_0^{\infty} I_p(\delta) A(\delta) \cos 2\pi\sigma\delta \, d\delta$$

dans laquelle $A(\delta)$ est la fonction d'apodisation (transformée de Fourier de $F(\delta)$). L'intégrale peut être remplacée par la somme :

$$B_p(\sigma) = h \left[I_{p0} + 2 I_{ph} \cos 2\pi\sigma h + \dots + 2 I_{pnh} \cos 2\pi\sigma nh \right]$$

où $I_p, I_{ph}, \dots, I_{pnh}$ sont les valeurs de l'interférogramme pour les valeurs $0, h, \dots, nh$ de la différence de marche. Cette somme peut être remplacée par :

$$B_p(\sigma) = h \int_{-\infty}^{\infty} I_p(\sigma) A(\delta) R_h(\delta) \cos 2\pi\sigma\delta \, d\delta$$

$R_h(\delta)$ étant une distribution de fonctions de Dirac δ à support périodique de pas h , comme montré sur la Figure 2.4.

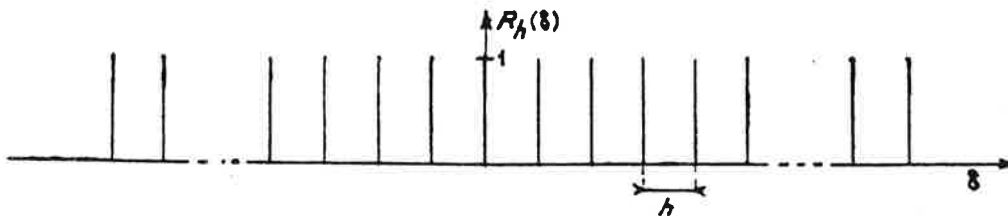


Figure 2.4

Cette distribution peut se représenter par une somme :

$$R_h(\delta) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(\delta - nh)$$

La transformée de Fourier de $R_h(\delta)$ est une distribution de Dirac de pas $1/h$:

$$R'_h(\sigma) = \mathcal{F} \{ R_h(\delta) \}$$

$$R'_h(\sigma) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(\sigma - 1/nh), \text{ comme montré sur la Figure 2.5.}$$

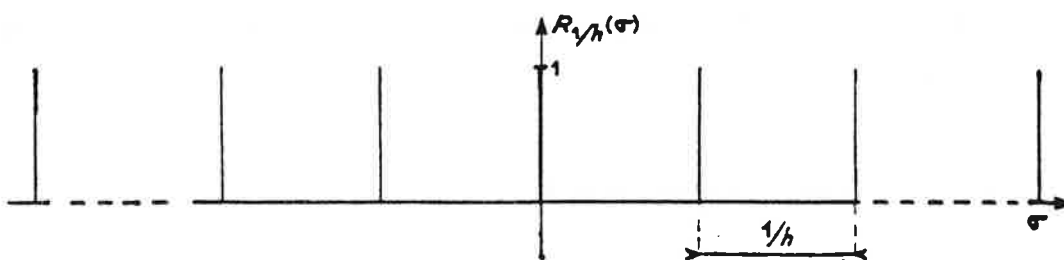


Figure 2.5

Il s'ensuit que :

$$B'_p(\sigma) = B_p(\sigma) \otimes F(\sigma) \otimes R'_h(\sigma)$$

$$B'_p(\sigma) = B_p(\sigma) \otimes F''(\sigma)$$

où $F''(\sigma)$ est la nouvelle fonction d'appareil, résultant de la convolution de $F(\sigma)$ avec $R'_h(\sigma)$. Elle est représentée une infinité de pics équidistants de $1/h$ (Figure 2.6).

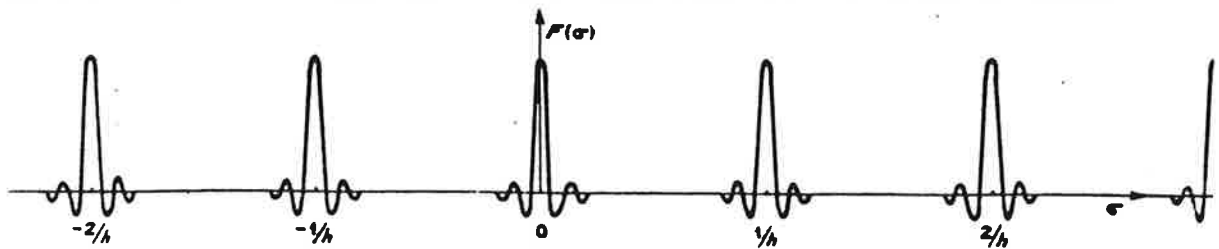


Figure 2.6

Le spectre obtenu est pair et périodique, avec une périodicité $1/h$ et constitué de deux séries, l'une correspondant à l'intervalle $[\sigma_1, \sigma_2]$ et l'autre à $[-\sigma_1, -\sigma_2]$.

Pour éviter l'enchevêtrement des spectres, on doit choisir un pas h de telle façon que :

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \Delta\sigma \leq \frac{1}{2h} \quad (2.6)$$

comme le montre la Figure 2.7, $1/2h$ est l'intervalle spectral libre de l'interféromètre.

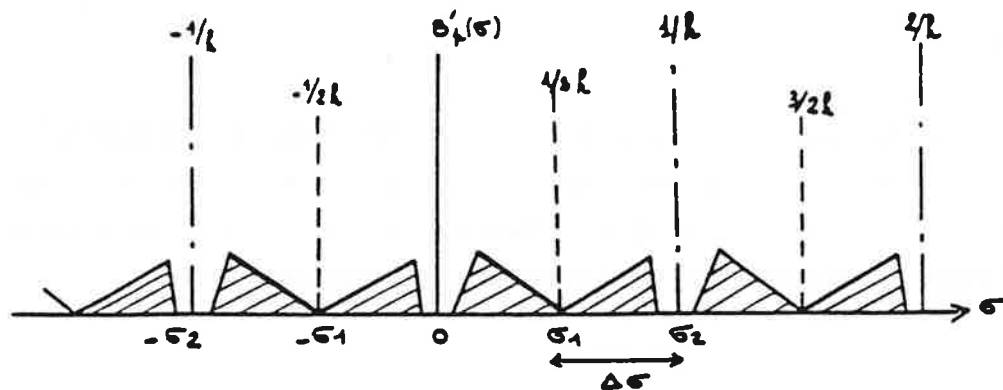


Figure 2.7

Le nombre total de points à relever est donné, à l'unité près, par $n=L/h$ et il existe une relation entre n et le nombre M d'éléments spectraux à étudier. Si on considère qu'un élément spectral est défini par la distance minimale entre deux points que l'instrument puisse séparer, sa valeur est $\delta\sigma$ et $M=\Delta\sigma/\delta\sigma$. Shannon [4] a montré qu'à partir de n points relevés dans l'inter-

férogramme on peut trouver n valeurs indépendantes de sa transformée de Fourier. On doit donc avoir M plus petit ou égal à n, c'est-à-dire :

$$M \leq \frac{L}{h}$$

On peut toujours avoir $M \leq n$ en choisissant un pas h tel que la relation (2.6) soit vérifiée. Le choix de h tel que $h=1/2\Delta\sigma$ n'est pas toujours réalisé car, pour augmenter le rapport signal/bruit, un pas plus petit est choisit et on relève un nombre d'échantillons n supérieur à M[5].

2.1.4. AVANTAGES DE LA METHODE

Les deux avantages principaux de la méthode de spectrométrie par transformation de Fourier sont l'avantage d'étendue et l'avantage multiplex.

- Avantage d'étendue ou avantage Jacquinot :

Dans un spectromètre à réseau, le pouvoir de résolution est directement lié à la largeur de la fente d'entrée ; plus la fente d'entrée est étroite, plus grande est la résolution, mais en contrepartie plus l'éclairement est faible. L'étendue \mathcal{U} d'un système optique est définie comme :

$$\mathcal{U} = A\Omega$$

où A est l'aire du collimateur et Ω est l'angle solide sous-tendu par le détecteur. L'étendue est en général une constante d'un système optique et détermine la quantité de lumière admise par l'instrument. On peut montrer [6] que l'étendue pour un spectromètre à réseau et pour un interféromètre de Michelson sont, à résolution R égale, respectivement :

$$\mathcal{U}_r = \frac{l A}{f R}$$

$$\mathcal{U}_M = \frac{2\pi A}{R}$$

où l est la longueur de la fente d'entrée et f est la distance focale du collimateur du spectromètre à réseau.

Cela montre que pour une aire A donnée et une résolution identique (en considérant que l/f n'excède pas 1/30 même pour les meilleurs spectromètres à réseau), l'interféromètre de Fourier a

une étendue supérieure. Cet avantage d'étendue se déduit directement de la symétrie cylindrique de l'interféromètre.

- Avantage multiplex ou avantage Fellgett:

Cet avantage découle directement de l'analyse simultanée de tous les éléments spectraux pendant la durée d'enregistrement du spectre. Pour mieux appréhender ce phénomène considérons une région spectrale comprise entre les nombres d'ondes σ_1 et σ_2 analysée avec une limite de résolution $\delta\sigma$. m est le nombre d'éléments spectraux contenus dans le domaine $[\sigma_1, \sigma_2]$. Ce nombre est défini par :

$$m = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\delta\sigma}$$

Si on observe chaque élément successivement (par exemple, avec un spectromètre à réseau), pendant une durée T/m , le rapport signal/bruit sera proportionnel à $\sqrt{T/m}$. Dans le cas de la spectrométrie de Fourier tous les éléments spectraux sont observés pendant la durée de l'expérience. Il en résulte que l'on obtient un gain de sensibilité d'un facteur \sqrt{m} . Cela est dû au multiplexage des éléments spectraux durant l'enregistrement du spectre.

Un autre avantage secondaire mais important de la méthode de spectrométrie par transformation de Fourier, concerne l'obtention de la valeur absolue des nombres d'ondes. Cela signifie qu'il n'y a nul besoin d'étalonner le spectre par rapport à un spectre de référence. Cependant la précision de la valeur des nombres d'ondes est intimement liée à la précision avec laquelle on contrôle l'exactitude de la différence de marche δ . Ce dernier point constitue le problème majeur de cette technique et sera abordé dans le § 2.6.

2.1.5. REALISATION EXPERIMENTALE

Le signal lumineux provenant de la source, traverse un filtre optique avant d'entrer dans l'interféromètre de façon à délimiter la zone spectrale à étudier. Dans l'appareil utilisé le contrôle de la différence de marche est réalisé optiquement grâce à un faisceau de référence monochromatique. A partir de cette source de référence, on engendre un signal d'erreur. Un asservissement électronique permet de commander la variation de la différence de marche suivant un programme qui définit la grandeur du pas d'échantillonnage, la valeur de la modulation interne et le temps d'intégration de chaque mesure.

La Figure 2.8 présente un schéma de principe du système optique. C'est un interféromètre de Michelson à bras pliés pour des raisons d'encombrement dans lequel les miroirs plans ont été

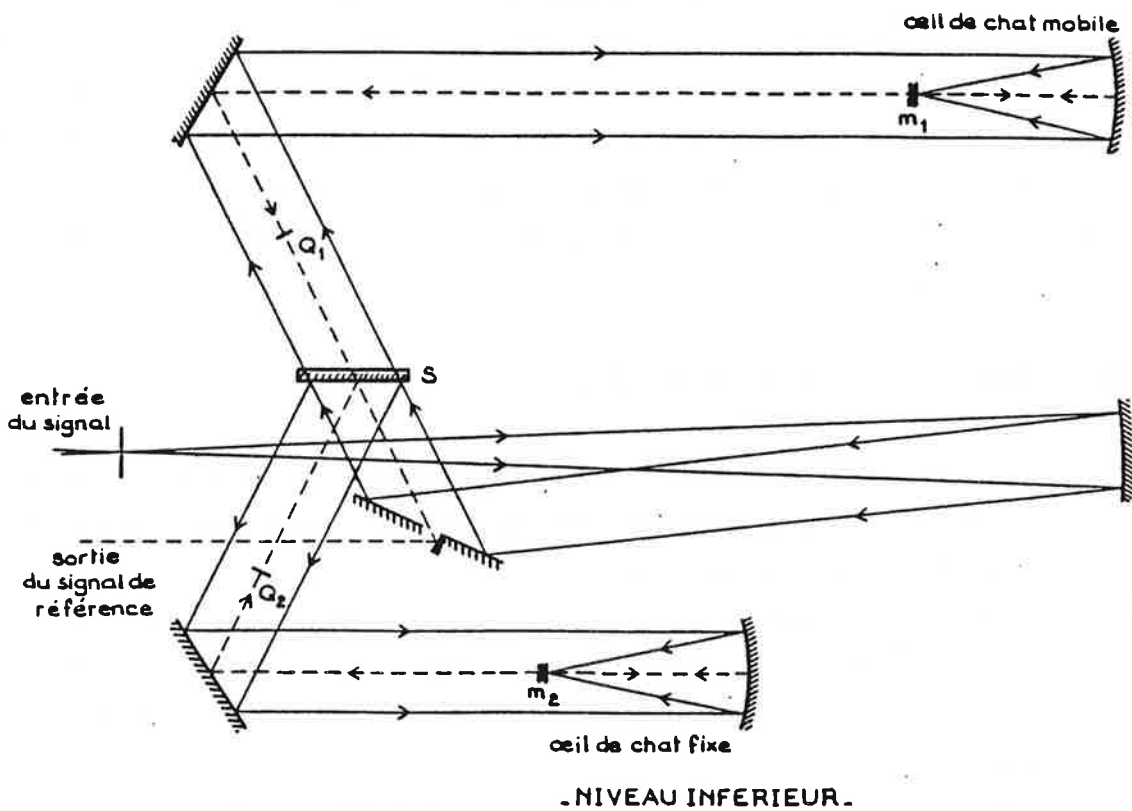
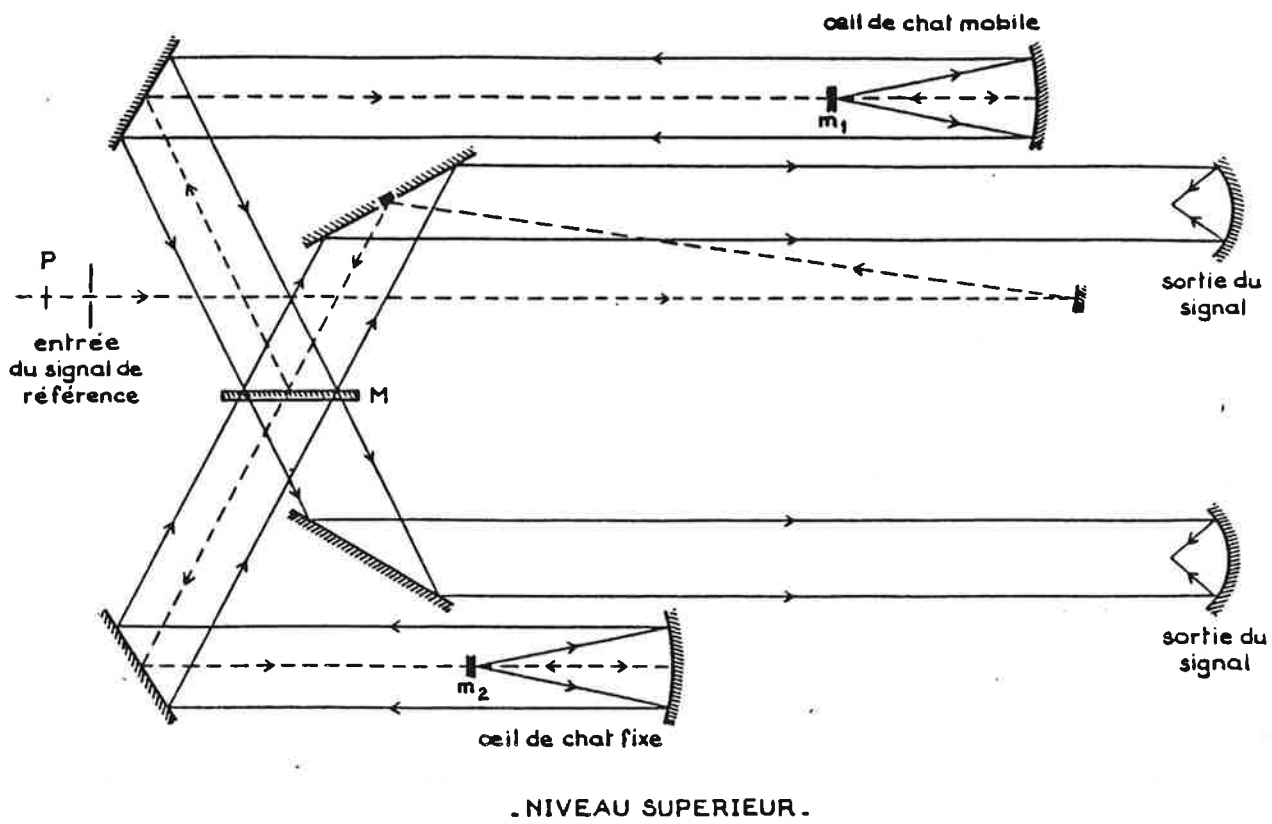


Figure 2.8
Schéma de l'interferomètre utilisé dans nos expériences.

remplacés par des systèmes afocaux du type "oeil de chat". Ces systèmes fournissent, à partir d'un rayon incident un rayon réfléchi symétrique par rapport à un point. La lame séparatrice de la Figure 2.1 est remplacée par deux lames : une séparatrice S et une mélangeuse M. L'entrée et la sortie du faisceau de référence et du faisceau à étudier sont situées sur deux niveaux. Les deux faisceaux lumineux suivent le même chemin mais en sens inverse. Le passage d'un niveau à l'autre se fait à la réflexion sur m_1 et m_2 . Les lames Q_1 et Q_2 sont deux lames quart d'onde qui sont utilisées pour le contrôle de la différence de marche ; elles sont traversées par le faisceau de référence représenté par le trait tireté. Ce faisceau de référence, de diamètre 10mm, passe au centre du faisceau à analyser, ce dernier a un diamètre de 80mm. Le déplacement maximal du chariot mobile est de 1m, donc $\delta_{\max} = 2m$, soit une limite de résolution $\delta\sigma_{\max} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. La cadence d'enregistrement maximale est de 50 échantillons/seconde, le pas élémentaire est de 35 nm. La conception initiale de l'instrument limitait le domaine spectral de fonctionnement optimal à l'intervalle entre $4\mu\text{m}$ - $1\mu\text{m}$. Toutefois, son domaine spectral a pu être étendu jusqu'à 400nm en conservant une qualité acceptable.

2.1.6. CONTROLE DE LA DIFFERENCE DE MARCHE

Comme il a été noté précédemment le contrôle de la différence de marche est d'une extrême importance et se répercute sur la qualité des spectres restitués. Dans l'interféromètre utilisé le contrôle de la différence de marche est assuré par une source lumineuse émettant le spectre du xénon. La raie utilisée est située dans l'infrarouge à 3500 nm. Sa largeur Doppler calculée est de l'ordre de $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Cette raie possède un fort gain et un simple aller-retour dans le tube de 1m de longueur entraîne un affinement par amplification. La radiation lumineuse de référence est polarisée rectilignement puis entre dans l'interféromètre. Sur chaque bras de l'interféromètre une lame quart d'onde (Q_1 et Q_2), judicieusement orientée, transforme la vibration rectiligne en une vibration circulaire droite et une vibration circulaire gauche. Ces deux vibrations se recombinaient sur la lame mélangeuse M après avoir été réfléchies sur les miroirs m_1 et m_2 et produisent une vibration rectiligne d'intensité constante, indépendante de la différence de marche. Par contre, son azimuth α est une fonction linéaire de δ et tourne de π pour une variation de δ égale à $\lambda_r = 3500 \text{ nm}$. Si δ_0 est une valeur de δ et α_0 l'azimuth correspondant, on obtient

$$\alpha - \alpha_0 = \pi(\delta - \delta_0) \lambda_r$$

De cette façon, asservir la différence de marche, revient à imposer à α une valeur donnée.

A la sortie du faisceau de référence, est placée une lame demi-onde tournant à une vitesse

constante de N tours/seconde. Cette lame fait tourner la vibration rectiligne à $2N$ tours/seconde. Cette vibration rectiligne est analysée par un polariseur rectiligne identique à celui de l'entrée. A la sortie de ce dernier polariseur le flux lumineux est modulé sinusoïdalement en intensité à la fréquence de $4N$ Hz, puis détecté par un récepteur, pour produire un signal F_s qui joue le rôle d'une porteuse modulée en phase par les variations de δ . En prenant pour origine la phase obtenue pour $\delta = \delta_0$ le signal F_s peut s'écrire comme :

$$F_s = I \sin 2\pi \left[4Nt + (\delta - \delta_0)/\lambda_r \right]$$

La lame demi-onde tournante est solidaire d'un modulateur qui engendre un signal à une fréquence de $400N$ Hz soit 100 fois plus grande que la fréquence du signal produisant F_s . Cet artifice permet de diviser le pas élémentaire h_0 par un facteur 100, soit 35nm.

A partir de F_s un signal d'erreur est produit et ce signal contrôle l'avance pas-à-pas du chariot mobile, qui est entraîné par un moteur linéaire. Ce dernier reçoit les basses fréquences du signal d'erreur (moins de 50Hz). D'autre part, la partie haute fréquence est envoyée sur deux céramiques piézo-électriques qui portent les miroirs m_1 et m_2 . Les céramiques assurent, par ailleurs, la modulation interne de la différence de marche. Le pas d'échantillonnage est un multiple entier du pas élémentaire, la petitesse de h_0 offre une grande souplesse d'utilisation. Pour un domaine spectral fixé, il est possible d'enregistrer le nombre minimal de mesure $n=M$ donné par le théorème d'échantillonnage.

2.2. LA SOURCE DE NaLi

La source utilisée pour la production des molécules NaLi est un caloduc ("heat pipe" en anglais). Cette source qui est assez stable pour la production des vapeurs a été, dans notre cas, modifiée pour produire une vapeur de NaLi de façon satisfaisante. On décrira dans ce paragraphe les principes de base du fonctionnement du caloduc, ainsi que les modifications introduites pour une meilleure production des molécules de NaLi.

2.2.1. LE CALODUC COMME SOURCE SPECTROSCOPIQUE

Les caloducs ont, pendant longtemps, été utilisés comme dispositifs échangeurs de chaleur. Le caloduc est constitué d'un tube fermé, avec les parois intérieures couvertes d'une structure capillaire qui agit comme une mèche. Cette mèche est saturée par un liquide. Pendant l'opération le liquide s'évapore d'un côté grâce à l'échauffement apporté par une source extérieure. En

refroidissant l'autre coté, la vapeur migre vers les régions plus froides, se condense et retourne vers la partie chaude par capillarité.

L'utilisation du caloduc comme source spectroscopique a été proposée pour la première fois par Vidal et Cooper [7] et un schéma du dispositif utilisé est présenté Figure 2.9.

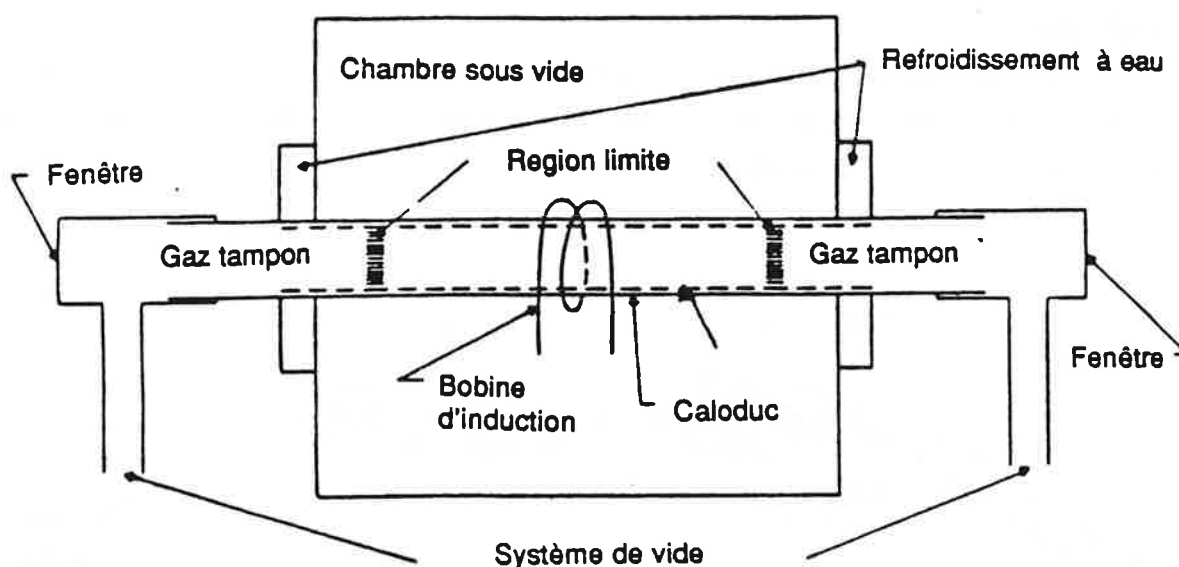


Figure 2.9
Caloduc développé par Vidal et Cooper [22].

Dans le dispositif initial la source de chaleur était constituée par une bobine d'induction isolée dans une chambre vidée d'air, le refroidissement étant assuré par une circulation d'eau aux extrémités. La mèche intérieure était une trame en acier inoxydable. Le choix de l'élément chimique (lithium) était lié à ses propriétés physiques : grande tension superficielle, faible masse volumique et grande chaleur de vaporisation.

Des fenêtres placées à chaque extrémité du tube permettaient le passage de la lumière. L'enceinte était remplie avec un gaz neutre (généralement un gaz rare) à une pression équilibrant la tension de vapeur du métal à la température de fonctionnement et évitant la migration du métal vers les fenêtres d'observation.

Ce système présente l'avantage de fonctionner plusieurs centaines d'heures sans apport de métal et assure un fonctionnement stable. Toutefois, la situation peut changer de façon drastique quand on utilise deux métaux différents, comme on le verra dans le paragraphe suivant.

2.2.2. LE CALODUC A NaLi

Le fonctionnement d'un caloduc avec un mélange de deux métaux alcalins n'est pas toujours très stable, principalement lorsque l'un de ces métaux est le lithium. En effet le lithium ne se mélange pas avec les autres alcalins [8] et possède la plus grande chaleur de vaporisation, pour la même pression.

Cela signifie que le mélange du sodium et du lithium dans un caloduc ne se fait pas aisément. Pour les premiers essais, nous avons utilisé le modèle de caloduc proposé par Hessel et Jankowski [9] dont le schéma est présenté Figure 2.10.

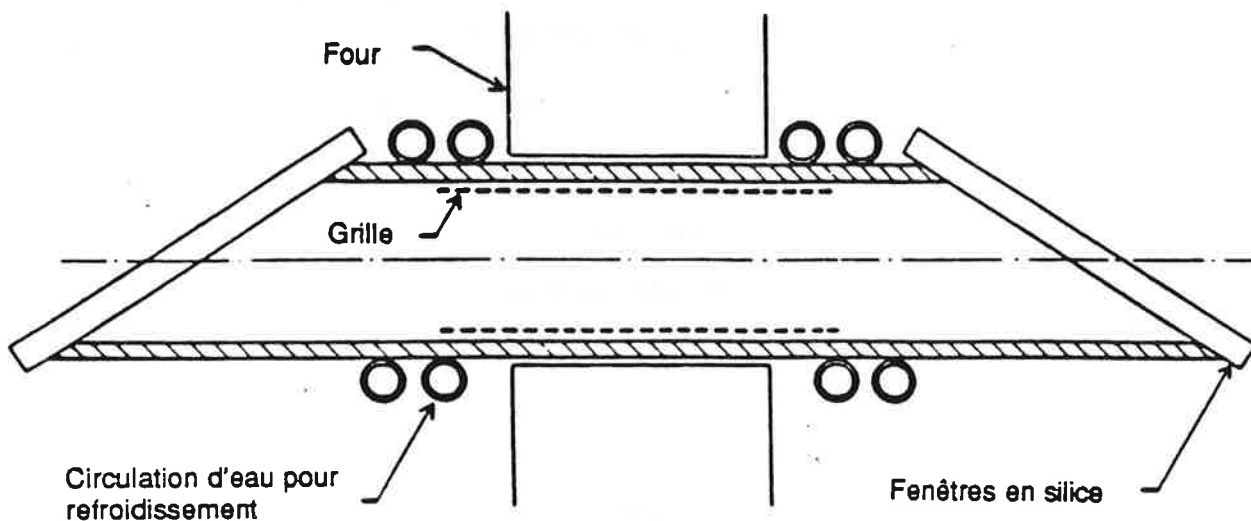


Figure 2.10

Une production raisonnable de vapeur de lithium nécessite une température de fonctionnement comprise entre 600 et 700°C [10]. Dans ce cas, le sodium disparaît de la région centrale et se condense dans la région froide du caloduc sans possibilité de retour vers le centre. La production de NaLi n'est alors assurée que pendant quelques heures et finalement on trouve à l'intérieur du caloduc deux régions distinctes, l'une pour le sodium (près des régions les plus froides) et l'autre pour le lithium (dans la région centrale).

Ce problème a été résolu en utilisant les résultats des études faites par Vidal et Haller [11].

Un four à double chauffage a été réalisé permettant d'obtenir des températures différentes suivant l'axe du caloduc (Figure 2.11).

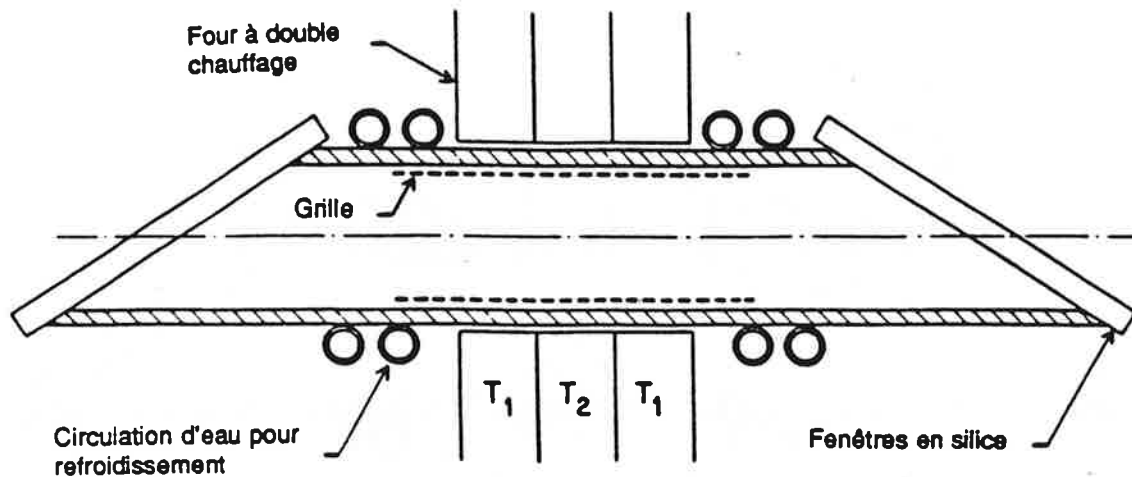


Figure 2.11
Caloduc à double chauffage.

Le four peut être divisé en deux parties :

- i) la région centrale permet d'atteindre une température T_2 comprise entre 600 et 700°C pour optimiser la production de vapeur de lithium.
- ii) les parties externes sont maintenues à une température $T_1=500^\circ\text{C}$ assurant une pression de vapeur de sodium égale à la pression du gaz tampon.

Par cette modification, le sodium peut mouiller la mèche, s'évaporer, diffuser vers les extrémités et se condenser. Le sodium liquide retourne vers les parties moins chaudes (T_1) par capillarité. Le même cycle est réalisé pour le lithium dans la partie centrale du caloduc. En régime permanent, le sodium et le lithium sont en équilibre avec leurs phases gazeuses au centre et aux extrémités, respectivement.

Sachant que la pression de vapeur du lithium à 600°C est de $9 \times 10^{-2}\text{mbar}$, et celle du sodium à 500°C de 5mbar [10], dans la région centrale on aura de la vapeur de lithium en équilibre avec sa phase liquide (ou saturé) et du sodium non saturé. Cela nous assure une production de NaLi dans la région centrale qui, comme nous avons pu le constater, reste stable pendant plusieurs semaines.

Un autre modèle de caloduc, basé sur des études faites par Vidal et Hessel [12], a été

essayé. La seule différence de conception de ce caloduc par rapport au précédent, consiste à supprimer la mèche interne sur une longueur L , correspondant à la dimension de la partie la plus chaude du four (Figure 2.12).

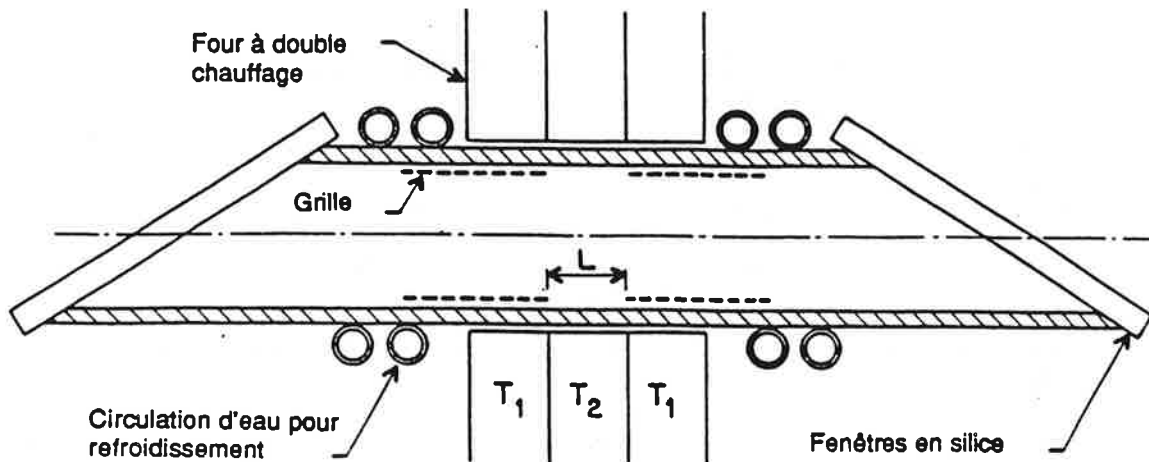


Figure 2.12
Caloduc à double chauffage modifié.

Cette modification avait pour but de favoriser le mélange entre le lithium saturé et le sodium non saturé au centre du tube, tout en conservant les températures et la pression du gaz tampon du modèle précédent. N'ayant pas de mèche au centre, le sodium est vaporisé de cette région et ne peut plus y retourner.

2.3. FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER

La découverte de l'effet laser a permis le développement d'une nouvelle spectroscopie, la spectroscopie laser. De nombreuses méthodes utilisant les lasers ont été conçues et l'une de ces méthodes est la fluorescence induite par laser. La fluorescence induite, en association avec la spectrométrie par transformation de Fourier s'est révélée être une technique très performante pour l'étude des molécules diatomiques alliant l'excitation sélective et la grande capacité d'analyse.

Le principe de la fluorescence induite peut être résumé de la façon suivante :

- soit un niveau ro-vibrationnel (v_0', J_0') d'un état électronique excité d'une molécule diatomique peuplé par une excitation laser à partir d'un niveau ro-vibrationnel (v_0'', J_0'') de l'état électronique fondamental (Figure 2.13).

Après excitation, la molécule revient vers des niveaux ro-vibrationnels de l'état fondamental (ou d'autres états intermédiaires). L'attribution des transitions émises permet d'étudier les niveaux de rotation-vibration des états électroniques situés en dessous de l'état excité, ces transitions respectant les règles de sélection énoncées dans le chapitre 1.

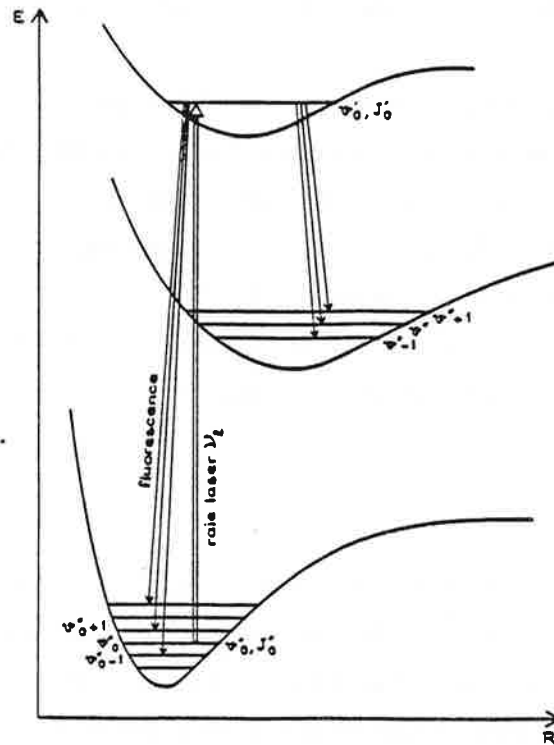


Figure 2.13

Cela veut dire que, dans le cas où un seul niveau (v', J') a été excité, chaque bande vibrationnelle $v' \rightarrow v''$ est constituée, au plus, de trois raies principales : une raie P ($J'-J'' = -1$), une raie Q ($J'-J'' = 0$) et une raie R ($J'-J'' = +1$). Le spectre de fluorescence résultant d'un niveau sélectivement excité est beaucoup plus simple que celui obtenu par excitation large bande ou qu'un spectre d'absorption, où la quantité des raies émises empêche souvent l'attribution des transitions.

Deux des principaux avantages de cette technique peuvent être résumés comme suit :

- 1) L'excitation sélective rend la structure des spectres relativement simple et l'attribution des transitions en est grandement facilitée.
- 2) L'intensité de la plupart des raies laser permet l'obtention de grandes densités de molécules dans des niveaux excités. Cela rend possible la détection de transitions faibles dans une progression $v' \rightarrow v''$ avec un rapport signal/bruit satisfaisant.

Ceci nous montre l'intérêt de l'association de la fluorescence induite par laser et de la

spectroscopie par transformation de Fourier pour une étude très détaillée des molécules diatomiques. Si cette technique semble bien adaptée à l'étude des états électroniques placés au dessous de l'état excité directement par la raie laser, par contre elle fournit très peu d'informations sur ce dernier. Cela est dû au fait que pour chaque raie laser les coïncidences avec une transition $(v'', J'') \rightarrow (v', J')$ de la molécule, sont peu nombreuses et seuls quelques niveaux de rotation-vibration sont excités.

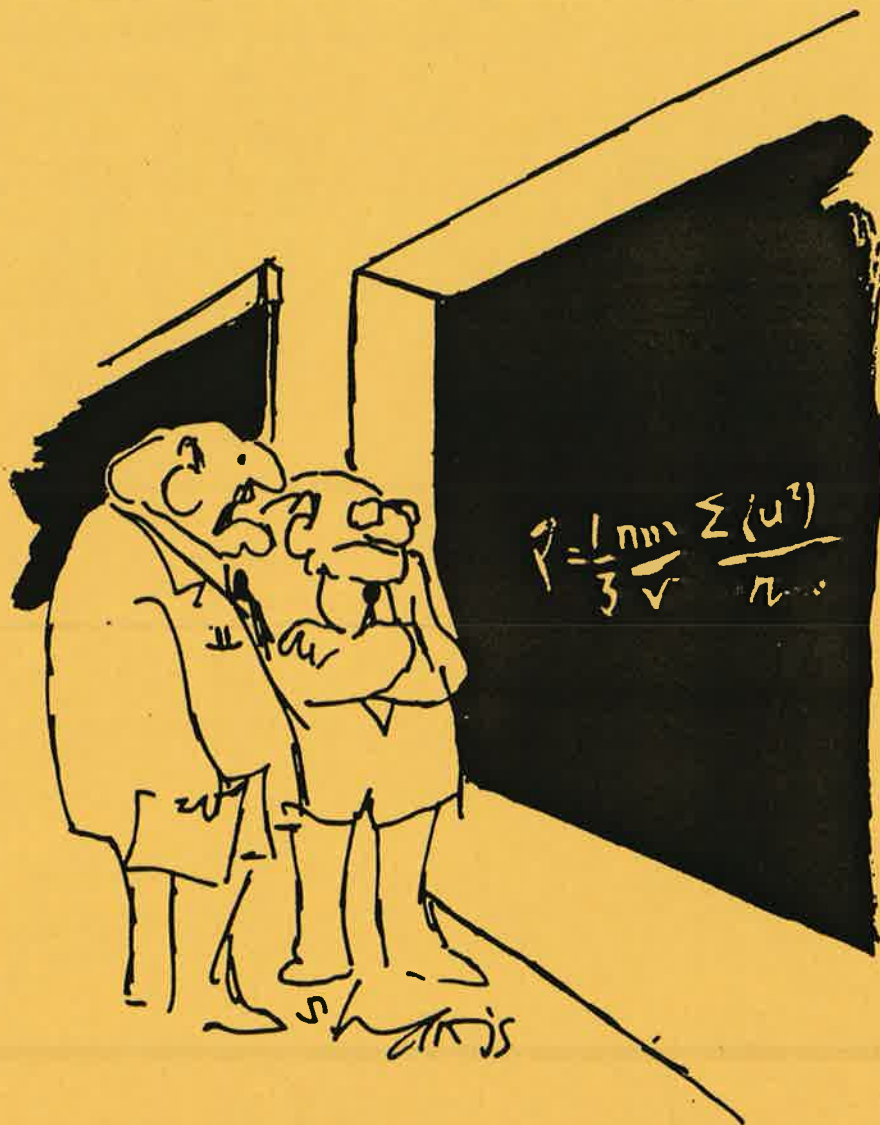
Pour obtenir des informations plus nombreuses sur l'état supérieur, il est possible de réaliser une excitation pas-à-pas (comme nous le verrons plus avant pour l'état $A^1\Sigma^+$ du NaLi) ; chaque spectre fournit des informations ponctuelles sur les quelques niveaux de rotation-vibration excités de cet état. On peut aussi utiliser des photons de plus grande énergie de façon à ce que l'état considéré devienne un état inférieur. La technique de fluorescence induite par laser peut être considérée comme une méthode complémentaire de l'absorption ou de l'excitation large bande, ou comme méthode préliminaire pour ces deux autres techniques.

2.4. CONCLUSION

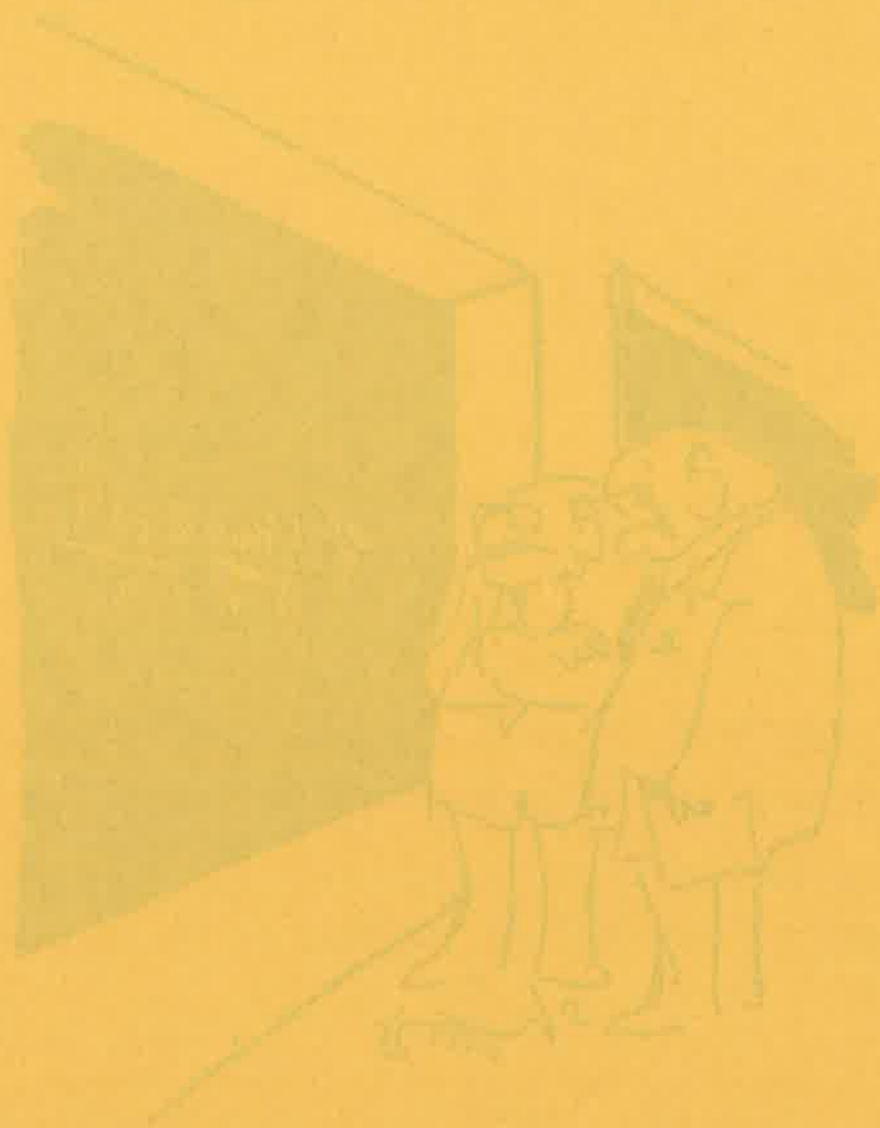
Dans ce chapitre ont été présentées les méthodes et techniques expérimentales utilisées pour l'étude de la molécule d'alcalin mixte NaLi. Le choix du spectromètre impose quelques restrictions à l'étendue des études entreprises. En particulier il est nécessaire d'avoir une source de lumière stable en intensité durant le temps d'enregistrement d'une expérience, c'est-à-dire 2 à 10 heures. Ceci restreint le choix des lasers utilisés : laser ionique à argon ionisé ou krypton ionisé dans les premières expériences puis ensuite laser à colorant permettant de choisir le niveau excité. Il ne faut pas perdre de vue que dans ce dernier cas il est nécessaire de conserver la même énergie d'excitation, donc la même fréquence du laser, pendant l'enregistrement de l'interférogramme. La restriction aux lasers visibles fonctionnant en mode continu conditionne l'énergie des états électroniques étudiés. Nous verrons par la suite que seuls les états de NaLi de plus basse énergie sont accessibles actuellement.

REFERENCES DU CHAPITRE 2.

- [1] - J. Connes, *J. Phys.*, 19, 197 (1958).
- [2] - P. Jacquinet, *J. Phys.*, 19, 223 (1958).
- [3] - J. Vergès, *J. Phys. C2*, 28, 176 (1967).
- [4] - C. Shannon, S. Weaver, *The Mathematical Theory of Communication*, Univ. Illinois Press, 1949.
- [5] - J. Connes, *Thèse, Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques*, N° 4451, Faculté des Sciences, Paris, 1960.
- [6] - E.V. Lowenstein, *Aspen International Conference on Fourier Spectroscopy*, AFRCL -71 - 0019, 1970.
- [7] - C.R. Vidal, J. Cooper, *J. Appl. Phys.*, 40, 3370 (1969).
- [8] - M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Bynary Alloys*, MacGraw-Hill, New York, 1958.
- [9] - M.M. Hessel, P. Jankowsky, *J. Appl. Phys.*, 43, 209 (1972).
- [10] - A.N. Nesmeyanov, *Vapor Pressure of Chemical Elements*, édité par R. Gary, Elsevier Publishing Company, 1963.
- [11] - C.R. Vidal, F.B. Haller, *Rev. Scient. Inst.*, 42, 1779 (1971).
- [12] - C.R. Vidal, M.M. Hessel, *J. Appl. Phys.*, 43, 2776 (1972).



“What’s most depressing is the realization that everything we believe will be disproved in a few years.”



THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS
50 EAST LAKE STREET, CHICAGO, ILL. 60607

3. ETUDE SPECTROSCOPIQUE PRELIMINAIRE DE LA MOLECULE DE NaLi

Dans ce chapitre nous ferons, dans la première partie, une analyse historique des études expérimentales et théoriques réalisées sur la molécule NaLi. La deuxième partie sera consacrée à l'étude de la fluorescence induite par laser et à la spectroscopie de Fourier. Après un rappel des motivations de cette étude nous aborderons les problèmes auxquels nous avons été confrontés.

3.1. RESUME DES ETUDES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES ANTERIEURES

3.1.1. Travaux expérimentaux

Les premiers essais pour l'obtention des spectres de la molécule de NaLi datent de 1928, lorsque Walter et Barratt [1], en spectroscopie d'absorption, identifient des transitions de toutes les molécules alcalines homo et hétéronucléaires sauf celles de NaLi. Les tentatives d'obtention des spectres de cette molécule ont été reprises beaucoup plus tard par Phillips et col. [2], mais malgré leurs efforts, aucune transition provenant de cette molécule ne fut observée. Cela était dû au fait que, comme l'explique Phillips, "l'identification de la molécule de NaLi est compliquée par l'existence de bandes de Na₂ et Li₂ dans les régions spectrales visible, infrarouge proche et ultraviolet". Et tout ceci était aggravé par la faible résolution utilisée, et la grande densité de raies des spectres d'absorption de Na₂ et Li₂.

La première observation d'un spectre de la molécule de NaLi a été faite par Hessel [3], en 1971, en analysant la fluorescence induite par la raie à 496.5nm d'un laser à argon ionisé, la molécule étant produite dans un caloduc. Hessel attribue les transitions des séries de raies P, Q et R, comme provenant d'un niveau rotationnel de l'état excité $J = 28$ de la molécule Na⁷Li, et il obtient pour la première fois des constantes spectroscopiques.

Après le travail de pionnier de Hessel, une série d'articles expérimentaux a été publiée, utilisant les constantes spectroscopiques évaluées par Hessel. Le premier de ces articles, un travail sur l'effet Stark dans l'état électronique fondamental, est dû à Dagdigian et col [4]. Dans cette expérience, les auteurs mesurent la polarisabilité dans les niveaux de rotation avec $J=1$, $M=0$ et $J=2$, $M=0$ de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ en utilisant un jet supersonique avec un sélecteur quadrupolaire. Avec les constantes de Hessel le moment dipolaire électrique μ_0 est évalué à $0.47 \pm 0.03D$ et la polarisabilité moléculaire $\alpha_S = 43 \pm 5D$.

Une autre expérience en jet moléculaire a été réalisée par Brooks et col. [5] : en observant la résonance magnétique de l'atome ⁷Li dans Na⁷Li, les auteurs déduisent une valeur de eqQ/h égale à $54 \pm 5kH_z$. Postérieurement, des valeurs plus précises du moment dipolaire électrique et de la

polarisabilité moléculaire ($\mu_0=0.463 \pm 0.002D$ et $\alpha_s=40 \pm 5\text{\AA}^3$) ont été obtenues par Graff et col [6], en utilisant toujours un jet supersonique avec sélecteur quadripolaire. Dans ce même article une nouvelle valeur de $eqQ/h=28 \pm 4kH_z$, beaucoup plus petite que celle obtenue par Brooks et col., est calculée.

Après le travail de Hessel, Ottinger [7] utilisa le premier la spectroscopie optique pour étudier le problème des transitions rotationnelles induites par collision dans l'état excité par la raie à 496.5nm du laser à argon ionisé. Il a étudié les collisions inélastiques qui ont lieu dans l'état excité et qui induisent une population des niveaux de rotation autres que celui excité directement par le laser. Dans le cas des molécules hétéronucléaires, où ces transferts d'énergie peuvent avoir lieu entre niveaux de rotation avec $\Delta J=\pm 1$, il a observé des transitions $+\Delta J$ et $-\Delta J$ qui avaient des sections efficaces de collision très différentes, phénomène appelé "assymétrie +/-". Les résultats numériques de cette étude utilisent les attributions et les constantes spectroscopiques de Hessel.

La première tentative d'obtention de l'énergie de dissociation de l'état électronique fondamental a été réalisée par Zmbov et col. [8], dans une étude de spectrométrie de masse. Ils obtinrent des valeurs de $D''_0=86.6\pm 6$ kJ/mol (7240 ± 500 cm⁻¹), pour l'énergie de dissociation et de 4.94 ± 0.10 eV pour le potentiel d'ionisation. Mais une fois de plus les constantes spectroscopiques de Hessel avaient été utilisées pour l'obtention de ces valeurs.

C'est à Breford et col. [9] que l'on doit les premiers essais d'une spectroscopie à plus haute résolution. Dans leur travail la technique de fluorescence induite par laser est utilisée, les molécules étant produites en jet effusif ou en caloduc. En combinant les spectres des isotopes Na⁷Li et Na⁶Li et les relations isotopiques qui s'y rapportent, ils obtiennent des constantes spectroscopiques plus précises que celles de Hessel et surtout ils corrigent l'attribution rotationnelle de la série de fluorescence excitée par la raie à 496.5nm du laser à argon ionisé. Cette série a été réattribuée comme provenant d'un niveau $J'=29$ et non du niveau $J' = 28$ comme il avait été proposé précédemment. De plus, l'utilisation des autres transitions du laser à argon ionisé a permis d'attribuer d'autres séries de fluorescence avec d'autres valeurs de J' et en particulier les auteurs obtiennent, par excitation avec la raie à 467.5nm, des transitions vers des niveaux vibrationnels très élevés de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$. Leur analyse les conduit à une valeur de l'énergie de dissociation égale à 7068 ± 4 cm⁻¹.

Deux articles ont été publiés postérieurement à celui de Breford et col., tous deux par Engelke et col. [10,11]. Les résultats des études précédentes sont peu modifiés, seules les constantes spectroscopiques pour l'état $X^1\Sigma^+$ sont légèrement améliorées.

Le dernier travail expérimental publié est du à Kappes et col. [12]. Les molécules produites dans un jet moléculaire sont excitées par une ou plusieurs radiations issues de lasers ou d'une lampe UV Xe/Hg à haute pression. Des expériences d'absorption résonante à deux photons ont permis Kappes et col. de caractériser six états excités : $A^1\Sigma^+$, $B^1\Pi$, $C^1\Sigma^+$, $D^1\Pi$, $E^1\Sigma^+$ et $F^1\Sigma^+$, parmi lesquels cinq n'avaient jamais été observés auparavant. Seul l'état $B^1\Pi$, excité directement par la

raie à 496.5nm du laser à argon ionisé, avait été caractérisé par les travaux de Engelke.

3.1.2. Travaux théoriques

Les calculs théoriques ont précédé la première observation expérimentale du spectre optique de la molécule NaLi. Les premiers résultats de Bertoncini et col. [13], provenant de calculs "ab initio" utilisant le formalisme de configuration de valence optimisé, prévoyaient un état fondamental lié avec une énergie de dissociation de 6879 cm^{-1} . Le deuxième travail par Green [14] a permis d'évaluer le moment dipolaire électrique en utilisant le calcul d'interaction de configuration ; une valeur de 1.12D a été obtenue en introduisant l'interaction de 4 configurations et 0.99D en prenant en compte l'interaction de 191 configurations.

Roach [15] en 1972, en utilisant un modèle d'électron de valence, obtient des courbes de potentiel pour l'état électronique fondamental et quatre états excités, dont trois se dissociant sur les états atomiques Na 2P et Li 2S et un sur les états Na 2S et Li 2P . A la différence de Bertoncini et col. il prévoit que le premier état $^1\Pi$ de cette molécule est lié avec une énergie de dissociation de 0.07eV (565cm^{-1}).

Une autre méthode développée par Konowalow et Rosenkrantz [16], la méthode $MTX\alpha_R$, appliquée à la molécule NaLi [17], permet d'obtenir de nouvelles constantes spectroscopiques pour l'état fondamental. Toutefois, ces constantes diffèrent beaucoup des valeurs expérimentales obtenues par Hessel.

C'est en 1984 que Müller et col. [18] reprennent des calculs sur les molécules d'alcalins et d'alcalino-terreux en utilisant des techniques "ab-initio" combinées avec le concept phénoménologique de polarisation du coeur. Dans cette méthode on introduit un potentiel prenant en compte la polarisation du coeur et l'interaction de configuration de valence (CI) dans des calculs SCF ("self-consistent field"). De ces calculs les auteurs ont pu déduire avec grande précision, plusieurs paramètres atomiques ainsi que le coefficient C_6 du développement multipolaire (cf. Chapitre 1) pour les interactions entre les trois premiers atomes alcalins (Li, Na et K).

Dans un second travail Muller et Meyer [19], en utilisant les mêmes méthodes de calcul, ont calculé les propriétés des états électroniques fondamentaux des molécules alcalines MM' ($M=Li,Na,K$; $M'=Li,Na,K$) et de leurs cations. L'accord théorie-expérience apparaît très satisfaisant.

Mais les efforts du groupe de Kaiserslautern ont culminé avec la publication de deux articles présentés par Schmidt-Mink, Müller et Meyer : l'un sur la molécule Li_2 , [20], et l'autre sur NaLi [21]. Pour la molécule Li_2 , où des données expérimentales précises étaient disponibles, les différences entre constantes calculées et expérimentales étaient inférieures à 50cm^{-1} pour l'énergie de dissociation D_e , à 0.5cm^{-1} pour la constante vibrationnelle ω_e , à 0.006 \AA pour la distance

internucléaire à l'équilibre et à 0.005 cm^{-1} pour la constante rotationnelles B_e , pour six états électroniques. Mais pour NaLi les accords entre les résultats théoriques et expérimentaux étaient moins satisfaisants. La valeur de l'énergie de dissociation obtenue par Engelke et col. différait de 11 cm^{-1} . Schmidt-Mink et col. en déduisirent que la valeur expérimentale était incorrecte et suggérèrent une valeur de $D_e = 7093 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. De plus, la valeur de la distance internucléaire d'équilibre de l'état électronique $B^1\Pi$ différait de 0.101 \AA de la valeur calculée, ce qui, comparé aux 0.006 \AA pour Li_2 , laissait subsister des doutes sur les attributions de Engelke et col. Les comparaisons entre les calculs et les résultats correspondant aux états électroniques observés par Kappes et col. n'apportaient pas une grande contribution, puisque leur résolution expérimentale ne permettait pas une analyse rotationnelle. Cependant un bon accord entre leurs données et les résultats de Schmidt-Mink et col. pouvait être vérifié.

De ce bref rappel historique on peut déduire deux constatations qui ont motivé notre étude de la molécule NaLi. D'une part le manque de travaux expérimentaux postérieurs à ceux de Engelke et col. et, d'autre part, un grand désaccord entre les calculs théoriques, qui s'étaient révélés très précis dans le cas de Li_2 , et les travaux expérimentaux.

3.2. ETUDE DE LA MOLECULE NaLi PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER ET SPECTROMETRIE PAR TRANSFORMATION DE FOURIER

3.2.1. Caractérisation préliminaire de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$.

La combinaison de la spectrométrie par transformation de Fourier et de la fluorescence induite par laser permet d'avoir une très grande résolution spectrale et une excitation sélective (cf. Chapitre 2), qui rend l'interprétation des spectres relativement aisée.

Comme point de départ de notre étude nous avons choisi de revoir les attributions des spectres obtenus par fluorescence induite à partir des raies des lasers à argon ionisé et krypton ionisé oscillant dans la région visible du spectre. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les attributions de Engelke et col. avaient été mises en doute après l'article théorique de Schmidt-Mink et col.. De plus il est indispensable de posséder des données plus précises sur l'état fondamental avant d'entreprendre l'étude des états électroniques excités.

Un laser à argon ionisé Spectra-Physics 171-19 et un laser à krypton ionisé Coherent Radiation INNOVA K-3000 ont été utilisés pour l'obtention des spectres. La fluorescence a été enregistrée entre 11000 et 24000 cm^{-1} avec une limite de résolution comprise entre 0.028 cm^{-1} et 0.046 cm^{-1} suivant les enregistrements. Les incertitudes des mesures de nombres d'ondes variaient de 0.005 cm^{-1} pour les raies les plus intenses à 0.020 cm^{-1} pour les plus faibles. La figure 3.1 présente un schéma du dispositif expérimental.

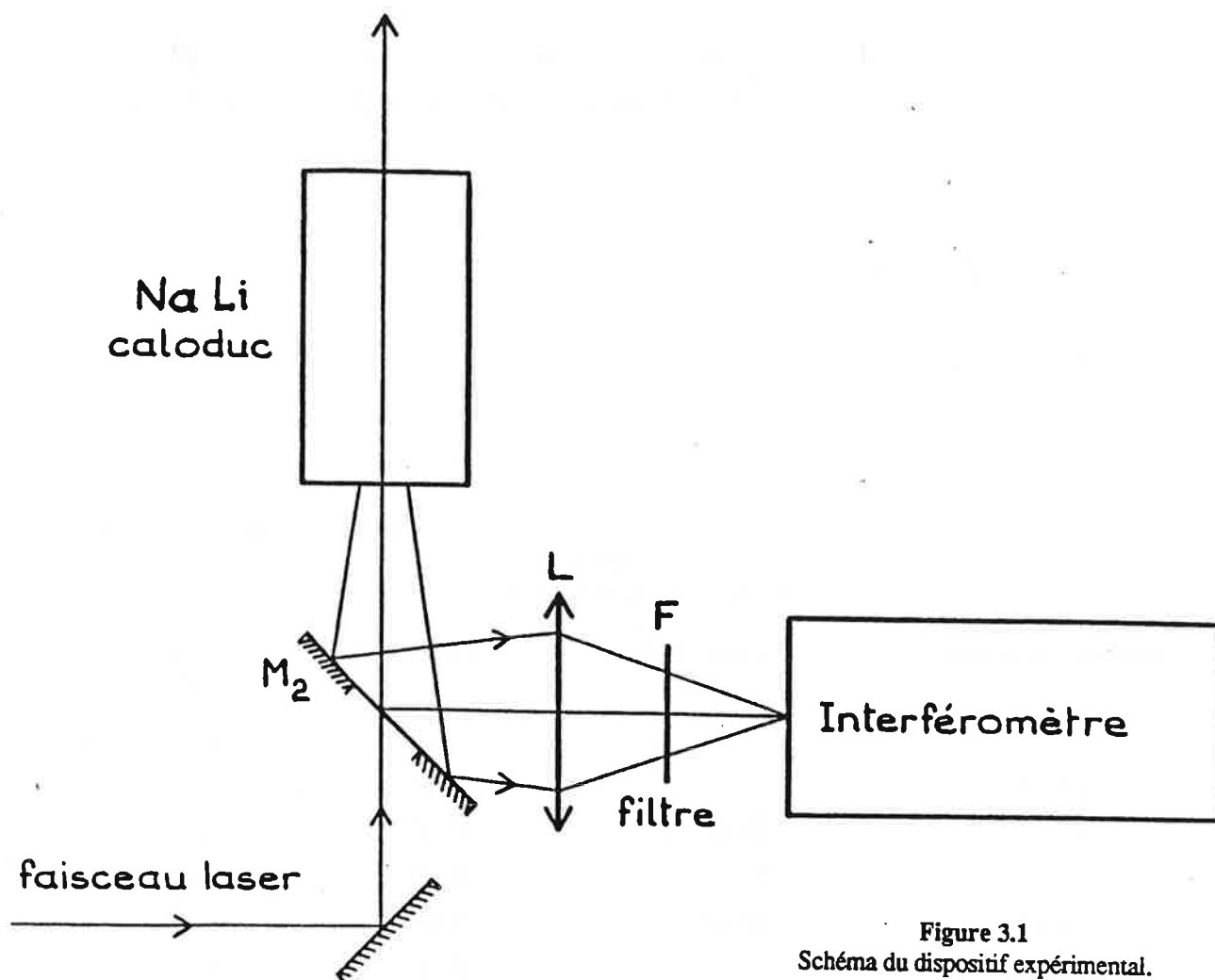


Figure 3.1
Schéma du dispositif expérimental.

Des doublets (transitions P,R) ainsi que des singulets (transitions Q) ont été observés à partir de l'excitation avec les radiations du laser à argon ionisé, ou celle à 476.2nm du laser à krypton ionisé. Par contre avec les raies rouges du laser à krypton ionisé, on n'observe que des doublets provenant de l'état $A^1\Sigma^+$, le premier état excité de symétrie $^1\Sigma$ (La table 3.1 présente l'ensemble des transitions observées après l'excitation avec les différentes radiations laser, ainsi que le domaine des valeurs de v'' observées).

Les premières attributions ont été effectuées en utilisant les constantes spectroscopiques proposées par Engelke et col.. Mais nous avons remarqué qu'une grande partie des transitions ne pouvait être attribuée simultanément en employant ces constantes.

Pour cette raison, il a été décidé de reprendre l'attribution des transitions et la réduction de leurs nombres d'ondes au sens des moindres carrés en calculant les écarts vibrationnels Δ_{vib} et les écarts rotationnels Δ_{rot} . Ces grandeurs sont obtenues par les formules suivantes :

$$E(v''_i, J''_i) - E(v''_m, J''_m) = \sum_{i,j} \left\{ \left[\rho(v''_{i+\frac{1}{2}}) \right]^i \left[\rho^2 J''_{i+1}(J''_{i+1}) \right]^j - \left[\rho(v''_{m+\frac{1}{2}}) \right]^i \left[\rho^2 J''_m(J''_m) \right]^j \right\}, (3.1)$$

où $\Delta_{vib} = E(v''+1, J'') - E(v'', J'')$

et $\Delta_{rot} = E(v'', J'' + 1) - E(v'', J'')$

Table 3.1
Principales transitions observées.

| Radiation laser (nm) | Transition excitée | Valeurs de v'' | Isotope observé |
|----------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| 752.5 | R(61) | 0-16 | Na ⁷ Li |
| 676.4 | R(55) | 0-15 | Na ⁷ Li |
| | P(7) | 0-16 | Na ⁶ Li |
| 514.5 | R(16) | 0-8 | Na ⁶ Li |
| | Q(11) | 0-8 | Na ⁶ Li |
| 501.7 | Q(21) | 0-9 | Na ⁶ Li |
| | Q(29) | 0-6 | Na ⁶ Li |
| | P(10) | 0-14 | Na ⁷ Li |
| | P(9) | 0-13 | Na ⁷ Li |
| | R(25) | 0-9 | Na ⁶ Li |
| 496.5 | P(30) | 0-10 | Na ⁷ Li |
| 488.0 | Q(28) | 3-26 | Na ⁶ Li |
| | Q(48) | 1-26 | Na ⁶ Li |
| 476.5 | Q(37) | 1-40 | Na ⁷ Li |
| 476.2 | Q(20) | 0-22 | Na ⁶ Li |

Les nombres d'ondes provenant de chaque isotope ont été introduits dans les calculs en considérant que $\rho=1.0$ pour Na⁷Li et $\rho=1.06183215$ pour Na⁶Li. Les attributions des transitions ont été modifiées jusqu'à l'obtention d'une valeur minimale de l'écart quadratique moyen. Pour ces calculs un total de 870 nombres d'ondes a été introduit provenant de 42 séries de raies Q et 60 séries

de transitions P, R. Dans le calcul final, après modification des attributions, une valeur minimale de l'écart quadratique moyen de $3.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ a été obtenue. Les valeurs des constantes de Dunham Y_{ij} sont résumées dans la Table 3.2.

Table 3.2
Constantes spectroscopiques préliminaires de l'état $X^1\Sigma^+$ de NaLi.

| i | j | Coefficient $Y_{ij}(\text{cm}^{-1})^*$ | $\sigma(\text{cm}^{-1})$ |
|---|---|--|--------------------------|
| 1 | 0 | 256.54122(00) | 0.19006(-02) |
| 2 | 0 | -1.6227115(00) | 0.96025(-03) |
| 3 | 0 | -4.9465113(-03) | 0.22419(-03) |
| 4 | 0 | 1.2470034(-04) | 0.28587(-04) |
| 5 | 0 | -2.3915599(-05) | 0.21568(-05) |
| 6 | 0 | 1.2624541(-06) | 0.98439(-07) |
| 7 | 0 | -3.9886502(-08) | 0.26442(-08) |
| 8 | 0 | 6.3418319(-10) | 0.38029(-10) |
| 9 | 0 | -4.0195071(-12) | 0.22353(-12) |
| 0 | 1 | 3.7586202(-01) | 0.88725(-05) |
| 1 | 1 | -3.1465470(-03) | 0.14800(-05) |
| 2 | 1 | -1.0609573(-05) | 0.51644(-06) |
| 3 | 1 | -1.9034405(-06) | 0.92101(-07) |
| 4 | 1 | 1.4678661(-07) | 0.83716(-08) |
| 5 | 1 | -8.5661080(-09) | 0.40228(-09) |
| 6 | 1 | 2.2416889(-10) | 0.96709(-11) |
| 7 | 1 | -2.4852422(-12) | 0.90602(-13) |
| 0 | 2 | -3.2322192(-06) | 0.54755(-08) |
| 1 | 2 | -1.4703704(-08) | 0.60636(-09) |
| 2 | 2 | -1.1660844(-09) | 0.32318(-10) |
| 0 | 3 | 3.0139021(-11) | 0.95458(-12) |
| 1 | 3 | -2.2912316(-12) | 0.14749(-12) |
| 2 | 3 | 3.1586132(-13) | 0.95468(-14) |
| 3 | 3 | -1.3377970(-14) | 0.22829(-15) |

* $-2.3915599(-05) = -2.3915599 \times 10^{-05}$

L'utilisation de l'équation (3.1) présente l'avantage d'éliminer les éventuelles perturbations issues des états excités et d'obtenir des valeurs des constantes spectroscopiques exemptes de

perturbations exceptées, bien évidemment, celles provenant de l'état étudié.

Dans l'article d'Engelke et col., une réduction des nombres d'ondes des transitions entre l'état $X^1\Sigma^+$ et l'état excité $B^1\Pi$ a été réalisée en essayant de déterminer simultanément des constantes spectroscopiques pour les deux états. Comme cet état supérieur $B^1\Pi$ est fortement perturbé, la corrélation entre les paramètres déterminés pour les états inférieur et supérieur entraînait une distorsion dans les constantes de l'état fondamental. Cela peut expliquer la grande valeur de l'écart quadratique moyen proposée dans cet article (0.18cm^{-1}), valeur trop élevée comparée à l'incertitude ($\approx 0.05\text{cm}^{-1}$), et à l'évaluation de la reproductibilité ($\approx 0.03\text{cm}^{-1}$). Peut être pour la même raison, Engelke et col. ont éliminé plusieurs séries du calcul global, car elles présentaient des écarts quadratiques moyens inacceptables, variant entre 0.59cm^{-1} et 1.18cm^{-1} .

La Figure 3.2 montre, à gauche une comparaison de l'écart entre les nombres d'ondes observés dans nos spectres et ceux calculés à partir des constantes d'Engelke et col. ; à droite la figure montre cette même comparaison mais cette fois avec les nombres d'ondes provenant des constantes de la Table 3.2. On peut remarquer que les constantes Y_{ij} données par Engelke et col. ne reproduisent pas les nombres d'ondes dans la limite d'incertitude de la spectrométrie de Fourier. De plus les séries utilisées pour cette comparaison ont été observées dans les deux études en utilisant

la même raie d'excitation (Ar^+ , $\lambda = 514.5\text{nm}$), et ont été attribuées de façon identique.

On peut comparer les valeurs de Y_{02} et Y_{11} présentées dans la Table 3.2 avec celles calculées par la relation de Kratzer :

$$Y_{02} = -4(Y_{01})^3 / (Y_{10})^2 \quad (3.2)$$

et par la relation de Pekeris :

$$Y_{11} = 6Y_{01}^2 \frac{\left[1 - \left(-\frac{Y_{20}}{Y_{01}}\right)\right]^{1/2}}{Y_{10}} \quad (3-3).$$

Pour la première on obtient une valeur de $-0.3227 \times 10^{-5}\text{cm}^{-1}$ qui diffère de seulement 0.17% de la valeur de la Table 3.2.

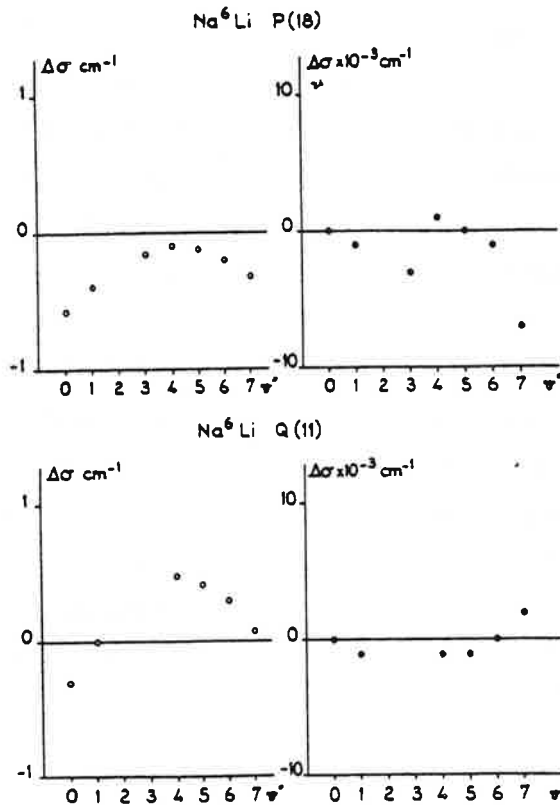


Figure 3.2

La comparaison a été effectuée en utilisant les nombres d'ondes des transitions P(18) et Q(11) de Na^6Li seulement. On notera le facteur 100 de l'échelle des ordonnées à droite et à gauche.

Pour la deuxième, une valeur de $-0.3567 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ peut être calculée, qui diffère de 15% de la valeur de la Table 3.2. A titre de comparaison, la Table 3.3 récapitule les résultats théoriques (Schmidt-Mink et col.) et expérimentaux les plus récents (Engelke et col. et le présent travail).

Table 3.3

Comparaison entre les résultats du présent travail et ceux des travaux expérimentaux et théoriques les plus récents. (La quantité entre parenthèses représente l'erreur sur le dernier chiffre)

| | ω_e | $\omega_e x_e$ | B_e | α_e | R_e |
|--------------------------|------------|----------------|------------|------------|----------|
| Schmidt-Mink et col.[21] | 256.80 | 1.608 | 0.3758 | 0.00313 | 2.890 |
| Engelke et col.[10] | 256.99(8) | 1.657(13) | 0.3768(15) | 0.00381(8) | 2.885(6) |
| Présent travail | 256.54(1) | 1.622(7) | 0.3758(6) | 0.00314(6) | 2.889(2) |

La courbe de potentiel de l'état $X^1\Sigma^+$ a été calculée en utilisant les constantes de la Table 3.2 et la méthode IPA (Chapitre 1). Les valeurs de l'énergie et des points tournants pour chaque niveau vibrationnel, sont données dans la Table 3.4 ci-dessous.

Table 3.4

Valeurs des énergies $G(v)$ (en cm^{-1}) et des points tournants correspondants (en Å) pour l'état $X^1\Sigma^+$ calculées par la méthode IPA avec les constantes de la Table 3.2.

| v | $G(v)$ | r_{\min} | r_{\max} |
|-----|----------|------------|------------|
| 0 | 127.806 | 2.7402 | 3.0537 |
| 1 | 381.079 | 2.6406 | 3.1866 |
| 2 | 631.066 | 2.5762 | 3.2849 |
| 3 | 877.738 | 2.5262 | 3.3694 |
| 4 | 1121.065 | 2.4846 | 3.4463 |
| 5 | 1361.015 | 2.4487 | 3.5180 |
| 6 | 1597.551 | 2.4169 | 3.5863 |
| 7 | 1830.631 | 2.3884 | 3.6522 |
| 8 | 2060.212 | 2.3624 | 3.7162 |
| 9 | 2286.245 | 2.3385 | 3.7789 |
| 10 | 2508.676 | 2.3164 | 3.8407 |
| 11 | 2727.449 | 2.2959 | 3.9019 |
| 12 | 2942.503 | 2.2766 | 3.9627 |
| 13 | 3153.772 | 2.2585 | 4.0234 |
| 14 | 3361.187 | 2.2415 | 4.0842 |
| 15 | 3564.674 | 2.2255 | 4.1452 |
| 16 | 3764.152 | 2.2103 | 4.2067 |
| 17 | 3959.535 | 2.1959 | 4.2688 |
| 18 | 4150.728 | 2.1824 | 4.3318 |
| 19 | 4337.633 | 2.1695 | 4.3959 |
| 20 | 4520.143 | 2.1573 | 4.4612 |

Après l'excitation à 476.5 nm une seule série de transitions de type Q ($J = 37$) avait été observée, permettant d'accéder à des niveaux avec $v'' = 40$. Cependant l'éventail des valeurs de J n'était pas assez étendu pour construire une courbe d'énergie potentielle valable au delà de $v'' = 20$. C'est pourquoi les résultats présentés dans la Table 3.4 sont tronqués à cette valeur.

Les nombres d'onde des raies Q ont cependant été introduits dans les calculs et les constantes de la Table 3.2 en tiennent compte. Quelques remarques découlent de cette étude préliminaire de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$:

i) La première, déjà signalée par Engelke et col., est relative à l'existence d'une perturbation dans l'état $B^1\Pi$ qui produit le déplacement du doublet avec $J'=23$. Cette perturbation est mise en évidence sur la Figure 3.3 qui reproduit une partie du spectre de Na^7Li après excitation par la radiation à 496.5 nm du laser à argon ionisé. Cette perturbation a fait l'objet d'une étude qui sera développée ultérieurement dans ce mémoire.

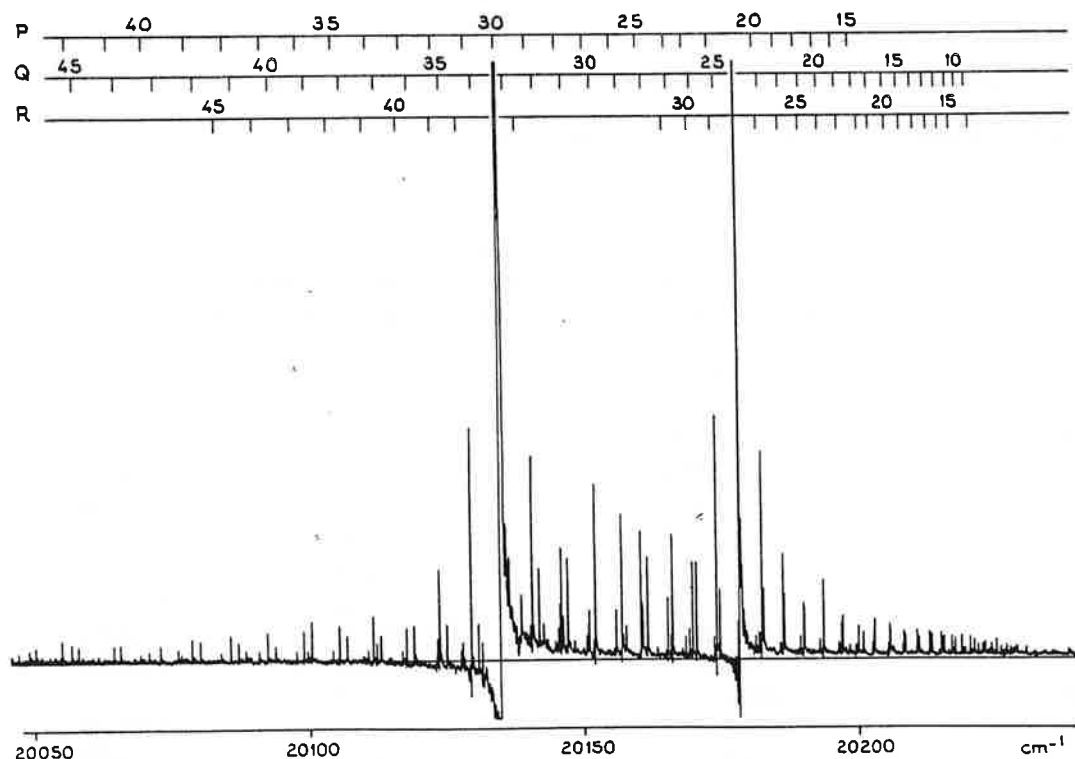


Figure 3.3
Partie du spectre de fluorescence induit par la raie à 496.5 nm du laser à argon ionisé, enregistrée dans la région visible.

ii) La deuxième remarque résulte de l'analyse des transitions induites par la raie à 676.4 nm du laser à krypton ionisé. Cette radiation excite la molécule de Na^6Li dans un niveau rotationnel $J'=6$ de l'état électronique $A^1\Sigma^+$. Les transitions de ce niveau vers l'état fondamental

sont accompagnées de raies de relaxation rotationnelle qui sont normalement distribuées, sans déplacement dû à une quelconque perturbation. Toutefois, le doublet provenant du niveau supérieur $J'=19$ est soit absent soit d'intensité très faible. Un doublet caractéristique avec des raies de relaxation rotationnelle est présenté sur la Figure 3.4.

Ce phénomène peut être attribué à une prédissociation accidentelle de l'état $A^1\Sigma^+$ [22]. Ce type de prédissociation a déjà été observé dans la molécule Li_2 [23,24,25] et une explication a été proposée. L'état $A^1\Sigma^+$ est couplé, d'après les calculs théoriques de Schmidt-Mink, avec l'état $1^3\Pi$ qui est couplé lui même à l'état $1^3\Sigma^+$, non-lié dans la région de couplage. D'autre part, l'état $1^3\Pi$ est couplé de la même façon avec le continuum.

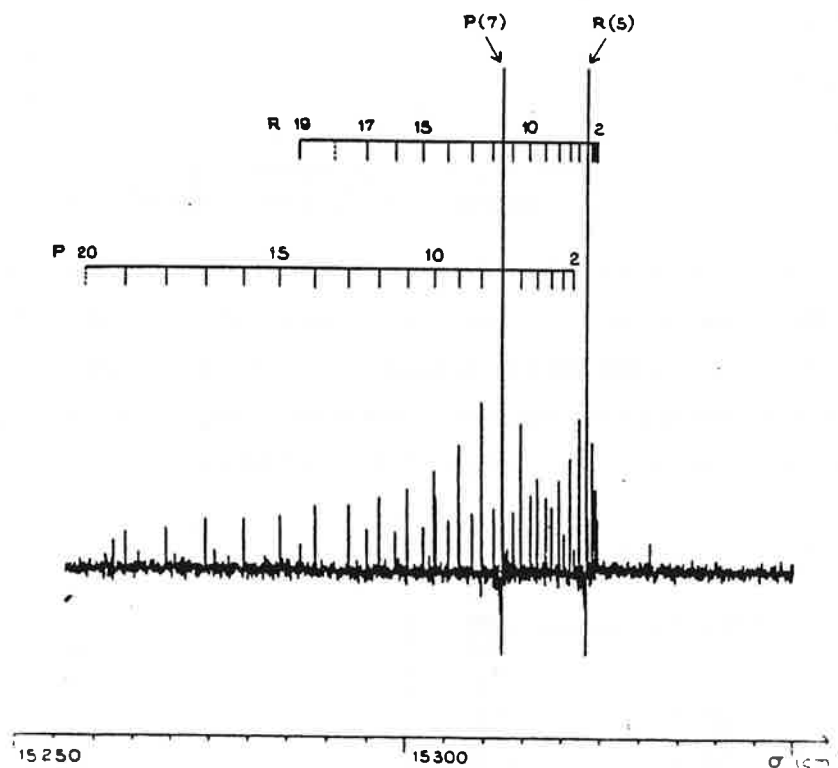


Figure 3.4
Partie du spectre de fluorescence de la transition $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$
induit par la raie à 676.4 nm du laser à Kr^+ .
Noter l'absence des raies R(18) / P(20).

De cette façon la molécule excitée dans un niveau de rotation-vibration (v_A, J_A) se désexcite indirectement vers le continuum de l'état $1^3\Sigma^+$. C'est la raison de l'appellation "prédissociation indirecte" donnée à ce phénomène. La Figure 3.5 présente un schéma des niveaux d'énergie impliqués dans ce processus. Malheureusement, le nombre de données obtenues à partir des spectres enregistrés et les résultats concernant les états triplets étaient insuffisants pour entreprendre un traitement approfondi de ce phénomène comme cela a pu être réalisé dans le cas de la molécule Li_2 [26,27,28].

iii) Un autre phénomène intéressant a été observé dans le spectre de la molécule de Na^7Li après excitation par la raie à 476.5 nm du laser à argon ionisé. Cette radiation excite la molécule Na^7Li dans l'état électronique $B^1\Pi$ et des transitions vers l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$ sont observées jusqu'à des valeurs du nombre quantique vibrationnel v'' égales à 40.

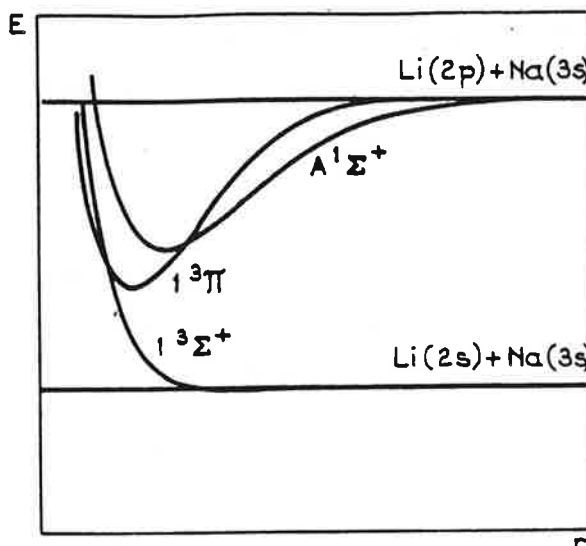


Figure 3.5
Schéma des états électroniques impliqués dans le processus de "prédissociation indirecte".

Dans la région spectrale où sont observées les transitions faisant intervenir les niveaux avec de grandes valeurs du nombre quantique vibrationnel, des raies de faible intensité apparaissent distribuées en cinq groupes. Ces raies ont été attribuées comme étant des raies Q avec des valeurs de J' proches de celles du niveau excité directement par la raie laser. La Figure 3.6 présente cette partie du spectre avec les attributions correspondantes de toutes les raies.

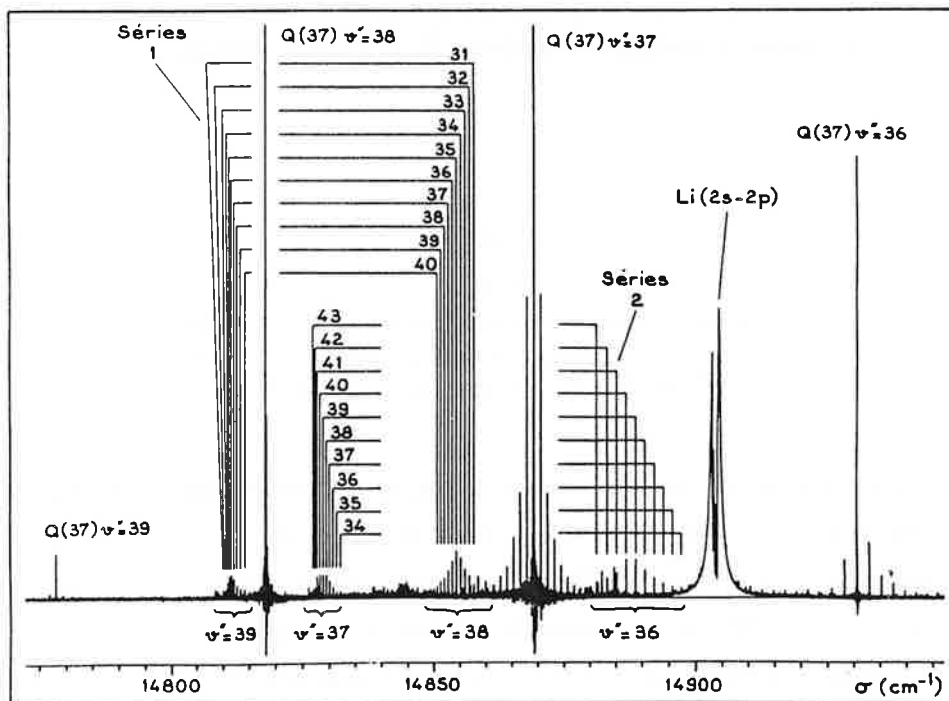


Figure 3.6
Partie du spectre de fluorescence induit par la raie à 476.5 nm du laser à argon ionisé.

Puisque les attributions ont été faites sans ambiguïté, nous avons repris la réduction des données en utilisant l'expression,

$$\sigma = T' - \sum_{i,j} Y''_{ij} \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^i [J''(J'' + 1)]^j \quad (3.4)$$

où σ est le nombre d'ondes observé, Y''_{ij} les coefficients de Dunham pour l'état $X^1\Sigma^+$, v'' et J'' sont respectivement les valeurs des nombres quantiques de vibration et de rotation de la transition considérée. De cette façon les coefficients de Dunham peuvent être calculés en même temps que les valeurs des énergies T' des niveaux des états excités, sans que ces dernières puissent induire des erreurs dans les valeurs des paramètres moléculaires de l'état fondamental.

Ces calculs effectués, nous avons construit un diagramme de Gerö pour les valeurs de T' correspondant aux niveaux excités de l'état $B^1\Pi$ du Na^7Li . Ce diagramme est présenté sur la Figure 3.7.

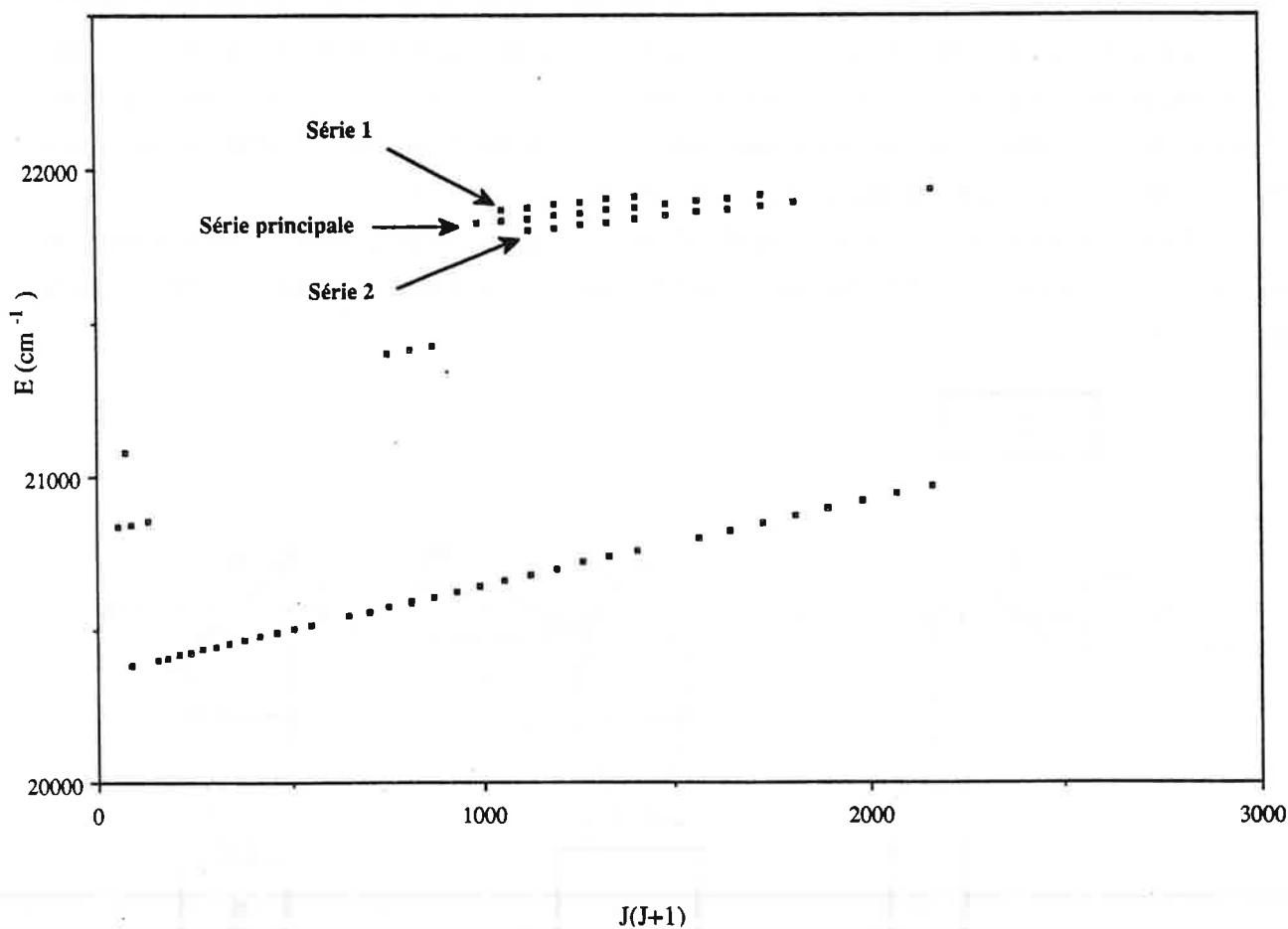


Figure 3.7

Il découle de l'observation de cette figure que les valeurs de T issues des calculs pour les nombres d'onde des raies appartenant aux 'petits paquets' se placent sur deux droites de chaque côté de celles correspondant aux niveaux excités directement par la raie laser à 476.5 nm. Une autre remarque intéressante concerne la distribution d'intensité de ces groupes de raies. On peut observer sur la Figure 3.6 que les raies correspondant à la série 1, issues d'un niveau vibrationnel plus élevé que la série principale, présentent un maximum d'intensité déplacé vers les niveaux de rotation de J plus petit alors que les raies correspondant à la série 2 montrent le phénomène inverse. Ces effets seront discutés dans le chapitre suivant, où l'on traitera l'ensemble des problèmes de transfert collisionnel.

3.2.2. Etude de l'état électronique $A^1\Sigma^+$.

Dans le but d'étendre la connaissance de l'état $X^1\Sigma^+$, il a semblé judicieux d'utiliser les transitions du système $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ afin d'accroître le nombre de données sur les niveaux de grand nombre quantique vibrationnel. Une seule série avait donné des résultats intéressants jusqu'à $v''=40$ (cf. paragraphe précédent). L'étude de la fluorescence sur cette transition électronique avait déjà été utilisée avec succès dans les cas de Na_2 [29], Li_2 [30] et Rb_2 [31]. Pour réaliser ces expériences nous avons utilisé un laser à colorant monomode (Coherent-Radiation 599-21) pompé par un laser à argon ionisé (Spectra-Physics 171-19).

Deux colorants ont été utilisés: la Rhodamine 6G ou le DCM, permettant de couvrir une région spectrale allant de 570 à 680 nm. Un schéma du dispositif expérimental est présenté sur la Figure 3.8.

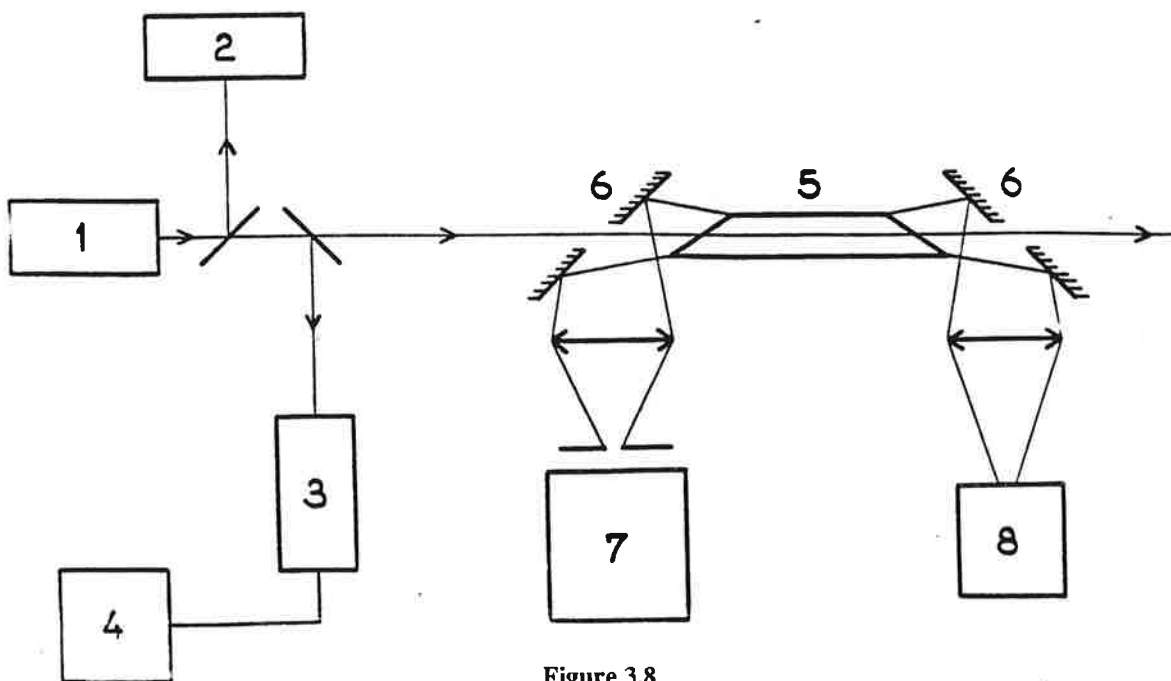


Figure 3.8
Dispositif expérimental utilisé pour les spectres de fluorescence avec excitation de l'état électronique $A^1\Sigma^+$.

Sur cette figure, 1 représente la source laser (Kr^+ ou laser à colorant), 2 le lambdamètre, 3 l'analyseur de mode, 4 l'oscilloscope visualisant les franges de l'analyseur de mode, 5 le caloduc à NaLi, 6 les miroirs percés pour collecter la fluorescence, 7 le spectromètre de Fourier et 8 le photomultiplicateur pour contrôler la stabilité de la fluorescence de NaLi.

La fluorescence a été enregistrée de 9000 cm^{-1} jusqu'au voisinage de la raie laser d'excitation avec une limite de résolution variant de 0.020 à 0.080 cm^{-1} . L'incertitude sur la mesure des nombres d'ondes est comprise entre 0.005 cm^{-1} pour les raies les plus intenses et 0.010 cm^{-1} pour les plus faibles.

Toutes les données concernant le système A-X et le système B-X ont été utilisées afin d'obtenir les attributions correctes des transitions excitatrices. Ces données proviennent des transitions attribuées précédemment dans l'étude préliminaire de l'état fondamental (cf. Table 3.1) et des transitions correspondant à 14 raies laser oscillant en monomode. La réduction des données a été effectuée en utilisant l'expression 3.4. La valeur T' de l'énergie des quelques niveaux de l'état $A^1\Sigma^+$ ayant été établie il était, alors, possible de tenter d'attribuer à chacun de ceux-ci une valeur du nombre quantique vibrationnel en s'aidant des constantes spectroscopiques calculées théoriquement par Schmidt-Mink et col.. Les caractéristiques des transitions utilisées sont résumées dans la table 3.5 : la longueur d'onde de la raie excitatrice, la valeur initiale du nombre quantique de vibration dans l'état fondamental, la transition excitatrice, la valeur de l'énergie du niveau de vibration-rotation de l'état $A^1\Sigma^+$, la valeur correspondante des nombres quantiques de vibration v' et de rotation J' , le domaine de J' accessible à partir de l'analyse de la relaxation rotationnelle et l'isotope correspondant.

Ces valeurs de T' de l'état $A^1\Sigma^+$ ont été réduites au sens des moindres carrés en utilisant l'expression générale de la formulation de Dunham (équation 1.20),

$$T' = \sum_{i,j} Y'_{ij} \left[\rho \left(v' + \frac{1}{2} \right) \right]^i \left[\rho^2 J'(J' + 1) \right]^j \quad (3.5)$$

et ont permis d'obtenir des valeurs préliminaires des constantes spectroscopiques de cet état.

Cependant, la valeur de l'énergie du minimum du puits de potentiel était entachée d'une grande imprécision. L'examen de la Table 3.5 permet d'expliquer ce résultat. En effet, la plus petite valeur du nombre quantique de vibration observé est $v'=4$. Avec ces constantes on a calculé les facteurs de Franck-Condon (voir Appendice B) des transitions entre les états $X^1\Sigma^+$ et $A^1\Sigma^+$ et on a pu en déduire que les facteurs pour ces transitions étaient très peu favorables dans les cas où v' est inférieur à 3.

Table 3.5

Valeurs des termes d'énergie T' de l'état $A^1\Sigma^+$ obtenues par la réduction des nombres d'ondes (équation (3.4)).

(Les tiretés indiquent l'absence de raies de relaxation rotationnelle)

| Raie laser(nm) | $v(X^1\Sigma^+)$ | | $T'(\text{cm}^{-1})$ | v', J' | Valeurs de J' observées | Isotope |
|----------------|------------------|-------|----------------------|----------|---------------------------|--------------------|
| 752.5 | 5 | R(61) | 16036.400 | 4,62 | 60-64 | Na ⁷ Li |
| 676.4 | 2 | P(7) | 15471.777 | 6,6 | 3-20 | Na ⁶ Li |
| | 1 | R(48) | 16015.349 | 6,49 | ---- | Na ⁷ Li |
| | 0 | R(55) | 16029.783 | 5,56 | 52-61 | Na ⁷ Li |
| 657.5 | 0 | P(19) | 15487.817 | 6,18 | 5-38 | Na ⁷ Li |
| 651.9 | 1 | R(14) | 15799.208 | 8,15 | 2-37 | Na ⁷ Li |
| 634.8 | 3 | P(28) | 16924.572 | 14,27 | 23-32 | Na ⁷ Li |
| 627.6 | 1 | R(30) | 16657.930 | 12,31 | 8-40 | Na ⁷ Li |
| | 5 | R(45) | 18022.464 | 19,46 | ---- | Na ⁷ Li |
| 626.5 | 3 | R(44) | 17548.048 | 16,45 | ---- | Na ⁷ Li |
| 623.7 | 1 | R(38) | 16902.271 | 13,39 | 34-43 | Na ⁷ Li |
| 605.9 | 4 | R(10) | 18157.058 | 23,11 | 8-15 | Na ⁷ Li |
| 605.8 | 5 | R(61) | 19214.350 | 25,62 | ---- | Na ⁷ Li |
| | 4 | P(55) | 18633.225 | 22,54 | ---- | Na ⁷ Li |
| 603.8 | 1 | R(26) | 17257.874 | 15,27 | ---- | Na ⁶ Li |
| | 3 | P(24) | 17657.259 | 19,23 | ---- | Na ⁷ Li |
| 603.72 | 5 | P(37) | 18421.893 | 23,36 | 34-38 | Na ⁷ Li |
| 603.71 | 3 | P(52) | 18422.403 | 21,51 | ---- | Na ⁷ Li |
| 602.4 | 6 | P(34) | 18760.985 | 24,33 | ---- | Na ⁶ Li |
| 602.3 | 2 | R(34) | 17667.974 | 18,35 | 33-37 | Na ⁷ Li |
| | 3 | P(17) | 17592.683 | 19,16 | ---- | Na ⁷ Li |
| | 5 | P(9) | 17997.043 | 22,8 | ---- | Na ⁷ Li |
| 601.7 | 2 | R(32) | 17636.278 | 18,33 | 29,37 | Na ⁷ Li |
| | 5 | R(1) | 17982.094 | 22,2 | ---- | Na ⁷ Li |

Pour améliorer la connaissance de la valeur de l'énergie du minimum du puits de potentiel de l'état $A^1\Sigma^+$, il a semblé évident qu'il fallait utiliser une procédure différente. D'après les travaux d'Engelke et col, la raie à 496.5nm du laser à argon ionisé excite la molécule de Na^7Li dans l'état électronique $B^1\Pi$ sur un niveau de vibration $v'=1$. Pour la raie à 501.7nm l'excitation implique un niveau $v'=4$ de ce même état de la molécule Na^7Li . D'après les calculs théoriques de Schmidt-Mink, on peut déduire que, étant donnée la position relative des états $B^1\Pi$ et $A^1\Sigma^+$, les facteurs de Franck-Condon doivent être favorables pour les transitions telles que $\Delta v=0$ ou $\Delta v=\pm 1$ entre ces deux états.

Cela signifie qu'en excitant la molécule dans un niveau de vibration v' de l'état $B^1\Pi$ on doit observer des transitions $B^1\Pi \rightarrow A^1\Sigma^+$ qui auront comme niveau de vibration final dans l'état $A^1\Sigma^+$, $v''=v'\pm 1$, ou $v''=v'$.

Trois raies laser excitatrices (496.5nm, 501.7nm et 476.5nm) provenant d'un laser à argon ionisé ont été utilisées. Les spectres ont été enregistrés avec une limite de résolution de 0.02cm^{-1} dans la région spectrale du proche infrarouge entre 5000 et 7000cm^{-1} où étaient attendues les transitions $B^1\Pi \rightarrow A^1\Sigma^+$. L'incertitude des mesures des nombres d'ondes variait entre $2 \times 10^{-3}\text{cm}^{-1}$ pour les raies les plus intenses et 0.010cm^{-1} pour les plus faibles.

Les valeurs T' de l'énergie du niveau ro-vibrationnel excité de l'état $B^1\Pi$ ont pu être calculées directement en utilisant l'expression 3.4. En soustrayant les valeurs σ des nombres d'ondes des valeurs de T' calculées précédemment on obtient les valeurs T'' des niveaux ro-vibrationnels correspondant de l'état $A^1\Sigma^+$. La figure 3.9 schématise la procédure décrite ci-dessus pour l'obtention des valeurs de l'énergie des niveaux de vibration de l'état $A^1\Sigma^+$ les plus bas.

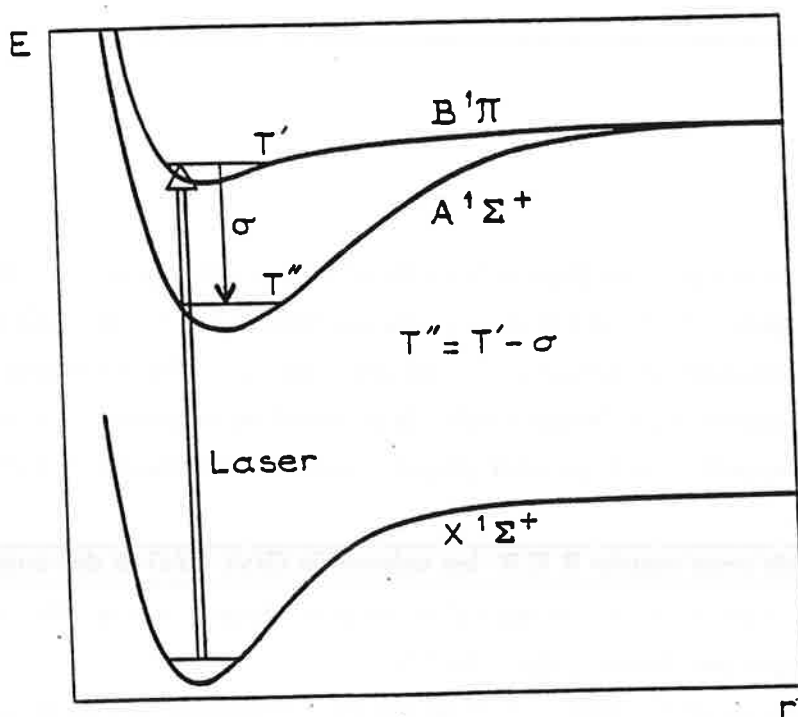


Figure 3.9

La table 3.6 présente les valeurs de T'' obtenues en utilisant cette méthode ainsi que les valeurs v' et J' des nombres quantiques de vibration et de rotation correspondant à chaque valeur de T'' . On peut constater, à la lecture de cette table, que ces nouvelles données concernant l'état électronique $A^1\Sigma^+$ comblent partiellement les lacunes existantes et permettent d'améliorer la connaissance de la valeur du minimum de la courbe de potentiel de cet état.

Table 3.6

Valeurs de T'' pour les nombres quantiques de vibration les plus bas de l'état $A^1\Sigma^+$.

| Raie laser (nm) | v' | J' | $T(\text{cm}^{-1})$ |
|-----------------|------|------|---------------------|
| 496.5 | 0 | 28 | 14250.686 |
| | | 30 | 14552.624 |
| | 1 | 28 | 14705.014 |
| | | 30 | 14736.687 |
| 501.7 | 3 | 8 | 14871.457 |
| | | 10 | 14881.623 |
| 476.5 | 7 | 37 | 15923.905 |
| | 9 | 37 | 16263.025 |

L'ensemble des données disponibles a été traité suivant la procédure décrite précédemment, utilisant l'expression (3.5). Pour s'assurer qu'aucune corrélation ne subsistait entre les coefficients Y_{i0} , Y_{i1} et les constantes de distortion centrifuge, une démarche différente a été envisagée. La première étape consiste à établir une courbe de potentiel en utilisant la méthode R.K.R.. En effet, comme il a été rappelé dans le premier chapitre seules les constantes de la forme Y_{i0} et Y_{i1} sont prises en compte.

A partir de cette courbe R.K.R. les valeurs de $G(v)$, $B(v)$ et des constantes de distorsion centrifuge $D(v)$, $L(v)$ et $H(v)$, ont été calculées pour chaque niveau vibrationnel en utilisant la méthode développée par Hutson (Appendice C).

Ces constantes de distortion centrifuge ont été développées suivant un polynôme de la forme :

$$Y_{\alpha} = \sum_i Y_{i\alpha} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i \quad (3.6)$$

où

$$Y_{02} = -D_e, Y_{03} = H_e, \dots$$

Une procédure de moindres carrés a permis de déterminer les $Y_{i\alpha}$. Y_{α} correspond à $-D(v)$, $H(v)$, et $L(v)$ pour $\alpha=2,3$ et 4.

Les coefficients $Y_{i\alpha}$ obtenus après cette minimisation ont alors été introduits dans l'équation (3.5) et conservés fixes lors de la minimisation des paramètres libres $G(v)$ et $B(v)$. A chaque "cycle" de cette itération une vérification des données utilisées était réalisée. Sachant que des perturbations dans l'état $A^1\Sigma^+$ sont très probables, seules les valeurs de T'' avec un écart maximal entre la valeur observée et la valeur calculée de trois fois la valeur de l'écart quadratique moyen ont été retenues dans le cycle suivant. Cette procédure a été répétée jusqu'à l'obtention de la convergence souhaitée pour les constantes de distorsion centrifuge et les constantes de vibration-rotation.

Le processus itératif, a été considéré comme satisfaisant lorsque les constantes différaient de quelques 10^{-2} d'un cycle au suivant. 209 valeurs de T'' de l'état $A^1\Sigma^+$ ont été retenues. Les constantes spectroscopiques qui en résultent reproduisent les valeurs de T'' issues de l'expérience avec une erreur quadratique moyenne de 0.027cm^{-1} . Elles sont rassemblées dans les tables 3.7 et 3.8.

Table 3.7
Constantes de vibration Y_{i0} et rotation Y_{i1} pour l'état $A^1\Sigma^+$.

| i | Y_{i0} | Y_{i1} |
|-----|----------------------------|------------------------------|
| 0 | 14205.28(29) | 0.2759(29) |
| 1 | 188.0328(89) | $-0.2323(75) \times 10^{-2}$ |
| 2 | -0.926(11) | $0.105(59) \times 10^{-4}$ |
| 3 | $0.208(66) \times 10^{-2}$ | $-0.25(13) \times 10^{-6}$ |
| 4 | $-0.39(14) \times 10^{-4}$ | |

Les chiffres entre parenthèses représentent l'erreur sur ces dernières.

Il faut remarquer que les coefficients Y_{i2} , Y_{i3} , Y_{i4} (Table 3.8) n'ont pas de sens physique au même titre que des constantes spectroscopiques "normales". Ils ont été obtenus de façon à minimiser l'écart quadratique moyen lors de la réduction des valeurs des constantes de distorsion centrifuge en utilisant l'équation 3.6, cela peut expliquer les "éléments absents" dans les développements des coefficients Y_{i2} , Y_{i3} et Y_{i4} .

Table 3.8
Constantes de distorsion centrifuge $Y_{i\alpha}$ pour l'état $A^1\Sigma^+$.

| i | Y_{i2} | Y_{i3} | Y_{i4} |
|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0 | $-0.237947 \times 10^{-05}$ | 0.213610×10^{-10} | $-0.253569 \times 10^{-15}$ |
| 1 | 0.114702×10^{-07} | 0.146011×10^{-12} | $-0.146225 \times 10^{-16}$ |
| 2 | $-0.317546 \times 10^{-09}$ | | 0.566902×10^{-18} |
| 3 | | | |
| 4 | 0.607804×10^{-12} | | |
| 5 | $-0.379186 \times 10^{-13}$ | $-0.220437 \times 10^{-16}$ | |
| 6 | 0.142968×10^{-14} | 0.331261×10^{-17} | |
| 7 | $-0.244462 \times 10^{-16}$ | $-0.211230 \times 10^{-18}$ | 0.118233×10^{-23} |
| 8 | | 0.631759×10^{-20} | $-0.861176 \times 10^{-25}$ |
| 9 | | $-0.718068 \times 10^{-22}$ | 0.148405×10^{-26} |

Toutefois, la validité de la valeur de la constante de distorsion centrifuge Y_{i2} calculée de cette façon a pu être vérifiée grâce à la relation de Kratzer :

$$Y_{02} = -4(Y_{01})^3 / (Y_{10})^2$$

qui donne $Y_{02} = -0.2376 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}$, valeur qui diffère seulement de 0.1% de la valeur issue de la table 3.8. Pour les valeurs de $G(v)$ et $B(v)$ une comparaison peut être faite en traçant un graphique de l'écart entre les valeurs calculées par la procédure de Hutson et celles calculées par les expressions :

$$G(v) = \sum_i Y_{i0} (v + \frac{1}{2})^i$$

et

$$B(v) = \sum_j Y_{j1} (v + \frac{1}{2})^j$$

Les valeurs des coefficients Y_{i0} et Y_{j1} sont issues de la table 3.7. Le graphique est présenté sur la figure 3.10.

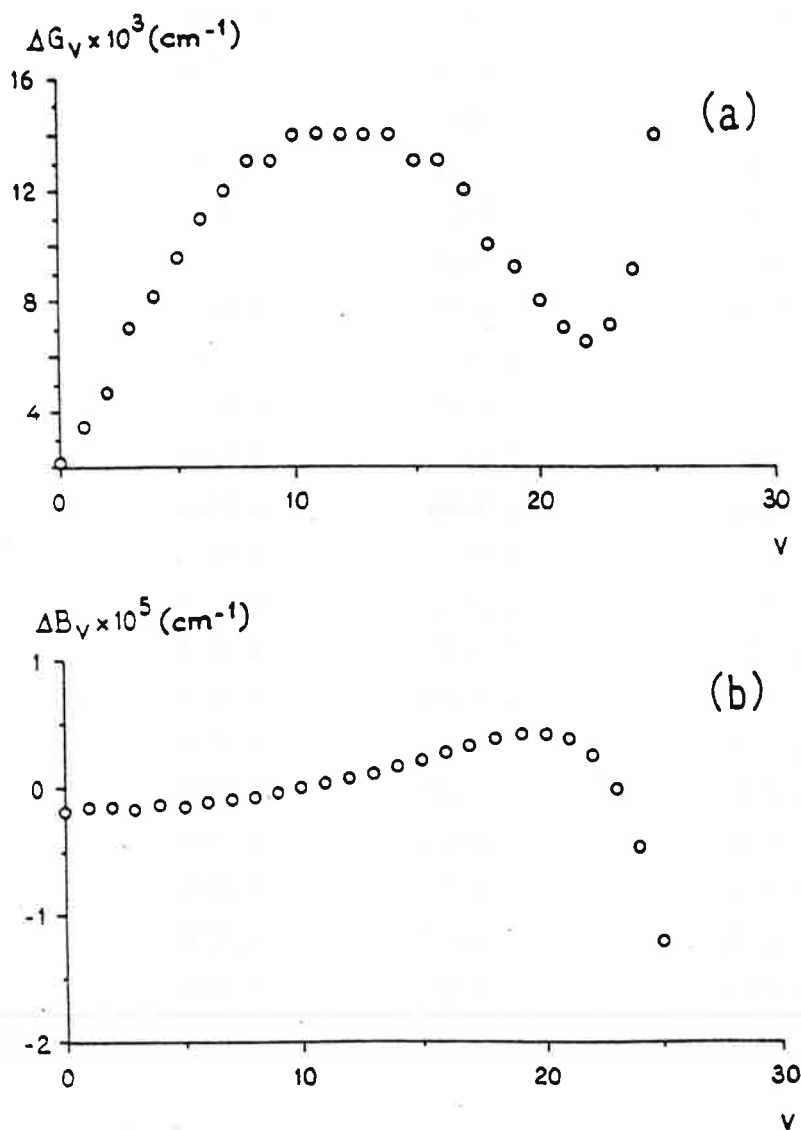


Figure 3.10

Avec les coefficients de la table 3.7 une courbe RKR a été calculée. Les valeurs de l'énergie de la courbe de potentiel sans rotation ainsi que les points tournants correspondants sont présentées dans la table 3.9. Avec la courbe de potentiel calculée pour l'état $X^1\Sigma^+$ par la méthode IPA (Table 3.4) et celle de l'état $A^1\Sigma^+$, il a été possible d'effectuer un calcul des facteurs de Franck-Condon pour une transition particulière, la transition P(57) excitée par la raie à 676.4nm du laser à krypton ionisé. Ces valeurs calculées ont été comparées aux intensités expérimentales correspondantes. Le résultat de cette comparaison est présenté sur la figure 3.11.

Table 3.9

Valeurs de $G(v)$ et des points tournants correspondants r_{\max} et r_{\min} pour chaque nombre quantique de vibration de l'état $A^1\Sigma^+$ calculées par la méthode RKR avec les constantes de la Table 3.7.

| v | $G(v)(\text{cm}^{-1})$ | $r_{\min}(\text{\AA})$ | $r_{\max}(\text{\AA})$ |
|-----|------------------------|------------------------|------------------------|
| 0 | 93.8174 | 3.1975 | 3.5636 |
| 1 | 280.0037 | 3.0817 | 3.7183 |
| 2 | 464.3545 | 3.0069 | 3.8322 |
| 3 | 646.8806 | 2.9008 | 4.0172 |
| 4 | 827.5915 | 2.9008 | 4.0172 |
| 5 | 1006.4962 | 2.8592 | 4.0986 |
| 6 | 1183.6024 | 2.8224 | 4.1754 |
| 7 | 1358.9172 | 2.7893 | 4.2489 |
| 8 | 1532.6381 | 2.7591 | 4.3196 |
| 9 | 1704.1950 | 2.7314 | 4.3882 |
| 10 | 1874.1672 | 2.7057 | 4.4550 |
| 11 | 2042.3662 | 2.6818 | 4.5205 |
| 12 | 2208.7942 | 2.6594 | 4.5848 |
| 13 | 2373.4524 | 2.6383 | 4.6481 |
| 14 | 2536.3413 | 2.6184 | 4.7106 |
| 15 | 2697.4602 | 2.5996 | 4.7724 |
| 16 | 2856.8076 | 2.5817 | 4.8337 |
| 17 | 3014.3810 | 2.5647 | 4.8946 |
| 18 | 3170.1771 | 2.5485 | 4.9551 |
| 19 | 3324.1915 | 2.5330 | 5.0154 |
| 20 | 3476.4189 | 2.5182 | 5.0756 |
| 21 | 3626.8532 | 2.5040 | 5.1356 |
| 22 | 3775.4871 | 2.4903 | 5.1956 |
| 23 | 3922.3127 | 2.4773 | 5.2557 |
| 24 | 4067.3208 | 2.4647 | 5.3159 |
| 25 | 4210.5016 | 2.4526 | 5.3762 |

Nous pouvons remarquer sur cette figure que l'accord entre les intensités calculées et observées est assez satisfaisant. Cela nous montre que les valeurs des facteurs de Franck-Condon obtenus à partir des courbes de potentiel des états $A^1\Sigma^+$ et $X^1\Sigma^+$ sont fiables dans la zone étudiée. Ce point sera très utile pour l'étude à longue distance internucléaire de l'état $X^1\Sigma^+$, comme nous le verrons dans le Chapitre 5.

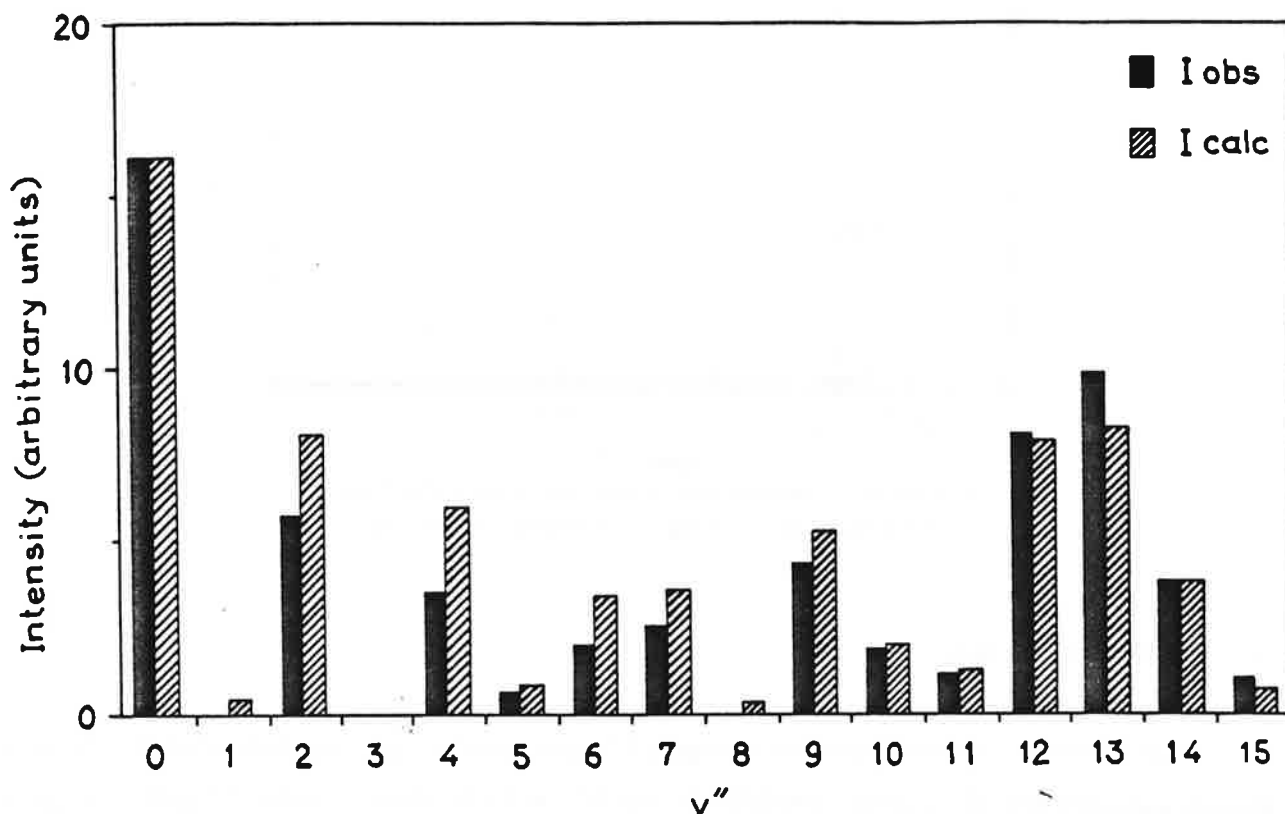


Figure 3.11
 Comparaison entre les intensités observées et calculées pour la transition P(57) excitée par la raie à 676.4 nm du laser à Kr^+ .

Un des points les plus intéressants de l'étude de l'état $A^1\Sigma^+$ a été mis en évidence lors de l'analyse du spectre infrarouge de la transition $B^1\Pi \rightarrow A^1\Sigma^+$ excité par la raie à 496.5nm du laser à argon ionisé. Dans ce spectre, hormis les raies correspondant aux transitions P(30), Q(29) et R(28) entre les états électroniques $B^1\Pi$ et $A^1\Sigma^+$, un grand nombre de raies n'appartenant pas au système $B^1\Pi \rightarrow A^1\Sigma^+$ a été observé. Ces raies ne suivaient pas une progression vibrationnelle bien définie, donc on pouvait écarter l'hypothèse qu'elles provenaient d'une excitation directe par la raie laser. La figure 3.12 reproduit une partie du spectre observé, avec les raies de la transition $B^1\Pi \rightarrow A^1\Sigma^+$. Cet effet, objet du chapitre suivant, a été interprété comme un transfert d'énergie par collision et a permis de caractériser un autre état électronique $C^1\Sigma^+$.

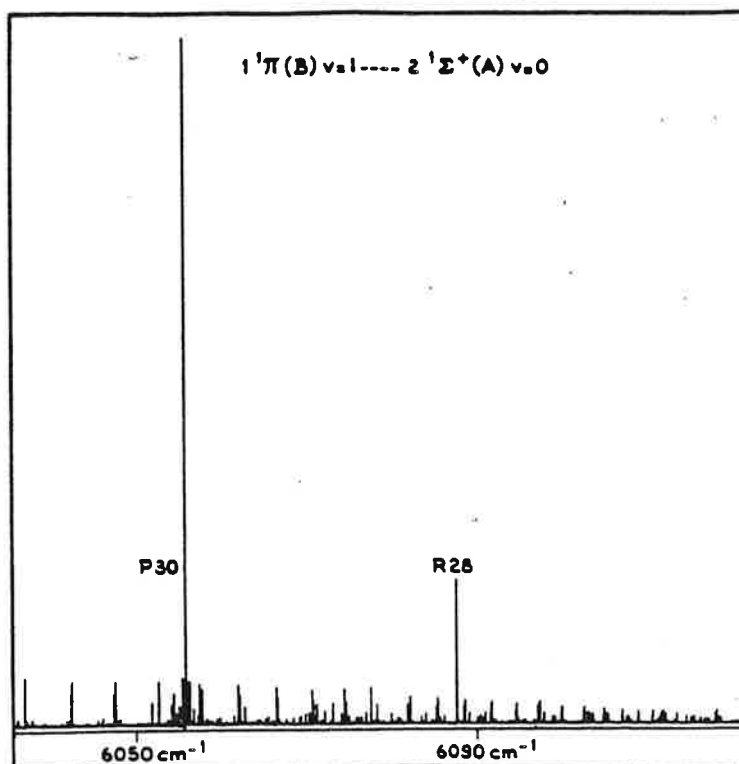


Figure 3.12
Partie du spectre de fluorescence induit par la raie à 496.5 nm du laser à argon ionisé, enregistré dans la région infrarouge.

3.3 - CONCLUSION

La fluorescence induite par laser couplée à la spectrométrie par transformation de Fourier a permis d'obtenir des informations nombreuses et précises. Ces données étaient indispensables pour caractériser correctement l'état électronique fondamental $X^1\Sigma^+$. Cette étape constitue un passage obligé avant d'entreprendre l'étude des états électroniques excités. En effet la validité de l'étude conditionne la qualité des travaux ultérieurs.

De plus, bien que cette technique ne soit pas parfaitement adaptée au problème à résoudre il a été possible de réaliser une caractérisation préliminaire du premier état singulet excité, l'état $A^1\Sigma^+$.

Au cours de l'analyse de ce système $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ plusieurs phénomènes ont été mis en évidence; ils seront examinés dans les chapitres suivants.

REFERENCES DU CHAPITRE 3.

- [1] - J.M. Walter, S. Barrat, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A119, 257 (1928).
- [2] - B.B. Phillips, H.M. Froslie, R.H. MacFarland, *Phys. Rev.*, 5, 898 (1951).
- [3] - M.M. Hessel, *Phys. Rev. Lett.*, 26, 215 (1971).
- [4] - P.J. Dagdigian, J. Graff, L. Wharton, *J. Chem. Phys.*, 55, 4980 (1971).
- [5] - R.A. Brooks, C.H. Anderson, N.F. Ramsey, *J. Chem. Phys.*, 56, 5193 (1972).
- [6] - J. Graff, P.J. Dagdigian, L. Wharton, *J. Chem. Phys.*, 57, 710 (1972).
- [7] - Ch. Ottinger, *Chem. Phys.*, 1, 161 (1973).
- [8] - K.F. Zmbov, C.H. Wu, H.R. Ihle, *J. Chem. Phys.*, 67, 4603 (1977).
- [9] - E.J. Breford, F. Engelke, G. Ennen, K.H. Meiwes, *Faraday Discussions Chem. Soc.*, 71, 233 (1981).
- [10] - F. Engelke, G. Ennen, K.H. Meiwes, *Chem. Phys.*, 66, 391 (1982).
- [11] - F. Engelke, G. Ennen, K.H. Meiwes-Broer, *Chem. Phys.*, 83, 187 (1982).
- [12] - M.M. Kappes, K.O. Marti, P. Radi, M. Schär, E. Schumacher, *Chem. Phys. Lett.*, 107, 6 (1984).
- [13] - P.J. Bertoncini, G. Das, A.C. Wahl, *J. Chem. Phys.*, 52, 5112 (1970).
- [14] - S. Green, *J. Chem. Phys.*, 54, 827 (1971).
- [15] - A.C. Roach, *J. Mol. Spect.*, 42, 27 (1972).
- [16] - D.D. Konowalow, M.E. Rosenkrantz, *Chem. Phys. Lett.*, 44, 321 (1976).
- [17] - D.D. Konowalow, M.E. Rosenkrantz, *Chem. Phys. Lett.*, 49, 54 (1977).
- [18] - W. Müller, J. Flesch, W. Meyer, *J. Chem. Phys.*, 80, 3297 (1984).
- [19] - W. Müller, W. Meyer, *J. Chem. Phys.*, 80, 3311 (1984).
- [20] - I. Schmidt-Mink, W. Müller, W. Meyer, *Chem. Phys.*, 92, 263 (1985).
- [21] - I. Schmidt-Mink, W. Müller, W. Meyer, *Chem. Phys. Lett.*, 112, 120 (1984).
- [22] - H. Lefèbvre-Brion, R.W. Field, *Perturbation in Spectra of Diatomic Molecules*, Academic Press, New York, 1986.
- [23] - X. Xie, R.W. Field, *Chem. Phys.*, 99, 337 (1985).
- [24] - S.F. Rice, X. Xie, R.W. Field, *Chem. Phys.*, 104, 161 (1986).
- [25] - I. Schmidt-Mink, W. Meyer, B. Krüger, F. Engelke, *Chem. Phys. Lett.*, 143, 353 (1988).
- [26] - D.L. Cooper, J.M. Hutson, T. Uzer, *Chem. Phys. Lett.*, 86, 472 (1982).
- [27] - W. Preuss, G. Baumgartner, *Z. Phys. A*, 320, 125 (1985).
- [28] - I. Schmidt-Mink, W. Meyer, *Chem. Phys. Lett.*, 121, 49 (1985).
- [29] - R.F. Barrow, J. Vergès, C. Effantin, K. Hussein, J. D'Incan, *Chem. Phys. Lett.*, 104, 179 (1984).
- [30] - J. Vergès, R. Bacis, B. Barakat, P. Carrot, S. Churrassy, P. Crozet, *Chem. Phys. Lett.*, 98 (1983).
- [31] - C. Amiot, *J. Chem. Phys.*, à paraître.





4. PHENOMENES DE TRANSFERT COLLISIONNEL D'ENERGIE DANS LES ETATS ELECTRONIQUES EXCITES DE LA MOLECULE DE NaLi.

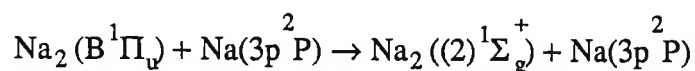
Dans ce chapitre nous présentons les résultats des observations de phénomènes de transfert d'énergie par collisions mis en évidence dans la molécule NaLi. Ces phénomènes de transfert collisionnel ont déjà été analysés dans les molécules Na₂[1] et Li₂[2] et c'est la raison pour laquelle nous discuterons brièvement les travaux réalisés sur ces deux molécules avant de décrire ceux relatifs à la molécule NaLi. Ensuite nous présentons les résultats de l'observation des deux états électroniques C¹Σ⁺ et B¹Π.

4.1. ETUDE DES TRANSFERTS COLLISIONNELS DANS LES MOLECULES Na₂ et Li₂

4.1.1. Molécule Na₂

Dans le cas de la molécule Na₂ des transferts collisionnels ont été observés entre les états électroniques B¹Π_u et (2)¹Σ_g⁺ après excitations avec les radiations à 496.5 et 488.0 nm d'un laser à argon ionisé. La raie à 496.5nm excite la molécule dans les niveaux vibrationnels (v'=7, J'=43 et v'=4, J'=30) de l'état électronique B¹Π_u et la raie à 488.0 nm excite la molécule dans un niveau ro-vibrationnel (v'=6, J'=43) du même état électronique. Les spectres enregistrés dans l'infrarouge entre 5200 et 6200 cm⁻¹ montrent un grand nombre de raies P, R avec des distributions d'intensités hors de l'équilibre thermique. Grâce aux travaux expérimentaux réalisés sur cette molécule [3], les bandes ont pu être attribuées à des transitions entre les états (2)¹Σ_g⁺ et A¹Σ_u⁺.

L'état (2)¹Σ_g⁺ étant de même symétrie que l'état électronique fondamental, la possibilité d'une excitation directe par la raie laser a été écartée. Mais la proximité énergétique entre les niveaux de l'état B¹Π_u et ceux de l'état (2)¹Σ_g⁺ a permis d'envisager l'hypothèse d'un transfert d'énergie par collisions entre ces deux états. Un modèle théorique a été élaboré pour expliquer ce processus. Il est basé sur l'interaction au premier ordre dipole-quadrupole à longue distance internucléaire,



Les résultats des calculs utilisant ce modèle montrent que le processus est résonant avec des sections efficaces de collision fortement dépendantes de ΔE, écart d'énergie entre le niveau peuplé directement par le laser et le niveau peuplé par collision. De plus la valeur de la section efficace de collision est maximale lorsque ΔE ~ 0 et très faible lorsque ΔE ≥ 300 cm⁻¹ à 770 K. Au vu des résultats expérimentaux cela montre que le modèle peut reproduire les intensités expérimentales pour des transferts quasi-résonants (v,J) → (v',J') avec ΔE ~ 0 et ΔJ ~ 0, mais il est incapable

d'expliquer les valeurs des populations de niveaux ($v'J'$) lorsque la valeur de ΔJ est plus grande que 50.

4.1.2. Molécule Li_2

Le même phénomène de transfert collisionnel a été observé après l'excitation de la molécule Li_2 vers l'état $B^1\Pi_u$ par les raies à 476.5, 488.0 et 514.5nm du laser à argon ionisé. Le transfert d'énergie se produit vers l'état électronique $(2)^1\Sigma_g^+$ et les transitions du système $(2)^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+$ ont été observées dans l'infrarouge entre 4500 et 7600 cm^{-1} .

Une étude du transfert collisionnel a été menée dans le cas du dimère de lithium en utilisant la théorie de l'information. Cette théorie, purement statistique, permet de mettre en évidence l'influence de quelques paramètres du mécanisme collisionnel, mais non pas d'interpréter (comme un modèle théorique) les causes physiques du transfert.

Cependant, cette approche théorique montre, à partir des considérations relatives à l'entropie ΔS , que les transferts sont d'autant plus favorables que les écarts en énergie ΔE et en nombre quantique de rotation $\Delta J = J' - J$ entre le niveau ro-vibrationnel (v, J) peuplé directement par le laser et le niveau ($v'J'$) final de l'état $(2)^1\Sigma_g^+$ sont petits. Dans les limites où ΔE est compris entre $\pm 500 \text{ cm}^{-1}$, un compromis doit être réalisé entre la conservation du moment cinétique (conservation de la valeur du nombre quantique de rotation J) et la moindre variation d'énergie totale E . De plus, la condition sur l'énergie ($\Delta E \sim 0$) est prépondérante par rapport à celle sur la valeur du nombre quantique rotationnel. Ce résultat est contraire à celui relatif à l'étude du transfert collisionnel entre les états électroniques $A^2\Pi_u$ ($v=4$) et $X^2\Sigma_g^+$ ($v=8$) de la molécule N_2^+ présenté par Katayama [4] qui affirmait dans cet article la prédominance de la condition sur J .

4.2. OBSERVATIONS DES PHENOMENES DE TRANSFERT COLLISIONNEL DANS LA MOLECULE NaLi

Au cours de l'étude de la molécule NaLi , deux spectres ont retenu particulièrement l'attention car ils présentaient des anomalies qui sont analysées dans ce chapitre. Ces spectres présentés sur les Figures 3.6 et 3.12, résultent de l'excitation par les raies à 476.5 et 496.5 nm du laser à argon ionisé. Examinons, en premier lieu, le spectre de la Figure 3.6.

4.2.1. Spectre de fluorescence induit par la raie à 476.5nm du laser à argon ionisé

Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent la raie à 476.5 nm du laser à argon ionisé excite la variété isotopique Na^7Li dans l'état électronique $B^1\Pi$ ($J=37$). L'attribution vibrationnelle proposée par Engelke et col. [5] ($v'=15$) a été mise en doute dans l'article théorique de Schmidt-Mink et col. [6]. Dans la partie du spectre présentée sur la Figure 3.6 toutes les raies ont été attribuées comme étant des transitions Q avec des valeurs du nombre quantique rotationnel voisines de 37. Les intensités des raies provenant des séries 1 et 2 présentent une distribution très différente des intensités des raies issues de la série principale. Les valeurs des énergies des niveaux ro-vibrationnels correspondant à ces transitions sont rassemblées dans la Figure 4.1.

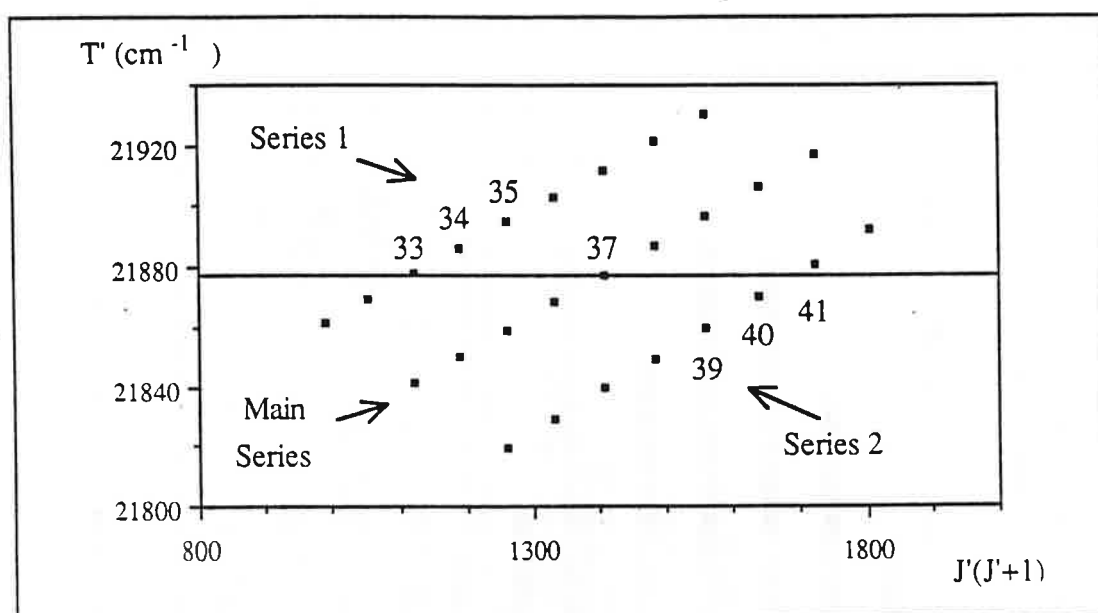


Figure 4.1
Diagramme de Gerô pour les valeurs de T' excitées par la radiation laser à 476.5 nm du laser à argon ionisé.

Considérons d'abord la série principale, celle excitée directement par la raie laser. La valeur d'énergie du niveau ro-vibrationnel $J=37$ (le niveau atteint par la raie laser), est 21877.7 cm^{-1} . D'après les calculs théoriques de Schmidt-Mink et col., la valeur de l'énergie de dissociation de l'état électronique $B^1\Pi$ est 21997 cm^{-1} . Ceci signifie que le niveau ro-vibrationnel peuplé par la raie laser est à 119 cm^{-1} de la limite de dissociation et on peut envisager des collisions endothermiques qui dissocient la molécule en un atome de Li dans l'état $2p^2P$ et un atome de Na dans son état

fondamental.

On peut remarquer que ce processus de dissociation doit être important, vu l'intensité de la raie de résonance 2s-2p du lithium, qui est fortement autoabsorbée. Examinons les intensités des raies provenant des niveaux de rotation-vibration présentés sur la Figure 4.1. Les intensités, normalisées par rapport à la raie la plus intense de chaque série, sont représentées, en fonction de J, sur la Figure 4.2.

Le maximum d'intensité des raies de la série 1, faisant intervenir des niveaux dont l'énergie est supérieure, pour une même valeur de J, à ceux de la série principale, est déplacé vers les valeurs de J inférieures à 37. Inversement la série 2 présente un déplacement du maximum vers les valeurs de J supérieures à 37, les raies de cette série proviennent de niveaux dont l'énergie est inférieure, à valeur de J égale, à ceux de la série principale.

D'autres séries sont visibles sur la Figure 3.6 mais leurs intensités ainsi que la limite de résolution instrumentale ne permettent pas d'attribuer correctement les raies correspondantes avec les constantes dont nous disposons.

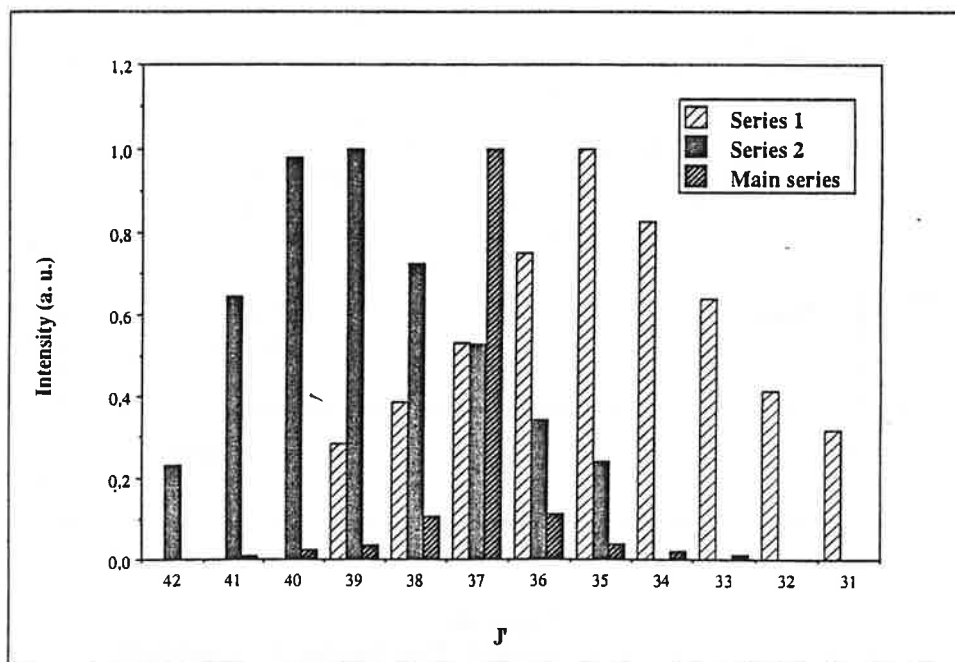


Figure 4.2
Distribution des intensités, en fonction de la valeur de J', des raies observées dans le spectre de la Figure 3.6.

Deux raisons nous ont conduits à écarter la possibilité d'une excitation directe par la raie laser pour expliquer ce phénomène :

i) La différence entre l'énergie des niveaux excités et celle des niveaux correspondants de l'état électronique fondamental, $X^1\Sigma^+$, ne coïncide pas avec l'énergie fournie par le rayonnement laser,

ii) La distribution d'intensité des séries 1 et 2 n'est pas semblable à celle de la série

principale.

L'hypothèse qui nous a semblé la plus plausible fait intervenir un transfert d'énergie par collision. En fait, cette supposition est renforcée par les résultats précédents obtenus dans les études des dimères de sodium et lithium. En effet, dans ces deux cas, ainsi que dans celui de N_2^+ présenté par Katayama, les conditions $\Delta E \sim 0$ et $\Delta J \sim 0$ sont respectées pour les transferts les plus intenses.

Dans le cas de la molécule de NaLi le mécanisme responsable du transfert collisionnel peut être représenté par les équations :



par analogie avec les propositions résultant des études relatives au dimère de lithium.

Ou encore,



comme il a été proposé dans le cas de Na_2 .

Cette hypothèse peut expliquer le déplacement du maximum d'intensité vers les plus petites valeurs de J, lorsque le transfert se produit vers les grandes valeurs de l'énergie et inversement. Il ressort de cette étude qualitative que l'importance des deux conditions $\Delta E \sim 0$ et $\Delta J \sim 0$ est très semblable contrairement aux conclusions découlant des travaux précédents. En effet :

i) Si la condition $\Delta E \sim 0$ était la plus importante, les transferts devraient se produire avec plus d'efficacité pour $J = 33$ dans la série 1 et pour $J = 40$ dans la série 2, ce qui n'est pas vérifié.

ii) Si la condition $\Delta J \sim 0$ était prépondérante on devrait avoir les plus fortes intensités pour $\Delta J = 0, \pm 1$, ce qui n'est pas confirmé par l'analyse des spectres car on trouve une valeur de ΔJ pour les raies plus intenses, aussi bien dans la série 1, que dans la série 2, égale à 2.

Malheureusement les données concernant l'état électronique $B^1\Pi$ étant très réduites, il a été impossible de réaliser un traitement quantitatif du phénomène observé. Toutefois d'autres phénomènes de transfert d'énergie par collision ont été observés dans la molécule NaLi. Ils seront décrits ultérieurement.

4.2.2. Spectre de fluorescence induit par la raie à 496.5nm du laser à argon ionisé

Lorsqu'on examine le spectre présenté sur la Figure 3.12, du système $B^1\Pi \rightarrow A^1\Sigma^+$ produit par la raie à 496.5nm du laser à argon ionisé, nous pouvons remarquer la présence de plusieurs anomalies. La première concerne la différence d'intensité entre les transitions P(30) et R(28), où le

rapport des intensités est égal à 5 environ. Cette anomalie peut être expliquée si on considère que l'état supérieur B¹Π est perturbé par un état électronique avec ΔΛ = ±1.

On sait que l'intensité d'une transition dipolaire électrique (Appendice B) est proportionnelle à |⟨i|μ|f⟩|² où i est l'état initial et f l'état final. Puisque les fonctions d'onde moléculaires sont construites dans un système de coordonnées lié à la molécule, il est nécessaire d'évaluer les composantes de μ dans ce repère OXYZ par rapport au système des coordonnées du laboratoire Oxyz (pour les transitions avec ΔM_L=0, par exemple). On a alors, [7]

$$\mu_z = \alpha_z \mu_z + \frac{1}{2} \left(\alpha_z \mu^+ + \alpha_z \mu^- \right)$$

où les coefficients αⁱ sont les cosinus directeurs de la transformation, et, μ[±] ≡ μ_x ± iμ_y
 Dans le cas de la molécule NaLi pour laquelle le cas (a) de Hund constitue une bonne représentation du couplage on trouve que les éléments de matrice :

$$\langle i | \mu_k | f \rangle = \langle L' \Lambda' S \Sigma' | \mu_k | L \Lambda S \Sigma \rangle$$

(k=X,Y,Z) non nuls, sont tels que :

$$\langle L \Lambda + q | \mu_k | L \Lambda \rangle$$

avec q = 0, ±1.

La forme de μ_z dans le système de coordonnées lié à la molécule et la séparation de |LΛSΣ⟩ en une partie orbitale et une partie de spin permettent de déduire [8] que deux types de transitions sont possibles :

- i) Les transitions avec ΔΛ=0, dites parallèles, qui dépendent seulement de μ[±],
- ii) Les transitions avec ΔΛ=±1, dites perpendiculaires qui dépendent de μ[±].

Pour construire la matrice de transition dipolaire, il est nécessaire d'exprimer les cosinus directeurs αⁱ.

On écrit, par commodité :

$$\mu_z = \beta_0 \mu_z + \beta_+ \mu^- + \beta_- \mu^+$$

et en tenant compte de la règle de sélection pour les transitions dipolaires électriques (ΔJ = 0, ±1), on obtient en calculant :

$$\langle \Lambda' J' | \beta_i | \Lambda J \rangle,$$

les valeurs de β_0 et β_{\pm} présentées dans la table 4.1 [7]. L'analyse de ces résultats montre que pour $\Delta\Lambda = \pm 1$ les amplitudes des transitions des branches R et P sont affectées de signes opposés.

Table 4.1

Valeurs de β_0 et β_{\pm} pour les transitions dipolaires électriques ($\Delta J = 0, \pm 1$).

| β_i | R | Q | P |
|---------------|--|---|--|
| β_0 | $\sqrt{\frac{(J+1-\Omega)(J+1+\Omega)}{3(J+1)}}$ | $\frac{\Omega \sqrt{(2J+1)}}{\sqrt{3}J(J+1)}$ | $\sqrt{\frac{(J-\Omega)(J+\Omega)}{3J}}$ |
| β_{\pm} | $\pm \sqrt{\frac{(J \mp \Omega + 1)(J \mp \Omega + 2)}{6(J+1)}}$ | $\sqrt{\frac{(J \mp \Omega)(J \pm \Omega + 1)(2J+1)}{6J(J+1)}}$ | $\mp \sqrt{\frac{(J \pm \Omega)(J \pm \Omega - 1)}{6J}}$ |

Ceci signifie que dans le cas où l'état (inférieur ou supérieur) est perturbé par un état électronique avec $\Delta\Lambda = \pm 1$, il sera possible d'observer des anomalies d'intensité dans les branches P ou R. En effet les amplitudes sont sommées avant le calcul des intensités.

Dans le cas d'une perturbation forte une branche entière (par exemple une branche R), peut disparaître alors que l'autre (la branche P), voit son intensité augmentée. C'est l'observation que l'on peut faire sur la Figure 3.12 ; une raie R de faible intensité et une raie P très intense, ce qui indique que l'état $B^1\Pi$ est perturbé par un état avec $\Delta\Lambda = \pm 1$.

Reprenons la Figure 3.12 mais en amplifiant l'échelle des ordonnées. Ceci fait apparaître des raies faibles nettement visibles dans la Figure 4.3. Examinons, en premier lieu les raies Q de la transition $B^1\Pi \rightarrow A^1\Sigma^+$. Ces raies sont issues des sous-niveaux f du niveau ro-vibrationnel ($J=29$) excité directement par la raie laser dans la transition $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^1\Pi$.

La raie laser excite un sous-niveau e de l'état $B^1\Pi$ qui donne naissance aux raies P(30) et R(28) mentionnées précédemment. Les sous-niveaux f, ainsi que les sous-niveaux e avec des

valeurs de J différentes de 29, sont peuplés par collisions. L'examen de la distribution d'intensité des raies Q conduit à la remarque suivante : la raie Q(29) est moins intense que les raies Q(28) et Q(30). La même anomalie d'intensité peut être observée dans le spectre de la Figure 3.3, qui présente la transition $B^1\Pi \rightarrow A^1\Sigma^+$, provenant de l'excitation par la même raie laser, dans le domaine spectral visible.

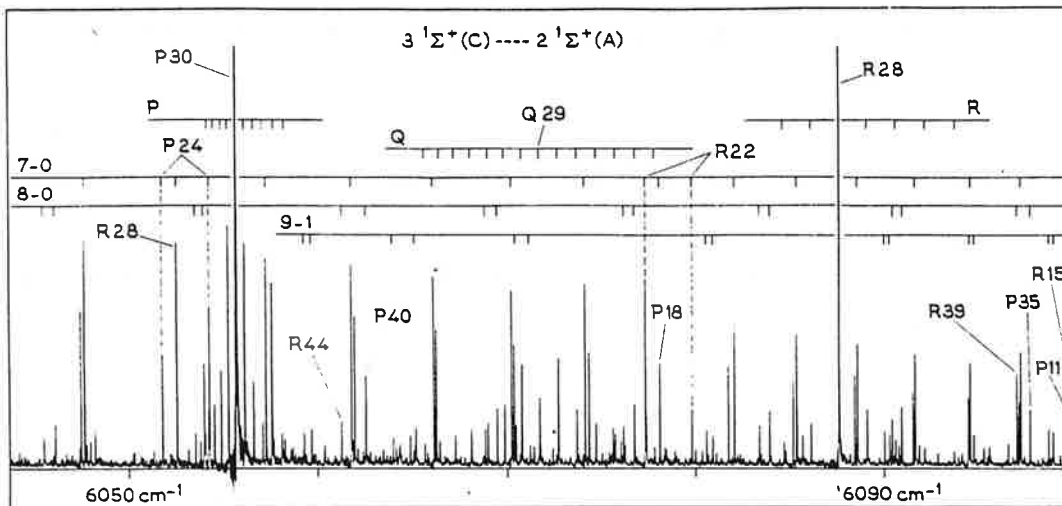


Figure 4.3
Partie du spectre de fluorescence induite par la raie à 496.5 nm du laser à argon ionisé, enregistrée dans la région infrarouge.

Cet effet avait déjà été observé par Ottinger [9] qui attribuait la variation d'intensité à un effet stérique provenant de la constatation que dans une collision entre une molécule et un atome, le potentiel d'interaction dépend de l'orientation atome-molécule. En d'autres termes, une collision atome-molécule impose un couple à la molécule de façon à changer son moment cinétique J. Les collisions pour lesquelles le moment cinétique reste inchangé sont celles où l'angle entre l'axe internucléaire de la molécule et l'atome est égal à zéro, condition qui statistiquement possède une très faible probabilité.

Ce bref commentaire peut constituer une explication plausible du phénomène observé. Dans le cas de changement de sous-niveaux e/f, les valeurs des sections efficaces de collisions seraient plus grandes lorsqu'il y a changement du moment cinétique [10].

Le profil de la distribution d'intensité est modifié lorsque l'on utilise une excitation monomode, ce résultat est schématisé sur la Figure 4.4, où le rapport des intensités $Q_{\Delta J}/Q_{\Delta J=0}$ est

porté en fonction de ΔJ , $Q_{\Delta J}$ étant l'intensité de la raie Q considérée et ΔJ son écart par rapport à la raie centrale $J=29$. Les deux diagrammes sont normalisés par rapport à l'intensité de cette raie $Q(29)$ dans les deux conditions d'excitation. On observe une inversion du rapport d'intensité des raies $Q(28)$ et $Q(30)$ suivant le mode d'excitation ainsi qu'une diminution plus rapide de ce rapport en fonction de $|\Delta J|$ en excitation monomode.

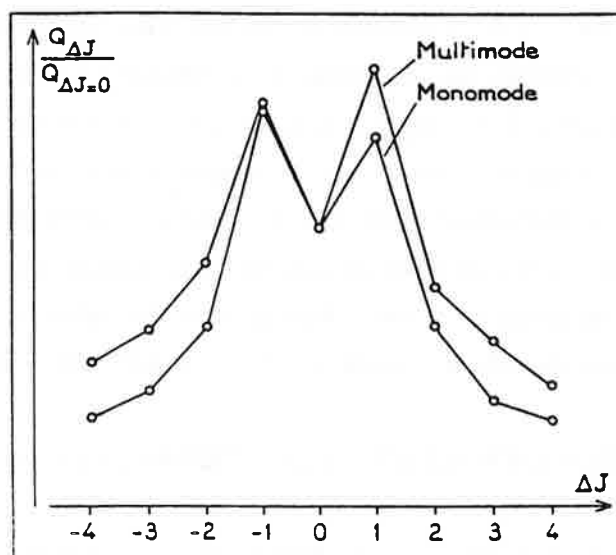


Figure 4.4
Variation des intensités des raies Q, en fonction de la variation de la valeur de J, par rapport à $J = 29$.

Ces observations subsistent et restent inchangées lorsque l'on déplace la fréquence du mode d'oscillation à l'intérieur du profil de gain de la raie laser. Aucune justification physique n'a pu être proposée pour expliquer de façon satisfaisante ces observations.

Plusieurs centaines de raies s'étendant entre 5500 et 6500 cm^{-1} présentent une structure particulière. Ces raies sont groupées par paire et nous avons été naturellement conduits à supposer qu'il s'agissait de doublets $P(J)$ et $R(J \pm n)$, n étant un nombre entier qui reste à déterminer. L'évaluation de n repose sur une seconde hypothèse : les niveaux inférieurs de ces transitions appartiennent à l'état électronique $A^1\Sigma^+$ dont on a établi un jeu de constantes spectroscopiques dans le paragraphe précédent (tables 3.7 et 3.8). Pour chaque valeur de n on calcule les différences $R(J-1)-P(J+1)$ qui ne dépendent pas de l'état supérieur. La valeur $n = 4$ a permis d'attribuer les nombres quantiques v, J à l'ensemble des doublets observés. Un calcul de moindres carrés utilisant l'expression (3.4) a permis de déduire un jeu de constantes spectroscopiques Y''_{ij} pour l'état électronique $A^1\Sigma^+$ et des valeurs T' de l'énergie des niveaux supérieurs impliqués dans ces transitions P et R.

La dernière remarque porte sur la présence d'extra-raies (Figure 4.3) qui apparaissent pour une valeur de J égale à 23.

L'analyse des spectres de fluorescence induite par les raies à 476.5nm et 496.5nm du laser à

argon ionisé peut se résumer comme suit :

i) La présence d'extra-raies pour une valeur de $J'=23$ est à rapprocher de l'observation d'une perturbation dans un doublet P,R pour $J=23$ du système $B^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$.

ii) L'anomalie d'intensité des doublets P(30), R(28) du système $B^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ peut être attribuée à une perturbation de l'état électronique $B^1\Pi$ par un état $^1\Sigma$.

iii) Les études effectuées sur les molécules de lithium et de sodium avaient mis en évidence l'existence d'un transfert d'énergie par collision. Ces résultats et les calculs théoriques de Schmidt-Mink et col. ont conduit à envisager l'existence d'un transfert collisionnel entre les états électroniques $B^1\Pi$ et $C^1\Sigma^+$, ce dernier étant le seul correctement situé en énergie. De plus l'analyse de l'état $C^1\Sigma^+$ corrobore les perturbations observées. Les effets de telles perturbations n'étaient pas observables dans les études sur les dimères de lithium et de sodium car les états électroniques impliqués dans le transfert étaient de symétrie différente. En effet, selon les règles de sélection une perturbation ne peut intervenir entre deux états de symétrie g/u différente [11].

4.3. CARACTERISATION DES ETATS ELECTRONIQUES $C^1\Sigma^+$ et $B^1\Pi$.

Une procédure semblable à celle décrite dans le premier chapitre lors de l'étude de l'état électronique $A^1\Sigma^+$ a été utilisée. La première analyse montre l'existence de très importantes perturbations pour tous les niveaux vibrationnels de l'état $C^1\Sigma^+$ accessibles dans l'expérience. Les écarts entre les valeurs de l'énergie calculées et observées peuvent atteindre plusieurs cm^{-1} . Dans une première étape les valeurs de T' pour lesquelles ces différences excédaient $30 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ont été éliminées. L'analyse des données restantes a conduit à établir un jeu initial de constantes spectroscopiques de l'état $C^1\Sigma^+$. La Figure 4.5 schématise la variation de la différence $T' - B_v J(J+1) + D_v [J(J+1)]$ en fonction de $J(J+1)$ pour trois niveaux vibrationnels de l'état $C^1\Sigma^+$. Le comportement anormal de cette différence est caractéristique de l'existence de perturbations.

Au total, 1200 raies du système $C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+$ ont été attribuées. Elles font intervenir 9 niveaux de vibration de l'état $C^1\Sigma^+$ ($v'=5$ à $v'=13$) ayant des nombres quantiques de rotation compris entre $J'=2$ et $J'=55$ pour 272 termes d'énergie T' . L'ensemble de transitions observées est résumé dans la table 4.2.

Pour calculer les constantes spectroscopiques de l'état $C^1\Sigma^+$, nous sommes conduits à résoudre l'équation séculaire (1.6), en utilisant un hamiltonien modèle pour les états $B^1\Pi$ et $C^1\Sigma^+$ qui prend en compte les éléments de matrice non-diagonaux négligés dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Suivant la nomenclature adoptée par Hougen [12] les perturbations entre deux états avec $\Delta\Omega = 0$ sont les perturbations homogènes et l'élément de matrice d'interaction ne dépend pas de la valeur du nombre quantique J . Les perturbations avec $\Delta\Omega = \pm 1$ sont dites hétérogènes et les éléments non-diagonaux dépendent de la valeur de J .

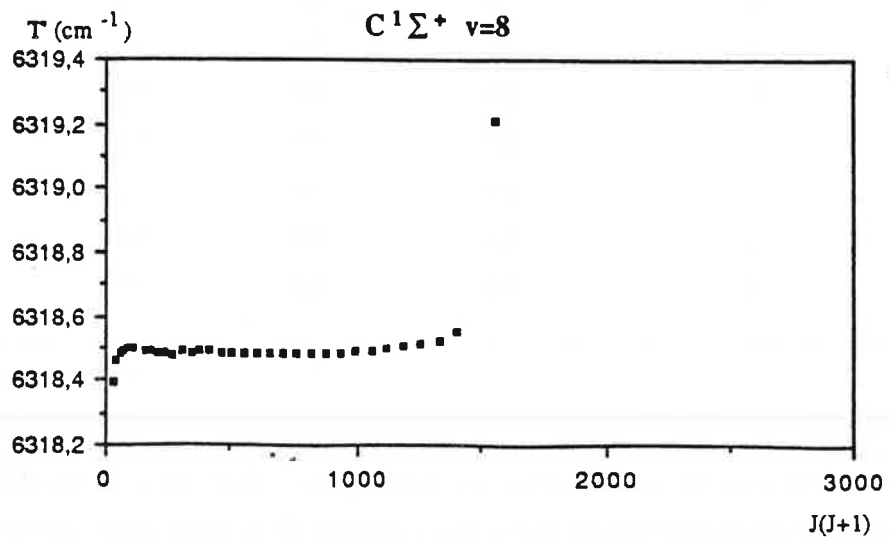
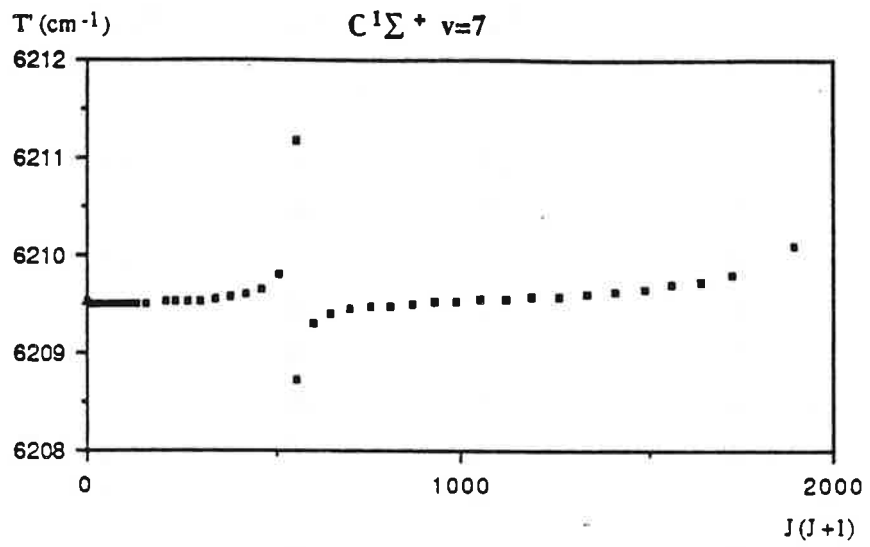
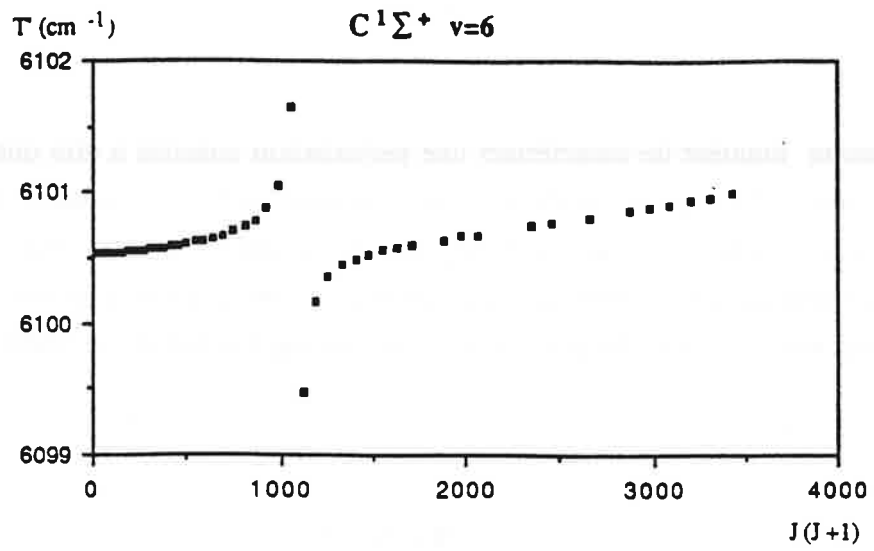


Figure 4.5
Perturbations dans les niveaux $v = 6, 7$ et 8 de l'état $C^1\Sigma^+$.

Une autre manière de caractériser une perturbation consiste à dire que les perturbations homogènes sont celles qui se produisent dans la molécule sans rotation, ou encore que les perturbations sont causées par l'action de la partie électronique-vibrationnelle du hamiltonien. En revanche les perturbations hétérogènes ne peuvent pas se produire dans la molécule sans rotation, ou en d'autres termes, ces perturbations sont causées par l'action de la partie de rotation H_r du hamiltonien.

Table 4.2
Ensemble des transitions observées entre les états électroniques $C^1\Sigma^+$ et $A^1\Sigma^+$.

| v' | v'' | P_{\min} | P_{\max} | R_{\min} | R_{\max} |
|------|-------|------------|------------|------------|------------|
| 5 | 0 | 13 | 53 | 16 | 55 |
| 5 | 3 | 27 | 48 | 31 | 48 |
| 6 | 0 | 6 | 53 | 10 | 57 |
| 7 | 0 | 2 | 45 | 1 | 43 |
| 7 | 2 | 11 | 38 | 12 | 38 |
| 7 | 4 | 22 | 42 | 26 | 40 |
| 8 | 0 | 6 | 47 | 4 | 51 |
| 8 | 1 | 18 | 30 | 22 | 33 |
| 9 | 0 | 5 | 44 | 3 | 44 |
| 9 | 1 | 5 | 37 | 2 | 37 |
| 10 | 0 | 13 | 47 | 16 | 46 |
| 10 | 1 | 12 | 36 | 16 | 40 |
| 11 | 0 | 18 | 30 | 22 | 32 |
| 11 | 1 | 10 | 39 | 12 | 42 |
| 12 | 1 | 15 | 38 | 19 | 38 |
| 12 | 1 | 15 | 38 | 19 | 38 |
| 13 | 2 | 11 | 23 | 15 | 27 |

Dans notre cas, la perturbation est hétérogène ($\Delta\Omega = \pm 1$), et les éléments de matrice non-diagonaux peuvent être calculés par le recouvrement de la partie rotationnelle du hamiltonien par les fonctions d'onde des états $B^1\Pi$ et $C^1\Sigma^+$. On peut montrer (Appendice D), que les éléments

d'interaction sont :

$$H(1\Pi, 1\Sigma^+) \equiv \eta_{v\Pi, v\Sigma} [J(J+1)]^{1/2} = \pm 2\sqrt{2} \gamma [J(J+1)]^{1/2},$$

où

$$\gamma = \langle v\Pi | B_v | v\Sigma^+ \rangle \langle 1\Pi | L_+ | 1\Sigma^+ \rangle$$

Avec ces éléments de matrice non-diagonaux on a pu construire la matrice Hamiltonienne présentée sur la Figure 4.6. Sur la Figure 4.7 les valeurs de l'énergie des niveaux des deux états $B^1\Pi$ et $C^1\Sigma^+$, sont portées suivant un diagramme de Gerö dans lequel les cercles indiquent les croisements observés.

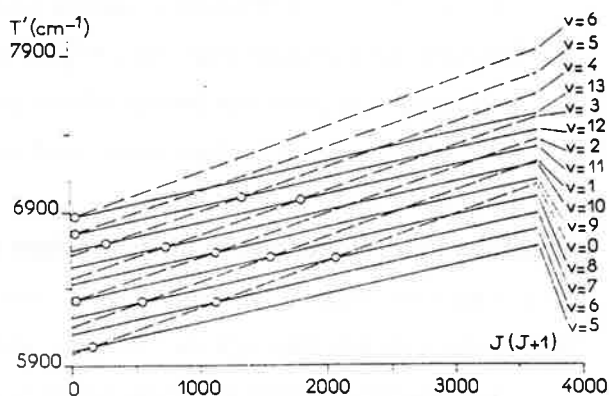
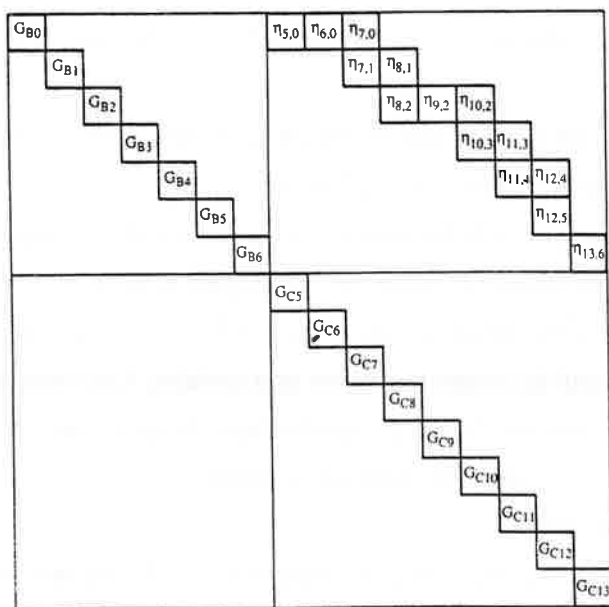


Figure 4.7
Diagramme de Gerö pour les interactions $B^1\Pi - C^1\Sigma^+$.

Figure 4.6
Matrice Hamiltonienne utilisée dans les calculs de déperturbation.

Les valeurs de l'énergie des niveaux non-perturbés de l'état $C^1\Sigma^+$ ont été écrites suivant un développement polynomial de Dunham :

$$G_{CV} = \sum_{ij} Y_{ij} (v+1/2)^i [J(J+1)]^j$$

alors que les termes d'énergie des niveaux non-perturbés de l'état $B^1\Pi$ ont été calculés pour chaque valeur du nombre quantique de vibration v , en utilisant l'expression :

$$G_{BV} = T_v + B_v [J(J+1)] - D_v [J(J+1)]^2$$

Le choix de la représentation des termes d'énergie de l'état $B^1\Pi$ repose sur deux constatations :

i) Le manque de données relatives à cet état ne permet pas d'utiliser un développement du type Dunham car il conduirait à une médiocre définition de certains coefficients.

ii) D'après le commentaire de Schmidt-Mink et col. cet état interagit avec un état électronique $D^1\Pi$ situé plus haut en énergie et une représentation du type Dunham est inadaptée à ce problème. Des valeurs initiales des coefficients Y_{ij} de l'état $C^1\Sigma^+$ et de T_v , B_v et D_v de l'état $B^1\Pi$ ont été introduites comme paramètres de départ dans un calcul de moindres carrés non linéaire. Ces valeurs ont été ajustées jusqu'à l'obtention d'une valeur minimale de l'écart quadratique moyen entre les valeurs observées de l'énergie des niveaux perturbés et celles calculées par le modèle.

Les valeurs initiales introduites dans le calcul sont :

i) Les constantes spectroscopiques de l'état $C^1\Sigma^+$ déduites du traitement en éliminant les perturbations les plus significatives,

ii) Les valeurs de T_v et B_v de l'état $B^1\Sigma$ obtenues à partir des données théoriques de Schmidt-Mink et col. La valeur de D_v a été calculée en utilisant la relation de Kratzer :

$$D_e = - \frac{4B_e^3}{\omega_e}$$

les valeurs de ω_e et B_e provenant des résultats des mêmes auteurs. La valeur de D_e a été conservée fixe pendant le calcul pour tous les niveaux de vibration. Les 272 valeurs de T ont été reproduites avec un écart quadratique moyen de $5.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Les constantes spectroscopiques déperturbées de l'état $C^1\Sigma^+$ sont présentées dans la table 4.3. Les constantes de l'état $B^1\Pi$, pour chaque niveau de vibration, et les paramètres d'interaction $\eta_{vc,vb}$, sont rassemblés dans la table 4.4.

Table 4.3

Valeurs des constantes de type Dunham pour l'état électronique $C^1\Sigma^+$ (en cm^{-1}).

| ij | Y_{ij} | σ |
|-----|-------------------------------|-------------------------|
| 00* | 5405.64816 | 0.471×10^{-2} |
| 10 | 103.373687 | 0.111×10^{-3} |
| 20 | 0.830531196 | 0.298×10^{-3} |
| 30 | $-0.516356651 \times 10^{-1}$ | 0.477×10^{-4} |
| 40 | $0.117350998 \times 10^{-2}$ | 0.360×10^{-5} |
| 50 | $-0.444358984 \times 10^{-5}$ | 0.130×10^{-6} |
| 01 | 0.183134799 | 0.475×10^{-5} |
| 11 | $0.374482065 \times 10^{-3}$ | 0.142×10^{-6} |
| 21 | $-0.204565156 \times 10^{-4}$ | 0.837×10^{-7} |
| 31 | $-0.390739855 \times 10^{-5}$ | 0.243×10^{-7} |
| 41 | $0.151097427 \times 10^{-6}$ | 0.155×10^{-8} |
| 02 | $-0.196063466 \times 10^{-5}$ | 0.314×10^{-8} |
| 12 | $0.101331341 \times 10^{-7}$ | 0.487×10^{-9} |
| 03 | $0.486701747 \times 10^{-11}$ | 0.757×10^{-12} |

* La valeur Y_{00} reportée est relative au minimum de l'état électronique $A^1\Sigma^+$. La valeur de Y_{00} par rapport au minimum de l'état électronique fondamental peut être obtenue en additionnant la valeur $14205.28 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1}$ à la valeur affichée sur cette table. La valeur est donc, $Y_{00} = 19610.93 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1}$.

Table 4.4

Constantes moléculaires pour l'état $B^1\Pi$ et paramètres d'interaction $\eta_{vC,vB}$ (en cm^{-1}).

a) Constantes moléculaires pour l'état électronique $B^1\Pi$.

| v | T_v | $\sigma(T_v)$ | B_v | $\sigma(B_v)$ | D_v^\dagger |
|-----|------------|------------------------|-------------|------------------------|------------------------|
| 0 | 5978.45732 | 0.178×10^{-2} | 0.296915885 | 0.157×10^{-4} | 0.300×10^{-5} |
| 1 | 6151.93696 | 0.667×10^{-2} | 0.290103525 | 0.110×10^{-4} | 0.300×10^{-5} |
| 2 | 6316.39870 | 0.894×10^{-3} | 0.284460248 | 0.158×10^{-4} | 0.300×10^{-5} |
| 3 | 6467.98166 | 0.118×10^{-2} | 0.281106954 | 0.143×10^{-4} | 0.300×10^{-5} |
| 4 | 6620.62521 | 0.819×10^{-3} | 0.472663506 | 0.198×10^{-3} | 0.300×10^{-5} |
| 5 | 6750.89999 | 0.662×10^{-2} | 0.280392893 | 0.672×10^{-4} | 0.300×10^{-5} |
| 6 | 6860.03133 | 0.108×10^{-1} | 0.296248875 | 0.684×10^{-5} | 0.300×10^{-5} |

† La valeur de D_e a été calculée par la relation de Kratzer avec les constantes ω_e et B_e données par Schmidt-Mink et col. et gardées fixes pendant les calculs.

b) Paramètres d'interaction $\eta_{vC,vB}$.

| vC,vB | $\eta_{vC,vB}$ | σ |
|---------|-------------------------------|------------------------|
| 5,0 | $0.784303258 \times 10^{-1}$ | 0.709×10^{-4} |
| 6,0 | $0.687448501 \times 10^{-1}$ | 0.995×10^{-4} |
| 7,0 | $0.767413749 \times 10^{-1}$ | 0.828×10^{-4} |
| 7,1 | $0.491376298 \times 10^{-1}$ | 0.600×10^{-4} |
| 8,1 | $0.396302425 \times 10^{-1}$ | 0.166×10^{-3} |
| 8,2 | $0.678194425 \times 10^{-1}$ | 0.107×10^{-3} |
| 9,2 | $0.576526489 \times 10^{-1}$ | 0.109×10^{-3} |
| 10,2 | $0.421433145 \times 10^{-1}$ | 0.710×10^{-4} |
| 10,3 | $0.359755082 \times 10^{-1}$ | 0.953×10^{-4} |
| 11,3 | $-0.425835676 \times 10^{-1}$ | 0.953×10^{-4} |
| 11,4 | $0.417566646 \times 10^{-1}$ | 0.680×10^{-4} |
| 12,4 | $0.105908517 \times 10^{-1}$ | 0.196×10^{-2} |
| 12,5 | $0.977389719 \times 10^{-1}$ | 0.854×10^{-3} |
| 13,6 | 0.185840560 | 0.989×10^{-4} |

L'analyse des résultats figurant dans ces deux dernières tables suggère quelques commentaires. La valeur du coefficient Y_{20} de l'état $C^1\Sigma^+$ est positive. Cela conduit à un comportement inhabituel des écarts de vibration $\Delta G_{v+1/2}$ pour cet état, comme on peut le constater sur la Figure 4.8.

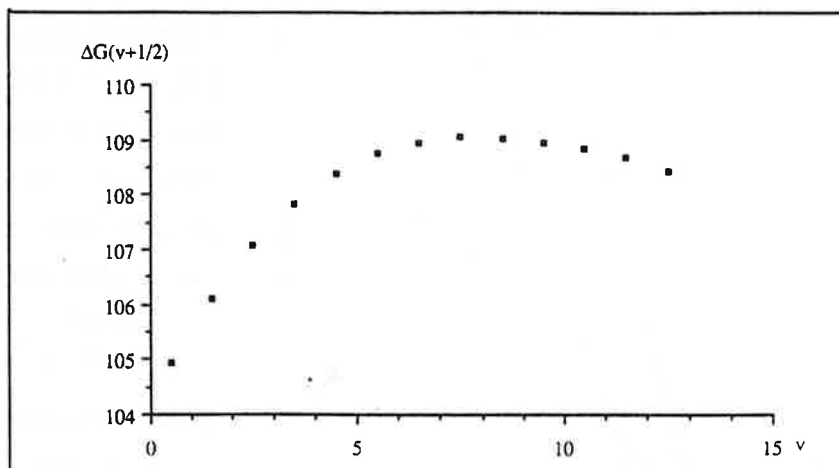


Figure 4.8
Variation de la quantité $\Delta G(v+1/2)$, en fonction de v ,
pour l'état électronique $C^1\Sigma^+$.

Table 4.5
Valeurs d'énergie $G(v)$ pour l'état électronique $C^1\Sigma^+$ calculées par la méthode IPA
avec les constantes de la Table 4.3.

| v | $G(v)$ (cm^{-1}) | R_{\min} (\AA) | R_{\max} (\AA) |
|-----|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0 | 52.2071 | 3.8940 | 4.3855 |
| 1 | 157.1579 | 3.7299 | 4.5758 |
| 2 | 263.2647 | 3.6218 | 4.7088 |
| 3 | 370.3288 | 3.5370 | 4.8184 |
| 4 | 478.1506 | 3.4661 | 4.9148 |
| 5 | 586.5337 | 3.4048 | 5.0027 |
| 6 | 695.2914 | 3.3504 | 5.0849 |
| 7 | 804.2585 | 3.3014 | 5.1627 |
| 8 | 913.3056 | 3.2568 | 5.2373 |
| 9 | 1022.3439 | 3.2161 | 5.3094 |
| 10 | 1131.3173 | 3.1790 | 5.3794 |
| 11 | 1240.1803 | 3.1450 | 5.4479 |
| 12 | 1348.8790 | 3.1135 | 5.5153 |
| 13 | 1457.3437 | 3.0840 | 5.5815 |

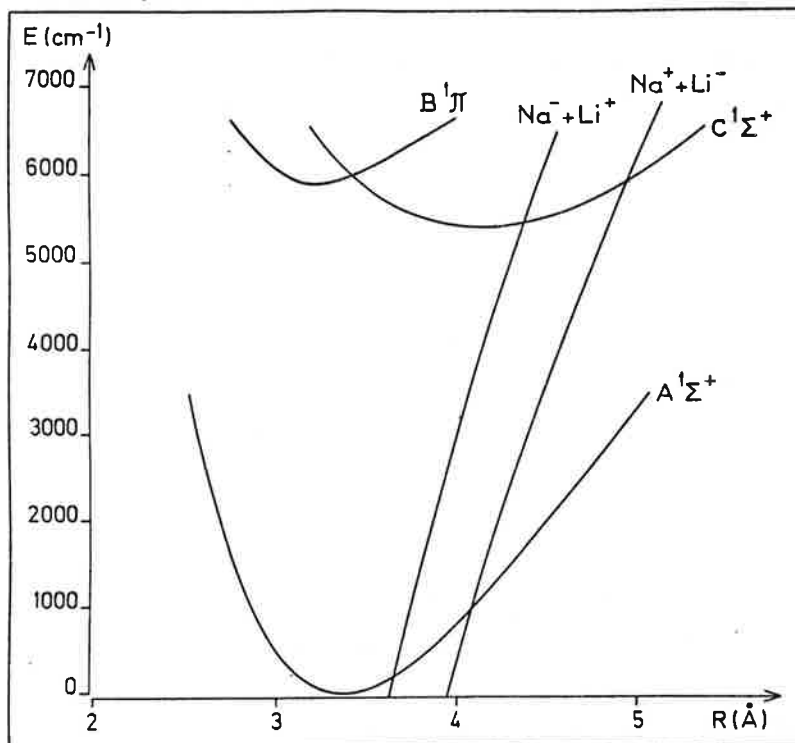


Figure 4.9

Cette variation anormale avait déjà été observée dans les études des molécules alcalines homonucléaires telles que Na_2 [3], Li_2 [13,14], Cs_2 [15], Rb_2 [16] et hétéronucléaires (RbCs et NaK) [17,18]. Ce résultat nous a conduits à calculer la courbe de potentiel de l'état $\text{C}^1\Sigma^+$ en utilisant la méthode IPA, décrite dans le premier chapitre. Les valeurs $G(v)$ et celles des points tournants correspondants de l'état électronique $\text{C}^1\Sigma^+$, obtenue par cette méthode, sont rassemblées dans la table 4.5.

Ce phénomène peut être expliqué par le croisement de cet état avec les états ioniques $\text{Na}^+ + \text{Li}^-$ et $\text{Na}^- + \text{Li}^+$ [19]. Les deux courbes ioniques, ainsi que la courbe de potentiel de l'état $\text{C}^1\Sigma^+$ calculée par la méthode IPA sont reproduites sur la Figure 4.9.

L'interaction entre les deux états, ionique et neutre, donne à l'état $\text{C}^1\Sigma^+$ un caractère ionique pour les petites valeurs de v , ce qui se traduit par des écarts vibrationnels croissant jusqu'à $v = 8$. Par contre aucune variation n'a été observée pour l'état $\text{A}^1\Sigma^+$, probablement parce que le couplage entre ce dernier état et les états ioniques est faible.

4.4. DISCUSSION

A ce stade de l'analyse des états électroniques $\text{C}^1\Pi^+$ et $\text{B}^1\Pi$ nous pouvons faire quelques commentaires sur les résultats obtenus.

4.4.1. Propriétés spectroscopiques de l'état électronique $\text{B}^1\Pi$.

L'analyse des résultats rassemblés dans la table 4.4 conduit à formuler quelques remarques. Les valeurs des constantes de rotation B_v présentent une décroissance pour les niveaux de vibration compris entre $v = 0$ et $v = 3$. Pour $v = 4$ la valeur de B_v augmente brutalement puis décroît pour

$v=5$ et augmente à nouveau pour $v = 6$. La même remarque peut être faite pour les valeurs de T_v . Les différences ΔB_v présentent des oscillations pour les valeurs de v comprises entre 2 et 4.

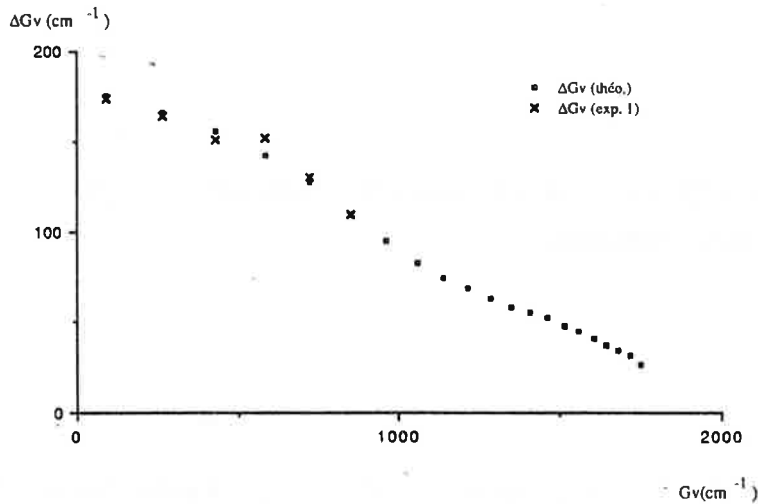


Figure 4.10
Variations des écarts $\Delta G(v)$, théoriques et expérimentaux, en fonction des valeurs de $G(v)$ expérimentales. (Valeur de G_v incluant $v=4$, cf. texte).

La Figure 4.10 présente la variation de $\Delta G(v)$ en fonction de $G(v)$. $\Delta G(v)$ est la différence entre les $G(v)$ expérimentaux résultant de notre travail d'une part et les valeurs théoriques calculées par Schmidt-Mink et col. d'autre part. L'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques est satisfaisant. Pour un état qualifié comme normal, par exemple l'état fondamental, la forme de la courbe passant par les points discrets ΔG_v est généralement convexe.

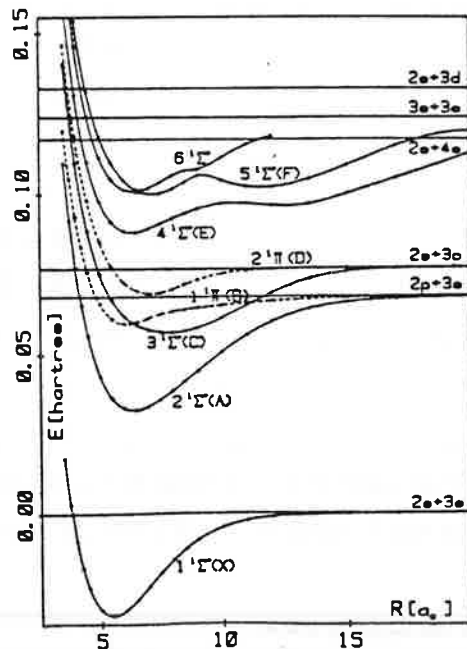


Figure 4.11
Courbes d'énergie potentielle pour les états singulets calculées par Schmidt-Mink et col. [6].

La courbe obtenue à partir des résultats théoriques est convexe jusqu'à $v = 5$, concave ensuite puis quasi rectiligne. Ceci est dû à l'existence d'une forte interaction entre l'état $B^1\Pi$ et l'état $D^1\Pi$, situé au-dessus. La Figure 4.11 présente les courbes de potentiel des états singulets les plus bas calculés par Schmidt-Mink et col.. Les deux états Π sont figurés en trait tireté. On peut remarquer que les états $B^1\Pi$ ($1^1\Pi$ (B)) et $D^1\Pi$ ($2^1\Pi$ (D)), proviennent probablement d'un croisement évité entre des états diabatiques corrélés à $2s+3p$ et $2p+3s$.

Pour obtenir les constantes spectroscopiques de l'état électronique B¹Π, nous avons procédé de la façon suivante. Les constantes vibrationnelles ont été calculées en introduisant dans l'expression :

$$T_v = \sum_i Y_{i0} (v+1/2)^i$$

les valeurs T_v issues du traitement de déperturbation. La même procédure a été suivie pour obtenir les constantes de rotation B_v en utilisant l'expression :

$$B_v = \sum_j Y_{j1} (v+1/2)^j$$

Dans les calculs des constantes Y_{j1}, la valeur anormale de B_v pour v = 4 a été éliminée. Les résultats de ces deux réductions sont présentés dans la table 4.6.

Table 4.6
Valeurs des constantes moléculaires pour l'état électronique B¹Π (en cm⁻¹).

| ij | Y _{ij} | σ |
|-----|----------------------------|--------------------------|
| 00* | 5882.937 | 6.358 |
| 10 | 188.982 | 4.242 |
| 20 | -5.840 | 0.588 |
| 01† | 0.3045 | 0.456 × 10 ⁻² |
| 11† | -0.1293 × 10 ⁻¹ | 0.319 × 10 ⁻² |
| 21† | 0.1721 × 10 ⁻² | 0.436 × 10 ⁻³ |

* La valeur Y₀₀ reportée est relative au minimum de l'état électronique A¹Σ⁺. La valeur de Y₀₀ par rapport au minimum de l'état électronique fondamental peut être obtenue en additionnant la valeur 14205.28 ± 0.03 cm⁻¹ à la valeur donnée par cette table. La valeur est donc, Y₀₀ = 20088 ± 6 cm⁻¹.

† Les constantes Y_{ij} ont été calculées en éliminant la valeur de B_v pour v = 4.

Avec ces constantes, une courbe de potentiel de l'état B¹Π a été calculée par la méthode RKR pour les sept premières valeurs du nombre quantique de vibration. Les valeurs de l'énergie G(v) et des points tournants correspondants sont rassemblées dans la table 4.7.

Table 4.7
Valeurs d'énergie G(v) pour l'état électronique B¹Π calculées par la méthode RKR avec les constantes de la Table 4.6.

| v | G(v) (cm ⁻¹) | R _{min} (Å) | R _{max} (Å) |
|---|--------------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 93.7849 | 3.0509 | 3.4215 |
| 1 | 271.0873 | 2.9558 | 3.6137 |
| 2 | 436.7098 | 2.8883 | 3.7621 |
| 3 | 590.6524 | 2.8242 | 3.8901 |
| 4 | 732.9151 | 2.7558 | 4.0048 |
| 5 | 863.4980 | 2.6797 | 4.1101 |
| 6 | 982.4009 | 2.5936 | 4.2095 |

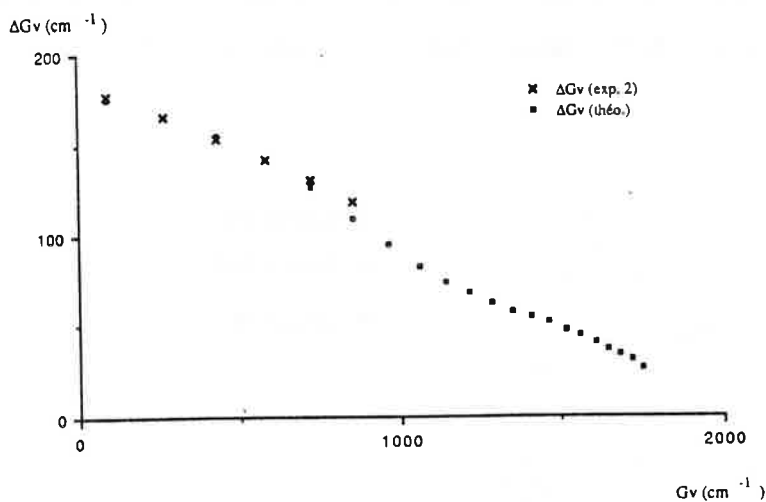


Figure 4.12
Variations des écarts ΔG(v), théoriques et expérimentaux, en fonction des valeurs de G(v) expérimentales. (Valeur de G_v excluant v=4, cf. texte).

Avec les valeurs de G(v) ainsi déterminées une nouvelle comparaison des grandeurs ΔG(v) est représentée sur la Figure 4.12. L'accord est plus satisfaisant que précédemment (Figures 4.10 et 4.12) ce qui est probablement dû à l'élimination de la valeur B_v pour v=4 lors du calcul des constantes spectroscopiques Y_{jl}.

4.4.2. Eléments d'interaction.

La deuxième remarque concerne les éléments non-diagonaux de la matrice d'interaction entre les états électroniques. Comme nous avons montré précédemment, ces éléments $\eta_{v\Pi, v\Sigma}$ sont proportionnels à $\langle v_{\Pi} | B_v | v_{\Sigma} \rangle \langle \Pi | L_+ | \Sigma \rangle$. Cela signifie que nous pouvons déterminer $\langle \Pi | L_+ | \Sigma \rangle$ en calculant le facteur $\langle v_{\Pi} | B_v | v_{\Sigma} \rangle$. Mais comme nous venons de le voir, l'état $B^1\Pi$ est fortement perturbé par l'état $D^1\Pi$. Afin d'obtenir des résultats fiables l'intégrale de recouvrement précédente devrait faire intervenir les propriétés inconnues de ce état $D^1\Pi$.

4.4.3. Intensités des transitions.

La troisième remarque découle de l'étude des intensités des raies issues du processus de transfert collisionnel entre les états $B^1\Pi$ et $C^1\Sigma^+$. Dans les cas des dimères de lithium et de sodium une étude des intensités des raies a permis de comprendre raisonnablement les mécanismes de transfert. En revanche, dans notre cas les intensités des raies, représentées sur la Figure 4.13 pour quelques bandes, montrent des anomalies dues probablement à l'interaction entre états électroniques. De l'examen de cette figure, on peut déduire que la bande la plus intense, la bande 7-0, présente un maximum autour d'une valeur de J proche de celle correspondant à l'excitation directe par la raie laser (J=29). Pour les bandes voisines, la forme du profil d'intensités est complètement différente : la bande 6-0 présente deux maximums, alors que pour la bande 8-0 aucun maximum n'est observé.

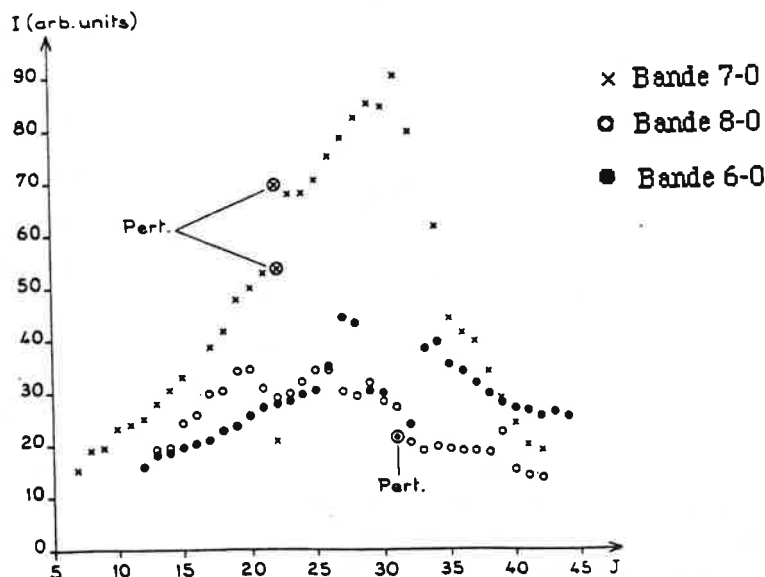


Figure 4.13
Variation des intensités, en fonction du nombre quantique J, des bandes v' ($C^1\Sigma^+$) \rightarrow v'' ($A^1\Sigma^+$).

4.4.4. Constantes de l'état électronique $C^1\Sigma^+$.

Les constantes spectroscopiques de l'état $C^1\Sigma^+$ obtenues à partir des calculs de déperturbation sont comparées à celles données dans les travaux antérieurs (Table 4.8). Les premiers résultats théoriques[20,21] étaient assez incorrects. Les observations expérimentales de Kappes et col.[22], résultant de mesures faisant intervenir des transitions vibrationnelles avec des valeurs de v voisines de 24 ne donnaient pas des constantes très précises, mais cependant, elles ont été utilisées par Schmidt-Mink et col. pour corriger leurs valeurs théoriques. On peut remarquer que l'accord entre nos résultats et ceux obtenus par Schmidt-Mink et col. est remarquable. La valeur de T_e diffère de 9 cm^{-1} seulement, tandis que pour B_e la différence est de $4.0 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$.

Table 4.8

Comparaison des constantes spectroscopiques pour l'état électronique $C^1\Sigma^+$ obtenues dans nos calculs et les valeurs reportées précédemment.

Toutes les valeurs sont en cm^{-1} , sauf R_e (Å).

(les chiffres entre parenthèses sont les incertitudes sur les derniers chiffres notés)

| Ref. | [22] | [20] | [6] | [21] | notre travail |
|----------------|---------|------|-----------|------|---------------|
| T_e | 18600 | | 19601(20) | | 19610.93(2) |
| B_e | | | 0.1835 | | 0.18313479(9) |
| α_e | | | -0.00096 | | -0.000374(9) |
| ω_e | 160(10) | 109 | 105.23 | 117 | 103.373687(7) |
| $\omega_e x_e$ | 1.1(4) | | -0.451 | | -0.830531(3) |
| R_e | | 4.20 | 4.133 | 4.18 | 4.138 |

4.4.5. Dédoublément Λ de l'état $B^1\Pi$.

L'observation de plusieurs transitions induites par collision avec conservation ou changement de symétrie (e-f), a permis de faire une évaluation précise du dédoublément $\Lambda(T_e - T_f)$ en fonction de J pour le niveau de vibration $v=1$. La Figure 4.14 présente la variation du dédoublément Λ . On peut remarquer une très forte anomalie pour la valeur de $J=23$.

La valeur du dédoublément Λ reste, même pour $J > 26$, plus grande (0.170cm^{-1}) que la valeur calculée en utilisant la valeur de la constante de dédoublément Λ , $\delta = 3.0 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}$ ($\delta[J(J+1)] = 0.021\text{cm}^{-1}$ pour $J=26$), mentionnée par Engelke et col.. Cet effet est certainement dû à l'interaction de ce niveau de vibration ($v = 1$) avec le niveau de vibration $v=8$ de l'état $C^1\Sigma^+$ (Figure 4.7).

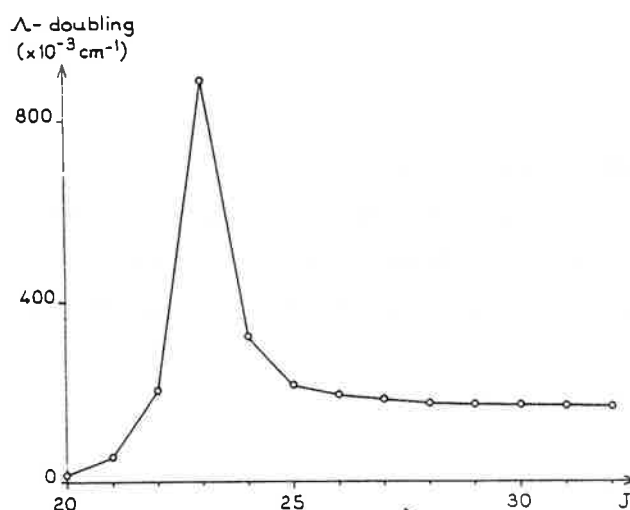


Figure 4.14

Variation du dédoublément Λ , en fonction du nombre quantique J , des niveaux e/f de l'état électronique $B^1\Pi$.

4.4.6. Transferts collisionnels.

Dans l'étude de ces deux états électroniques, l'information la plus importante provient de l'observation des phénomènes de transfert collisionnel, processus se produisant dans l'état $B^1\Pi$ après l'excitation par la raie à 476.5nm et aussi entre les états $B^1\Pi$ et $C^1\Sigma^+$ après excitation par la raie à 496.5nm.

Dans le cas des molécules homonucléaires Li_2 et Na_2 , le transfert d'énergie avait lieu, comme nous l'avons rappelé au début de ce chapitre, entre les états électroniques $B^1\Pi_u$ et $(2)^1\Sigma^+_g$ après excitation sélective de l'état B. Plusieurs modèles ont été utilisés pour expliquer le mécanisme

de population de l'état $(2)^1\Sigma_g^+$. Hussein et col. utilisant la méthode du paramètre d'impact ont obtenu un bon accord entre théorie et expérience seulement pour les niveaux de vibration quasi-résonants avec le niveau vibrationnel excité. Les auteurs ont conclu que le partenaire de la collision était l'atome de sodium excité ($3p^2P$). Toutefois, Carrot et col., pour le dimère de lithium ont proposé comme interprétation une collision de la molécule avec un atome de lithium dans l'état fondamental ($2s^2S$).

Cette dernière proposition a été soutenue par Astill et col.[23,24], qui montrait que Hussein et col. avaient omis l'interaction spin-orbite dans leur base atomique et que, en conséquence il n'y avait pas de raison de négliger la possibilité d'un transfert collisionnel avec comme partenaire de la collision un atome de sodium dans l'état fondamental.

Dans le cas de NaLi le problème est encore plus complexe, du fait de l'existence de deux molécules neutres, Li_2 et Na_2 , deux atomes, Na et Li dans des états fondamentaux ($3s^2S$ et $2s^2S$) ou excités ($2p^2P$ et $3p^2P$). De plus, les modèles utilisés dans le cas des molécules homonucléaires (Na_2 et Li_2) étaient basés sur la constatation que les deux états électroniques se dissociaient en une même combinaison d'états atomiques ($3s^2S+3p^2P$ pour le Na_2 et $2s^2S$ pour le Li_2), tandis que dans le cas de NaLi les états électroniques sont corrélés à des combinaisons différentes d'états atomiques.

Un modèle comme celui utilisé pour les molécules homonucléaires pourrait, peut être, expliquer le transfert observé après l'excitation par la raie à 476.5nm, puisque ce phénomène se produit dans le même état électronique. Par contre, pour le transfert $B^1\Pi \rightarrow C^1\Sigma^+$ le processus ne se produit pas de la même façon ou, au moins, des phénomènes intermédiaires encore inconnus doivent être envisagés. Cependant, dans les deux cas, les conditions $\Delta J \sim 0$ ainsi que $\Delta E \sim 0$ sont respectées.

4.5. CONCLUSION

Comme dans les cas des molécules homonucléaires alcalines, des transferts collisionnels ont été observés. Un traitement de déperturbation nous a permis d'obtenir pour la première fois des constantes spectroscopiques précises de l'état $C^1\Sigma^+$. Une étude comparative des écarts de vibration de l'état $B^1\Pi$ nous montre qu'il est perturbé par l'état $D^1\Pi$ plus excité.

En ce qui concerne les phénomènes de transfert collisionnel les données disponibles ne permettent pas d'aller au-delà des conclusions énoncées précédemment et une meilleure compréhension des mécanismes nécessiterait une approche expérimentale plus élaborée en particulier aucun résultat ne permet d'affirmer que le processus est consécutif à une collision unique.

REFERENCES DU CHAPITRE 4.

- [1] - K. Hussein, *Thèse, Université Claude Bernard, Lyon I, Lyon* (1985); K. Hussein, M. Aubert-Frécon, O. Babaky, J. D'Incan, C. Effantin, J. Vergès, *J. Mol. Spect.*, 114, 105 (1985).
- [2] - F. Carrot, *Thèse, Université Claude Bernard, Lyon I, Lyon* (1986); F. Carrot, M. Aubert-Frécon, R. Bacis, S. Churrassy, J. Vergès, *Phys. Rev. Lett.*, 57, 420 (1986).
- [3] - C. Effantin, J. D'Incan, A.J. Ross, R.F. Barrow, J. Vergès, *J. Phys. B*, 17, 1515 (1984).
- [4] - D.H. Katayama, *J. Chem. Phys.*, 81, 3495 (1984); *Phys. Rev. Lett.*, 54, 657 (1985).
- [5] - F. Engelke, G. Ennen, K.H. Meiwes, *Chem. Phys.*, 66, 391 (1982).
- [6] - I. Schmidt-Mink, W. Müller, W. Meyer, *Chem. Phys. Lett.*, 112, 120 (1984).
- [7] - L. Klynning, *Multiplet Structure of Spectra of Diatomic Molecules, "Atoms, Molecules and Lasers"*, ICTP, Int. Atomic Energy Agency, Vienna (1974).
- [8] - L. Landau, E.M. Lifchitz, *Quantum Mechanics- Non Relativistic Theory*, Vol. 3, Pergamon Press, 1958.
- [9] - Ch. Ottinger, *Chem. Phys.*, 1, 161 (1973).
- [10] - R. D. Levine, R.B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics*, Oxford University Press, New York 1974.
- [11] - H. Lefèbvre-Brion, R. W. Field, *Perturbations in Spectra of Diatomic Molecules*, Academic Press, New York 1986.
- [12] - J.T. Hougen, *Calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules*, Monographie NBS 115, National Bureau of Standards, Washington DC 1970.
- [13] - B Barakat, R. Bacis, S. Churrassy, J. Vergès, *J. Mol. Spect.*, 116, 271 (1986).
- [14] - F. Carrot, R. Bacis, S. Churrassy, J. Ho, C. Linton, S. McDonald, F. Martin, J. Vergès, *J. Mol. Spect.*, 119, 38 (1986).
- [15] - C. Amiot, C. Crépin, J. Vergès, *Chem. Phys. Lett.*, 106, 162 (1984).
- [16] - C. Amiot, J. Vergès, *Mol. Phys.*, 61, 51 (1987).
- [17] - T. Gustavsson, C. Amiot, J. Vergès, *Mol. Phys.*, 64, 293 (1988).
- [18] - R.F. Barrow, R.M. Clements, G. Delacretaz, C. Effantin, J. D'Incan, A.J. Ross, J. Vergès, L. Wöste, *J. Phys. B*, 20, 3047 (1987).
- [19] - R.S. Mulliken, *Phys. Rev.*, 120, 1674 (1960).
- [20] - P. Habitz, W.H. Schwarz, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 66, 511 (1977).
- [21] - A.C. Roach, *J. Mol. Spect.*, 42, 227 (1972).
- [22] - M.M. Kappes, K.O. Marti, P. Radi, M. Schär, E. Schumacher, *Chem. Phys.*, 107, 6 (1984).
- [23] - A.G. Astill, A.J. McCaffery, B.J. Whitaker, *Chem. Phys. Lett.*, 125, 33 (1986); *Chem. Phys. Lett.*, 142, 1 (1987).
- [24] - A.G. Astill, A.J. McCaffery, S.C. Taylor, B.J. Whitaker, J. Wynn, *J. Chem. Phys.*, 89, 184 (1988).



"Actually I started out in quantum mechanics, but somewhere along the way I took a wrong turn."



and several other things in the picture I have seen
and there is a small boat in the foreground

5. LA LIMITE DE DISSOCIATION DE L'ETAT ELECTRONIQUE FONDAMENTAL $X^1\Sigma^+$ DE LA MOLECULE NaLi.

5.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET ANALYSE DES DONNEES.

L'étude préliminaire de l'état électronique fondamental et du premier état électronique excité $1\Sigma^+$ décrite au Chapitre 3, a permis d'obtenir des constantes moléculaires précises pour ces deux états. En possession des ces jeux de constantes nous avons donc la possibilité de calculer les facteurs de Franck-Condon (voir Appendice B) des transitions entre les deux états et, ensuite, d'évaluer les longueurs d'onde des transitions susceptibles d'induire une fluorescence et faisant intervenir des niveaux vibrationnels élevés de l'état électronique fondamental.

Le résultat du calcul des facteurs de Franck-Condon, pour ces deux états, est présenté sur la Figure 5.1. Sur cette figure l'aire des carrés est proportionnelle au facteur de Franck-Condon correspondant à la transition.

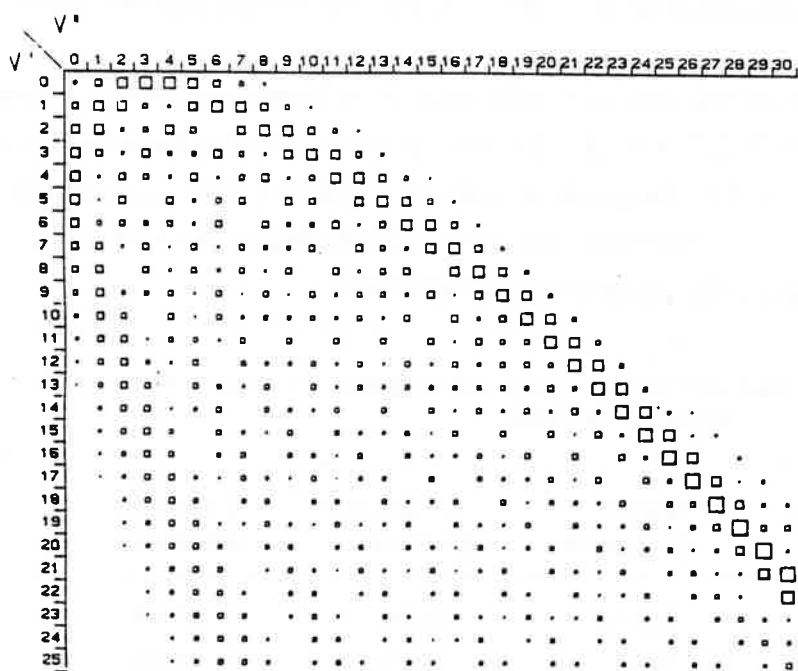


Figure 5.1
Facteurs de Franck-Condon pour la transition $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$.

Les calculs ont été effectués en prenant pour base les potentiels sans rotation ($J=0$) pour chaque état électronique. On peut remarquer que pour obtenir une émission significative de fluorescence impliquant des niveaux de vibration au delà de $v''=30$ il est nécessaire que l'excitation par la raie laser fasse intervenir des niveaux de vibration de l'état fondamental ayant des valeurs de v'' comprises entre 3 et 5 pour atteindre des niveaux de vibration de l'état $A^1\Sigma^+$ possédant des valeurs de v' voisines de 25. Dans ces conditions on peut espérer observer des transitions $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ fournissant des informations sur les niveaux de l'état fondamental proches de la limite de dissociation.

Nos efforts expérimentaux ont porté sur l'obtention des spectres de fluorescence dans lesquels les transitions observées mettaient en jeu des niveaux de vibration proches de la dissociation de l'état fondamental dans le but de diminuer l'incertitude sur la valeur de l'énergie de cette limite de dissociation. L'étude de la fluorescence induite de la transition $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ a été choisie en tenant compte de la discussion précédente sur la valeur des facteurs de Franck-Condon. Mais on peut se poser la question suivante: " Pourquoi l'état $A^1\Sigma^+$ et non un autre "? La réponse est très simple et repose sur deux faits importants. Le premier concerne la position relative de ces deux états en fonction de la distance internucléaire. L'écart de la position des minimums des courbes de potentiel est tel qu'il permet d'atteindre des niveaux vibrationnels assez élevés de l'état $A^1\Sigma^+$ en partant de niveaux de vibration assez bas de l'état $X^1\Sigma^+$, comme le montrent les calculs des facteurs de Franck-Condon. A partir de ces niveaux élevés de l'état $A^1\Sigma^+$ nous pouvons observer des transitions faisant intervenir des niveaux de vibration de l'état $X^1\Sigma^+$ proches de la limite de dissociation.

La deuxième remarque découle de la position relative des minimums des deux courbes de potentiel, en fonction de l'énergie. Cet écart d'énergie (14205 cm^{-1}) impose l'utilisation d'un laser à colorant monomode accordable avec des colorants DCM et Rhodamine 6G qui possèdent des durées de vie satisfaisantes et ont des rendements assez élevés ($\approx 25 \%$). D'ailleurs la même procédure a été utilisée pour l'étude de la limite de dissociation de plusieurs molécules diatomiques alcalines homo et hétéronucléaires. [1,2,3,4]

Plusieurs radiations laser ont été utilisées, en plus de celles mentionnées au Chapitre 3, pour induire la fluorescence des transitions $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+$. Le montage expérimental utilisé est le même que celui présenté sur la Figure 3.8. Les longueurs d'onde des radiations laser utilisées sont rassemblées dans la Table 5.1, avec les transitions excitées correspondantes, les valeurs de v'' observées ainsi que les valeurs de J observées par relaxation collisionnelle.

Table 5.1
Résumé des transitions observées par fluorescence induite par laser vers l'état fondamental de la molécule de NaLi.

| Raie laser (nm) | Transition excitée | Variété isotopique | Valeurs de v'' observées | Valeurs de J observées |
|-----------------|--------------------|--------------------|----------------------------|------------------------|
| 752.5 | R(61) | Na ⁷ Li | 0-16 | 60-64 |
| 676.4 | R(55) | Na ⁷ Li | 0-15 | 52-61 |
| | P(7) | Na ⁶ Li | 0-16 | 3-20 |
| | R(48) | Na ⁷ Li | 0-16 | |
| 657.5 | P(19) | Na ⁷ Li | 0-16 | 5-38 |
| 651.9 | R(14) | Na ⁷ Li | 0-19 | 2-37 |
| 640.5 | P(25) | Na ⁷ Li | 0-25 | 14-41 |
| 638.7 | P(30) | Na ⁷ Li | 0-23 | 2-46 |

| | | | | |
|--------|-------|--------------------|-------|-------|
| | R(18) | Na ⁶ Li | 0-18 | 16-24 |
| 634.8 | P(28) | Na ⁷ Li | 0-24 | 23-32 |
| 632.4 | R(35) | Na ⁷ Li | 0-25 | 17-48 |
| 629.5 | R(25) | Na ⁷ Li | 0-21 | 7-33 |
| 627.6 | R(30) | Na ⁷ Li | 0-23 | 8-40 |
| | R(45) | Na ⁷ Li | 0-31 | |
| 626.5 | R(44) | Na ⁷ Li | 0-27 | |
| 623.7 | R(38) | Na ⁷ Li | 0-25 | 34-43 |
| 605.9 | R(10) | Na ⁷ Li | 3-36 | 8-15 |
| 605.8 | R(61) | Na ⁷ Li | 4-18 | |
| | P(55) | Na ⁷ Li | 3-34 | |
| 603.8 | R(26) | Na ⁶ Li | 2-24 | |
| | P(24) | Na ⁷ Li | 1-32 | 27-19 |
| 603.72 | P(37) | Na ⁷ Li | 2-38 | 34-38 |
| 603.71 | P(52) | Na ⁷ Li | 3-32 | |
| 603.09 | P(33) | Na ⁷ Li | 2-29 | |
| | P(15) | Na ⁷ Li | 2-34 | 11-17 |
| 603.1 | P(21) | Na ⁷ Li | 2-30 | |
| | R(29) | Na ⁷ Li | 1-28 | 26-34 |
| 602.4 | P(34) | Na ⁶ Li | 5-35 | |
| 602.3 | P(17) | Na ⁷ Li | 2-30 | |
| | P(9) | Na ⁷ Li | 3-34 | |
| 601.7 | R(32) | Na ⁷ Li | 1-29 | 29-37 |
| | R(1) | Na ⁷ Li | 4-33 | |
| 596.5 | P(18) | Na ⁷ Li | 4-36 | |
| 593.2 | R(28) | Na ⁷ Li | 2-33 | 19-37 |
| 593.15 | R(19) | Na ⁷ Li | 2-30 | 16-24 |
| 585.0 | R(10) | Na ⁷ Li | 2-34 | 6-15 |
| | R(39) | Na ⁷ Li | 4-39 | |
| 582.2 | R(15) | Na ⁷ Li | 2-33 | 12-25 |
| 580.1 | R(21) | Na ⁷ Li | 4-43 | |
| | P(7) | Na ⁷ Li | 4-38 | 0-26 |
| 577.4 | R(24) | Na ⁷ Li | 31-38 | |
| 576.7 | P(31) | Na ⁷ Li | 28-31 | |
| 514.5 | R(16) | Na ⁶ Li | 0-8 | 16-18 |
| | Q(11) | Na ⁶ Li | 0-8 | 10-12 |
| 501.7 | Q(21) | Na ⁶ Li | 0-9 | 17-24 |

| | | | | |
|-------|-------|--------------------|-------|-------|
| | Q(29) | Na ⁶ Li | 0-6 | 28-30 |
| | P(10) | Na ⁷ Li | 0-14 | 7-11 |
| | P(9) | Na ⁷ Li | 0-13 | 7-11 |
| | R(25) | Na ⁶ Li | 0-9 | 22-28 |
| 496.5 | P(30) | Na ⁷ Li | 0-10 | 14-43 |
| 488.0 | Q(28) | Na ⁶ Li | 3-26 | |
| 476.5 | Q(37) | Na ⁷ Li | 1-40 | 32-42 |
| | P(47) | Na ⁷ Li | 28-37 | |
| 476.2 | Q(20) | Na ⁶ Li | 0-22 | |

La Figure 5.2 présente une partie du spectre de fluorescence induit par la raie à 580.1 nm, avec les attributions vibrationnelles correspondant aux doublets P(23)/R(21) et P(7)/R(5). Tous les nombres d'ondes des transitions attribuées, soit un total de 6417, ont été introduits dans un calcul de moindres carrés utilisant l'expression de Dunham (3.4). L'erreur quadratique moyenne résultante entre les valeurs des nombres d'ondes calculés et observés est de 0.005 cm⁻¹. Les constantes moléculaires, de l'état électronique X ¹Σ⁺ issues de ce calcul, sont rassemblées dans la Table 5.2.

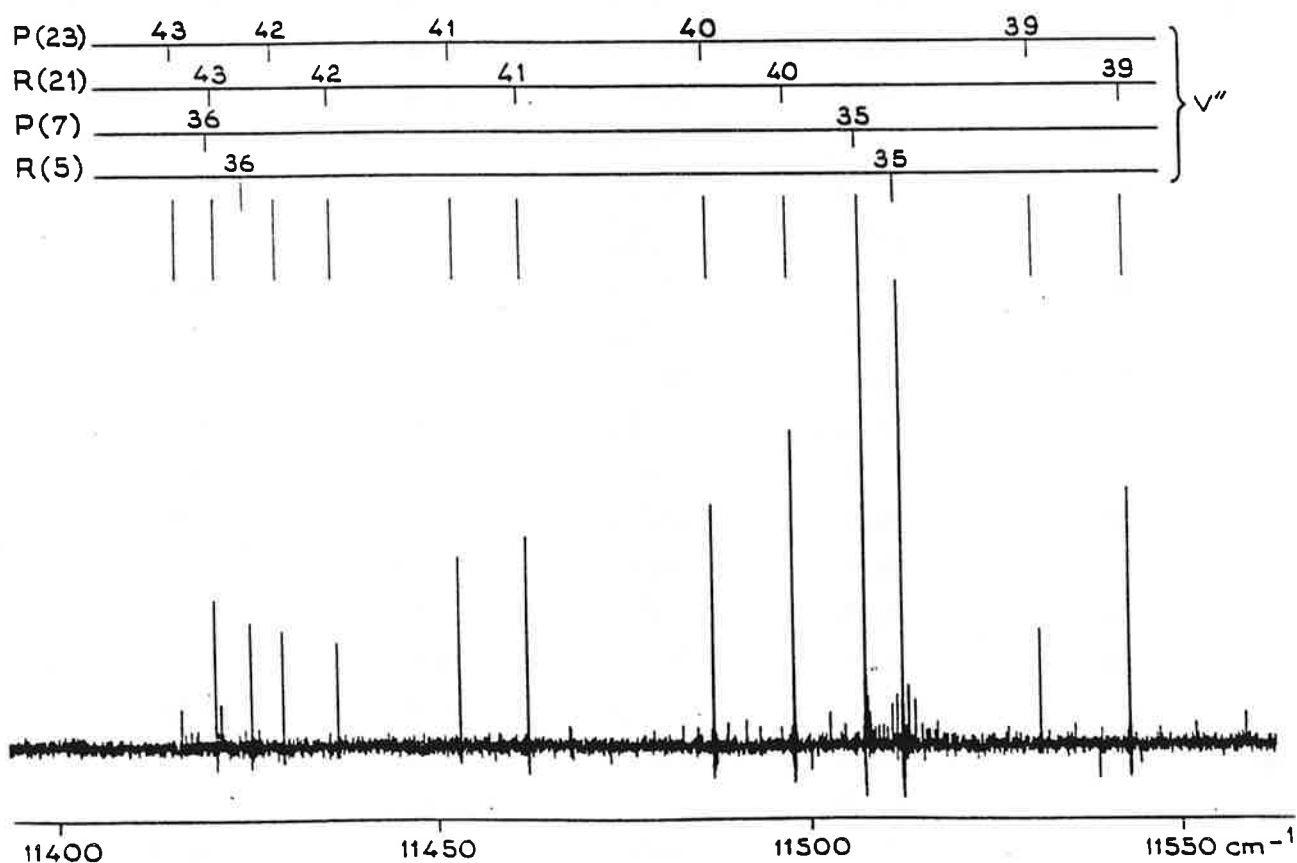


Figure 5.2
Spectre de fluorescence induit par la raie à 580.1 nm (Rh6G).
Le niveau $v'' = 43$ est observé pour le doublet R(21) / P(23).

Table 5.2
 Constantes Y_{ij} du type Dunham* de l'état électronique $X^1\Sigma^+$ obtenues à partir de la réduction des
 nombres d'ondes des transitions résumées dans la Table 5.1.

| i | j | Y_{ij} | $\sigma(Y_{ij})$ |
|----|---|---------------------|------------------|
| 1 | 0 | 0.2564577125 (03) | 0.1448 (-02) |
| 2 | 0 | -0.1580845559 (01) | 0.6081 (-03) |
| 3 | 0 | -0.1412766424 (-01) | 0.1229 (-03) |
| 4 | 0 | 0.1171473280 (-02) | 0.1193 (-04) |
| 5 | 0 | -0.8917886748 (-04) | 0.2305 (-06) |
| 6 | 0 | 0.3270248875 (-05) | 0.4516 (-07) |
| 7 | 0 | -0.4500752424 (-07) | 0.1400 (-08) |
| 8 | 0 | -0.9643387672 (-09) | 0.4536 (-10) |
| 9 | 0 | 0.3069211266 (-10) | 0.1847 (-11) |
| 10 | 0 | 0.7252211760 (-12) | 0.2865 (-13) |
| 11 | 0 | -0.4854608185 (-13) | 0.1000 (-14) |
| 12 | 0 | 0.1025255632 (-14) | 0.1593 (-16) |
| 13 | 0 | -0.1090410512 (-16) | 0.2434 (-18) |
| 14 | 0 | 0.5142022685 (-19) | 0.2036 (-20) |
| 0 | 1 | 0.3757851523 (00) | 0.5868 (-05) |
| 1 | 1 | -0.3022078639 (-02) | 0.2364 (-05) |
| 2 | 1 | -0.6300758605 (-04) | 0.8839 (-06) |
| 3 | 1 | 0.7730518910 (-05) | 0.2504 (-06) |
| 4 | 1 | -0.7229416504 (-06) | 0.2889 (-07) |
| 5 | 1 | 0.2653126012 (-07) | 0.1193 (-08) |
| 6 | 1 | 0.2848666757 (-09) | 0.5707 (-10) |
| 7 | 1 | -0.5972530277 (-10) | 0.1281 (-11) |
| 8 | 1 | 0.1578537000 (-11) | 0.4442 (-13) |
| 9 | 1 | 0.9286623741 (-14) | 0.3144 (-15) |
| 10 | 1 | -0.5326452775 (-15) | 0.3744 (-16) |
| 11 | 1 | -0.3298356317 (-16) | 0.9513 (-18) |
| 12 | 1 | 0.1646899433 (-17) | 0.3000 (-19) |
| 13 | 1 | -0.2659488234 (-19) | 0.5500 (-21) |
| 14 | 1 | 0.1527331124 (-21) | 0.3937 (-23) |
| 0 | 2 | -0.3184897239 (-05) | 0.5411 (-08) |
| 1 | 2 | -0.5876226640 (-07) | 0.3101 (-08) |
| 2 | 2 | 0.7342315834 (-08) | 0.6694 (-09) |
| 3 | 2 | 0.2878816397 (-09) | 0.6079 (-10) |
| 4 | 2 | -0.2602141857 (-09) | 0.5519 (-11) |
| 5 | 2 | 0.3391962559 (-10) | 0.5153 (-12) |
| 6 | 2 | -0.2214642060 (-11) | 0.1912 (-13) |
| 7 | 2 | 0.8411005040 (-13) | 0.8452 (-15) |
| 8 | 2 | -0.1903415401 (-14) | 0.3159 (-16) |
| 9 | 2 | 0.2405265907 (-16) | 0.4898 (-18) |
| 10 | 2 | -0.1319242141 (-18) | 0.2902 (-20) |
| 0 | 3 | 0.1553156748 (-10) | 0.1510 (-11) |
| 1 | 3 | 0.1080199206 (-10) | 0.9323 (-12) |
| 2 | 3 | -0.3184700783 (-11) | 0.2161 (-12) |
| 3 | 3 | 0.3971760179 (-12) | 0.2295 (-13) |
| 4 | 3 | -0.2360545815 (-13) | 0.1208 (-14) |
| 5 | 3 | 0.6628023317 (-15) | 0.3049 (-16) |
| 6 | 3 | -0.7205435326 (-17) | 0.2937 (-18) |

* -0.1903415401(-14) signifie $-0.1903415401 \times 10^{-14}$

Avec les constantes de la Table 5.2, une courbe de potentiel IPA (Chapitre 1, Section 4), a été calculée en utilisant le jeu de données $J''(v''_{\min}, v''_{\max})$ suivant :

$$6(3,36); 15(0,34); 22(0,43); 27(0,39); 29(0,36); \\ 31(0,36); 37(2,40); 46(3,32); 51(3,29), 61(3,10).$$

Après trois itérations, l'écart quadratique moyen entre les valeurs des énergies "expérimentales" et calculées est de 0.005 cm^{-1} . Les valeurs de l'énergie $G(v)$ de chaque niveau vibrationnel et les points tournants associés sont présentés dans la Table 5.3. Le programme IPA utilisé, élaboré par le Professeur C. R. Vidal, fournit aussi la valeur de la constante rotationnelle $B_{v''}$ pour chaque niveau de vibration. Ces constantes sont calculées par:

$$B_{v''} = \left[\frac{\hbar}{4\pi\mu c} \right] \left\langle \Psi_{v'', J=0} \left| \frac{1}{r^2} \right| \Psi_{v'', J=0} \right\rangle$$

où μ est la masse réduite de la molécule, c la vitesse de la lumière, $\Psi_{v'', J=0}$ est la fonction d'onde pour le niveau de vibration v'' sans considérer la rotation et r la distance internucléaire. Les valeurs obtenues par cette procédure sont aussi regroupées dans la Table 5.3.

En possession de la courbe de potentiel de l'état $X^1\Sigma^+$, nous pouvons maintenant poursuivre par une étude à longues distances internucléaires.

5.2. ETUDE DE LA COURBE DE POTENTIEL DE L'ETAT $X^1\Sigma^+$ A LONGUES DISTANCES INTERNUCLEAIRES.

Comme il a été rappelé dans le premier Chapitre, près de la limite de dissociation la forme de la courbe de potentiel peut être décrite par un développement multipolaire :

$$V(r) = D_e - \sum_n \frac{C_n}{r^n} \tag{5.1}$$

Table 5.3

Valeurs de l'énergie $G(v'')$ (en cm^{-1}) pour chaque niveau de vibration de l'état $X^1\Sigma^+$, valeurs des points tournants correspondants (en Å) et valeurs des constantes de rotation (en cm^{-1}) calculées par la méthode IPA .

| v'' | $G(v'')$ | r_{\min} | r_{\max} | $B_{v''} \times 10^2$ |
|-------|----------|------------|------------|-----------------------|
| 0 | 127.832 | 2.7401 | 3.0535 | 37.43002 |
| 1 | 381.122 | 2.6406 | 3.1866 | 37.11105 |
| 2 | 631.115 | 2.5762 | 3.2850 | 36.79080 |
| 3 | 877.788 | 2.5263 | 3.3696 | 36.46641 |
| 4 | 1121.117 | 2.4847 | 3.4463 | 36.13706 |
| 5 | 1361.068 | 2.4488 | 3.5181 | 35.80265 |
| 6 | 1597.603 | 2.4170 | 3.5864 | 35.46308 |
| 7 | 1830.678 | 2.3884 | 3.6522 | 35.11801 |
| 8 | 2060.250 | 2.3623 | 3.7162 | 34.76681 |
| 9 | 2286.274 | 2.3385 | 3.7790 | 34.40883 |
| 10 | 2508.699 | 2.3164 | 3.8407 | 34.04341 |
| 11 | 2727.472 | 2.2958 | 3.9019 | 33.67000 |
| 12 | 2942.532 | 2.2766 | 3.9627 | 33.28811 |
| 13 | 3153.812 | 2.2586 | 4.0224 | 32.89721 |
| 14 | 3361.239 | 2.2416 | 4.0842 | 32.49661 |
| 15 | 3564.735 | 2.2255 | 4.1452 | 32.08549 |
| 16 | 3764.218 | 2.2104 | 4.2067 | 31.66288 |
| 17 | 3959.599 | 2.1961 | 4.2689 | 31.22769 |
| 18 | 4150.783 | 2.1826 | 4.3319 | 30.77880 |
| 19 | 4337.668 | 2.1697 | 4.3959 | 30.31509 |
| 20 | 4520.143 | 2.1575 | 4.4612 | 29.83542 |
| 21 | 4698.088 | 2.1458 | 4.5279 | 29.33858 |
| 22 | 4871.372 | 2.1345 | 4.5963 | 28.82322 |
| 23 | 5039.856 | 2.1238 | 4.6667 | 28.28776 |
| 24 | 5203.386 | 2.1136 | 4.7393 | 27.73039 |
| 25 | 5361.800 | 2.1041 | 4.8145 | 27.14904 |
| 26 | 5514.924 | 2.0953 | 4.8928 | 26.54140 |
| 27 | 5662.570 | 2.0874 | 4.9743 | 25.90496 |
| 28 | 5804.537 | 2.0801 | 5.0599 | 25.23699 |
| 29 | 5940.608 | 2.0733 | 5.1501 | 24.53450 |
| 30 | 6070.551 | 2.0668 | 5.2455 | 23.79420 |
| 31 | 6194.117 | 2.0605 | 5.3473 | 23.01237 |
| 32 | 6311.039 | 2.0540 | 5.4563 | 22.18476 |
| 33 | 6421.035 | 2.0471 | 5.5741 | 21.30646 |
| 34 | 6523.801 | 2.0393 | 5.7025 | 20.37183 |
| 35 | 6619.022 | 2.0304 | 5.8438 | 19.37442 |
| 36 | 6706.364 | 2.0221 | 6.0009 | 18.30689 |
| 37 | 6785.485 | 2.0156 | 6.1782 | 17.16100 |
| 38 | 6856.042 | 2.0119 | 6.3815 | 15.92773 |
| 39 | 6917.706 | 2.0095 | 6.6193 | 14.59772 |
| 40 | 6970.192 | 2.0076 | 6.9043 | 13.16277 |
| 41 | 7013.318 | 2.0061 | 7.2565 | 11.61833 |
| 42 | 7047.079 | 2.0050 | 7.7090 | 9.96193 |
| 43 | 7071.644 | 2.0042 | 8.3342 | 8.14834 |

où r sont les points tournants externes ($r \equiv r_{\max}$) de la courbe de potentiel.

Dans ce même Chapitre nous avons aussi discuté, pour plusieurs cas, les termes qui entraînent dans le développement en fonction des états atomiques avec lesquels les états moléculaires sont corrélés. Pour les états moléculaires formés à partir d'états atomiques S non chargés, les termes avec $n = 6, 8$ et 10 , obtenus par la théorie des perturbations au deuxième ordre, contribuaient toujours au potentiel, étaient attractifs et le terme prépondérant dans (5.1) était $n = 6$. Dans le cas particulier que nous considérons, les termes C_6, C_8 et C_{10} seront positifs.

Mais si l'on applique la condition de LeRoy ($r \geq 2 [\langle r_A^2 \rangle^{1/2} + \langle r_B^2 \rangle^{1/2}]$) donnant la limite de validité de l'équation (5.1) (équation 1.45), avec $A \rightarrow \text{Na}(3s^2S)$ et $B \rightarrow \text{Li}(2s^2S)$, on obtient, en utilisant les valeurs de $\langle r_A^2 \rangle^{1/2}$ et $\langle r_B^2 \rangle^{1/2}$ données par Stwalley et Proctor [5], que la valeur de r doit être plus grande que 9.1 \AA . En examinant les valeurs de r_{\max} dans la Table 5.3 nous pouvons remarquer que les données expérimentales se situent au-dessous de la limite de validité de l'équation 5.1. Cela veut dire que nous ne pourrions pas utiliser l'expression du développement multipolaire sans considérer le terme d'énergie d'échange. En d'autres termes, la représentation de la courbe de potentiel doit être faite en utilisant l'expression (1.48), rappelée ci-dessous :

$$V(r) = D_e - \sum_n \frac{C_n}{r^n} - Ae^{-\alpha r} \quad (5.2)$$

Nous retiendrons les coefficients C_6, C_8 et C_{10} . Il reste à déterminer quelles valeurs de $G(v'')$ et de r_{\max} correspondantes seront utilisées dans les calculs.

D'après les commentaires de LeRoy [6], basés sur des critères de Kreek et col. [7], dans un développement multipolaire (équations 5.1 ou 5.2), le terme C_{n+2}/r^{n+2} ne représente pas correctement l'énergie d'interaction pour des distances internucléaires telles que :

$$r \leq \left[\frac{2C_{n+2}}{C_n} \right]^{1/2} \quad (5.3)$$

Cela veut dire que dans les régions où la contribution du terme $n+2$ a, au moins, une valeur double de la contribution du terme précédent issue du même ordre de perturbation (dans notre cas, le deuxième ordre), la représentation de ce terme est anormalement grande. En réalité, cela signifie que dans une région où le terme $n+2$ a une très forte contribution il ne peut pas être représenté d'une manière adéquate par une forme asymptotique C_{n+2}/r^{n+2} . Mais, de toute façon, cela ne veut pas dire que ses effets sur la forme de la courbe de potentiel doivent être négligés.

En utilisant l'expression (5.3) et les valeurs théoriques de C_6 et C_8 [8,9,10], nous pouvons calculer la valeur minimale de r pour laquelle la contribution du terme en C_8 satisfait à cette condition.

Avec ces coefficients théoriques, on obtient des valeurs de r qui sont situées entre 5.7 et 6.1 Å. Considérant la limite supérieure de ces valeurs on peut remarquer dans la Table 5.3 que les valeurs de $G(v'')$ qui satisfont à cette condition sont celles qui ont des nombres quantiques $v'' \geq 37$.

A partir de l'expression tronquée du développement multipolaire :

$$V(r) = D_e - \frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} - Ae^{-\alpha r} \quad (5.4)$$

nous avons conduit les calculs de la façon suivante pour les 7 données ($43 \geq v'' \geq 37$) et 6 paramètres:

- 1) Dans une première étape, les valeurs de D_e , C_6 , C_8 , C_{10} , A et α ont été considérées comme des paramètres libres dans un calcul itératif par moindres carrés non-linéaire.
- 2) Dans un deuxième calcul les valeurs de D_e , C_6 , C_8 et C_{10} sont traitées comme des données et leurs valeurs fixées à celles obtenues dans l'étape précédente. La réduction est effectuée avec A et α comme paramètres libres.
- 3) Ensuite, les valeurs de A et α sont remplacées par les valeurs obtenues dans l'étape précédente et gardées fixes ainsi que D_e et C_6 , alors que les valeurs de C_8 et C_{10} sont libérées dans une nouvelle itération.
- 4) Finalement, les nouvelles valeurs de C_8 et C_{10} sont fixées de même que celles de A et α . Les variables dans le dernier calcul du cycle sont D_e et C_6 .

Un schéma de la procédure est présenté dans la Table 5.4.

Table 5.4

Schéma de la procédure de calcul de l'énergie de dissociation et des constantes du développement multipolaire de l'état $X^1\Sigma^+$.

| Etape | Paramètres (libres) | Données (fixées) |
|-------|------------------------------------|--------------------------|
| 1 | $D_e, C_6, C_8, C_{10}, A, \alpha$ | |
| 2 | A, α | D_e, C_6, C_8, C_{10} |
| 3 | C_8, C_{10} | D_e, C_6, A, α |
| 4 | D_e, C_6 | C_8, C_{10}, A, α |

Les étapes 2, 3 et 4 ont été répétées jusqu'à l'obtention d'une convergence satisfaisante.

Le choix de cette procédure est basée sur une simple constatation. L'accord entre les valeurs des coefficients C_6 , C_8 , C_{10} et de l'énergie de dissociation issues de la première étape et les valeurs publiées précédemment nous a semblé raisonnable. Ceci nous a conduits à fixer celles-ci en premier lieu et à laisser libres les coefficients A et α .

Les valeurs finales sont les suivantes:

| D_e (cm ⁻¹) | C_6 (Å ⁶ cm ⁻¹) | C_8 (Å ⁸ cm ⁻¹) | C_{10} (Å ¹⁰ cm ⁻¹) | A (cm ⁻¹) | α (Å ⁻¹) |
|---------------------------|--|--|--|-------------------------|-----------------------------|
| 7105.6 | 6.890×10^6 | 1.329×10^8 | 1.072×10^{10} | 1.485×10^3 | 0.934 |

Puisque les valeurs de D_e et C_6 sont les dernières à avoir été calculées, nous pouvons estimer l'incertitude sur chacune de ces valeurs. L'erreur sur D_e est de 0.4 cm⁻¹ et sur C_6 de 0.4×10^5 Å⁶ cm⁻¹. Les contributions de chaque terme sont présentées sur la Figure 5.3. Sur cette figure, $V_n = D_e - C_n/r^n$ (n = 6, 8 et 10), $V_{ex} = D_e - Ae^{-\alpha r}$ et $V_{exch} = Ae^{-\alpha r}$.

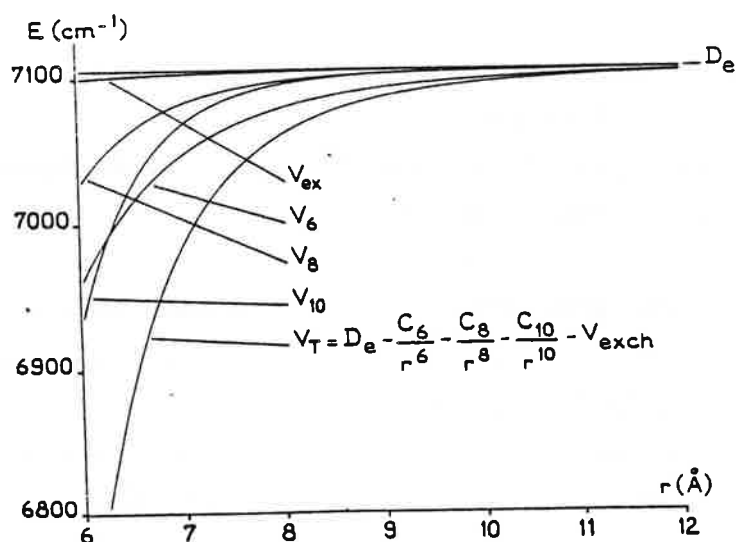


Figure 5.3
Contribution des constantes de van der Waals C_n et de l'énergie d'échange sur le potentiel. Valeurs calculées pour $r > 6.1$ Å.

L'examen de cette figure conduit à formuler quelques remarques. On peut observer que, en dessous de 9 Å, la contribution du terme C_{10}/r^{10} est toujours plus forte que celle du terme C_8/r^8 et supérieure à celle de C_{10}/r^{10} pour r inférieur à 6.5 Å. Ainsi que nous l'avons remarqué précédemment, cela vient du fait que les valeurs de r utilisées dans le calcul n'obéissent pas à la condition de l'équation (5.3) donnant le domaine de validité du terme C_{10} . Pour tenter de corriger cette valeur anormale de C_{10} obtenue, nous avons utilisé l'approche suivante:

Le Roy a proposé [11] une relation empirique concernant le rapport entre les coefficients C_6 , C_8 et C_{10} , pour les états électroniques moléculaires corrélés avec des états atomiques S :

$$C_{10} \approx \left(\frac{4}{3}\right) \frac{(C_8)^2}{C_6} \quad (5.5)$$

Utilisant les valeurs de C_6 et C_8 calculées par la procédure précédente une valeur du coefficient C_{10} égale à $0.341 \times 10^{10} \text{ \AA}^{10} \text{ cm}^{-1}$ a été obtenue à partir de la relation (5.5). Cette valeur a permis de déterminer la valeur minimale de $r = 7.15 \text{ \AA}$ pour laquelle la contribution du terme C_{10}/r^{10} n'est pas 'anormale'. D'après les valeurs de la Table 5.3, seules les trois dernières lignes satisfont à ce critère sur r et ont ainsi été retenues dans les calculs ($v'' = 41, 42, 43$).

Le traitement a été réalisé comme suit :

1) Dans une première étape les valeurs $D_e = 7105.6 \text{ cm}^{-1}$, $C_6 = 6.890 \times 10^5 \text{ \AA}^6 \text{ cm}^{-1}$, $C_8 = 1.329 \times 10^8 \text{ \AA}^8 \text{ cm}^{-1}$ et $C_{10} = 0.341 \times 10^{10} \text{ \AA}^{10} \text{ cm}^{-1}$ sont fixées et les coefficients A et α sont considérés comme variables.

2) Pour le deuxième passage $D_e = 7105.6 \text{ cm}^{-1}$, $C_6 = 6.890 \times 10^5 \text{ \AA}^6$ et les valeurs de A et α calculées dans l'étape précédente sont fixées et les coefficients C_8 et C_{10} sont traités comme des paramètres.

3) Le dernier passage est fait en laissant les valeurs de D_e et C_6 libres et toutes les autres valeurs sont fixées aux valeurs calculées dans les deux étapes précédentes.

La procédure a été répétée, comme dans le cas précédent, de façon à obtenir une convergence correcte. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous:

| D_e (cm ⁻¹) | C_6 (Å ⁶ cm ⁻¹) | C_8 (Å ⁸ cm ⁻¹) | C_{10} (Å ¹⁰ cm ⁻¹) | A (cm ⁻¹) | α (Å ⁻¹) |
|---------------------------|--|--|--|-------------------------|-----------------------------|
| 7105.3 | 6.840×10^6 | 1.334×10^8 | 0.339×10^{10} | 1.387×10^5 | 1.224 |

Les nouvelles contributions à l'énergie de chaque terme sont reproduites sur la Figure 5.4; où $V_n = D_e - C_n/r^n$ ($n = 6, 8$ et 10) et $V_{ex} = D_e - Ae^{-\alpha r}$ comme sur la figure précédente.

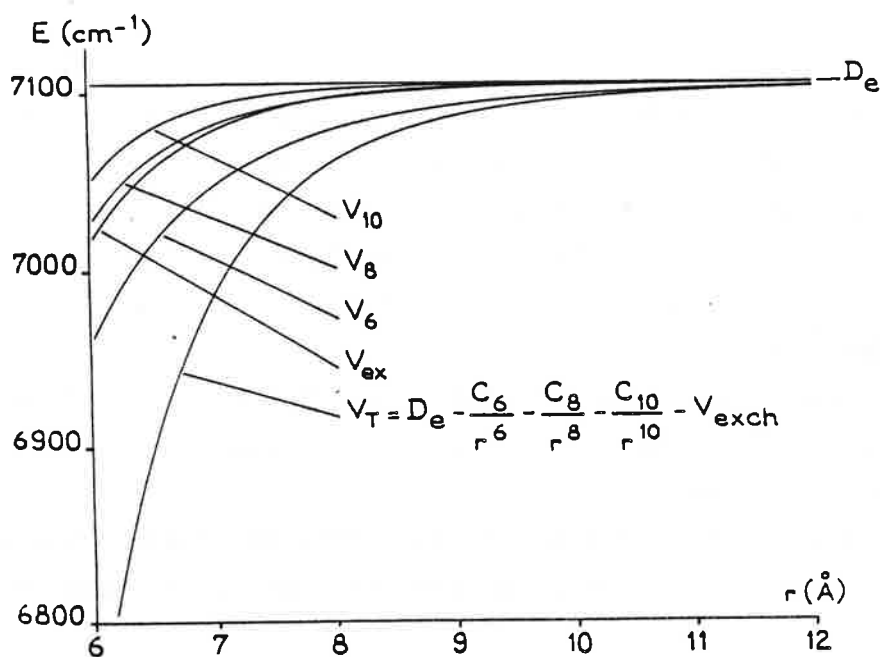


Figure 5.4
Contribution des constantes de van der Waals C_n et de l'énergie d'échange sur le potentiel. Valeurs calculées pour $r > 7.15 \text{ \AA}$.

Nous pouvons remarquer maintenant dans la zone $r > 6 \text{ \AA}$ que la contribution du terme C_{10} est moins importante et plus proche de celle attendue. On observe une décroissance de la contribution énergétique des termes en C_6 , C_8 et C_{10} . Par contre, la contribution du terme d'énergie d'échange est plus grande que dans le cas antérieur. Cela nous conduit à penser que dans le traitement précédent un "mélange" entre ce terme et le terme C_{10}/r^{10} se produisait, l'un compensant l'autre. Mais on ne peut pas conclure que dans ce dernier calcul le terme V_{exch} n'est pas encore "mélangé" avec des termes d'ordre plus élevé (C_{12} , C_{14}, \dots).

En fait le terme V_{exch} doit être considéré comme un terme effectif qui rend compte des termes d'ordre supérieur et du terme d'échange.

Nous pouvons remarquer que les deux valeurs de l'énergie de dissociation dans les deux traitements diffèrent entre elles de 0.3 cm^{-1} . Par ailleurs, la valeur obtenue par la procédure précédente est aussi entachée d'une erreur du même ordre de grandeur (0.4 cm^{-1}). Cela montre que l'écart entre ces deux valeurs reste dans la limite de précision du calcul. De toute façon, comme la dernière valeur expérimentale observée est encore à 34 cm^{-1} de la limite de dissociation, il nous a semblé raisonnable de surestimer l'erreur affectée à cette détermination et nous proposons comme valeur de l'énergie de dissociation de l'état électronique fondamental de la molécule de NaLi, $D_e = 7105.5 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

En utilisant l'équation 1.52, on peut estimer la valeur du nombre quantique du dernier niveau de vibration lié. Considérant que la valeur prépondérante de n est 6, on obtient,

$$G(v) = D_e - [(v_D - v) \overline{H}_6]^3, \quad \text{ou encore,}$$

$$[D_e - G(v)]^{1/3} = \overline{H}_6 (v_D - v), \quad \text{avec} \quad \overline{H}_6 = \frac{\overline{H}_6}{\mu^{1/2} [C_6]^{1/6}}$$

où μ est la masse réduite de la molécule et \overline{H}_6 est une constante tabulée ($\overline{H}_6 = 19.94336$, les masse, énergie et longueur exprimées en unité de masse atomique, cm^{-1} et \AA). La valeur de C_6 obtenue de cette façon doit être considérée comme une valeur effective. Elle tendrait à s'approcher de la "vraie" valeur de C_6 dès que les valeurs de $G(v)$ et les points tournants correspondants satisfont à la condition de Leroy ($r \geq 2 [\langle r_A^2 \rangle^{1/2} + \langle r_B^2 \rangle^{1/2}]$).

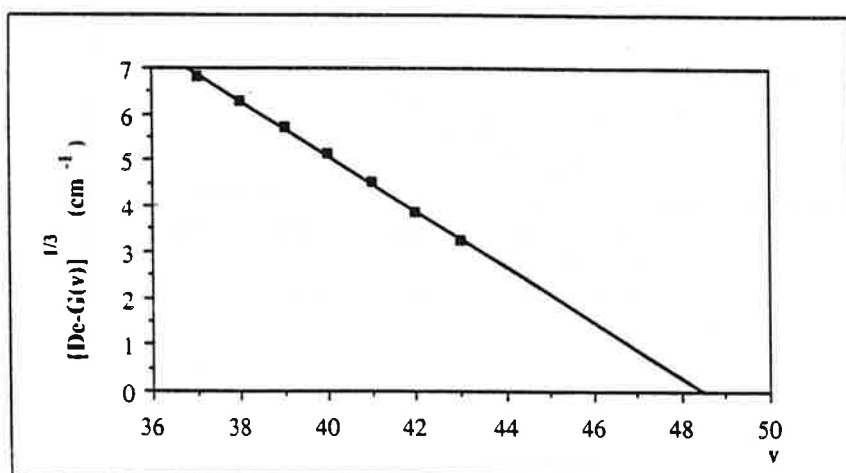


Figure 5.5
 $[D_e - G(v)]^{1/3}$ en fonction de v pour les valeurs de $G(v)$ avec $v > 37$.

Sur la Figure 5.5, le terme $[D_e - G(v)]^{1/3}$ est tracé en fonction de v pour les valeurs de $G(v)$ telles que $v \geq 37$. On peut en déduire, par extrapolation, la valeur de $v_D = 48.5$. Cette valeur, comme il a été rappelé dans le premier chapitre, est généralement non-entière et la valeur du nombre quantique du dernier niveau de vibration lié de l'état $X^1\Sigma^+$ est égale à 48.

La pente de la droite donne la valeur effective de $C_6 = 8.594 \times 10^6 \text{ \AA}^6 \text{ cm}^{-1}$, valeur qui peut être considérée comme raisonnable comparée aux valeurs de C_6 obtenues par le calcul direct.

5.3. COMPARAISONS AVEC LES ETUDES PRECEDENTES.

Les résultats de cette étude de l'état fondamental portant sur la forme de la courbe de potentiel

jusqu'à $v'' = 43$, les déterminations de l'énergie de dissociation et des constantes du développement multipolaire à longues distances internucléaires sont comparées aux études antérieures tant théoriques qu'expérimentales.

5.3.1- Courbe de potentiel de l'état électronique $X^1\Sigma^+$.

Il est intéressant de comparer la courbe de potentiel obtenue à partir de nos expériences avec celle calculée théoriquement par Schmidt-Mink et col.[11].

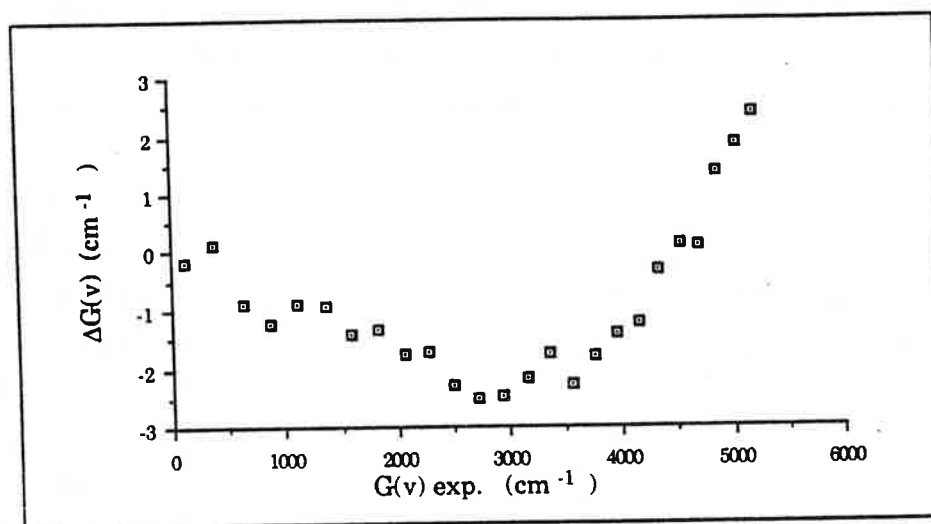


Figure 5.6
Comparaison entre nos valeurs de $G(v)$ et les valeurs calculées par Schmidt-Mink et col.

L'accord est remarquable, comme il peut être observé sur la Figure 5.6, où sont portées les différences $\Delta G(v)$ entre les valeurs de $G(v)$ théoriques et expérimentales en fonction des valeurs expérimentales $G(v)$ pour des valeurs de v'' jusqu'à 24. Sur cette figure on peut remarquer que la valeur absolue de l'écart maximum entre les deux courbes est inférieure à 3 cm^{-1} . Malheureusement les données théoriques au delà de $v'' = 24$ n'ont pas été publiées et cette lacune ne permet pas de faire des comparaisons pour les niveaux de vibration plus élevés.

D'autre part, la même comparaison peut être faite avec les données expérimentales de Engelke et col. [12, 13, 14]. Le résultat de cette comparaison est présenté sur la Figure 5.7.

L'examen de cette figure montre que l'accord entre nos résultats et ceux d'Engelke et col. est

mauvais puisque l'écart est déjà supérieur à 1 cm^{-1} pour $v = 5$. Ensuite, après $v = 22$ l'écart croît jusqu'à atteindre 9 cm^{-1} . Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, cette différence sera de -37 cm^{-1} à la limite de dissociation. Malheureusement, la comparaison ne peut être faite que jusqu'à $v'' = 37$ car les résultats expérimentaux sont tronqués à cette valeur.

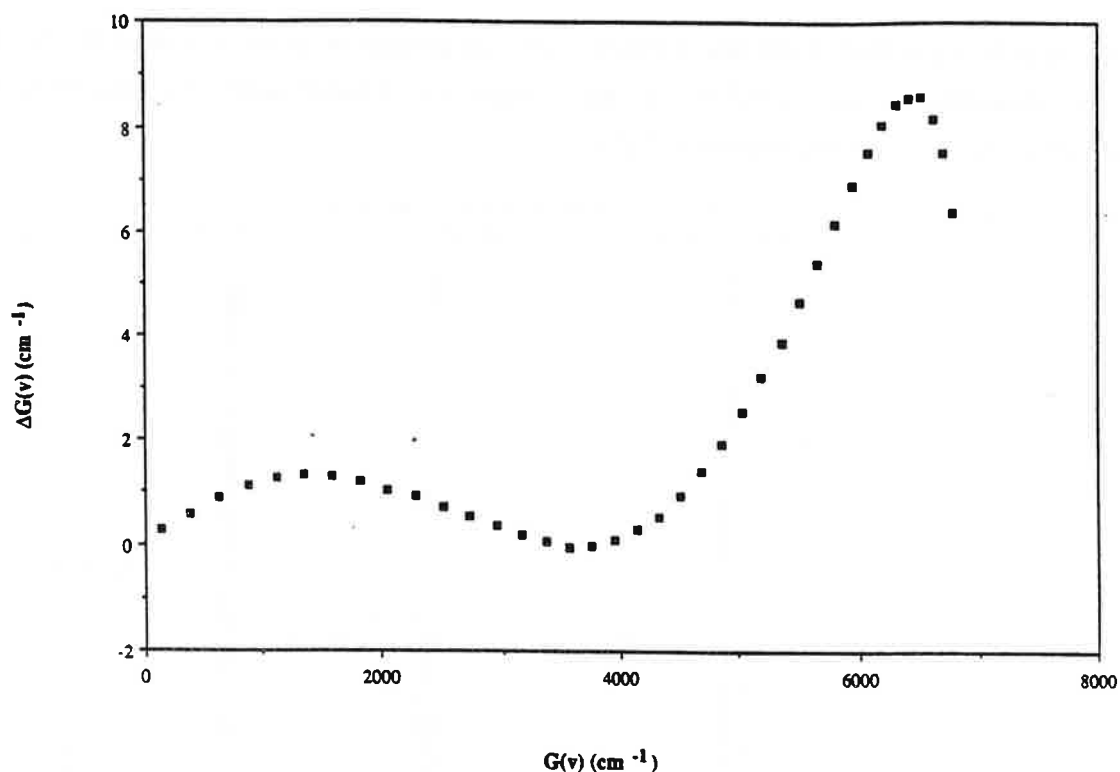


Figure 5.7
 Comparaison entre nos valeurs de $G(v)$ et les valeurs publiées par Engelke et col.

Il nous semble assez étrange que, pour des résultats obtenus à la suite de l'observation de 43 niveaux vibrationnels liés, un tel désaccord entre notre courbe de potentiel et celle proposée dans ces articles puisse être constaté. Une explication plausible de ce fait sera proposée dans le paragraphe suivant.

5.3.2 - Energie de dissociation.

Ayant déterminé une valeur de l'énergie de dissociation, nous pouvons la comparer aux valeurs expérimentales et théoriques obtenues antérieurement. Analysons en premier lieu la valeur publiée par Engelke et col. [12, 13, 14]. Dans ces articles une valeur de l'énergie de dissociation de $7068 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ a été déterminée, valeur qui diffère de la nôtre de 37 cm^{-1} . Pour tenter d'expliquer cet écart on peut faire deux suggestions. La première, évoquée dans le Chapitre 1, vient du traitement des

données dans lequel la modélisation des deux états $X^1\Sigma^+$ et $B^1\Pi$ a été réalisée simultanément. Or, on sait que l'état $B^1\Pi$ présentant de fortes perturbations, ce genre de calcul peut introduire des effets indésirables sur les constantes de l'état $X^1\Sigma^+$ en reportant artificiellement les anomalies réelles de l'état $B^1\Pi$ vers l'état fondamental. Cela peut expliquer le comportement anormal observé sur la Figure 5.7.

La deuxième possibilité est liée à l'attribution des transitions observées dans le spectre de fluorescence induit par la raie à 476.5 nm du laser à argon ionisé fonctionnant en régime multimode. Une partie de ce spectre est reproduit sur la Figure 5.8.

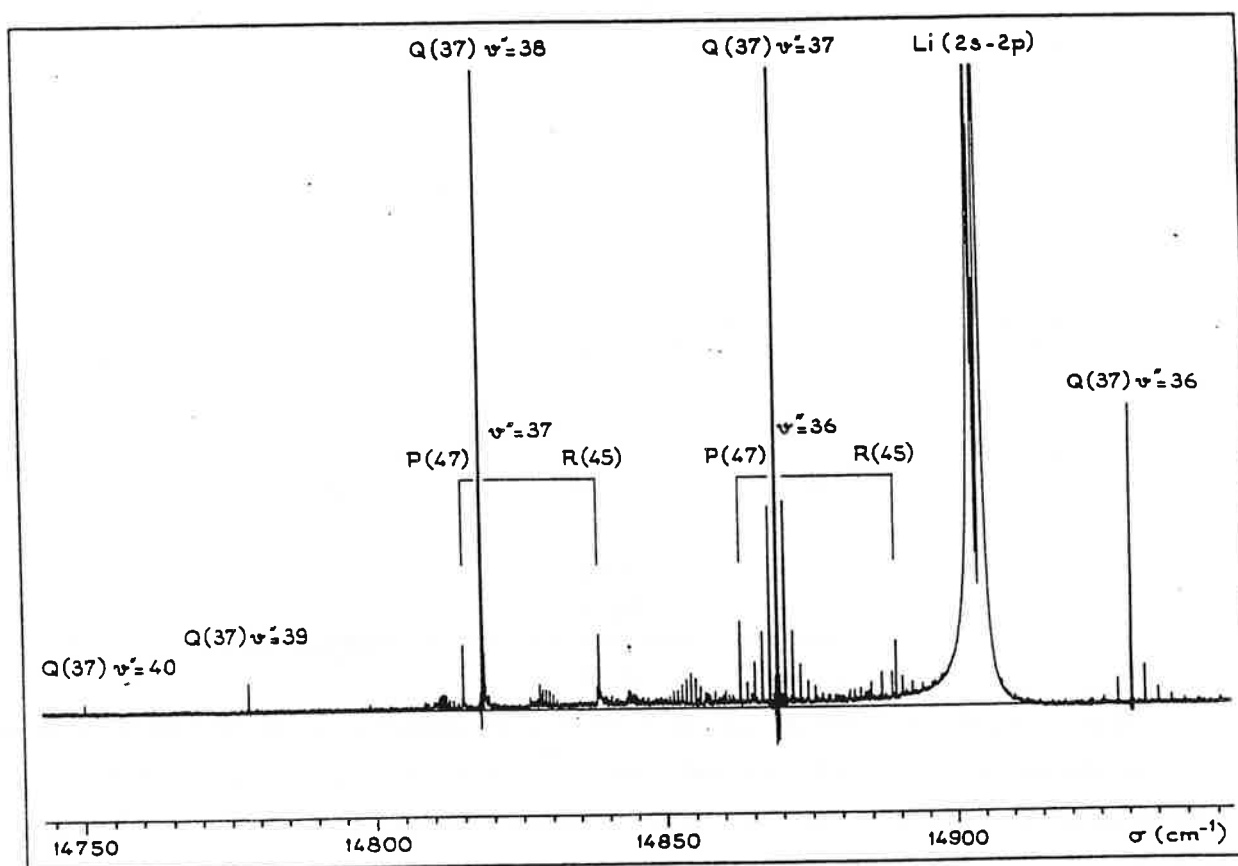


Figure 5.8
Spectre de fluorescence induit par la raie à 476.5 nm du laser à argon ionisé, en condition multimode.

L'analyse de cette figure montre que, en plus des raies qui avaient déjà été attribuées (Figure 3.6), d'autres raies sont aussi présentes. Ces transitions ont été attribuées comme étant des doublets P(47)/R(45). Cette série de doublets apparaît seulement dans la région spectrale des nombres d'ondes entre 16000 et 14000 cm^{-1} , fait sûrement dû à des facteurs de Franck-Condon défavorables pour la transition. Paradoxalement, Engelke et col. attribuent dans le spectre de fluorescence induit par la même raie laser en condition multimode, seulement la série Q(37). De plus, ils observent des

transitions vers des niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental de cette même série que nous n'avons pas observé.

Cela nous conduit à croire que dans leur traitement des nombres d'ondes, la série de doublets P(47)/R(45) a été introduite comme appartenant à la série Q(37), ce qui pourrait aussi expliquer la forme étrange de la courbe de potentiel par rapport à celle que nous proposons (Figure 5.7).

La valeur théorique déterminée par Schmidt-Mink et col. $7093 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ diffère de la nôtre de 12 cm^{-1} . On peut penser que ce désaccord a été introduit dans leur résultat par la correction qu'ils ont apportée à leur valeur calculée en prenant comme référence le potentiel expérimental d'Engelke et col. . Leur valeur initiale de 7057 cm^{-1} , issue directement des calculs théoriques diffère de la nôtre de 48 cm^{-1} et l'écart est du même ordre de grandeur (50 cm^{-1}) que dans le cas de l'étude du Li_2 [15].

5.3.3 - Développement multipolaire et coefficients de van der Waals C_n .

Une comparaison entre nos résultats concernant les constantes du développement multipolaire et les études antérieures est résumée dans la Table 5.5.

Table 5.5

Comparaison entre les valeurs des constantes du développement multipolaire obtenues dans ce travail et celles résultant des études théoriques et expérimentales antérieures.

| Réf. | $C_6 (\text{Å}^6\text{cm}^{-1})$ | $C_8 (\text{Å}^8\text{cm}^{-1})$ | $C_{10} (\text{Å}^{10}\text{cm}^{-1})$ | $A (\text{cm}^{-1})$ | $\alpha (\text{Å}^{-1})$ |
|------|----------------------------------|----------------------------------|--|----------------------|--------------------------|
| a) | 6.890×10^6 | 1.329×10^8 | 1.072×10^{10} | 1.485×10^3 | 0.934 |
| b) | 6.840×10^6 | 1.334×10^8 | 0.339×10^{10} | 1.387×10^5 | 1.224 |
| c) | 8.594×10^6 | | | | |
| [8] | 6.988×10^6 | 1.311×10^8 | 0.334×10^{10} | | |
| [9] | 7.282×10^6 | 1.334×10^8 | | | |
| [10] | 7.359×10^6 | 1.118×10^8 | | | |
| [13] | 9.280×10^6 | | | | |
| [16] | 6.978×10^6 | | | | |
| [17] | 7.084×10^6 | | | | |
| [18] | 7.108×10^6 | | | | |

Sur la ligne référencée *a*) sont indiquées les valeurs de C_n , de A et α obtenues à partir de la réduction des valeurs de $G(v)$ lorsque r satisfait à la condition $r > [2 C_8 / C_6]^{1/2}$ pour les valeurs de C_8 et C_6 de la référence [8]. La ligne *b*) correspond aux résultats des calculs effectués en prenant les valeurs des coefficients C_8 et C_6 obtenues dans les calculs *a*) et en évaluant le coefficient C_{10} par l'intermédiaire de l'expression:

$$C_{10} \approx (4/3) \frac{(C_8)^2}{C_6} .$$

Avec cette valeur de C_{10} une nouvelle limite inférieure de validité du développement a été établie en utilisant la condition $r > [2C_{10} / C_8]^{1/2}$. La valeur présentée en *c*) correspond à une valeur effective de C_6 obtenue par la théorie de LeRoy - Bernstein et ne peut pas être comparée totalement aux autres valeurs de C_6 obtenues par les calculs directs. Cependant cette valeur est assez cohérente avec les valeurs de C_6 des lignes *a*) et *b*).

On peut aussi remarquer que l'accord entre nos résultats et les résultats théoriques obtenus précédemment est assez raisonnable. Cela montre que, moyennant quelques précautions dans l'introduction du terme d'énergie d'échange et en portant une très grande attention aux limites de validité du développement multipolaire, on peut faire des études sur l'évolution de l'énergie potentielle à longue distance même lorsque les points expérimentaux sont au dessous de la limite de LeRoy exprimée par l'équation $r \geq 2 [\langle r_A^2 \rangle^{1/2} + \langle r_B^2 \rangle^{1/2}]$.

5.4. CONCLUSION.

En utilisant la technique de fluorescence induite par laser entre les états électroniques $A^1\Sigma^+$ et $X^1\Sigma^+$, nous avons obtenu des spectres où l'on observait des transitions vers des niveaux de vibration de l'état $X^1\Sigma^+$ proches de la limite de dissociation. Cela nous a permis d'étudier le comportement de la courbe d'énergie potentielle de cet état jusqu'à la dissociation et d'obtenir des valeurs expérimentales pour les constantes de van der Waals C_{10} , C_8 et C_6 , ainsi que pour l'énergie d'échange.

De cette étude il résulte une valeur plus précise de l'énergie de dissociation qui a été comparée à des valeurs théoriques et expérimentales précédentes. Les désaccords ont été explicités et révèlent un manque de résolution des études expérimentales antérieures. En effet, même dans le cas de l'analyse d'une molécule relativement légère, le pouvoir de résolution avec lequel les spectres sont obtenus conditionne, très souvent, la validité des attributions proposées principalement pour les études près de la limite de dissociation. La Figure 5.8 en est une illustration flagrante.

REFERENCES DU CHAPITRE 5

- [1] - K. Hussein, *Thèse*, Université Claude Bernard, Lyon I, 1985.
- [2] - F. Carrot, *Thèse*, Université Claude Bernard, Lyon I, 1986.
- [3] - A.J. Ross, *Thèse*, Université Claude Bernard, Lyon I, 1987.
- [4] - C. Amiot, *J. Chem. Phys.*, à paraître.
- [5] - T. R. Proctor, W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.*, 66, 2063 (1977).
- [6] - R. J. LeRoy, *Can. J. Phys.*, 52, 246 (1974).
- [7] - H. Kreek, Y. H. Meath, *Mol. Phys.*, 19, 513 (1974).
- [8] - K. T. Tang, J. M. Norbeck, P. R. Certain, *J. Chem. Phys.*, 64, 3063 (1976).
- [9] - M. E. Rosenkrantz, R. M. Regan, D. D. Konowalow, *J. Phys. Chem.*, 89, 2804 (1985).
- [10] - B. Bussery, Y. Achkar, M. Aubert-Frécon, *Chem. Phys.*, 116, 319 (1987).
- [11] - I. Schmidt-Mink, W. Müller, W. Meyer, *Chem. Phys. Lett.*, 112, 120 (1984).
- [12] - E. Breford, F. Engelke, G. Ennen, K. H. Meiwes, *Faraday Discussions Chem. Soc.*, 71, 233 (1981).
- [13] - F. Engelke, G. Ennen, K. H. Meiwes, *Chem. Phys.*, 66, 391 (1982).
- [14] - F. Engelke, G. Ennen, K. H. Meiwes- Broer, *Chem. Phys.*, 83, 187 (1984).
- [15] - I. Schmidt-Mink, W. Müller, W. Meyer, *Chem. Phys.*, 92, 263 (1985).
- [16] - W. Müller, J. Flesch, W. Meyer, *J. Chem. Phys.*, 80, 3297 (1984).
- [17] - A. Dalgarno, W.D. Davison, *Mol. Phys.*, 13, 479 (1967).
- [18] - M. Movre, R. Beuc, *Phys. Rev. A*, 31, 2957 (1985).



**"On the other hand, my responsibility to society makes me
want to stop right here."**

Conclusion



© 1997 by the Board of Directors of the American Psychological Association
0893-3200/97/\$12.00 DOI: 10.1037/0893-3200.12.4.505

6. CONCLUSION GENERALE.

En conclusion nous pouvons faire un bilan des résultats obtenus et suggérer des expériences à réaliser dans le but d'atteindre des états électroniques plus excités de la molécule.

6.1. Bilan des résultats.

Comme nous l'avons rappelé au début de ce mémoire, notre motivation initiale tenait au désaccord entre les résultats théoriques et expérimentaux antérieurs concernant la molécule de NaLi. Nous avons pu remarquer que, à mesure que notre travail avançait, les désaccords étaient dûs principalement à des erreurs commises dans les travaux expérimentaux réalisés avant le nôtre.

Cet état de fait a été révélé dès l'étude préliminaire de l'état $X^1\Sigma^+$. En effet une grande partie des transitions observées ne pouvait pas être attribuée en utilisant les constantes spectroscopiques publiées antérieurement.

Après l'étude préliminaire nous avons pu obtenir une bonne base de constantes spectroscopiques pour l'état électronique fondamental. Ceci a permis de poursuivre son étude et de caractériser des états électroniques plus excités. Nous avons pu aussi remarquer que l'accord entre nos résultats et les résultats théoriques, en particulier avec ceux du groupe de Kaiserslautern, était parfois satisfaisant.

Nous avons ensuite pu caractériser, en obtenant les constantes de rotation-vibration, trois états excités: $A^1\Sigma^+$, $C^1\Sigma^+$ et $B^1\Pi$. De plus, des phénomènes de transfert collisionnel ont aussi été observés. Cela ouvre une autre voie pour une possible étude théorique en fournissant de nouvelles données expérimentales qui s'ajouteront à celles déjà existantes pour les molécules Li_2 et Na_2 .

Le dernier résultat marquant vient de l'observation de la transition $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ impliquant des niveaux de vibration de l'état électronique fondamental proches de la limite de dissociation. Cela a rendu possible l'étude de la forme de la courbe d'énergie potentielle de l'état $X^1\Sigma^+$ à de longues distances internucléaires. De cette étude une valeur plus précise de l'énergie de dissociation, corrigeant les valeurs publiés précédemment, a été obtenue. Nous avons aussi pu déterminer les valeurs des coefficients de van der Waals C_6 , C_8 et C_{10} , déduites pour la première fois des données expérimentales.

Nos données constituent maintenant un bon point de départ pour des études futures.

6.2. Propositions pour l'avenir.

Une des possibilités qui ont été envisagées pour l'étude des états électroniques plus excités était l'utilisation d'un laser à colorant oscillant dans la région du bleu-vert pour induire la fluorescence directe en partant de l'état électronique fondamental. Nous avons essayé alors le colorant Coumarine 102, émettant entre 465 et 525 nm, dans le but de produire la fluorescence entre les états $B^1\Pi$ et $X^1\Sigma^+$.

Malheureusement la radiation émise par le laser était complètement absorbée à l'entrée du caloduc en induisant la fluorescence sur la transition $X^1\Sigma_u^+ \rightarrow B^1\Pi_g$ de la molécule de Na_2 . Cet état de fait est dû à la faible puissance de sortie du laser (≈ 30 mW) et à la grande concentration de molécules de Na_2 situées aux extrémités du caloduc. Pour contourner cette situation, nous avons pensé utiliser le résultat des observations faites au cours de l'enregistrement des spectres avec le laser à colorant dans la région rouge-jaune (DCM et Rhodamine 6G).

En effet, une des grandes difficultés rencontrée dans l'observation des spectres de NaLi est due au "mélange" entre les spectres de Na_2 , Li_2 et NaLi. Par contre quand des lasers à colorant monomode sont utilisés on a parfois la possibilité d'exciter des transitions de NaLi sans exciter des transitions du Na_2 et Li_2 . Dans les spectres de fluorescence de la bande $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$, nous avons pu constater que pour quelques raies excitatrices seulement des progressions du NaLi étaient présentes, la raie à 580.1 nm de la Rhodamine 6G étant un exemple. Lorsqu'une transition "pure" de NaLi était excitée, la fluorescence était située dans la seule région centrale du caloduc, à peine plus grande que la région la plus chaude du four. Ce fait était tout à fait attendu puisque c'est la zone où se fait la combinaison des deux vapeurs métalliques. Par contre, quand une transition de Na_2 était excitée, on pouvait observer une fluorescence intense dans les régions extrêmes du four, les parties moins chaudes, et aussi une faible fluorescence dans la partie centrale. Cela prouvait que la production de NaLi a lieu seulement dans la partie centrale du caloduc, et que la concentration de Na_2 dans les extrémités ne servait seulement qu'à gêner nos observations.

Pour remédier à ces inconvénients nous avons pensé construire un caloduc où l'excitation des molécules (et l'observation de la fluorescence aussi) se ferait perpendiculairement à la direction "vaporisation-condensation-retour" des espèces métalliques dans le caloduc, comme expliqué dans le Chapitre 2 de ce mémoire. De cette façon nous pourrions faire pénétrer le faisceau laser dans la région où la concentration de NaLi est la plus grande sans être gêné par la présence du Na_2 aux extrémités. La forme idéale du caloduc serait un parallélépipède rectangle où le faisceau laser croiserait perpendiculairement dans le sens de la longueur, faisant un angle droit avec la face de plus petite hauteur. Cela donnerait la possibilité de traverser une zone plus longue de NaLi et d'avoir le plus grand nombre possible de molécules excitées. Mais la forme rectangulaire pose de sérieux problèmes de construction non encore résolus et la symétrie cylindrique a été considérée à

nouveau. L'autre possibilité envisage l'excitation sélective de la molécule NaLi à deux étages : le premier étage étant réalisé avec une raie du laser à colorant monomode, par exemple la raie à 580.1 nm qui excite le niveau $J = 22$ de l'état électronique $A^1\Sigma^+$, le deuxième étage utilisant un laser monomode oscillant dans la région de 850 nm (une diode laser de ≈ 50 mW de puissance de sortie, par exemple). De cette façon nous pouvons espérer d'atteindre des états électroniques situés à environ $30\,000\text{ cm}^{-1}$. Le point le plus important à remarquer découle de l'excitation du deuxième étage qui sera effectuée d'une manière totalement sélective, c'est-à-dire, que seules des transitions du NaLi seront observées. En effet la longueur d'onde de la radiation émise par la diode laser n'est pas suffisante pour exciter des transitions d'aucune des trois molécules formées dans le caloduc.

L'avantage de cette procédure vient de la possibilité d'étudier des états électroniques qui étaient auparavant des états supérieurs de la fluorescence ($A^1\Sigma^+$ et $B^1\Pi$) deviendront des états terminaux de la fluorescence induite par laser. De cette façon toute la puissance de cette technique pourra être utilisée dans l'analyse plus fine de ces états, aidant ainsi à compléter l'information que nous avons déjà sur ces états électroniques.

Ces suggestions restent, bien sûr, dans le domaine des choses possibles mais aucune n'a jamais été essayée, à notre connaissance. Pour l'excitation directe avec une diode laser de brefs essais ont été réalisés au laboratoire sur la molécule de K_2 et les résultats sont très encourageants. Nous savons tous que les idées en Physique Experimentale peuvent très bien "marcher" sur le papier mais qu'elles peuvent être aussi un échec total au moment de leur réalisation (notre essai d'excitation avec le colorant Coumarine 102). Mais nous croyons aussi qu'un travail de recherche est une sorte d'"histoire sans fin", et que donner des perspectives d'avenir est aussi important que de montrer un travail achevé. En cela repose l'intérêt de cette conclusion.

EXPLICIT
OPVS MIRANDVM

Appendice A

12/10/2007

Appendice A: Dédution de l'équation (1.51) du Chapitre 1.

En prenant l'équation (1.50),

$$\frac{dv}{dG(v)} = (\pi\hbar)^{-1} \left(\frac{1}{2}\mu\right)^{1/2} \int_{R_1(v)}^{R_2(v)} [G(v) - V(R)]^{-1/2} dR, \quad \text{où } V(R)$$

peut être remplacé par,

$$V(R) = D - \frac{C_n}{r^n}$$

et la constante C_n peut être calculée par,

$$G(v) = D - \frac{C_n}{[R_2(v)]^n}, \quad \text{on obtient :}$$

$$C_n = [D - G(v)] [R_2(v)]^n \quad \text{et}$$

$$V(R) = D - [D - G(v)] \left[\frac{R_2(v)}{R} \right]^n \quad (\text{A-1})$$

Introduisant (A-1) en (1.50), on obtient:

$$\frac{dv}{dG(v)} = (\pi\hbar)^{-1} \left(\frac{1}{2}\mu\right)^{1/2} \int_{R_1(v)}^{R_2(v)} \left[G(v) - D + (D - G(v)) \left(\frac{R_2(v)}{R} \right)^n \right]^{-1/2} dR, \quad \text{où}$$

$$\frac{dv}{dG(v)} = (\pi\hbar)^{-1} \left(\frac{1}{2}\mu\right)^{1/2} \int_{R_1(v)}^{R_2(v)} [D - G(v)]^{-1/2} \left\{ \left[\frac{R_2(v)}{R} \right]^n - 1 \right\}^{-1/2} dR, \quad (\text{A-2})$$

Considérant que le premier terme de l'intégrale en (A-2) ne dépend pas de R, on peut le faire sortir et l'équation devient :

$$\frac{dv}{dG(v)} = (\pi \hbar)^{-1} \left(\frac{1}{2}\mu\right)^{1/2} [D - G(v)]^{-1/2} \int_{R_1(v)}^{R_2(v)} \left\{ \left[\frac{R_2(v)}{R} \right]^n - 1 \right\}^{-1/2} dR, \quad (A-3)$$

On peut maintenant faire un changement de variables,

$$y \equiv \frac{R_2(v)}{R}, \text{ lorsque } R = R_1(v) \Rightarrow y_1 = \frac{R_2(v)}{R_1(v)}$$

$$\text{et lorsque } R = R_2(v) \Rightarrow y_2 = 1$$

Considérant que :

$$dy = \frac{dy}{dR} dR \Rightarrow dy = - \frac{R_2(v)}{R^2} dR, \text{ ou encore :}$$

$$dy = - \left[\frac{R_2(v)}{R} \right]^2 \frac{1}{R_2(v)} dR, \text{ on obtient :}$$

$$dR = - R_2(v) \left[\frac{R}{R_2(v)} \right]^2 dy = - R_2(v) y^{-2} dy \quad (A-4)$$

De la relation,

$$G(v) = D - \frac{C_n}{[R_2(v)]^n}, \text{ on peut obtenir :}$$

$$R_2(v) = \frac{C_n^{1/n}}{[D - G(v)]^{1/n}}, \text{ et (A-4) devient :}$$

$$dR = - \frac{C_n^{1/n}}{[D - G(v)]^{1/n}} y^{-2} dy .$$

Remplaçant en (A-3),

$$\frac{dv}{dG(v)} = (\pi \hbar)^{-1} \left(\frac{1}{2} \mu\right)^{1/2} [D - G(v)]^{-1/2} \int_{y_2}^{y_1} \left[\frac{C_n}{[D - G(v)]} \right]^{1/n} y^{-2} [y^n - 1]^{-1/2} dy ,$$

$$\frac{dv}{dG(v)} = (\pi \hbar)^{-1} \left(\frac{1}{2} \mu\right)^{1/2} \frac{C_n^{1/n}}{[D - G(v)]^{1/2 + 1/n}} \int_1^{R_2/R_1} y^{-2} [y^n - 1]^{-1/2} dy , \quad (A-5)$$

A la dissociation $R_2(v) \rightarrow \infty$ alors que $R_1(v)$ tend vers une valeur constante. De cette manière la limite d'intégration $R_2/R_1 \rightarrow \infty$ et l'intégrale en (A-5) devient :

$$\int_1^{\infty} y^{-2} [y^n - 1]^{1/2} dy$$

Cette intégrale est connue et tabulée [1], et la solution est :

$$\int_1^{\infty} x^{\mu-1} (x^p - 1)^{\nu-1} dx = \frac{1}{p} \left[\frac{\Gamma(1 - \nu - \mu/p) \Gamma(\nu)}{\Gamma(1 - \mu/p)} \right]$$

L'équation (A-5) devient,

$$\frac{dv}{dG(v)} = (\pi \hbar)^{-1} \left(\frac{1}{2} \mu\right)^{1/2} \frac{C_n^{1/n}}{n [D - G(v)]^{(1/2 + 1/n)}} \left[\frac{\Gamma(1/2 + 1/n) \Gamma(1/2)}{\Gamma(1 + 1/n)} \right] , \text{ donc,}$$

$$\frac{dG(v)}{dv} = \hbar \left(\frac{2\pi}{\mu} \right)^{1/2} \left[\frac{\Gamma(1 + 1/n)}{\Gamma(1/2 + 1/n)} \right] \frac{n}{C_n^{1/n}} [D - G(v)]^{[(n+2)/2n]}$$

considérant que $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$.

On peut écrire cette équation comme :

$$\frac{dG(v)}{dv} = \frac{\overline{K}_n}{\mu^{1/2} C_n^{1/n}} [D - G(v)]^{[(n+2)/2n]}, \text{ où,}$$

$$\overline{K}_n = \hbar (2\pi)^{1/2} \left[n \frac{\Gamma(1 + 1/n)}{\Gamma(1/2 + 1/n)} \right]$$

Les constantes \overline{K}_n peuvent être tabulées pour chaque valeur de n . Nous présentons ci-dessous les plus utilisées, les unités d'énergie, longueur et masse étant respectivement en cm^{-1} , Å et *amu*.

| n | \overline{K}_n |
|-----|------------------|
| 1 | 16.4234 |
| 2 | 25.7978 |
| 3 | 34.5429 |
| 4 | 43.0631 |
| 5 | 51.4763 |
| 6 | 59.8301 |
| 8 | 76.4406 |
| 10 | 92.9819 |

REFERENCES

- [1] - I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products* (Academic Press, New York, 1965), Section 3.251, p. 295, intégrale 3.

Appendice B.

Appendice B: Le principe de Franck-Condon.

Un électron exerce une force sur les noyaux; lorsqu'il est excité, il y a changement d'état électronique, et il produit une modification de la distribution des charges électriques. Les noyaux répondent à cette force par une variation du mouvement de vibration. Mais les masses des noyaux et de l'électron étant très différentes, on peut considérer que la modification du mouvement des noyaux se produit après le saut de l'électron.

Le principe de Franck-Condon[1,2] formalise ce phénomène:

"Le saut de l'électron a lieu plus rapidement que le mouvement de vibration des noyaux d'une façon telle que les noyaux gardent mêmes position et vitesse immédiatement après le saut".

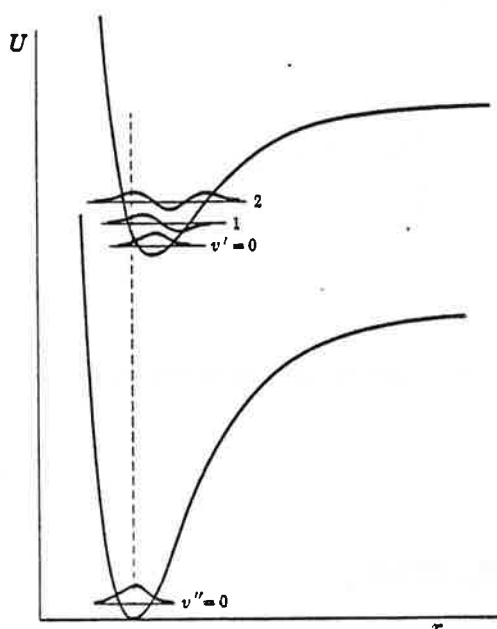


Figure B.1

On peut donner une explication de cet énoncé en examinant la Figure B.1 où sont schématisées deux courbes de potentiel d'une molécule diatomique et quelques niveaux vibrationnels. En partant de l'état inférieur, la transition de l'électron a lieu verticalement dans le diagramme d'énergie puisqu'il n'y a pas de changement de la distance internucléaire. Mais parmi tous les niveaux de vibration de l'état excité, la probabilité de présence de l'électron sera d'autant plus grande que le recouvrement entre les deux fonctions d'onde des états final et initial sera importante.

L'explication sous-jacente à cette affirmation peut être formulée de la façon suivante. L'intensité d'une transition entre deux états électroniques dépend de la valeur du moment dipolaire $\langle \epsilon'v' | \mu | \epsilon''v'' \rangle$, où $|\epsilon'v'\rangle$ représente le niveau de vibration de l'état électronique supérieur et $|\epsilon''v''\rangle$ celui de l'état électronique inférieur. Dans une molécule la valeur du moment dipolaire est liée aux positions \mathbf{r}_i des électrons et aux positions \mathbf{R}_j des charges eZ_j des noyaux. Donc, on peut écrire le moment dipolaire total comme,

$$\mu = -e \sum_i \mathbf{r}_i + e \sum_j Z_j \mathbf{R}_j = \mu_e + \mu_N$$

La fonction d'onde correspondant à l'état électronique $|\varepsilon\nu\rangle$ est $\Psi_{\varepsilon}(\mathbf{r},\mathbf{R})\Psi_{\nu}(\mathbf{R})$ où \mathbf{r} et \mathbf{R} sont les coordonnées électronique et nucléaire. Il faut remarquer que les fonctions d'onde purement électroniques $\Psi_{\varepsilon}(\mathbf{r},\mathbf{R})$ dépendent de \mathbf{R} d'une façon paramétrique. Le moment dipolaire de la transition peut être calculé en remplaçant μ et $|\varepsilon\nu\rangle$ par leurs valeurs explicitées ci-dessus:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon'\nu' | \mu | \varepsilon''\nu'' \rangle &= \int \Psi_{\varepsilon'}^*(\mathbf{r},\mathbf{R}) \Psi_{\nu'}^*(\mathbf{R}) [\mu_e + \mu_N] \Psi_{\varepsilon''}(\mathbf{r},\mathbf{R}) \Psi_{\nu''}(\mathbf{R}) d\tau_e d\tau_N = \\ &\int \Psi_{\nu'}^*(\mathbf{R}) \left\{ \int \Psi_{\varepsilon'}^*(\mathbf{r},\mathbf{R}) \mu_e \Psi_{\varepsilon''}(\mathbf{r},\mathbf{R}) d\tau_e \right\} \Psi_{\nu''}(\mathbf{R}) d\tau_N + \\ &\int \Psi_{\nu'}^*(\mathbf{R}) \left\{ \int \Psi_{\varepsilon'}^*(\mathbf{r},\mathbf{R}) \mu_N \Psi_{\varepsilon''}(\mathbf{r},\mathbf{R}) d\tau_e \right\} \Psi_{\nu''}(\mathbf{R}) d\tau_N \end{aligned}$$

μ_N ne dépend pas des coordonnées des électrons dans la seconde intégrale qui peut s'écrire:

$$\int \Psi_{\nu'}^*(\mathbf{R}) \mu_N \left\{ \int \Psi_{\varepsilon'}^*(\mathbf{r},\mathbf{R}) \Psi_{\varepsilon''}(\mathbf{r},\mathbf{R}) d\tau_e \right\} \Psi_{\nu''}(\mathbf{R}) d\tau_N$$

Les fonctions d'onde étant orthogonales, le résultat de cette intégrale est nul. On a donc:

$$\langle \varepsilon'\nu' | \mu | \varepsilon''\nu'' \rangle = \int \Psi_{\nu'}^*(\mathbf{R}) \left\{ \int \Psi_{\varepsilon'}^*(\mathbf{r},\mathbf{R}) \mu_e \Psi_{\varepsilon''}(\mathbf{r},\mathbf{R}) d\tau_e \right\} \Psi_{\nu''}(\mathbf{R}) d\tau_N$$

que l'on peut écrire sous la forme:

$$\langle \varepsilon'v' | \mu | \varepsilon''v'' \rangle = \int \Psi_{v'}^*(\mathbf{R}) \Psi_{v''}(\mathbf{R}) d\tau_N \int \Psi_{\varepsilon'}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \mu_e \Psi_{\varepsilon''}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\tau_e$$

La seconde intégrale est le moment de transition électronique (son carré est proportionnel à la probabilité de transition électronique). Considérons maintenant cette deuxième intégrale. Appelons le moment de transition électronique $\mu_{\varepsilon'\varepsilon''}$. On a alors,

$$\mu_{\varepsilon'\varepsilon''} = \int \Psi_{\varepsilon'}^* \mu_e \Psi_{\varepsilon''} d\tau_e$$

Les fonctions d'onde électroniques dépendent paramétriquement de la distance internucléaire donc $\mu_{\varepsilon'\varepsilon''}$ dépendra aussi de la distance internucléaire. L'approximation de Franck-Condon est basée sur la supposition que la variation de $\mu_{\varepsilon'\varepsilon''}$ est lente par rapport à celle de \mathbf{R} . En conséquence, la valeur de $\mu_{\varepsilon'\varepsilon''}$ peut être remplacée par une valeur constante:

$$\mu_{\varepsilon'\varepsilon''}(\text{constante}) \equiv \overline{\mu_{\varepsilon'\varepsilon''}}$$

De cette façon le moment dipolaire de transition total s'écrit ,

$$\langle \varepsilon'v' | \mu | \varepsilon''v'' \rangle = \overline{\mu_{\varepsilon'\varepsilon''}} \int \Psi_{v'}^*(\mathbf{R}) \Psi_{v''}(\mathbf{R}) d\tau_N = \overline{\mu_{\varepsilon'\varepsilon''}} S_{v'v''}$$

où $S_{v'v''}$ est l'intégrale de recouvrement des deux états de vibration impliqués. La transition est alors plus intense lorsque la fonction d'onde du niveau de vibration de l'état électronique supérieur a le plus grand recouvrement avec la fonction d'onde du niveau de vibration de l'état électronique inférieur. Puisque l'intensité de la transition est proportionnelle au carré du moment dipolaire, on peut écrire que l'intensité I est,

$$I \propto \overline{\mu_{\varepsilon'\varepsilon''}^2} S_{v'v''}^2, \text{ où } S_{v'v''}^2$$

est le facteur de Franck-Condon pour les niveaux vibrationnels de nombres quantiques v' et v'' .

REFERENCES

- [1] - J. Franck, *Trans. Faraday Soc.*, 21, 536 (1925).
- [2] - E.U. Condon, *Phys. Rev.*, 32, 858 (1928).

Appendice C

América

Appendice C: Calculs des constantes de distorsion centrifuge.

La méthode la plus utilisée pour calculer les constantes de distorsion centrifuge, est celle élaborée par Albritton et col.[1] dans laquelle la molécule sans rotation est prise comme une approximation d'ordre zéro et les effets de rotation sont introduits comme termes de perturbation dans le Hamiltonien,

$$H' = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}.$$

Les fonctions propres d'ordre zéro sont les solutions de l'équation de Schrödinger,

$$H^{(0)}\Psi_v^{(0)} = \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \frac{d^2}{dR^2} + U_0(R) \right] \Psi_v^{(0)} = E_v^{(0)} \Psi_v^{(0)},$$

où $U_0(R)$ est le potentiel pour une molécule de moment cinétique nul. Pour une molécule diatomique d'un état $^1\Sigma$ dans un niveau dont le nombre quantique de rotation est J , le potentiel effectif peut s'écrire sous la forme:

$$U_J(R) = U_0(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} [J(J+1)]$$

l'énergie totale, ainsi que les fonctions d'onde, peuvent être représentées par un développement en puissance de $J(J+1)$,

$$E_{vJ} = \sum_k E_{vJ}^{(k)} [J(J+1)]^k$$

$$\Psi_{vJ} = \sum_k \Psi_{vJ}^{(k)} [J(J+1)]^k$$

Les constantes de rotation et de distorsion centrifuge peuvent être calculées en utilisant la théorie des perturbations au premier ordre ou d'ordres supérieurs,

$$B_v = E^{(1)} = \langle v | H' | v \rangle$$

$$D_v = -E^{(2)} = \sum_{u \neq v} \frac{\langle v | H' | u \rangle \langle u | H' | v \rangle}{E_u^{(0)} - E_v^{(0)}}$$

$$H_v = E^{(3)} = \sum_{u, t \neq v} \frac{\langle v | H' | u \rangle \langle u | H' | t \rangle \langle t | H' | v \rangle}{(E_u^{(0)} - E_v^{(0)})(E_t^{(0)} - E_v^{(0)})} - \langle v | H' | v \rangle \sum_{u \neq v} \frac{\langle v | H' | u \rangle \langle u | H' | v \rangle}{(E_u^{(0)} - E_v^{(0)})^2}$$

Cette méthode, bien que simple, présente quelques difficultés lorsque le nombre d'états de vibration devient grand. Le temps de calcul est prohibitif pour les constantes de distorsion d'ordre plus élevé que H_v (L_v , M_v , ...), et pour cette raison, une autre méthode a été mise au point par Hutson [2] où toutes les sommations se réduisent à de simples intégrales. La méthode est basée sur une approximation. Les corrections pour les fonctions d'onde peuvent être écrites comme des développements sur les fonctions d'onde d'ordre zéro. Cela signifie que $\Psi_v^{(1)}$ dans l'équation suivante [3]:

$$(H^{(0)} - E_v^{(0)}) \Psi_v^{(1)} = (E^{(1)} - H') \Psi_v^{(0)}, \quad (C-1)$$

peut être écrit :

$$\Psi_v^{(1)} = \sum_u c_{uv} \Psi_v^{(0)}$$

En remplaçant dans (C-1), $H^{(0)}$ par sa forme explicite, on obtient :

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \frac{d^2}{dR^2} + U_0(R) - E_v^{(0)}(R) \right] \Psi_v^{(1)} = (B_v - H') \Psi_v^{(0)}, \quad (C-2)$$

et de même pour les corrections de deuxième et troisième ordres,

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \frac{d^2}{dR^2} + U_0(R) - E_v^{(0)}(R) \right] \Psi_v^{(2)} = (B_v - H') \Psi_v^{(1)} - D_v \Psi_v^{(0)}, \quad (C-3)$$

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \frac{d^2}{dR^2} + U_0(R) - E_v^{(0)}(R) \right] \Psi_v^{(3)} = (B_v - H') \Psi_v^{(2)} - D_v \Psi_v^{(1)} + H_v \Psi_v^{(0)}, \quad (C-4)$$

En prenant la projection sur $\Psi_v^{(0)}$ des équations (C-2) à (C-4),

$$\langle v | H^{(0)} - E_v^{(0)} | v^{(1)} \rangle = \langle v | B_v - H' | v^{(0)} \rangle \quad (C-5)$$

$$\langle v | H^{(0)} - E_v^{(0)} | v^{(2)} \rangle = \langle v | B_v - H' | v^{(1)} \rangle - D_v \langle v | v \rangle \quad (C-6)$$

$$\langle v | H^{(0)} - E_v^{(0)} | v^{(3)} \rangle = \langle v | B_v - H' | v^{(2)} \rangle - D_v \langle v | v^{(1)} \rangle + H_v \langle v | v \rangle \quad (C-7)$$

$H^{(0)}$ étant une forme hermitique, les termes à gauche en (C-5), (C-6) et (C-7) sont nuls, on obtient alors :

$$B_v = E_v^{(1)} = \langle v | H' | v \rangle \quad (C-8)$$

$$D_v = -E_v^{(2)} = \langle v | B_v - H' | v^{(1)} \rangle \quad (C-9)$$

$$H_v = -E_v^{(3)} = \langle v | H' - B_v | v^{(2)} \rangle + D_v \langle v | v^{(1)} \rangle \quad (C-10)$$

Appliquons $\langle v^{(1)} |$ à (C-3) et $|v^{(2)}\rangle$ à (C-2),

$$\langle v | H^{(1)} - E_v^{(0)} | v^{(2)} \rangle = \langle v^{(1)} | B_v - H' | v^{(1)} \rangle - D_v \langle v^{(1)} | v \rangle$$

$$\langle v^{(2)} | H^{(0)} - E_v^{(0)} | v^{(1)} \rangle = \langle v^{(2)} | B_v - H' | v \rangle$$

De ces deux dernières équations, on peut déduire que :

$$\langle v | H' - B_v | v^{(2)} \rangle = \langle v^{(1)} | H' - B_v | v^{(1)} \rangle + D_v \langle v | v^{(1)} \rangle$$

En remplaçant cette dernière équation dans (C-10) on obtient l'expression de H_v :

$$H_v = \langle v^{(1)} | H' - B_v | v^{(1)} \rangle + 2 D_v \langle v | v^{(1)} \rangle \quad (C-11)$$

Les mêmes déductions peuvent être faites pour L_v et M_v :

$$L_v = \langle v^{(1)} | H' - B_v | v^{(2)} \rangle + D_v \langle v^{(1)} | v^{(1)} \rangle + D_v \langle v | v^{(2)} \rangle - 2 H_v \langle v | v^{(1)} \rangle \quad (C-12)$$

$$M_v = \langle v^{(2)} | H' - B_v | v^{(2)} \rangle + 2 D_v \langle v^{(1)} | v^{(2)} \rangle - 2 H_v \langle v | v^{(2)} \rangle - H_v \langle v^{(1)} | v^{(1)} \rangle - 2 L_v \langle v | v^{(1)} \rangle \quad (C-13)$$

On remarque que les expressions finales sont dépourvues de sommations et le calcul des constantes de distorsion centrifuge se réduit à une simple intégration des expressions (C-8), (C-9), (C-12) et (C-13). Pour calculer les constantes jusqu'à M_v il est seulement nécessaire de résoudre les équations (C-2) et (C-3) pour $\Psi^{(1)}_v$ et $\Psi^{(2)}_v$.

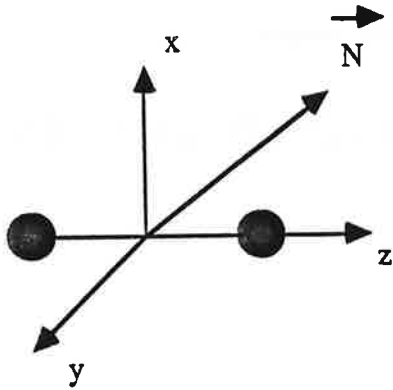
REFERENCES

- [1] - D.L. Albritton, W.J. Harrop, A.L. Schmeltekopf, R.N. Zare, *J. Mol. Spect.*, 46, 25 (1973).
- [2] - J.M. Hutson, *J. Phys. B*, 14, 851 (1981).
- [3] - P.W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 2^{ème} edition, p. 181, 1983.

Appendice D

1880

Appendice D: Éléments de matrice non-diagonaux.



Le Hamiltonien de rotation H_r pour une molécule diatomique peut être considéré comme le produit de la constante de rotation B par le carré de chaque composante du moment angulaire de rotation de la molécule, N, par rapport aux axes de coordonnées.

$$H_r = B [N_x^2 + N_y^2 + N_z^2]. \quad (D-1)$$

Puisque dans la direction z , le moment angulaire est nul, le hamiltonien de rotation se réduit à:

$$H_r = B [N_x^2 + N_y^2]. \quad (D-2)$$

Nous pouvons encore écrire le moment angulaire en fonction du moment cinétique total J et des moments cinétiques électronique, orbital et de spin (L et S). Donc,

$$H_r = B [(J_x - L_x - S_x)^2 + (J_y - L_y - S_y)^2]. \quad (D-3)$$

On peut encore écrire,

$$\begin{aligned} H_r = & B (J^2 - J_z^2) + (L^2 - L_z^2) + (S^2 - S_z^2) \\ & + B(L_+ S_- + L_- S_+) + B(J_+ L_- + J_- L_+) + B(J_+ S_- + J_- S_+) \end{aligned} \quad (D-4)$$

ou $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$, $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$ et $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$.

Nous pouvons maintenant calculer les éléments de matrice de l'interaction entre un état $^1\Pi$ et un état $^1\Sigma^+$. Ces éléments de matrice sont évalués en calculant le recouvrement entre les fonctions de ces deux états et le hamiltonien (D-4).

On peut tout de suite remarquer que la première ligne de l'expression (D-4) donne naissance à des éléments non nuls seulement pour $\Delta\Omega = 0$. De ce fait cette contribution est nulle pour une interaction entre des états $^1\Pi$ et $^1\Sigma^+$. Dans la deuxième ligne de l'expression (D-4), le premier et

le dernier terme sont nuls si $\Delta\Sigma = \pm 1$, et donc n'apportent aucune contribution dans le cas considéré ici. En revanche, le deuxième terme de la deuxième ligne de l'expression (D-4), qui contient les opérateurs J_+ , J_- , L_+ et L_- , donne naissance à des éléments de matrice qui contribuent à l'interaction. Ces éléments peuvent être calculés de la façon suivante :

$$\langle {}^1\Pi, v_\Pi | B (J_+ L_- + J_- L_+) | {}^1\Sigma, v_\Sigma \rangle = \langle {}^1\Pi, v_\Pi | B (J_+ L_-) | {}^1\Sigma, v_\Sigma \rangle + \langle {}^1\Pi, v_\Pi | B (J_- L_+) | {}^1\Sigma, v_\Sigma \rangle$$

D'après la référence [1],

$$\begin{aligned} \langle J \Omega \pm 1 | J_\mp | J \Omega \rangle &= [J \mp \Omega (J \pm \Omega + 1)]^{1/2}, \text{ on a} \\ \langle {}^1\Pi, v_\Pi | H_r | {}^1\Sigma, v_\Sigma \rangle &= \langle {}^1\Pi, v_\Pi | B (J_+ L_- + J_- L_+) | {}^1\Sigma, v_\Sigma \rangle = \\ &= \langle {}^1\Pi, v_\Pi | B L_- | {}^1\Sigma, v_\Sigma \rangle [J + \Omega (J - \Omega + 1)]^{1/2} + \langle {}^1\Pi, v_\Pi | B L_+ | {}^1\Sigma, v_\Sigma \rangle [J - \Omega (J + \Omega + 1)]^{1/2} \end{aligned}$$

Dans notre cas, $\Omega = 0$, et on obtient,

$$\langle {}^1\Pi, v_\Pi | H_r | {}^1\Sigma, v_\Sigma \rangle = \langle {}^1\Pi, v_\Pi | B (L_+ + L_-) | {}^1\Sigma, v_\Sigma \rangle [J (J + 1)]^{1/2} \quad (D-5)$$

On peut montrer [2], par des considérations de symétrie que le terme

$$\langle {}^1\Pi, v_\Pi | B (L_+ + L_-) | {}^1\Sigma, v_\Sigma \rangle$$

dans l'expression précédente se réduit à :

$$\langle {}^1\Pi, v_\Pi | L_+ + L_- | {}^1\Sigma, v_\Sigma \rangle = \sqrt{2} \langle v_\Pi | B | v_\Sigma \rangle \langle {}^1\Pi | L_+ | {}^1\Sigma \rangle,$$

et on a donc,

$$\langle {}^1\Pi, v_\Pi | H_r | {}^1\Sigma, v_\Sigma \rangle = \sqrt{2} \langle v_\Pi | B | v_\Sigma \rangle \langle {}^1\Pi | L_+ | {}^1\Sigma \rangle [J (J + 1)]^{1/2}$$

qui sont les éléments de matrice non-diagonaux pour l'interaction entre les états ${}^1\Pi$ et ${}^1\Sigma$.

REFERENCES

- [1] - J. T. Hougen, *The Calculations of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules*, Monographie du National Bureau of Standards 115, U.S. Department of Commerce, Juin 1970.
- [2] - H. Lefebvre-Brion, R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*, Academic Press, 1986.



PRELIMINARY COMMUNICATION

The NaLi electronic ground state studied by laser induced fluorescence and Fourier transform spectroscopy

by C. E. FELLOWS†, J. VERGES and C. AMIOT

Laboratoire Aimé Cotton‡, CNRS II, Bâtiment 505 Campus d'Orsay,
91405 Orsay Cedex, France

(Received 4 January 1988; accepted 28 January 1988)

The $X^1\Sigma^+$ ground electronic state of the NaLi molecule has been studied by laser induced fluorescence recorded by a Fourier transform spectrometer. Ground state molecular constants and the derived rotationless potential energy curve up to $v'' = 20$ are reported. Improvements made in the heating system of the heat-pipe oven in order to produce NaLi molecules are also described. Comparison with previous work, theoretical and experimental, is made.

1. Introduction

The lightest alkali heteronuclear diatomic molecule, NaLi, has been the subject of a number of theoretical studies [1-10]. However, relatively few experimental results are available to date. Using the LIF technique, Hessel [11] was the first to observe the Na⁷Li spectrum. He excited a mixture of sodium and lithium in a heat-pipe oven [12] with 496.5 nm Ar⁺ laser line, and assigned series of *P*, *R* doublets and *Q* lines as due to a $^1\Pi-^1\Sigma$ transition. Fluorescence lines to the ground state vibrational levels

$$0 \leq v'' \leq 8$$

were reported and the first set of molecular constants for the ground state of NaLi was determined.

Several studies of the NaLi molecule have been made since Hessel's work. The first of these, by Dagdigian *et al.* [13], measures the polarizabilities of NaLi in the ($J = 1, M = 0$) and ($J = 2, M = 0$) rotational states of the $^1\Sigma^+$ ground-state using a supersonic molecular beam with an electric quadrupole state selector. From these measurements the molecular electric dipole moment ($\mu_0 = 0.47 \pm 0.03$ D) and the molecular polarizability ($\alpha_s = 43 \pm 5$ Å³) were determined. Brooks *et al.* [14] observed nuclear resonance for ⁷Li in NaLi and reported a value of eqQ/h (⁷Li in NaLi) = 54 ± 5 kHz. Improved values for the molecular electric dipole moment and molecular polarizability have been given by Graff *et al.* [15]; they found $\mu_0 = 0.4463 \pm 0.002$ D and $\alpha_s = 40 \pm 5$ Å³. The ground state vibronic Stark coefficient $\mu_0^2/B_0 = 2740 \pm 5$ Å³ was also determined. In this work a value of $eqQ/h = 28 \pm 4$ kHz, very different from that obtained by Brooks *et al.* [14], is given.

† Permanent address: Universidade Federal Fluminense, CP 298, 24000, Niterói, Brazil.

‡ The Laboratoire Aimé Cotton is associated with the Université Paris-Sud.

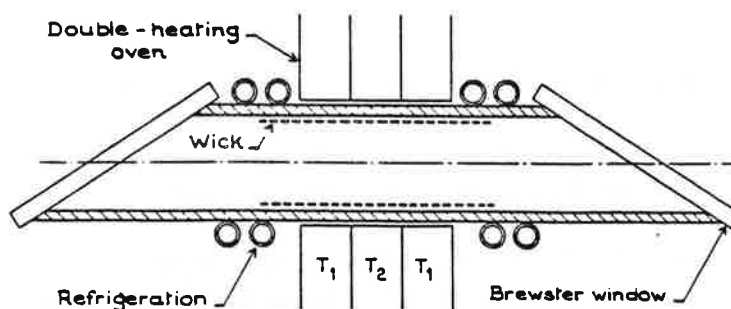


Figure 1. Heat-pipe with double-heating oven. $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 600^\circ\text{C}$. Internal diameter of the heat-pipe = 30 mm; wick length = 300 mm.

In an attempt to analyse collision-induced rotational transitions in electronically excited NaLi, Ottinger [16] recorded laser-induced fluorescence spectra and observed that, due to the greater number of allowed transitions as compared with Na_2 and Li_2 , there were more cases of transitions with $+\Delta J$ and $-\Delta J$ having greatly different cross-sections ($+/-$ asymmetry or propensity of cross-sections) than in the homonuclear diatomic molecules. Later Zmbov *et al.* [17] determined the dissociation energy for the $X^1\Sigma^+$ electronic ground-state ($D_0^\circ = 86.6 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$), and the ionization potential of $4.94 \pm 0.10 \text{ eV}$, in a mass spectrometric study. In all of these experiments Hessel's molecular constants and assignments were used.

The first attempt to obtain new spectroscopic constants was made by Engelke *et al.* [18]. Using an injection heat-pipe and a molecular beam to produce NaLi molecules, LIF spectra were obtained after excitation with a dye laser and Ar^+ laser lines. However, the r.m.s. error of the fit equal to 0.18 cm^{-1} , was rather large compared to the quoted absolute uncertainty in the measurements of $\pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ for unblended lines and $\pm 0.03 \text{ cm}^{-1}$ in relative positions.

In the present work, we have reinvestigated the fluorescence of the NaLi molecule induced by Ar^+ and Kr^+ laser lines, because of the numerous inconsistencies found in previous studies.

2. Experimental

A standard heat-pipe [12] was used to produce NaLi molecules. Nearly equal parts of Na and Li were inserted in the heat-pipe, with argon as buffer gas. To produce sufficient lithium vapour, a temperature near 600°C is required. At this temperature, the sodium vapour pressure is of the order of 10 mbar [19]. As a result sodium atoms escape from the heated region, and condense at the cold extremities of the heat-pipe without producing NaLi. To overcome this problem a double heated oven has been constructed, as shown in figure 1. This oven which envelops the central part of the heat-pipe, can be divided in two regions:

- (i) The middle section, which operates at a temperature of 600°C to optimize the production of lithium vapour.
- (ii) The two outer sections, which are maintained at 500°C to ensure that the sodium vapour pressure is equal to the buffer gas pressure in the outermost part of the heat-pipe.

With this modification sodium can melt and wet the wick, evaporate, diffuse to the extremities and condense. The condensate returns through the wick back to the less heated portion of the tube, by capillary action. The same cycle is maintained for the lithium in the central part of the heat-pipe. Finally an equilibrium is reached for each heating section of the oven, and both lithium and sodium metal vapours fill the centre and end parts respectively.

In this way sodium and lithium vapours coexist and NaLi production is ensured. The double heating system is very stable and gives the possibility of working several hours (more than 15 hours) without refilling the heat-pipe. Two heat-pipes were constructed and filled with ^{23}Na , ^7Li and ^{23}Na , ^6Li respectively.

The laser beam was focused near the centre of the heat-pipe, and the backward fluorescence was imaged on to the entrance iris of a 2 m maximum path-difference Fourier transform spectrometer. An Ar^+ laser (Spectra-Physics 171-19) and a Kr^+ laser (Coherent Radiation K-3000) were used in the optical pumping of the NaLi molecule. A total of eight laser lines has been used, all of them running in multi-mode conditions. The recorded fluorescence covers a region of $10\,000\text{ cm}^{-1}$ around the laser line with a resolution limit ranging from 0.028 cm^{-1} to 0.046 cm^{-1} for different recordings. The uncertainties for wavelength measurements vary from 0.005 cm^{-1} for the strongest lines, to 0.020 cm^{-1} for the weakest ones.

Doublets (P , R lines) and singlets (Q lines) are observed when optical pumping is made by the Ar^+ lines, transitions issued from the $B^1\Pi$ state as suggested by Engelke *et al.* [18]. Only doublet series were observed when pumping with red Kr^+ lines, coming from the lowest singlet excited $A^1\Sigma^+$ state.

3. Observations

The NaLi appears simultaneously with Na_2 and Li_2 , a fact that complicates the analysis of the spectrum. This difficulty was overcome by comparing the recorded spectra with the fluorescence spectra of 'pure' Na_2 or Li_2 induced by the same wavelengths.

For nearly all the observed spectra, the doublets (P and R lines) and singlets (Q lines) show collision induced satellite lines, giving additional rotational information for each v'' -progression. Figure 2 depicts a typical spectrum consisting of a series of P , R doublets, coming from the $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ transition. From figure 2 it can be noted that the rotational relaxation lines are all smoothly positioned, without any noticeable perturbation. However the doublet with $J' = 19$ seems to be absent or to have a strongly decreased intensity. An accidental predissociation is possibly responsible for this phenomenon which has so far been thoroughly studied only in Li_2 [20–22].

4. Analysis and discussion

With the existing molecular constants for the NaLi ground state reported by Engelke *et al.* [18], a tentative assignment of the transitions was made. However, not all the observed transitions could be simultaneously assigned with these reported constants.

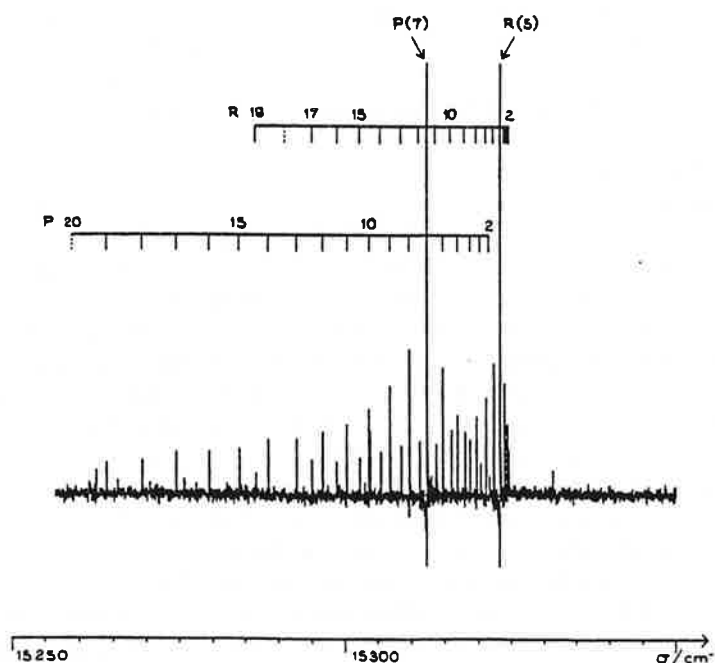


Figure 2. Part of a Na^6Li spectrum ($v'' = 0$) excited by the Kr^+ 676.4 nm laser line. The J'' identification of the P -lines and R -lines is given in the top. The true intensity ratio $I_{P(7)}/I_{P(8)} = 5$. Note that the lines $P(20)$ and $R(18)$ are missing. The lines that are not assigned are due to Na_2 .

The improved molecular constants were obtained by a least-squares fit of the spacings Δv_{vib} and Δv_{rot} to the Dunham expression

$$E(v_i'', J_i'') - E(v_m'', J_m'') = \sum_{i,j} Y_{ij}'' \{ [\rho(v_i'' + 1/2)]^i [\rho^2 J_i''(J_i'' + 1)]^j - [\rho(v_m'' + 1/2)]^i [\rho^2 J_m''(J_m'' + 1)]^j \}, \quad (1)$$

where

$$\Delta v_{\text{vib}} = E(v'' + 1, J'') - E(v'', J'')$$

and

$$\Delta v_{\text{rot}} = E(v'', J'' + 1) - E(v'', J'').$$

Wavenumbers for both isotopic species were simultaneously reduced using equation (1) and taking into account that $\rho = 1.0$ for the Na^7Li and $\rho = 1.06183215$ for Na^6Li . Assignments were changed until a minimum r.m.s. error was found. A total of 870 lines issued from 42 Q and 60 R , P -series were assigned to obtain the coefficients given in table 1. The r.m.s. error is equal to $3.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. The strongest observed transitions are reported in table 2. Considering that in the performed fit, equation (1), only the electronic ground state is taken into account, no vibrational quantum number has yet been assigned for the excited state. A centrifugal distortion constant equal to $0.3227 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ is obtained using Kratzer's relation

$$Y_{02} = -4Y_{01}^3/Y_{10}^2.$$

Table 1. Dunham type coefficients for the $X^1\Sigma^+$ ground-state of Na^7Li and their standard deviations (all values in cm^{-1}).

| Coeff. | Y_{ij} | σ |
|----------|------------------------------|---------------------------|
| Y_{10} | 256.54122 | 0.19006×10^{-2} |
| Y_{20} | -1.6227115 | 0.96025×10^{-3} |
| Y_{30} | $-4.9465113 \times 10^{-3}$ | 0.22419×10^{-3} |
| Y_{40} | 1.2470034×10^{-4} | 0.28587×10^{-4} |
| Y_{50} | $-2.3915599 \times 10^{-5}$ | 0.21568×10^{-5} |
| Y_{60} | 1.2624541×10^{-6} | 0.98439×10^{-7} |
| Y_{70} | $-3.9886502 \times 10^{-8}$ | 0.26442×10^{-8} |
| Y_{80} | $6.3418319 \times 10^{-10}$ | 0.38029×10^{-10} |
| Y_{90} | $-4.0195071 \times 10^{-12}$ | 0.22353×10^{-12} |
| Y_{01} | 3.7586202×10^{-1} | 0.88725×10^{-5} |
| Y_{11} | $-3.1465470 \times 10^{-3}$ | 0.14800×10^{-5} |
| Y_{21} | $-1.0609573 \times 10^{-5}$ | 0.51644×10^{-6} |
| Y_{31} | $-1.9034405 \times 10^{-6}$ | 0.92101×10^{-7} |
| Y_{41} | 1.4678661×10^{-7} | 0.83716×10^{-8} |
| Y_{51} | $-8.5661080 \times 10^{-9}$ | 0.40228×10^{-9} |
| Y_{61} | $2.2416889 \times 10^{-10}$ | 0.96709×10^{-11} |
| Y_{71} | $-2.4852422 \times 10^{-12}$ | 0.90602×10^{-13} |
| Y_{02} | $-3.2322192 \times 10^{-6}$ | 0.54755×10^{-8} |
| Y_{12} | $-1.4703704 \times 10^{-8}$ | 0.60636×10^{-9} |
| Y_{22} | $-1.1660844 \times 10^{-9}$ | 0.32318×10^{-10} |
| Y_{03} | $3.0139021 \times 10^{-11}$ | 0.95458×10^{-12} |
| Y_{13} | $-2.2912316 \times 10^{-12}$ | 0.14749×10^{-12} |
| Y_{23} | $3.1586132 \times 10^{-13}$ | 0.95468×10^{-14} |
| Y_{33} | $-1.3377970 \times 10^{-14}$ | 0.22829×10^{-15} |

Table 2. Strongest transitions excited by Ar^+ and Kr^+ laser lines in Na^7Li and Na^6Li .

| Laser line/nm | | v'' range observed | Species |
|---------------|-------|----------------------|------------------------|
| 752.5 | R(61) | 0-16 | Na^7Li |
| 676.4 | R(55) | 0-15 | Na^7Li |
| | P(7) | 0-16 | Na^6Li |
| 514.5 | R(16) | 0-8 | Na^6Li |
| | Q(11) | 0-8 | Na^6Li |
| 501.7 | Q(21) | 0-9 | Na^6Li |
| | Q(29) | 0-6 | Na^6Li |
| | P(10) | 0-14 | Na^7Li |
| | P(9) | 0-13 | Na^7Li |
| | R(25) | 0-9 | Na^6Li |
| 496.5 | P(30) | 0-10 | Na^7Li |
| 488.0 | Q(28) | 3-26 | Na^6Li |
| | Q(48) | 1-26 | Na^6Li |
| 476.5 | Q(37) | 1-40 | Na^7Li |
| 476.2 | Q(20) | 0-22 | Na^6Li |

Table 3. Vibrational term values G_v , turning points R_{\min} and R_{\max} , obtained from IPA calculations based on the molecular constants of table 1 (R_{\min} and R_{\max} in Å).

| v | G_v/cm^{-1} | R_{\min} | R_{\max} |
|-----|----------------------|------------|------------|
| 0 | 127.806 | 2.7402 | 3.0537 |
| 1 | 384.079 | 2.6406 | 3.1866 |
| 2 | 631.066 | 2.5762 | 3.2849 |
| 3 | 877.738 | 2.5262 | 3.3694 |
| 4 | 1121.065 | 2.4846 | 3.4463 |
| 5 | 1361.015 | 2.4487 | 3.5180 |
| 6 | 1597.551 | 2.4169 | 3.5863 |
| 7 | 1830.631 | 2.3884 | 3.6522 |
| 8 | 2060.212 | 2.3624 | 3.7162 |
| 9 | 2286.245 | 2.3385 | 3.7789 |
| 10 | 2508.676 | 2.3164 | 3.8407 |
| 11 | 2727.449 | 2.2959 | 3.9019 |
| 12 | 2942.503 | 2.2766 | 3.9627 |
| 13 | 3153.772 | 2.2585 | 4.0234 |
| 14 | 3361.187 | 2.2415 | 4.0842 |
| 15 | 3564.674 | 2.2255 | 4.1452 |
| 16 | 3764.152 | 2.2103 | 4.2067 |
| 17 | 3959.535 | 2.1959 | 4.2688 |
| 18 | 4150.728 | 2.1824 | 4.3318 |
| 19 | 4337.633 | 2.1695 | 4.3959 |
| 20 | 4520.143 | 2.1573 | 4.4612 |

This value differs only by 0.17 per cent from the reported Y_{02} in table 1. By the Pekeris relation

$$Y_{11} = 6Y_{01}^2[1 - (-Y_{20}/Y_{01})^{1/2}]/Y_{10}$$

a value of $-0.3567 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ is calculated, differing by 15 per cent from the Y_{11} obtained in the fit and given in table 1. A value that lies between the percental error for the calculated Y_{11} from the constants of Hessel and Vidal [23], and Kusch and Hessel [24], for Li_2 and Na_2 , respectively.

An IPA potential (inverted perturbation approach) energy curve was calculated using the Y_{ij} coefficients obtained in this work [25]. The energy values and turning points are given in table 3. It should be noted that one Q -series with a J -value equal to 37 has been assigned going up to $v'' = 40$. But being the only series that goes to such high vibrational quantum numbers we think that there is not presently sufficient experimental data to calculate a reliable potential energy curve up to $v'' = 40$. Nevertheless, the line wavenumbers of this series up to $v'' = 40$ were introduced in the data reduction giving the constants quoted in table 1.

Table 4. Comparison between spectroscopic constants for Na^7Li from previous and present work. All values in cm^{-1} , except R_e in Å.

| Ref. | ω_e | $\omega_e x_e$ | B_e | α_e | R_e |
|--------------|------------|----------------|-------------|-------------|-----------|
| [10] | 256.80 | 1.608 | 0.3758 | 0.00313 | 2.890 |
| [18] | 256.99 (8) | 1.657 (13) | 0.3768 (15) | 0.00381 (8) | 2.885 (6) |
| Present work | 256.54 (1) | 1.622 (7) | 0.3758 (6) | 0.00314 (6) | 2.889 (2) |

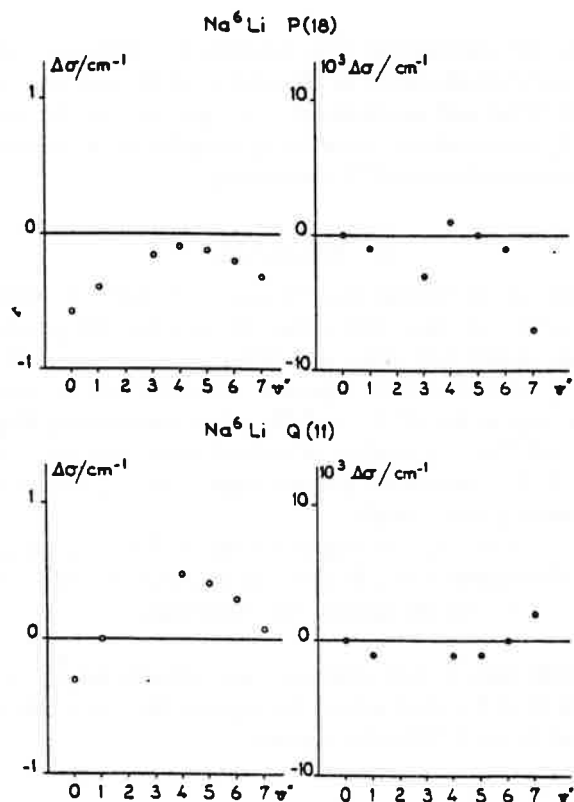


Figure 3. Differences between our observed wavenumbers and recalculated wavenumbers using Engelke *et al.* [18] constants (left), and our observed and recalculated wavenumbers (right), for the identically assigned series, P(18) and Q(11), pumped by Ar⁺ 514.5 nm. It should be noted that the left vertical scale is 100 times greater than the right vertical scale. ●, present work; ○ [18]. The $v'' = 3$ transition in the Q(11) series is the laser line and for this reason is not recalculated.

Comparing our results with the theoretical [10] and experimental results [18], it can be noted that they are in reasonably good agreement with both of them (table 4). However, 'reasonably good' can mean departures reaching two orders of magnitude from our results as shown below.

Some comments should be made about the difference between our results and those of Engelke *et al.* [18]. In the present work all the assigned lines were fitted using equation (1). In this procedure the ground-state constants are not correlated with those of the upper state. The upper state being strongly perturbed, this kind of fit is better than one in which the molecular constants of the upper state are floated, because series issued from perturbed state levels ought in this case to be omitted from the fit. In the work of Engelke *et al.* the constants were obtained by fitting the ground-state and the excited electronic state molecular constants simultaneously. This kind of procedure is liable to introduce errors for the reasons discussed above, and being correlated, the errors will be nearly the same for both states. This assumption can explain the fact that the Y_{11} and Y_{12} coefficients reported by Engelke *et al.* have errors of the same order of magnitude for both states.

Figure 3 shows the comparison first between the difference of our observed wavenumbers and those recalculated by Engelke *et al.* Y_{ij} constants, and second the difference of our observed and recalculated wavenumbers for the same series. It can be noted that the Y_{ij} constants set reported by Engelke *et al.* do not reproduce the observed wavenumbers within the FTS uncertainty.

5. Conclusions

The development of the double-heating combined with the standard heat-pipe oven has proved to be an easy and powerful tool for the production of NaLi molecules. With this source LIF spectra of NaLi are reinvestigated, and a new and improved set of Y_{ij} coefficients is reported, and the first observation, in high resolution spectroscopy, of the $A\ ^1\Sigma^+ \rightarrow X\ ^1\Sigma^+$, first observed by Kappes *et al.* [26], transition is analysed. Further studies of excited electronic states require a good knowledge of the $X\ ^1\Sigma^+$ electronic ground state. This explains the spectroscopic reinvestigation presented in this work.

Measurements are currently in progress to obtain fluorescence spectra involving the higher bound vibrational levels in order to improve the value of the previously reported dissociation limit for the ground electronic state.

We wish to thank Mrs. J. Chevillard for her help during the recordings of the spectra. One of us (C.E.F.) also wishes to express his gratitude to the National Research Council of Brazil (CNPq) for a grant.

References

- [1] BERTONCINI, P. J., DAS, G., and WAHL, A. C., 1970, *J. chem. Phys.*, **52**, 5112.
- [2] GREEN, S., 1971, *J. chem. Phys.*, **54**, 827.
- [3] ROSMUS, P., and MEYER, W., 1976, *J. chem. Phys.*, **65**, 492.
- [4] ROACH, A. C., 1972, *J. molec. Spectrosc.*, **42**, 27.
- [5] HABITZ, P., SCHWARZ, W. H. E., and AHLRICHS, R., 1977, *J. chem. Phys.*, **66**, 511.
- [6] FRICKER, H. S., 1971, *J. chem. Phys.*, **55**, 5034.
- [7] KONOWALOW, D. D., and ROSENKRANTZ, M. E., 1977, *Chem. Phys. Lett.*, **69**, 54.
- [8] SHEPARD, R. S., JORDAN, K. D., and SIMONS, J., 1978, *J. chem. Phys.*, **69**, 1788.
- [9] JONES, R. O., 1980, *J. chem. Phys.*, **72**, 3197.
- [10] SCHMIDT-MINK, I., MÜLLER, W., and MEYER, W., 1984, *Chem. Phys. Lett.*, **112**, 120.
- [11] HESSEL, M. M., 1971, *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 215.
- [12] VIDAL, C. R., and COOPER, J., 1969, *J. appl. Phys.*, **40**, 3370.
- [13] DAGDIGIAN, P. J., GRAFF, J., and WHARTON, L., 1971, *J. chem. Phys.*, **55**, 4980.
- [14] BROOKS, R. A., ANDERSON, C. H., and RAMSEY, N. F., 1972, *J. chem. Phys.*, **56**, 5193.
- [15] GRAFF, J., DAGDIGIAN, P. J., and WHARTON, L., 1972, *J. chem. Phys.*, **57**, 710.
- [16] OTTINGER, CH., 1973, *Chem. Phys.*, **1**, 161.
- [17] ZMBOV, K. F., WU, C. H., and IHLE, H. R., 1977, *J. chem. Phys.*, **67**, 4603.
- [18] ENGELKE, F., ENNEN, G., and MEIWES, K. H., 1982, *Chem. Phys.*, **66**, 391.
- [19] NESMEYANOV, A. N., 1963, *Vapor Pressure of the Chemical Elements*, edited by R. Gary (Elsevier Publishing Company), pp. 122-137.
- [20] XIE, X., and FIELD, R. W., 1985, *Chem. Phys.*, **90**, 337.
- [21] RICE, S. F., XIE, X., and FIELD, R. W., 1986, *Chem. Phys.*, **104**, 161.
- [22] SCHMIDT-MINK, I., and MEYER, W., 1985, *Chem. Phys. Lett.*, **121**, 49.
- [23] HESSEL, M. M., and VIDAL, C. R., 1979, *J. chem. Phys.*, **70**, 4439.
- [24] KUSCH, P., and HESSEL, M. M., 1978, *J. chem. Phys.*, **68**, 2591.
- [25] VIDAL, C. R., and SCHEINGRABER, H., 1977, *J. molec. Spectrosc.*, **69**, 46.
- [26] KAPPES, M. M., MARTI, K. O., RADI, P., SCHÄR, M., and SCHUMACHER, E., 1984, *Chem. Phys. Lett.*, **107**, 6.

Article 2



The NaLi $A^1\Sigma^+$ Electronic State: First High Resolution Spectroscopic Study

C. E. FELLOWS

Laboratoire Aimé Cotton¹, CNRS II, Bâtiment 505, Campus d'Orsay, 91405 Orsay Cedex, France

A rotational analysis of the NaLi $A^1\Sigma^+$ electronic state is reported in this article. Laser-induced fluorescence combined with Fourier transform spectrometry was used to record the spectra. The analysis has been done by model fitting of the $A^1\Sigma^+$ state term values excited by fixed Kr⁺ laser lines and dye laser lines oscillating in the region between 750 nm and 600 nm. Additional information about the lowest $A^1\Sigma^+$ state vibrational levels was obtained from the infrared spectra of the $B^1\Pi-A^1\Sigma^+$ transition induced by fixed Ar⁺ laser lines in the blue-green region. Vibrational levels up to $v' = 25$ have been observed, allowing the evaluation of accurate spectroscopic constants of the $A^1\Sigma^+$ state. Comparisons with previous experimental and theoretical studies are reported. Main molecular constants are given below in cm^{-1} :

$$T_e = 14205.28(3)$$

$$\omega_e = 188.0328(9)$$

$$\omega_e x_e = 0.926(1)$$

$$B_e = 0.2759(3)$$

$$\alpha_e = 0.002323(8)$$

$$D_e = 7791(5).$$

© 1989 Academic Press, Inc.

1. INTRODUCTION

The lightest mixed alkali molecule, NaLi, has already been the subject of several theoretical (1-12) and experimental studies (13-21), but few of the latter dealt with the optical spectroscopy of this molecule (13, 17, 19-21). The first experimental difficulty for a spectroscopic study arises from the fact that the NaLi molecules are not very easy to produce in an oven. The second is that the spectroscopic analysis of NaLi involves a previous knowledge of the Na₂ and Li₂ spectra, due to the fact that they are more or less present in the NaLi spectrum.

Only two (Engelke *et al.* (19) and Kappes *et al.* (20)) of the previous experimental studies performed on the NaLi molecule attempted to characterize excited electronic states. In the article by Engelke *et al.*, the $B^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition was studied, giving molecular constants of both states, and a first experimental study of the $X^1\Sigma^+$ electronic ground state up to near dissociation was reported. In the paper by Kappes *et al.*, five singlet states were observed and preliminary spectroscopic constants were given.

¹ The Laboratoire Aimé Cotton is associated with the Université Paris-Sud.

In a recent paper by Fellows *et al.* (21) (henceforth called Paper 1), improvements in the description of the electronic ground state constants were obtained by using Fourier transform spectroscopy combined with laser-induced fluorescence, but sufficient data were not available to improve the value of the dissociation energy as reported by Engelke *et al.* and the analysis was restricted to $v'' = 0-20$.

To obtain more information about high-lying vibrational levels of the $X^1\Sigma^+$ electronic ground state, the pumping of the $A^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ transition was judged suitable. In the cases of Na_2 and Li_2 , fluorescence to high vibrational levels of the ground state was obtained by pumping the $A^1\Sigma_u^+$ state (22, 23). The same procedure has now been used in the NaLi case and has provided satisfactory results (24). Actually, information about the two states involved in the transition was obtained, and with all the data collected for the $A^1\Sigma^+$ state a separate study was completely justified, this being the subject of this article.

In our case the NaLi molecules were produced in a heat-pipe oven (described in Section 2) with some modifications in the heating system, as described in paper 1. The rotational analysis was done by a model fitting of upper rotational term values of the $A^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ transition, combined with data from the infrared $B^1\Pi-A^1\Sigma^+$ transition. A dissociation energy value of this state has also been obtained.

2. EXPERIMENTAL DETAILS AND OBSERVATIONS

Two types of heat-pipe ovens were used in this work. Both of them were inspired by previous experiments (25, 26). The first was the same as described in paper 1. However, to obtain nonsaturated vapour of sodium in the middle region of the tube as suggested by Vidal and Hessel (26) a second heat-pipe was conceived. In this one the wick was removed over a length L of the center section, as shown in Fig. 1. The reason for this is that the central region of the oven is hotter than the extremities. Consequently, the sodium is driven out to cooler areas of the pipe, while the lithium remains in equilibrium with its liquid phase (or saturated) in the middle. Since there is no wick in the center section the sodium vaporizes and becomes depleted since it cannot return to the central part. So sodium is unsaturated in the center section L of the pipe, and we can achieve a mixing of an unsaturated vapour (sodium) with a saturated vapour (lithium) in this central region. Both systems work in a very satisfactory way, and they can operate in a quite continuous mode for several days. The

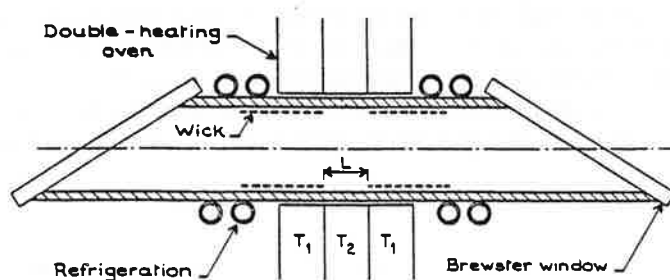


FIG. 1. Heat-pipe oven with the modification in the internal wick. $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $T_2 = 600^\circ\text{C}$, internal diameter = 30 mm, wick length = 300 mm. $L = 5$ cm. Typical working pressure = 10 mbar.

heating system used in both heat-pipes was the same and consists of a double-heating oven with two different temperatures. A fuller description can be found in paper 1.

The optical pumping of the NaLi molecules has been accomplished with the fixed red lines of a Kr^+ laser (Coherent Radiation Innova K-3000) oscillating in multimode conditions, and by a monomode dye laser (Coherent Radiation 599-21), pumped by an Ar^+ laser (Spectra Physics 171-19), operating with DCM and Rhodamine 6G dyes. The fluorescence was focused into the entrance iris of a 2-m optical path length Fourier transform spectrometer. A diagram of the experimental setup is shown in Fig. 2.

The recorded fluorescence covers a region of 9000 cm^{-1} around the laser line with a resolution limit ranging from 0.020 cm^{-1} to 0.080 cm^{-1} . The wavelength measurement uncertainties vary from 0.005 cm^{-1} for the strongest lines to 0.030 cm^{-1} for the weakest ones. A total of 16 laser lines has been used in the recording of the spectra, with two running under multimode conditions (752.5 nm and 676.4 nm) and the others under single mode conditions.

Since the optical pumping of the $A^1\Sigma^+$ state from the ground state is favourable only for v' greater than three (due to the Franck-Condon factors), additional data are necessary to obtain a good description of the lowest vibrational levels and to improve the accuracy in the estimate of the T_e value.

In order to obtain information also about the lowest vibrational levels ($v = 0, 3$) of the $A^1\Sigma^+$ state, the $B^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition was pumped using chosen fixed laser lines, and the $B^1\Pi-A^1\Sigma^+$ fluorescence recorded in the infrared region. In fact, transitions from the $B^1\Pi$ state to the $A^1\Sigma^+$ state were only observed when using the Ar^+ 496.5-nm, 501.7-nm, and 476.5-nm laser lines. These spectra were recorded in the region from 5000 to 7000 cm^{-1} with a resolution limit of 0.020 cm^{-1} . The measurement uncertainties varied from $0.2 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ for the strongest lines to 0.010 cm^{-1} for the weakest ones.

As mentioned in paper 1, some perturbations have been observed in the spectra of the $A^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ system. A typical example of such a perturbation is shown in Fig. 3. The satellite lines due to rotational relaxation disappear completely for some J values, appearing again for higher J values without any concomitant shifting. This

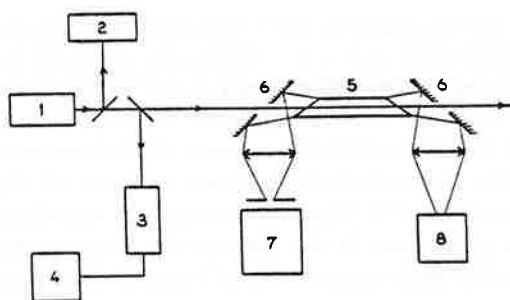


FIG. 2. Scheme of the experimental set-up. (1) Laser source (Ar^+ , Kr^+ , or CW dye laser). (2) Lambda-meter. (3) Fabry-Perot spectrum analyzer. (4) Oscilloscope recording the transmission fringes of the spectrum analyzer. (5) Heat-pipe oven. (6) Pierced mirrors collecting the fluorescence light in the forward and backward directions with respect to the laser beam. (7) Fourier transform spectrometer. (8) Photomultiplier tube to check the stability of the fluorescence intensity. Devices 2, 3, 4, and 8 are used only with the tunable laser excitations of the NaLi.

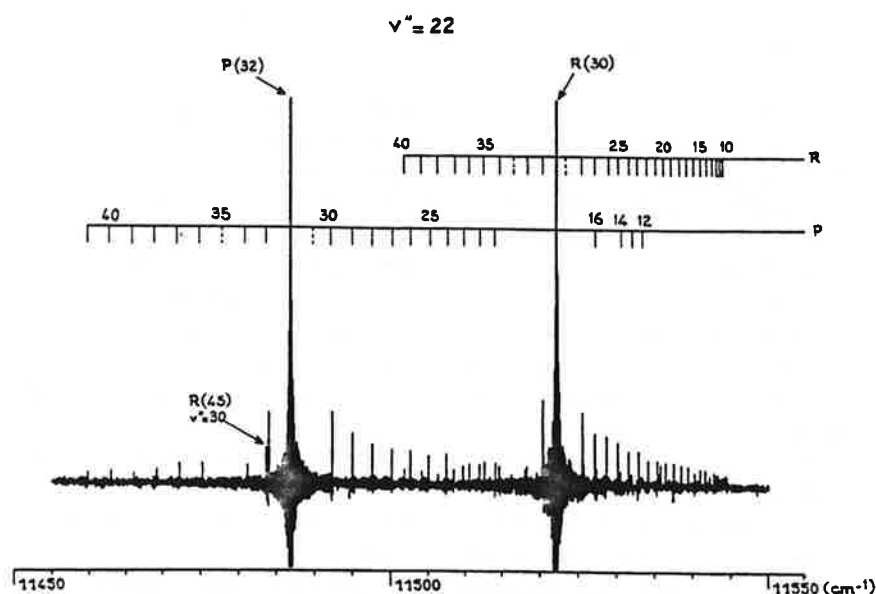


FIG. 3. Part of an Na^7Li fluorescence spectrum ($v'' = 22$) excited by the 627.6-nm DCM dye laser line. The J'' identification of the P -lines and R -lines is given in the top. The true intensity ratio $I_{P(32)}/I_{P(33)} = 21$.

kind of behaviour can be attributed to an accidental (or indirect) predissociation (27, pp. 375–378) of the $A^1\Sigma^+$ state. This kind of perturbation has already been studied in the Li_2 molecules (28–35). Unfortunately, present data are not sufficient to give a quantitative description of the problem.

3. ANALYSIS

3.1. Term Value Calculation

In the ground state analysis, paper 1, the wavenumbers of observed $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ and $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$ transitions were reduced to molecular constants by first calculating vibrational spacings $\Delta\sigma_{\text{vib}}''$ and rotational spacings $\Delta\sigma_{\text{rot}}''$ (see Eq. (1), paper 1) in order to obtain ground state constants uncorrelated with those of the excited states. This procedure was adequate to prevent bad assignments of the transitions.

In order to characterize the excited states, a new analysis of all available $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$, $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$, and $B^1\Pi - A^1\Sigma^+$ data (including new recordings as well as data from paper 1) has been performed. In this analysis the observed wavenumbers were reduced by considering that each spectral line of a given vibrational series could be written as

$$\sigma = T'(v', J') - T''(v'', J'') \quad (1)$$

(where σ corresponds to the wavenumber of the line, $T'(v', J')$ is the term value of the upper state, and $T''(v'', J'')$ is the term value of the lower state), together with the fact that each term value can be expressed in a Dunham type expansion

$$T(v, J) = \sum_{ij} Y_{ij} [\rho(v + 1/2)]^i [\rho^2 J(J + 1)]^j \quad (2)$$

(with $\rho = 1.0$ for Na⁷Li and $\rho = 1.06183215$ for Na⁶Li).

First, all data from the $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ and $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$ transitions were reduced using Eq. (1) with the ground state described by Eq. (2), leaving $T'(v', J')$ as free parameters. With accurate ground state constants already at hand, assignments of new recordings were quite straightforward. The upper state term values of the stronger $A^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ series obtained from the fit are listed in Table I. As can be seen in Table I, much of the observed fluorescence issued from rotational levels of the $A^1\Sigma^+$ state populated by collisional relaxation.

Second, the information from the recorded $B^1\Pi - A^1\Sigma^+$ fluorescence was added as follows. With the wavelengths of the observed series in the infrared region, obtained as related in Section 2, and the term values of the pumped levels of the $B^1\Pi$ state calculated by Eq. (1) for the visible series, the corresponding term values of the lowest vibrational levels of the $A^1\Sigma^+$ state could be calculated by simple subtraction. The term values obtained in this way are listed in Table II.

It should be noted that the reason for treating the ground state and the excited states separately is in fact very simple. In a global fitting of the two states, a high correlation

TABLE I
Transitions Excited by the Kr⁺ and Dye Laser Lines in NaLi

| Laser line (nm) | $v(X^1\Sigma^+)$ | v', J' | $T(\text{cm}^{-1})$ | v, J | J range | Species |
|-----------------|------------------|----------|---------------------|--------|---------|--------------------|
| 762.6 | 5 | R(51) | 16036 400 | 4, 62 | 60-64 | Na ⁷ Li |
| 676.4 | 2 | P(7) | 15471 777 | 6, 6 | 3-20 | Na ⁶ Li |
| | 1 | R(48) | 16015 349 | 6, 49 | --- | Na ⁷ Li |
| 657.5 | 0 | R(55) | 16029 783 | 5, 56 | 52-61 | Na ⁷ Li |
| | 0 | P(19) | 15487 817 | 6, 18 | 5-38 | Na ⁷ Li |
| 651.9 | 1 | R(14) | 15799 208 | 8, 15 | 2-37 | Na ⁷ Li |
| 634.8 | 3 | P(28) | 16924 572 | 14, 27 | 23-32 | Na ⁷ Li |
| 627.6 | 1 | R(30) | 16657 930 | 12, 31 | 8-40 | Na ⁷ Li |
| | 5 | R(45) | 18022 464 | 19, 46 | --- | Na ⁷ Li |
| 626.5 | 3 | R(44) | 17548 048 | 16, 45 | --- | Na ⁷ Li |
| 623.7 | 1 | R(38) | 16902 271 | 13, 39 | 34-43 | Na ⁷ Li |
| 605.9 | 4 | R(10) | 18157 058 | 23, 11 | 8-15 | Na ⁷ Li |
| 605.8 | 5 | R(61) | 19214 350 | 25, 62 | --- | Na ⁷ Li |
| | 4 | P(55) | 18633 225 | 22, 54 | --- | Na ⁷ Li |
| 603.8 | 1 | R(26) | 17257 874 | 15, 27 | --- | Na ⁶ Li |
| | 3 | P(24) | 17657 259 | 19, 23 | --- | Na ⁷ Li |
| 603.72 | 5 | P(37) | 18421 893 | 23, 36 | 34-38 | Na ⁷ Li |
| 603.71 | 3 | P(52) | 18422 403 | 21, 51 | --- | Na ⁷ Li |
| 602.4 | 6 | P(34) | 18760 985 | 24, 33 | --- | Na ⁶ Li |
| 602.3 | 2 | R(34) | 17667 974 | 18, 35 | 33-37 | Na ⁷ Li |
| | 3 | P(17) | 17592 683 | 19, 16 | --- | Na ⁷ Li |
| | 5 | P(9) | 17997 043 | 22, 8 | --- | Na ⁷ Li |
| 601.7 | 2 | R(32) | 17636 278 | 18, 33 | 29-37 | Na ⁷ Li |
| | 5 | R(1) | 17982 094 | 22, 2 | --- | Na ⁷ Li |

Note: The first column gives the wavelength of the exciting laser line, the second column tells from which vibrational level of the $X^1\Sigma^+$ state the optical pumping is done, and the third column gives the pumped transition. The fourth column shows the term values calculated by Eq. (1) and the fifth column the corresponding assignment. In the last two columns are listed the range of J values observed as rotational relaxation for each transition and the isotopic species, respectively.

TABLE II
Term Values of the $A^1\Sigma^+$ State Obtained from $B^1\Pi-A^1\Sigma^+$ Infrared Laser-Induced
Fluorescence Spectra as Explained in the Text

| Laser line (nm) | v' | J' | $T(\text{cm}^{-1})$ |
|--------------------|------|------|---------------------|
| 496.5 | 0 | 28 | 14250.686 |
| | | 30 | 14552.624 |
| | 1 | 28 | 14705.014 |
| | | 30 | 14736.687 |
| 501.7 | 3 | 8 | 14871.457 |
| | | 10 | 14881.623 |
| 476.5 | 7 | 37 | 15923.905 |
| | 9 | 37 | 16263.025 |

Note: The first column shows the wavelength of the laser line from which the term value has been calculated. The second and third columns give vibrational and rotational assignments, respectively, for each term value listed in the fourth column. All term values are from the Na^7Li isotopic species.

between the constants of the lower and upper states can occur and a bad assignment can be masked (as suggested in paper I, this is probably the source of the high standard error reported by Engelke *et al.* (19) in the simultaneous fitting of the $B^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transitions).

3.2. Calculation of Dunham Type Coefficients, Centrifugal Distortion Constants (CDC) and Franck-Condon Factors

A global fitting of all the $A^1\Sigma^+$ state term values of Tables I and II has been performed using Eq. (2) giving Dunham coefficients for this state. (It should be noted that the preliminary assignments of the term values of the $A^1\Sigma^+$ state were made with the aid of the constants reported by Schmidt-Mink *et al.* (12).) It was noted, however, that in the least-squares fitting, a high correlation between each Y_{ij} was obtained. In order to reduce this correlation a simple procedure was followed:

With the preliminary set of Dunham type coefficients an RKR potential curve was constructed. After that, with the obtained potential curve, $G_v(v)$, $B_v(v)$, and the CDCs ($D_v(v)$, $H_v(v)$, $L_v(v)$), were calculated for each vibrational level, using the method developed by Hutson (36).

The CDC values obtained in this way were then developed in a polynomial form (considering that $Y_{02} = -D_e$, $Y_{03} = H_e$, \dots)

$$Y_\alpha(v) = \sum_i Y_{i\alpha}(v + 1/2)^i, \quad (3)$$

where Y_α corresponds to $-D_v$, H_v , and L_v for $\alpha = 2, 3$, and 4, respectively.

The resulting $Y_{i\alpha}$ coefficients obtained from Eq. (3) were inserted in Eq. (2) and held fixed while the least-squares fit was repeated with only G_v and B_v as free parameters. This procedure was repeated until a convergence in both rovibrational constants and CDCs was reached.

TABLE III(a)

Least-Squares Fitted Y_{ij} Coefficients and Standard Errors^a (in cm^{-1}) for $\text{Na}^7\text{Li } A^1\Sigma^+$ Electronic State^b

| i | Y_{i0} | Y_{i1} |
|-----|----------------------------|------------------------------|
| 0 | 14205.28(29) | 0.2759(29) |
| 1 | 188.0328(89) | $-0.2323(75) \times 10^{-2}$ |
| 2 | -0.926(11) | $0.105(59) \times 10^{-4}$ |
| 3 | $0.208(66) \times 10^{-2}$ | $-0.25(13) \times 10^{-6}$ |
| 4 | $-0.39(14) \times 10^{-4}$ | — |

^a The number in parentheses represents one standard deviation in units of the last two quoted digits.^b The listed values were obtained by fixing Y_{i2} , Y_{i3} , and Y_{i4} according to Table III(b).

In the fitting procedure a continuous check of the data used—the term values—was performed. Considering that the state presents strong perturbations, the criterion adopted was to retain only the term values differing from their corresponding recalculated values by less than three times the root mean square (rms) error of the global fit. In the final fit 209 term values were reduced with a rms error of 0.027 cm^{-1} ; the final constants are listed in Table III. With the G_v - and B_v -values from Table III(a), a final RKR potential curve was constructed, and the vibrational energy values and classical turning points are reported in Table IV.

It should be pointed out that the coefficients Y_{ia} of Table III(b) obtained by Eq. (3) have no physical meaning in the sense of "normal" molecular constants. For this reason the coefficients have been chosen to minimize the rms error of the fit. This explains the "holes" in the development of Y_{i2} , Y_{i3} , and Y_{i4} . By the way, the exactness of the calculated centrifugal distortion constant Y_{02} can be verified by using Kratzer's relation

$$Y_{02} = -4(Y_{01})^3 / (Y_{10})^2. \quad (4)$$

TABLE III(b)

Development in v of the Centrifugal Distortion Coefficients of the $\text{Na}^7\text{Li } A^1\Sigma^+$ Electronic State (in cm^{-1}) Following the Method Given by Hutson (36)

| i | Y_{i2} | Y_{i3} | Y_{i4} |
|-----|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0 | $-0.237947 \times 10^{-05}$ | 0.213610×10^{-10} | $-0.253569 \times 10^{-15}$ |
| 1 | 0.114702×10^{-07} | 0.146011×10^{-12} | $-0.146225 \times 10^{-16}$ |
| 2 | $-0.317546 \times 10^{-09}$ | — | 0.566902×10^{-18} |
| 3 | — | — | — |
| 4 | 0.607804×10^{-12} | — | — |
| 5 | $-0.379186 \times 10^{-13}$ | $-0.220437 \times 10^{-16}$ | — |
| 6 | 0.142968×10^{-14} | 0.331261×10^{-17} | — |
| 7 | $-0.244462 \times 10^{-16}$ | $-0.211230 \times 10^{-18}$ | 0.118233×10^{-23} |
| 8 | — | 0.631759×10^{-20} | $-0.861176 \times 10^{-25}$ |
| 9 | — | $-0.718068 \times 10^{-22}$ | 0.148405×10^{-26} |

TABLE IV
 $A^1\Sigma^+$ State Rotationless Vibrational Energies and Classical Turning Points for Na⁷Li Calculated by the RKR Method, Using the Constants of Table III(a)

| v | $G(v)$ (cm ⁻¹) | R_{min} (Å) | R_{max} (Å) |
|-----|----------------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 93 8174 | 3.1975 | 3.5636 |
| 1 | 280 0037 | 3.0817 | 3.7183 |
| 2 | 464 3545 | 3.0069 | 3.8322 |
| 3 | 646 8806 | 2.9489 | 3.9295 |
| 4 | 827 5915 | 2.9008 | 4.0172 |
| 5 | 1006 4962 | 2.8592 | 4.0986 |
| 6 | 1183 6024 | 2.8224 | 4.1754 |
| 7 | 1358 9172 | 2.7893 | 4.2489 |
| 8 | 1532 6381 | 2.7591 | 4.3196 |
| 9 | 1704 1950 | 2.7314 | 4.3882 |
| 10 | 1874 1672 | 2.7057 | 4.4550 |
| 11 | 2042 3662 | 2.6818 | 4.5205 |
| 12 | 2208 7942 | 2.6594 | 4.5848 |
| 13 | 2373 4524 | 2.6383 | 4.6481 |
| 14 | 2536 3413 | 2.6184 | 4.7106 |
| 15 | 2697 4602 | 2.5996 | 4.7724 |
| 16 | 2856 8076 | 2.5817 | 4.8337 |
| 17 | 3014 3810 | 2.5647 | 4.8946 |
| 18 | 3170 1771 | 2.5485 | 4.9551 |
| 19 | 3324 1915 | 2.5330 | 5.0154 |
| 20 | 3476 4189 | 2.5182 | 5.0756 |
| 21 | 3626 8532 | 2.5040 | 5.1356 |
| 22 | 3775 4871 | 2.4903 | 5.1956 |
| 23 | 3922.3127 | 2.4773 | 5.2557 |
| 24 | 4067 3208 | 2.4647 | 5.3159 |
| 25 | 4210 5016 | 2.4526 | 5.3762 |

Using Eq. (4) a value of $-0.2376 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ is obtained, differing by only 0.1% from the calculated value.

A comparison between the calculated G_v - and B_v -values from the expressions

$$G_v = \sum_i Y_{i0}(v + 1/2)^i \quad (5)$$

$$B_v = \sum_i Y_{i1}(v + 1/2)^i, \quad (6)$$

with the G_v - and B_v -values calculated by Hutson's procedure, can be made by plotting their differences as a function of the vibrational quantum number. This is shown in Fig. 4, from which we can see that a very good agreement is obtained.

With the RKR potential curve for the $A^1\Sigma^+$ state as listed in Table IV and the IPA potential curve for the $X^1\Sigma^+$ state given in paper 1, Franck-Condon factors for particular transitions were calculated and with them the theoretical intensities were obtained. The observed and calculated intensities are shown in Fig. 5.

4. DISCUSSION

If we compare the values for the Dunham type coefficients for the $A^1\Sigma^+$ state presented in Table III with results from previous experimental and theoretical studies (Table V), some comments can be made. In the article of Kappes *et al.* (20), the

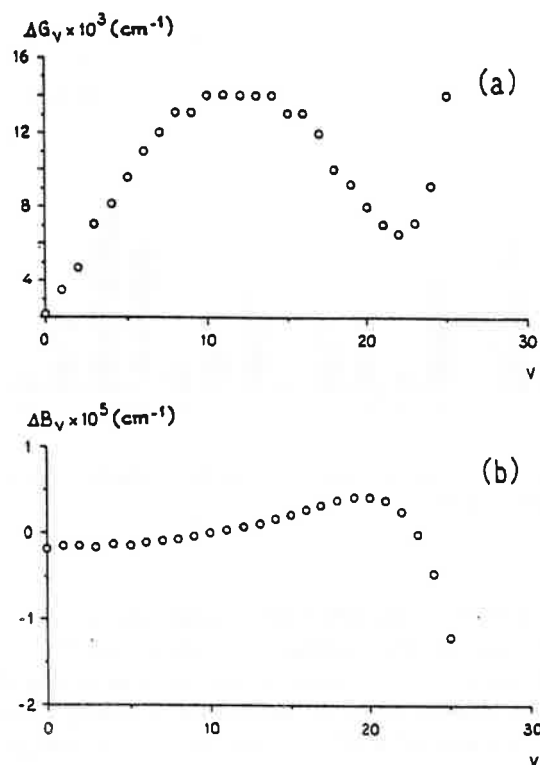


FIG. 4. Comparison between the $G(v)$ and $B(v)$ parameters obtained by the Dunham type coefficients of Table III(a) and those calculated by Hutson's method.

coefficients are poorly defined due to the low resolution limit of the apparatus used ($\approx 2 \text{ cm}^{-1}$), which can explain the discrepancies from the constants given here.

On the other hand, it is very interesting to observe the correctness of the calculations of Schmidt-Mink *et al.* (12). Their calculated values differ by at most a few percent from the experimental values (0.02% for T_e , 0.2% for ω_e , 4% for $\omega_e x_e$, 0.01% for B_e , and 2% for α_e). It can be seen that the difference is greater for the vibrational and rotational first order corrections ($\omega_e x_e$ and α_e). This can be explained by the fact that the constants reported by Schmidt-Mink *et al.* were calculated by fitting only the ten lowest vibrational levels with $J = 0$ and $J = 1$.

Since the $A^1\Sigma^+$ state dissociates into the atomic products $\text{Na}(3s^2S_{1/2}) + \text{Li}^* \times (2p^2P_{1/2})$, the dissociation limit energy can be derived from the relation

$$D_e(A^1\Sigma^+) = \sigma[\text{Na}(3s) + \text{Li}(2p) \rightarrow \text{Na}(3s) + \text{Li}(2s)] + D_e(X^1\Sigma^+) - T_e(A^1\Sigma^+).$$

The quantity σ can be obtained from atomic data (37):

$$\sigma = 14904.00 \text{ cm}^{-1}.$$

Two values have been reported for the dissociation energy of the $X^1\Sigma^+$ state: the first from Engelke *et al.* ($7068 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$) (19), and the second from Schmidt-Mink

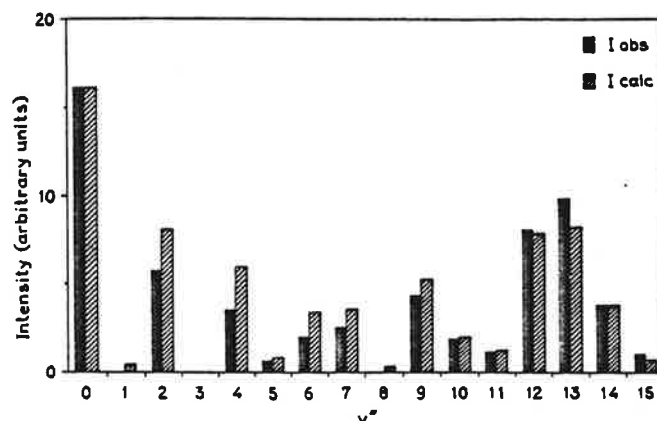


FIG. 5. Comparison between observed and calculated intensities for a particular transition ($P(57)$) excited by the Kr^+ 647.1 nm laser line) of Na^7Li .

et al. ($7093 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$) (12). With the first value a value of $D_e(A^1\Sigma^+) = 7766 \text{ cm}^{-1}$ is obtained, and with the second value a dissociation energy of 7791 cm^{-1} is found. The first value of D_e for the $A^1\Sigma^+$ state seems to be very low (lower than the value obtained by Kappes *et al.*), and as will be shown in a forthcoming article on the long-range behaviour of the $NaLi$ ground state (24), the dissociation energy for the $X^1\Sigma^+$ state reported by Engelke *et al.* seems to be below the "real" value for the ground state.

For these reasons, and from the fact that the results of Schmidt-Mink *et al.* are very reliable, a value of $7791 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ for the $A^1\Sigma^+$ state dissociation energy is suggested.

TABLE V

Comparisons between Previous Theoretical and Experimental Results for $Na^7Li A^1\Sigma^+$ Electronic State

| Ref. | ω_e | $\omega_e x_e$ | B_e | α_e | D_e | R_e | T_e |
|-----------|-------------|----------------|-----------|-------------|---------|-----------|-------------|
| (18) | 191(2) | 1.1(1) | — | — | 7772(2) | — | 14196(2) |
| (10) | 188.34 | 0.9597 | 0.2759 | 0.00236 | 7789(8) | 3.371 | 14208(3) |
| this work | 188.0328(9) | 0.926(1) | 0.2759(3) | 0.002323(8) | 7791(5) | 3.3708(3) | 14205.28(3) |

Note: All values in cm^{-1} , except R_e in Angstroms. The number in parentheses represents one standard deviation in units of the last quoted digits.

5. CONCLUSION

Fourier transform spectroscopy combined with laser induced fluorescence has allowed the high resolution analysis of the first singlet excited state of the NaLi molecule. However, only 58% of the potential curve has been investigated and much work is needed to extend the spectroscopic observations toward the expected potential hump.

ACKNOWLEDGMENTS

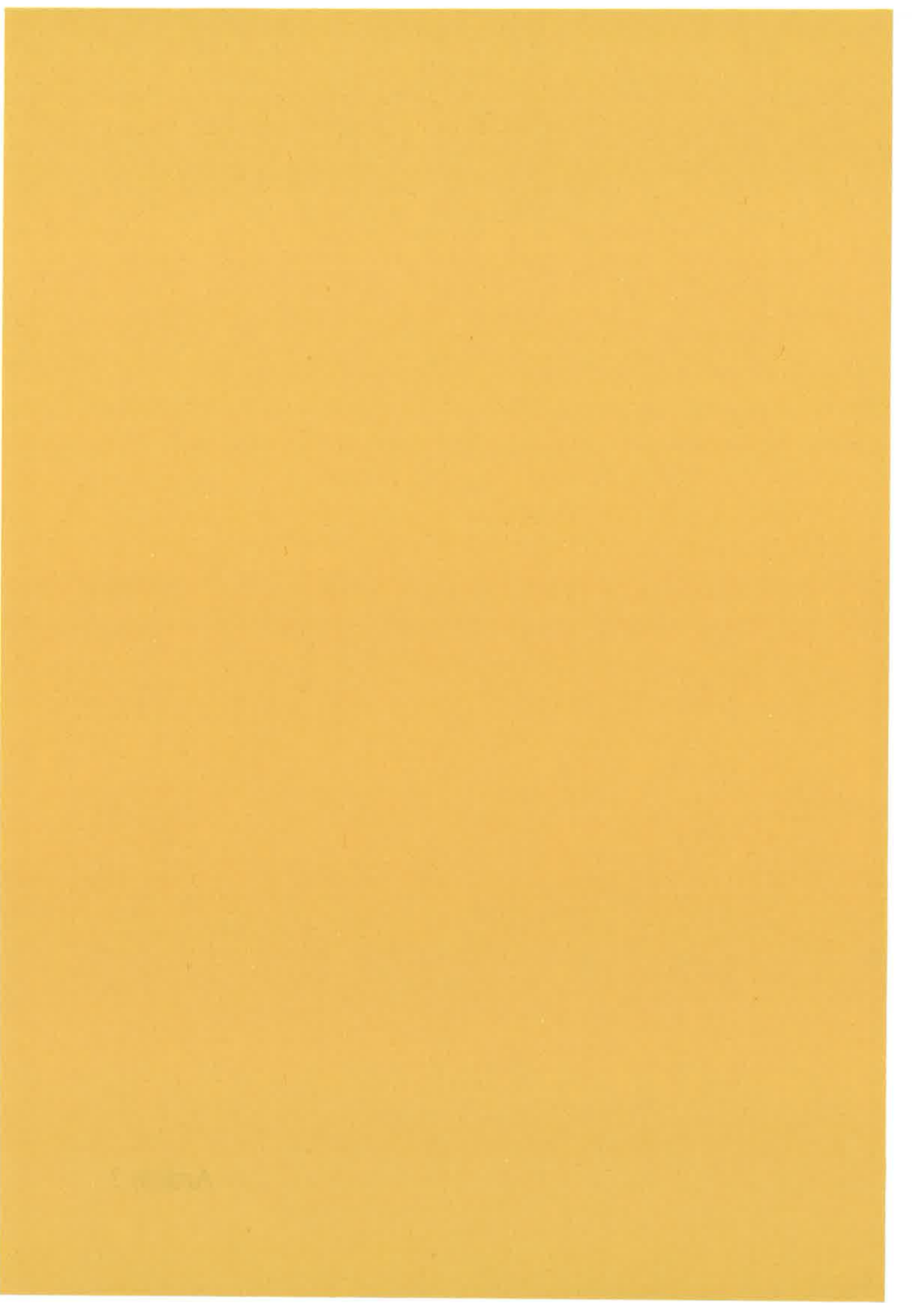
The author is greatly indebted to Drs. J. Vergès, C. Amiot, and T. Gustavsson for suggestions and critical reading of the manuscript. The technical support of Mrs. J. Chevillard during the recording is gratefully acknowledged. Special thanks to the National Research Council of Brazil (CNPq) for financial support.

RECEIVED: February 13, 1989

REFERENCES

1. P. J. BERTONCINI, G. DAS, AND A. C. WAHL, *J. Chem. Phys.* **52**, 5112-5130 (1970).
2. S. GREEN, *J. Chem. Phys.* **54**, 827-832 (1971).
3. P. ROSMUS AND W. MEYER, *J. Chem. Phys.* **65**, 492-493 (1976).
4. A. C. ROACH, *J. Mol. Spectrosc.* **42**, 27-37 (1972).
5. P. HABITZ, W. H. E. SCHWARZ, AND R. AHLRICH, *J. Chem. Phys.* **66**, 5117-5120 (1972).
6. H. S. FRICKER, *J. Chem. Phys.* **55**, 5034-5042 (1971).
7. D. D. KONOWALOW AND M. E. ROSENKRANTZ, *Chem. Phys. Lett.* **69**, 54-58 (1977).
8. R. S. SHEPARD, K. D. JORDAN, AND J. SIMONS, *J. Chem. Phys.* **69**, 1788-1789 (1978).
9. R. O. JONES, *J. Chem. Phys.* **72**, 3197-3200 (1980).
10. W. MÜLLER, J. FLESCHE, AND W. MEYER, *J. Chem. Phys.* **80**, 3297-3310 (1984).
11. W. MÜLLER AND W. MEYER, *J. Chem. Phys.* **80**, 3311-3320 (1984).
12. I. SCHMIDT-MINK, W. MÜLLER, AND W. MEYER, *Chem. Phys. Lett.* **112**, 120-128 (1984).
13. M. M. HESSEL, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 215-218 (1971).
14. P. J. DAGDIGIAN, J. GRAFF, AND L. WHARTON, *J. Chem. Phys.* **55**, 4980-4982 (1971).
15. R. A. BROOKS, C. H. ANDERSON, AND N. F. RAMSEY, *J. Chem. Phys.* **56**, 5193-5194 (1972).
16. J. GRAFF, P. J. DAGDIGIAN, AND L. WHARTON, *J. Chem. Phys.* **57**, 710-714 (1972).
17. CH. OTTINGER, *Chem. Phys.* **1**, 161-171 (1973).
18. K. F. ZMBOV, C. H. WU, AND N. R. IHLE, *J. Chem. Phys.* **67**, 4603-4607 (1977).
19. F. ENGELKE, G. ENNEN, AND K. H. MEIWES, *Chem. Phys.* **66**, 391-402 (1982).
20. M. M. KAPPES, K. O. MARTI, P. RADI, M. SCHÄR, AND E. SCHUMACHER, *Chem. Phys. Lett.* **107**, 6-12 (1984).
21. C. E. FELLOWS, J. VERGÉS, AND C. AMIOT, *Mol. Phys.* **63**, 1115-1122 (1988).
22. R. F. BARROW, J. VERGÉS, C. EFFATIN, K. HUSSEIN, AND J. D'INCAN, *Chem. Phys. Lett.* **104**, 179-183 (1984).
23. J. VERGÉS, R. BACIS, B. BARAKAT, P. CARROT, S. CHURASSY, AND P. CROZET, *Chem. Phys. Lett.* **98**, 203-205 (1983).
24. C. E. FELLOWS, in preparation.
25. M. M. HESSEL AND P. JANKOWSKI, *J. Appl. Phys.* **43**, 209-211 (1972).
26. C. R. VIDAL AND M. M. HESSEL, *J. Appl. Phys.* **43**, 2776-2780 (1972).
27. H. LEFEBVRE-BRION AND R. W. FIELD, "Perturbations in Spectra of Diatomic Molecules", Academic Press, New York, 1986.
28. T. UZER AND A. DALGARNO, *Chem. Phys.* **51**, 271-277 (1980).
29. D. L. COOPER, J. M. HUTSON, AND T. UZER, *Chem. Phys. Lett.* **86**, 472-476 (1982).
30. X. XIE AND R. W. FIELD, *Chem. Phys.* **99**, 337-345 (1985).
31. W. PREUSS AND G. BAUMGARTNER, *Z. Phys. A* **320**, 125-133 (1985).
32. I. SCHMIDT-MINK AND W. MEYER, *Chem. Phys. Lett.* **121**, 49-56 (1985).
33. G. BAUMGARTNER, H. P. KELLER, AND W. PREUSS, *Z. Phys. D* **1**, 295-302 (1986).
34. S. F. RICE, X. XIE, AND R. W. FIELD, *Chem. Phys.* **104**, 161-167 (1986).
35. I. SCHMIDT, W. MEYER, B. KRÜGER, AND F. ENGELKE, *Chem. Phys. Lett.* **143**, 353-360 (1988).
36. J. M. HUTSON, *J. Phys. B* **14**, 851-857 (1981).
37. C. E. MOORE, "Atomic Energy Levels," Vol. I, circular of the National Bureau of Standards, Washington, DC, 1949.

Article 3



The Na⁷Li 3¹Σ⁺(C) and 1¹Π(B) electronic states through collision energy transfer

C. E. Fellows, J. Vergès, and C. Amiot

Laboratoire Aimé Cotton,^{a1} Centre National de la Recherche Scientifique II, Bâtiment 505, Campus d'Orsay 91405, Orsay Cédex, France

(Received 6 June 1990; accepted 26 July 1990)

The NaLi 3¹Σ⁺(C) → 2¹Σ⁺(A) electronic transition has been observed in the infrared region after laser excitation of the 1¹Π(B) electronic state and subsequent collisional energy transfer between the 1¹Π(B) and 3¹Σ⁺(C) electronic states. The spectra were recorded at high resolution by Fourier-transform spectroscopy. Thirteen vibrational bands were analyzed, providing detailed information for the 2¹Σ⁺(A) ($\nu = 0, \dots, 4$) and 3¹Σ⁺(C) ($\nu = 5, \dots, 13$) vibrational levels. Rotational perturbations have been observed in the spectra. The nearly 1200 observed lines belonging to 1¹Π(B) → 2¹Σ⁺(A) and 3¹Σ⁺(C) → 2¹Σ⁺(A) transitions have been assigned and reduced to molecular constants in a linear least-squares fit. Perturbations observed in the upper electronic states have been reduced using a nonlinear least-squares fit to a ¹Σ ~ ¹Π effective Hamiltonian matrix model. Deperturbed molecular constants and perturbation parameters are obtained for the 1¹Π(B) electronic state ($\nu = 0, \dots, 6$) and the 3¹Σ⁺(C) electronic state ($\nu = 5, \dots, 13$) levels. Propensity rules concerning the energy gaps and the conservation of angular momentum, during the energy transfer, are inferred from the intensity distributions of anomalous lines.

I. INTRODUCTION

The NaLi molecule is the lightest heteronuclear diatomic alkali molecule. Experimental data on the electronic states are limited by two difficulties: (i) the production of the NaLi molecules in an oven requires a good matching of sodium and lithium vapors in a stable way, and (ii) the presence of abundant Na₂ molecules leads to spectral overlaps.

The first observation of NaLi was due to Hessel¹ in 1971. Using a 496.5 nm Ar⁺ laser line to excite the molecules in the 1¹Π(B) electronic state, he measured fluorescence doublet lines to the nine lowest vibrational levels of the 1¹Σ⁺(X) electronic ground state. After the discovery of the molecule, Vidal and Hessel² developed a concentric heat-pipe oven capable of producing large concentrations of molecules with widely different vapor pressures over an extended path length. In this study the laser and collision-induced fluorescence spectrum of the NaLi molecules has been used as a test of the operation of the oven. The authors reported the first observation of a "propensity rule," i.e., ±ΔJ collision-induced transitions have strongly different cross sections. Soon after, in 1973, laser-induced fluorescence (LIF) was used again by Ottinger³ to analyze quantitatively these collision-induced rotational transitions in the 1¹Π(B) electronic state. Born's approximation was used with success to reproduce the behavior of the cross sections. The physical interpretation of this effect, a quantum-mechanical interference one, was later given by Poppe.⁴ The fluorescence spectra of the NaLi molecules were reinvestigated at higher resolution by Engelke *et al.*^{5,6} using a new device, the injection heat pipe, and molecular-beam techniques. These authors revised the rotational assignments

made by Hessel and reported constants and potential-energy curves for the 1¹Π(B) and 1¹Σ⁺(X) electronic states. The observation of fluorescence induced by several laser lines allowed them to improve the molecular constants reported previously and to obtain the first spectroscopically measured dissociation energy for the ground electronic state. Five new excited electronic states were discovered by Kappes *et al.*⁷ using supersonic beams probed by multiphoton ionization spectroscopy with mass spectroscopy detection. Preliminary spectroscopic vibrational constants were reported for five electronic states: 2¹Σ⁺(A), 3¹Σ⁺(C), 2¹Π(D), 4¹Σ⁺(E), and 5¹Σ⁺(F).

Calculations on NaLi have been quite numerous. The first *ab initio* calculations were performed by Bertoncini, Das, and Wahl.⁸ The dipole moment was calculated by Green⁹ and found to be much too large. This defect, later explained by Rosmus and Meyer,¹⁰ was due to the neglect of the valence-core intershell correlation. The potential curves of nine low-lying electronic states have been determined by Habitz, Schwarz, and Ahlrichs¹¹ within the pseudopotential approach. Müller, Fleisch, and Meyer¹² have recently developed a scheme including intershell correlation in all calculations. Excellent agreement with experimental data was demonstrated by Schmidt-Mink, Müller, and Meyer¹³ for a large number of excited states of Li₂. These authors investigated the 16 low-lying singlet and triplet excited states of NaLi (Ref. 14) using the same kind of approach used in the Li₂ calculations.¹³ Very accurate vibrational and rotational constants are reported for these electronic states and a ground-state dissociation energy is suggested with an accuracy of ±5 cm⁻¹. Pseudopotential calculations have previously been given by Roach,¹⁵ von Szentpaly,¹⁶ and Davies and Jones.¹⁷ Quite recently, the long-range behavior of the ten

^{a1}The Laboratoire Aimé Cotton is associated with the Université Paris-Sud.

heteronuclear diatomic alkali molecules, including NaLi, has been studied by Busserly, Achkar, and Aubert-Frecon.¹⁸

The present investigation of laser-induced fluorescence spectra in the NaLi molecule has been undertaken for several reasons.

(i) Fourier-transform spectroscopy affords high resolution (0.005 cm^{-1}) with good wave-number accuracy over extended spectral ranges both in the visible and in the unexplored infrared spectral regions.

(ii) Apart from the $1^1\Pi(B)$ electronic state, no rotational analysis has been previously reported for other excited electronic states.

(iii) And finally, some inconsistencies in the assignments performed by Engelke and co-workers^{5,6} has been inferred by the theoretical work of Schmidt-Mink, Müller, and Meyer.¹⁴

In order to verify the inconsistencies detected by this theoretical article, we initiated a study of the $1^1\Sigma^+(X)$ state using Ar⁺ and Kr⁺ laser lines. A preliminary analysis has been reported by Fellows, Vergès, and Amiot.¹⁹ Later, dye laser excitation was used to excite the $2^1\Sigma^+(A)$ electronic state in a trial to obtain transitions from this state to high-lying bound vibrational levels of the ground state. This study has allowed the characterization of 26 vibrational levels of the $2^1\Sigma^+(A)$ state.²⁰ With the aim to obtain information about the lowest vibrational levels of the $2^1\Sigma^+(A)$ electronic state (as described in Ref. 20), laser-induced fluorescence spectra have been recorded in the region from 4000 to 9000 cm^{-1} , using excitation by the 496.5 nm Ar⁺ laser line. This line excites an e level of the Na⁷Li $1^1\Pi(B)$ electronic state with a J value of 29, providing P and R lines in the $1^1\Pi(B) \rightarrow 1^1\Sigma^+(X)$ transition. However, in addition to the observed $1^1\Pi(B) \rightarrow 2^1\Sigma^+(A)$ transition, many other lines have been detected in the recorded infrared spectra. Since these extra lines do not follow a "well-behaved" vibrational progression, the possibility that these lines are produced by direct laser excitation can be immediately discounted.

In this paper it is shown that these lines belong to the $3^1\Sigma^+(C) \rightarrow 2^1\Sigma^+(A)$ system and result from $1^1\Pi(B) \rightarrow 3^1\Sigma^+(C)$ electronic energy transfer. A total of nearly 1200 rotational lines belonging to bands with $5 < v_c < 13$ and $2 < J < 55$ have been assigned. Strong interactions between the $1^1\Pi(B)$ and $3^1\Sigma^+(C)$ electronic states have been observed. Molecular constants for the $3^1\Sigma^+(C)$ state are derived, taking these perturbations into account. Nonthermal intensity distributions are also observed. The experimental arrangement is described in Sec. II of this paper. Main features of the recorded spectra are presented in Sec. III. Section IV describes the analysis of the experimental data and the results obtained: molecular constants, interaction parameters, potential-energy curves. Section V concerns the discussion of these results, emphasizing the collision energy-transfer phenomenon. A summary of the paper is given in Sec. VI.

II. EXPERIMENT

The scheme of the experimental arrangement is given in Fig. 1. NaLi vapor is generated in a double-heating heat-pipe

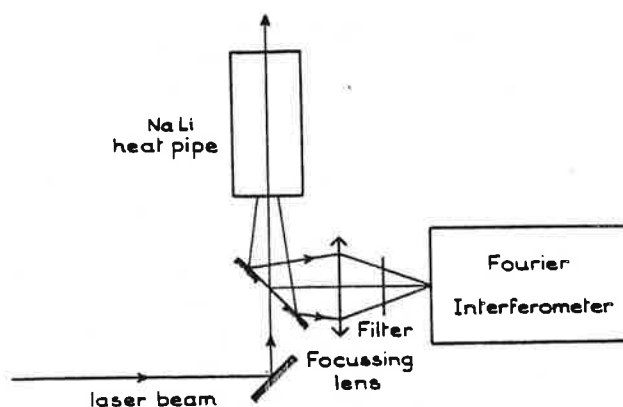


FIG. 1. Experimental setup.

oven previously described.^{19,20} The heat pipe, as spectroscopic source, was developed by Vidal and Cooper²¹ as a "well-defined metal-vapor device for quantitative spectroscopic measurements." Later, Hessel and Jankowski²² described the operation of an ordinary heat pipe when it contained two different materials. In their oven the mixing region extended over only a few centimeters path length. Vidal and Haller²³ developed a "concentric heat-pipe" oven which produces well-defined mixtures. Finally, Vidal and Hessel² have demonstrated that this device can be modified so as to produce large concentrations of NaLi over an extended path length. As mentioned above, the laser and collision-induced fluorescence spectra of this molecule have been used to study the operation of the oven. To overcome technological problems we have used a simpler version of the "concentric heat-pipe:" the double-heated oven shown in Fig. 2. Nearly equal amounts of lithium and sodium are inserted in the oven. To produce enough lithium vapor, a temperature as high as 600 °C is required,²⁴ resulting in a condensation of Na atoms at the colder extremities. In order to eliminate this problem the oven has a middle part operating at a higher temperature (typically 150 °C higher) than the extremities. The temperature of these outer parts is chosen so that the sodium vapor pressure is equal to the buffer gas pressure in the outermost part of the heat pipe. The NaLi production is ensured during large periods (several weeks) with a great stability. Two Brewster windows allow the laser beam to

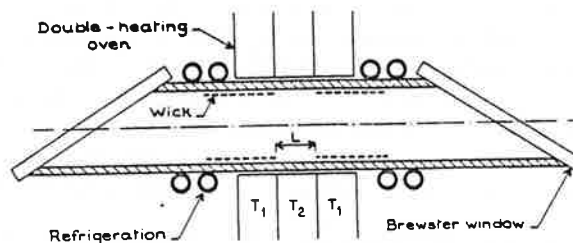


FIG. 2. Heat pipe with double heating oven. Internal diameter of the heat pipe is 30 mm, wick length is 300 mm. Typical operating conditions: $T_1 = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, pressure of the buffer gas (argon) $\approx 10 \text{ Torr}$.

pass through the oven. The laser beam is focused near the center of the heat pipe and fluorescence light is sent through a pierced mirror and imaged on the entrance iris of a 2 m maximum path-difference Fourier-transform spectrometer. The fluorescence is observed in the backward direction, in order to reduce the stray laser light. This fluorescence is excited by the 496.5 nm argon-ion laser line (Spectra Physics model 171), operating in multimode or monomode conditions. The maximum attainable resolution was 0.005 cm^{-1} , but most of the spectra were recorded at a resolution equal to the Doppler width of the NaLi emission, i.e., 0.050 cm^{-1} in the visible and 0.025 cm^{-1} in the infrared parts of the spectrum. For such high-quality wavelength measurements, the absolute wave-number uncertainty for unblended lines is better than 0.005 cm^{-1} in the infrared. The reproducibility of the spectra at time intervals of several months is better than 0.001 cm^{-1} and no external calibration is required.

III. SPECTRA

The visible region of the spectrum consisted of typical *P* and *R* fluorescence progressions after excitation by the Ar⁺ laser line. The excited $1^1\Pi(B) \rightarrow 1^1\Sigma^+(X)$ transition is known since the discovery of the molecule and the spectra have been discussed in detail elsewhere. In the infrared region between 5500 and 6500 cm^{-1} , extensive, rotationally, and vibrationally relaxed spectra were observed in our experiment. Transitions in the region had not previously been observed in NaLi. Figure 3 presents an exemplary part of the

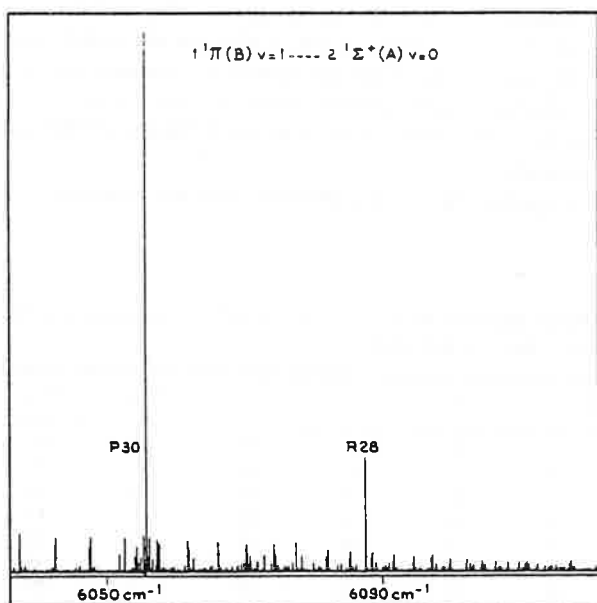


FIG. 3. Example of fluorescence record in the infrared after excitation of the $1^1\Pi(B) v=0, J=29$ rovibrational level by the 496.5 nm Ar⁺ laser line operating in multimode conditions. The stronger lines are due to the direct $1^1\Pi(B) \rightarrow 2^1\Sigma^+(A) v''=0$ transitions (note the huge difference in *P,R* line intensities). The weaker lines arise after rotational relaxation from the $1^1\Pi(B) v'=1 \rightarrow 2^1\Sigma^+(A) v''=0$ transition and from the $3^1\Sigma^+(C) \rightarrow 2^1\Sigma^+(A)$ transition following $1^1\Pi(B) \rightarrow 3^1\Sigma^+(C)$ energy transfer.

spectrum after excitation with the 496.5 nm Ar⁺ laser line, operating in multimode conditions. The stronger lines are due to direct $1^1\Pi(B) \rightarrow 2^1\Sigma^+(A)$ fluorescence. A strong intensity difference in the doublet at 6055.68 and 6087.68 cm^{-1} is noted, the *P* line being much more stronger than the *R* one. Some weaker satellite lines are observed in the feet of the main lines. As mentioned earlier, however, the spectra are much more complicated than expected for a fluorescence spectrum. Figure 4 shows the central portion of Fig. 3 but with expanded vertical and horizontal scales. Closely spaced series of doublets are seen near the main and stronger $1^1\Pi(B) \rightarrow 2^1\Sigma^+(A)$ fluorescence lines. These lines can be assigned to transitions between the $3^1\Sigma^+(C)$ and $2^1\Sigma^+(A)$ electronic states. Perturbations in the $3^1\Sigma^+(C) \rightarrow 2^1\Sigma^+(A)$, $v'=7, v''=0$ and $3^1\Sigma^+(C) \rightarrow 2^1\Sigma^+(A)$, $v'=8, v''=0$ bands are visible for the *R*(22), *P*(24) lines in the first band and for the *P*(40) line in the second one. Two patterns of collision-induced satellite lines appear in the spectrum: *P, R* doublets near the parent *P, R* lines for collisions transferring the initially excited *e* sublevel in the $1^1\Pi(B)$ state to another *e* sublevel; *Q*-type transitions for collisions transferring the excited upper *e* sublevel to other *f* sublevels ($J'' = 29 \pm n$, with $n = 0, 1, \dots$). Nonmarked lines in Fig. 4 are assigned to other $3^1\Sigma^+(C) \rightarrow 2^1\Sigma^+(A)$ transitions. The figure shows also intensity anomalies, for example, in the $v'=7, v''=0$ band, the transitions having $J' \approx 29$ are the strongest.

Under monomode laser excitation the observed spectrum is slightly different: the $3^1\Sigma^+(C) \rightarrow 2^1\Sigma^+(A)$ collision-induced transitions are fainter, relative to the main $1^1\Pi(B) \rightarrow 2^1\Sigma^+(A)$ fluorescence doublet lines, than in Fig. 3; the *Q* transitions are enhanced: this could perhaps be explained by the decrease of the laser power (0.9 W instead of 2.9 W). It is helpful to plot the variation of the quantity $Q_{\Delta J}/Q_{\Delta J=0}$ where $Q_{\Delta J}$ represents the intensity of the *Q* line and ΔJ is the change of the quantum number *J* with respect to the central line with $J=29$ or $\Delta J=0$. The ratio $Q_{\Delta J}/Q_{\Delta J=0}$ is represented in Fig. 5. $Q_{\Delta J=0}$ is always fainter than $Q_{\Delta J=\pm 1}$ but the quantity $Q_{\Delta J=+1}/Q_{\Delta J=-1}$ is greater in multimode excitation and lower in monomode excitation (the fact that the $Q_{\Delta J=0}$ is fainter than the other *Q* lines has been explained by Ottinger³ as due to a steric effect). Also, the decrease of the quantity $Q_{\Delta J}/Q_{\Delta J=0}$ with $|\Delta J|$ is faster in monomode excitation. The frequency of the laser mode has been changed within the entire gain profile, but the above-mentioned observations remain verified.

IV. DATA ANALYSIS AND RESULTS

A. Assignment of the transitions

For each band the rovibrational assignment was done as follows: The regularly spaced doublets were guessed to be *P*(*J*) and *R*(*J* + *n*) transitions, *n* being a positive or negative integer. Varying step-by-step the value of the number *n* changed consequently the lower-state combination differences $R(J-1) - P(J+1)$. It was found that $n=4$ is the only value consistent with combination differences of the $2^1\Sigma^+(A)$ electronic state. This result was further verified for all vibrational transitions which are doublets *P*(*J*),

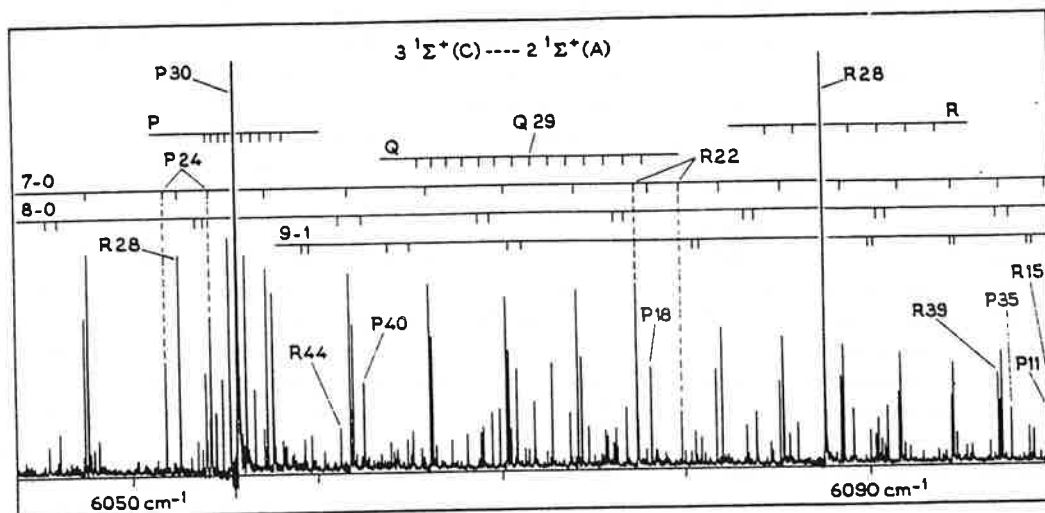


FIG. 4. Central part of Fig. 3 with expanded scales. The rotational assignments for the strongest transitions are shown. Note the perturbations with extra lines in the 7-0 band and near the P40 line in the 8-0 band for the $3\ ^1\Sigma^+(C) \rightarrow 2\ ^1\Sigma^+(A)$ transitions. The lines denoted as P, Q, and R belongs to the $1\ ^1\Pi(B) \nu' = 1 \rightarrow 2\ ^1\Sigma^+(A) \nu'' = 0$ transition.

$R(J+4)$. From the structure, the transitions are $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Sigma^+$. The upper state must therefore be a $^1\Sigma^+$ state, and appears to be the $3\ ^1\Sigma^+(C)$ electronic state in the nomenclature described by Schmidt-Mink, Müller, and Meyer.¹⁴ A summary of the 16 analyzed bands is given in Table I. These transitions involve nine vibrational levels in the $3\ ^1\Sigma^+(C)$ electronic state with ν' values varying from 5 to 13, and five vibrational levels ($\nu'' = 0, \dots, 4$) of the $2\ ^1\Sigma^+(A)$ electronic state.

B. Perturbations and data analysis

As already mentioned, perturbations of the $C\ ^1\Sigma^+$ electronic state are observed above $\nu = 5$. Possible perturber states are $^1\Sigma^+$, $^1\Pi$, $^3\Pi_0$, and $^3\Sigma^-$. In pure Hund's case (a),

only the $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ interaction is J dependent (in case of spin decoupling $^3\Pi_1$ and $^3\Pi_2$ may also perturb $^1\Sigma^+$). From the theoretically derived potential curves of Schmidt-Mink, Müller, and Meyer,¹⁴ the possible candidates are the $1\ ^3\Pi$ state, lying much below the $3\ ^1\Sigma^+(C)$ electronic state and the $1\ ^1\Pi(B)$ state, lying about $500\ \text{cm}^{-1}$ above. The $1\ ^1\Pi(B)$ electronic state seemed to us to be the most probable (and it was confirmed later), for two reasons: (i) energy exchange in the homonuclear cases (Na_2 and Li_2) has already been observed^{25,26} for analogous electronic states ($B\ ^1\Pi_u$ and $2\ \Sigma_g^+$); (ii) the anomalous intensity shown in Fig. 4 is due to an interference effect between \perp and \parallel transitions, i.e., $3\ ^1\Sigma^+(C) \rightarrow 2\ ^1\Sigma^+(A)$ and $1\ ^1\Pi(B) \rightarrow 2\ ^1\Sigma^+(A)$ transitions.

Engelke, Ennen, and Meiwes⁶ had also observed from

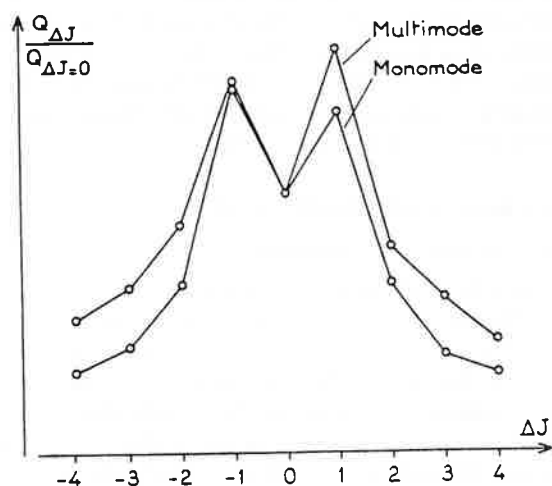


FIG. 5. Comparison of the $Q_{\Delta J}/Q_{\Delta J=0}$ ratio in multimode and monomode conditions as explained in the text.

TABLE I. Observed Na ⁷Li $3\ ^1\Sigma^+(C) \rightarrow 2\ ^1\Sigma^+(A)$ transitions after 496.5 nm Ar⁺ laser line excitation.

| ν' | ν'' | P_{\min} | P_{\max} | R_{\min} | R_{\max} |
|--------|---------|------------|------------|------------|------------|
| 5 | 0 | 13 | 53 | 16 | 55 |
| 5 | 3 | 27 | 48 | 31 | 48 |
| 6 | 0 | 6 | 53 | 10 | 57 |
| 7 | 0 | 2 | 45 | 1 | 43 |
| 7 | 2 | 11 | 38 | 12 | 38 |
| 7 | 4 | 22 | 42 | 26 | 40 |
| 8 | 0 | 6 | 47 | 4 | 51 |
| 8 | 1 | 18 | 30 | 22 | 33 |
| 9 | 0 | 5 | 44 | 3 | 44 |
| 9 | 1 | 5 | 37 | 2 | 37 |
| 10 | 0 | 13 | 47 | 16 | 46 |
| 10 | 1 | 12 | 36 | 16 | 40 |
| 11 | 0 | 18 | 30 | 22 | 32 |
| 11 | 1 | 10 | 39 | 12 | 42 |
| 12 | 1 | 15 | 38 | 19 | 38 |
| 13 | 2 | 11 | 23 | 15 | 27 |

the analysis of the $1^1\Pi(B)-1^1\Sigma^+(X)$ system that the strong perturbations observed in the $1^1\Pi(B)$ state were possibly due to the $3^1\Sigma^+(C)$ state. All these facts are corroborated by the scheme given in Fig. 6, representing $1^1\Pi(B)$ and $3^1\Sigma^+(C)$ term energy levels vs $J(J+1)$. Open circles indicate the observed perturbations.

The "experimental" term energy values of the $3^1\Sigma^+(C)$ state have been derived from the following procedure: all $1^1\Pi(B)-2^1\Sigma^+(A)$ and $3^1\Sigma^+(C)-2^1\Sigma^+(A)$ transitions have been reduced in a fit where, (a) the $2^1\Sigma^+(A)$ state energy is represented by a common development in Dunham-type polynomial expansion,

$$T''\{2^1\Sigma^+(A)\} = \sum_{ij} Y_{ij}(v'' + \frac{1}{2})^i [J''(J'' + 1)]^j;$$

(b) the $1^1\Pi(B)$ and $3^1\Sigma^+(C)$ states energies are represented by term values $T'(v', J')$, where the v' and J' dependences are not specified (in the same way as described in Ref. 20). This procedure gives molecular constants for the $2^1\Sigma^+(A)$ electronic state ($v'' = 0, \dots, 4$) levels and term values for the $3^1\Sigma^+(C)$ and $1^1\Pi(B)$ electronic states. Figure 7 shows an example of the term values of $v' = 7$, plotted against $J(J+1)$.

To deperturb the $3^1\Sigma^+(C)$ electronic state, a simple, phenomenological Hamiltonian is employed (Fig. 8). Seven perturbing $1^1\Pi(B)$ levels with diagonal matrix elements noted G_{B0} to G_{B6} are included; J -dependent off-diagonal matrix elements are associated with a set of heterogeneous $\eta_{vC,vB}$ interaction parameters. We have fitted a number of interaction matrix elements corresponding to the observed perturbations. Generally, it is useful to calculate and constrain the perturbation matrix elements or centrifugal distortion constants which cannot be determined. Fitted parameters become physically more significant. The treatment was performed in the following way:

(1) In a first step all the $3^1\Sigma^+(C)$ term energy values (excluding all perturbations) were fitted with a Dunham-type development in the least-squares sense. A reliable set of approximate molecular constants for this state was then first obtained.

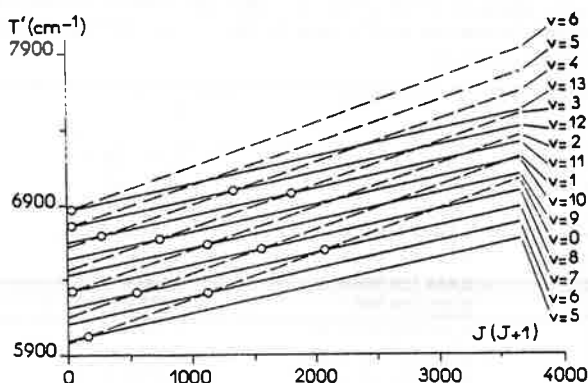


FIG. 6. Term values for the $3^1\Sigma^+(C)$ (continuous lines) and $1^1\Pi(B)$ (dashed lines) electronic states vs $J(J+1)$. The open circles denote the observed perturbations between the two states.

(2) From the calculations of Schmidt-Mink, Müller, and Meyer,¹⁴ G_v and B_v values have been derived for the vibrational levels of the $1^1\Pi(B)$ electronic state involved in our study. These values were used as trial parameters for the initial calculations.

Taking into account the remarks of Schmidt-Mink, Müller, and Meyer,¹⁴ regarding the $1^1\Pi(B)$ electronic state, where these authors state that a Dunham-type fit of the rovibrational levels "is therefore expected to be hardly convergent," we have chose to perform the calculations for this state for each vibrational level independently. The energy of each vibrational level have been developed as $T_v + B_v[J(J+1)] - D_v[J(J+1)]^2$. The centrifugal distortion constant D_v was constrained to the fixed value $3.00 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, calculated by the Kratzer's relation using Schmidt-Mink constants. On the other hand, the $3^1\Sigma^+(C)$ electronic state term energy values have been developed in a Dunham-type polynomial. Considering that we are dealing with a heterogeneous perturbation, the interaction matrix elements have the form $\eta_{vC,vB}[J(J+1)]^{1/2}$ where $\eta_{vC,vB}$ is proportional to $\langle \Pi | L_+ | \Sigma^+ \rangle$.²⁷

V. RESULTS

Deperturbed rovibrational constants for the $3^1\Sigma^+(C)$ electronic state are given in Table II. Interaction matrix elements and $1^1\Pi(B)$ electronic state molecular constants are summarized in Table III. In the final calculations, 272 perturbed term values were used and recalculated with an rms error of $5.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

A. The $3^1\Sigma^+(C)$ electronic state

It is of interest to examine the constants in Table II. In particular, we observe that the Y_{02} constant is positive. This will result in an unusual behavior in the $\Delta G_{v+1/2}$ values. The $\Delta G_{v+1/2}$ values are represented as a function of the vibrational quantum number in Fig. 9. This quantity reaches a maximum for $v = 8$ and then decreases. This kind of behavior has already been observed in the homonuclear alkali molecules Na_2 ,²⁸ Li_2 ,^{29,30} Cs_2 ,³¹ Rb_2 ,³² and in the heteronuclear cases as RbCs (Ref. 33) and NaK .³⁴ It has been explained as a result of a mixing between an ionic and a covalent state,³⁵ which should be equally valid in the heteronuclear case. With data of the ionization potential³⁶ and electron affinity³⁷ of the Na and Li atoms, the energy of the free ions $\text{Na}^+ + \text{Li}^-$ and $\text{Na}^- + \text{Li}^+$ can be estimated as $35\,517 \text{ cm}^{-1}$ and $39\,107 \text{ cm}^{-1}$, respectively, relative to ground-state neutral atoms. The attractive Coulomb potential can be written to a first approximation, relative to the ground-state potential minimum (in $\text{cm}^{-1}/\text{\AA}$), as

$$W(r) = T(\text{Na}^\pm + \text{Li}^\mp) - \frac{116\,139}{r} + D_e(1^1\Sigma^+(X)),$$

where the D_e value has been taken from the calculations of Schmidt-Mink, Müller, and Meyer, equal to 7093 cm^{-1} . These two energy curves, as well as the $3^1\Sigma^+(C)$ electronic state inverted-perturbation-approach (IPA) potential-energy curve are represented in Fig. 10. Due to the unusual behavior of the vibrational spacings in this state, we have cho-

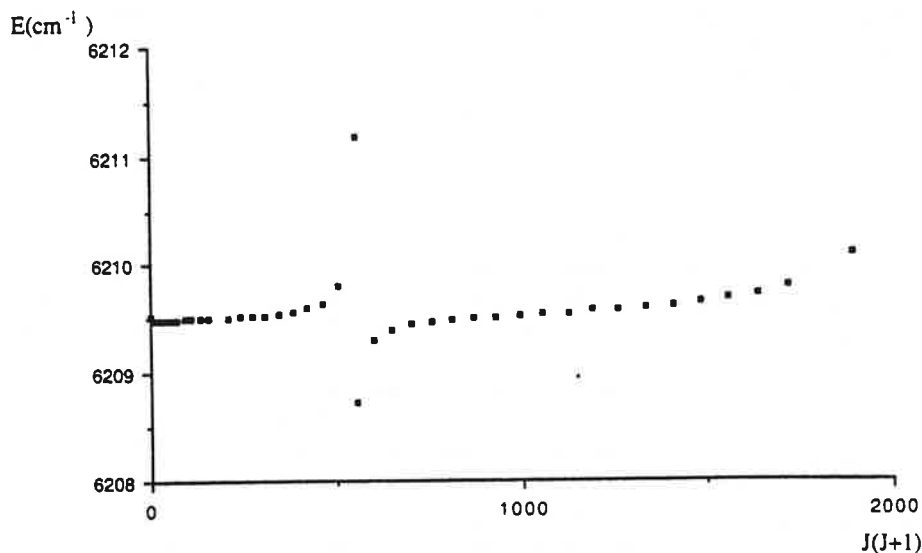


FIG. 7. Perturbations in the $3\ ^1\Sigma^+$ (C) electronic state for $\nu=7$. The quantity $B_\nu J(J+1)$ has been subtracted from the term energy values. The value of B_ν was taken as equal to 0.18 cm^{-1} .

sen to calculate the potential-energy curve using the IPA method.^{38,39} The $G(\nu)$ values and classical turning points for the $3\ ^1\Sigma^+$ (C) electronic state, calculated in this way, are given in Table IV.

B. The $1\ ^1\Pi(B)$ electronic state

From the listed constants in Table III for the $1\ ^1\Pi(B)$ electronic state, we can observe that the B_ν values show a strange behavior. These values decrease monotonically from $\nu=0$ to $\nu=3$, increasing drastically for $\nu=4$, decreasing

for $\nu=5$, and increasing again for $\nu=6$. These results can possibly be explained by considering a strong interaction between the $1\ ^1\Pi(B)$ electronic state and the $2\ ^1\Pi(D)$ electronic state. This interaction has been suggested by Schmidt-Mink, Müller, and Meyer,¹⁴ and can perhaps be the reason for this anomalous behavior of the B_ν values.

Finally, the G_ν and B_ν values for the $1\ ^1\Pi(B)$ electronic state, have been fitted as $G_\nu = \sum_i Y_{0i}(\nu + 1/2)^i$ and $B_\nu = \sum_k Y_{k1}(\nu + 1/2)^k$, respectively.

In the fitting of the B_ν 's the value for $\nu=4$ has been excluded to provide approximate Y_{k1} constants. The obtained values are listed in Table V. Table VI shows a comparison between the values derived in this work for the $1\ ^1\Pi(B)$ electronic state with the theoretical¹⁴ and experimental⁶ values reported previously. The agreement between

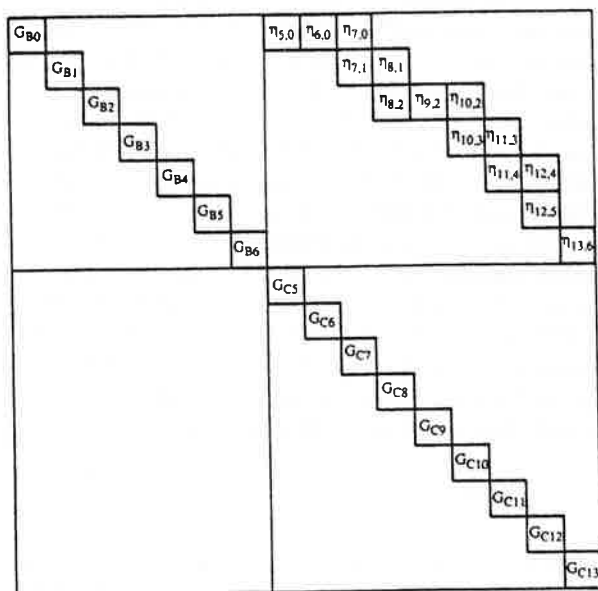


FIG. 8. Symmetric Hamiltonian matrix for the $3\ ^1\Sigma^+$ (C) - $1\ ^1\Pi(B)$ deperturbation. The diagonal elements are noted $G_{C,i}$ and $G_{B,i}$ for the $3\ ^1\Sigma^+$ (C) and $1\ ^1\Pi(B)$ electronic states, respectively. For the sake of simplicity, only the upper diagonal terms are represented. All elements not given an explicit symbol were set to zero.

TABLE II. Na ⁷Li $3\ ^1\Sigma^+$ (C) electronic state molecular constants (all values in cm^{-1}). The Y_{00} value is reported relative to the minimum of the $2\ ^1\Sigma^+$ (A) electronic state. The Y_{00} value for the $3\ ^1\Sigma^+$ (C), taking as reference the minimum of the $1\ ^1\Sigma^+$ (X) electronic ground state, can be calculated by adding $14\ 205.28 \pm 0.03\text{ cm}^{-1}$ (Ref. 20) to the value reported in this table. In this case the Y_{00} value for the $3\ ^1\Sigma^+$ (C) electronic state is $19\ 610.93 \pm 0.03\text{ cm}^{-1}$.

| ij | Y_{ij} | σ |
|------|-----------------------------------|-------------------------|
| 00 | 5 405.648 16 | 0.471×10^{-2} |
| 10 | 103.373 687 | 0.111×10^{-1} |
| 20 | 0.830 531 196 | 0.298×10^{-1} |
| 30 | $-0.516\ 356\ 651 \times 10^{-1}$ | 0.477×10^{-4} |
| 40 | $0.117\ 350\ 998 \times 10^{-2}$ | 0.360×10^{-5} |
| 50 | $-0.444\ 358\ 984 \times 10^{-5}$ | 0.130×10^{-6} |
| 01 | 0.183 134 799 | 0.475×10^{-5} |
| 11 | $0.374\ 482\ 065 \times 10^{-1}$ | 0.142×10^{-6} |
| 21 | $-0.204\ 565\ 156 \times 10^{-4}$ | 0.837×10^{-7} |
| 31 | $-0.390\ 739\ 855 \times 10^{-5}$ | 0.243×10^{-7} |
| 41 | $0.151\ 097\ 427 \times 10^{-6}$ | 0.155×10^{-8} |
| 02 | $-0.196\ 063\ 466 \times 10^{-5}$ | 0.314×10^{-8} |
| 12 | $0.101\ 331\ 341 \times 10^{-7}$ | 0.487×10^{-9} |
| 03 | $0.486\ 701\ 747 \times 10^{-11}$ | 0.757×10^{-12} |

TABLE III. Na ⁷Li 1 ¹Π(*B*) electronic states molecular constants and interaction parameters (all values in cm⁻¹).

| (a) Molecular constants and standard deviations for the 1 ¹ Π(<i>B</i>) electronic states | | | | | |
|--|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| <i>v</i> | <i>T_v</i> | <i>σ(T_v)</i> | <i>B_v</i> | <i>σ(B_v)</i> | <i>D_v</i> ^a |
| 0 | 5 978.457 32 | 0.178 × 10 ⁻² | 0.296 915 885 | 0.157 × 10 ⁻⁴ | 0.300 × 10 ⁻⁵ |
| 1 | 6 151.936 96 | 0.667 × 10 ⁻² | 0.290 103 525 | 0.110 × 10 ⁻⁴ | 0.300 × 10 ⁻⁵ |
| 2 | 6 316.398 70 | 0.894 × 10 ⁻³ | 0.284 460 248 | 0.158 × 10 ⁻⁴ | 0.300 × 10 ⁻⁵ |
| 3 | 6 467.981 66 | 0.118 × 10 ⁻² | 0.281 106 954 | 0.143 × 10 ⁻⁴ | 0.300 × 10 ⁻⁵ |
| 4 | 6 620.625 21 | 0.819 × 10 ⁻³ | 0.472 663 506 | 0.198 × 10 ⁻³ | 0.300 × 10 ⁻⁵ |
| 5 | 6 750.899 99 | 0.662 × 10 ⁻² | 0.280 392 893 | 0.672 × 10 ⁻⁴ | 0.300 × 10 ⁻⁵ |
| 6 | 6 860.031 33 | 0.108 × 10 ⁻¹ | 0.296 248 875 | 0.684 × 10 ⁻⁵ | 0.300 × 10 ⁻⁵ |
| (b) Interaction parameters and standard deviations | | | | | |
| <i>vC, vB</i> | <i>η_{v,C,vB}</i> | | <i>σ</i> | | |
| 5,0 | 0.784 303 258 × 10 ⁻¹ | | 0.709 × 10 ⁻⁴ | | |
| 6,0 | 0.687 448 501 × 10 ⁻¹ | | 0.995 × 10 ⁻⁴ | | |
| 7,0 | 0.767 413 749 × 10 ⁻¹ | | 0.828 × 10 ⁻⁴ | | |
| 7,1 | 0.491 376 298 × 10 ⁻¹ | | 0.600 × 10 ⁻⁴ | | |
| 8,1 | 0.396 302 425 × 10 ⁻¹ | | 0.166 × 10 ⁻³ | | |
| 8,2 | 0.678 194 425 × 10 ⁻¹ | | 0.107 × 10 ⁻³ | | |
| 9,2 | 0.576 526 489 × 10 ⁻¹ | | 0.109 × 10 ⁻³ | | |
| 10,2 | 0.421 433 145 × 10 ⁻¹ | | 0.710 × 10 ⁻⁴ | | |
| 10,3 | 0.359 755 082 × 10 ⁻¹ | | 0.119 × 10 ⁻³ | | |
| 11,3 | -0.425 835 676 × 10 ⁻¹ | | 0.953 × 10 ⁻⁴ | | |
| 11,4 | 0.417 566 646 × 10 ⁻¹ | | 0.680 × 10 ⁻⁴ | | |
| 12,4 | 0.105 908 517 × 10 ⁻¹ | | 0.196 × 10 ⁻² | | |
| 12,5 | 0.977 389 719 × 10 ⁻¹ | | 0.854 × 10 ⁻³ | | |
| 13,6 | 0.185 840 560 | | 0.989 × 10 ⁻⁴ | | |

^aThe *D_v* values have been calculated from Kratzer's relation using constants reported by Schmidt-Mink, Müller, and Meyer, and held fixed in calculations.

all the sets is reasonably good. The *G(v)* values and classical turning points, calculated by the Rydberg-Klein-Rees (RKR) method, using the constants of Table VI, are shown in Table VII, and the potential-energy curve is represented in Fig. 10. Unfortunately, this RKR potential curve is not good enough to calculate reliable Franck-Condon overlap integrals in order to obtain the $\langle \Pi | L_+ | \Sigma^+ \rangle$ values.

C. 3 ¹Σ⁺(C)-2 ¹Σ⁺(A) intensities

Relative line intensities are worthy of study since they exhibit a nonthermal behavior as shown in Fig. 11. The strongest 7-0 band transition has a maximum of intensity for

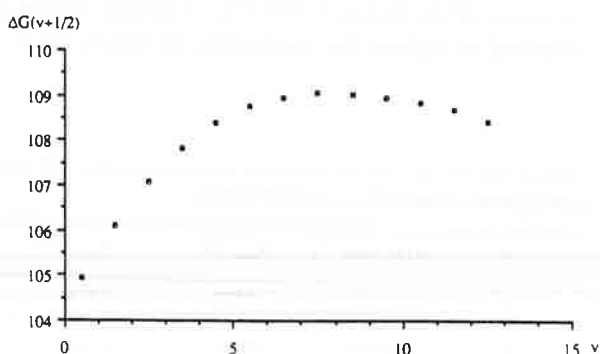


FIG. 9. $\Delta G(v + 1/2)$ values for $0 < v < 13$ of the Na ⁷Li 3 ¹Σ⁺(C) state. The unusual behavior for small *v*, where ΔG increases, denotes a positive *Y*₂₀ (or with *Y*₂₀ ≈ -*ω_vx_v*, a negative *ω_vx_v* value).

the *J* quantum number value equal to the one of the directly ¹Π excited level, i.e., *J* = 29. Anomalies are also due to the heterogeneous perturbation near *J* = 23. For the neighboring transitions, the shape is completely different: the 6-0 curve exhibits two maxima although for the 8-01, no clear maximum can be observed.

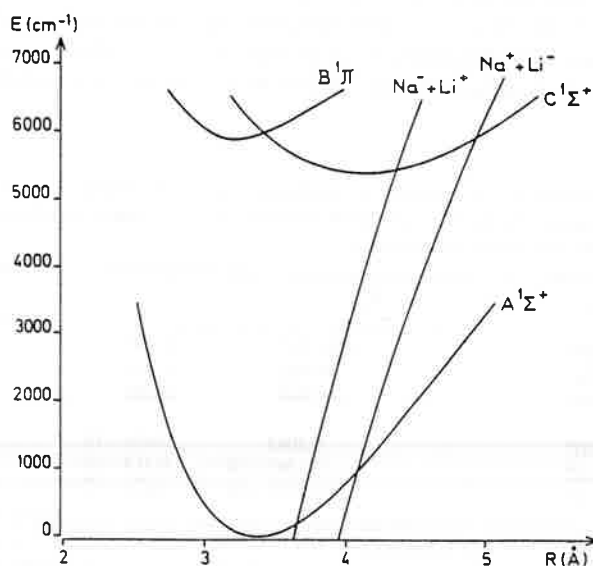


FIG. 10. Potential-energy curves for the excited states treated in this paper. Also indicated are the Coulomb curves for the two ionic configurations.

TABLE IV. Na ⁷Li 3 ¹Σ⁺ (C) electronic state energy values and classical turning points calculated by the "inverted perturbed approach" (IPA) method.

| <i>v</i> | <i>G</i> (<i>v</i>) (cm ⁻¹) | <i>R</i> _{min} (Å) | <i>R</i> _{max} (Å) |
|----------|---|-----------------------------|-----------------------------|
| 0 | 52.2071 | 3.8940 | 4.3855 |
| 1 | 157.1579 | 3.7299 | 4.5758 |
| 2 | 263.2647 | 3.6218 | 4.7088 |
| 3 | 370.3288 | 3.5370 | 4.8184 |
| 4 | 478.1506 | 3.4661 | 4.9148 |
| 5 | 586.5337 | 3.4048 | 5.0027 |
| 6 | 695.2914 | 3.3504 | 5.0849 |
| 7 | 804.2585 | 3.3014 | 5.1627 |
| 8 | 913.3056 | 3.2568 | 5.2373 |
| 9 | 1022.3439 | 3.2161 | 5.3094 |
| 10 | 1131.3173 | 3.1790 | 5.3794 |
| 11 | 1240.1803 | 3.1450 | 5.4479 |
| 12 | 1348.8790 | 3.1135 | 5.5153 |
| 13 | 1457.3437 | 3.0840 | 5.5815 |

VI. DISCUSSION

The spectroscopic constants derived in this work for the 3 ¹Σ⁺ (C) electronic state are compared with previous theoretical and experimental results in Table VIII. The first theoretical predictions are rather scarce and inaccurate. The experimental determination of Kappes *et al.*,⁷ resulting from the observation of transitions involving vibrational quantum numbers greater than 24, could not give accurate constants, but they are nevertheless very useful, since these constants have been used by Schmidt-Mink, Müller, and Meyer¹⁴ to correct their initial determinations. The agreement between our results and those of Schmidt-Mink, Müller, and Meyer¹⁴ is impressive. The *T_e* values differ by only 9 cm⁻¹, while for the rotational constant *B_v* the difference is only 4.0 × 10⁻³ cm⁻¹. A comparison of *G*(*v*) quantities is summarized in Table IX. Differences increase from 0.8 cm⁻¹ for *v* = 0 to 3.5 cm⁻¹ for *v* = 5, then remain quite constant until *v* = 11, with a decrease for *v* = 13. In fact, these small discrepancies (and consequently the differences in *ω_e* values) are probably

TABLE V. Dunham-type *Y_v* coefficients and corresponding standard deviations for the Na ⁷Li 1 ¹Π(B) electronic state calculated as explained in the text (all values in cm⁻¹).

| <i>ij</i> | <i>Y_v</i> | <i>σ</i> |
|-----------------|----------------------------|--------------------------|
| 00 ^a | 5882.937 | 6.358 |
| 10 | 188.982 | 4.242 |
| 20 | -5.840 | 0.588 |
| 01 ^b | 0.3045 | 0.456 × 10 ⁻² |
| 11 ^b | -0.1293 × 10 ⁻¹ | 0.319 × 10 ⁻² |
| 21 ^b | 0.1721 × 10 ⁻² | 0.436 × 10 ⁻³ |

^a The *Y₀₀* value is reported relative to the minimum of the 2 ¹Σ⁺ (A) electronic state. The *Y₀₀* value for the 1 ¹Π(B), taking as reference the minimum of the 1 ¹Σ⁺ (X) electronic ground state, can be calculated by adding 14 205.28 ± 0.03 cm⁻¹ (Ref. 20) to the value reported in this table. In this case the *Y₀₀* value for the 1 ¹Π(B) electronic state is 20 088 ± 6 cm⁻¹.

^b The *Y_{k1}* constants were calculated excluding the *B_v* value for *v* = 4.

TABLE VI. Comparison between Na ⁷Li spectroscopic constants for the 1 ¹Π(B) electronic state obtained previously and in this work (all values in cm⁻¹, except *R_e* in Å).^a

| Spectroscopic constant | Ref. 6 | Ref. 14 | This work |
|-----------------------------------|--------------|-----------|-------------|
| <i>T_e</i> | 20 061.9(2) | 20 091(3) | 20 088(6) |
| <i>ω_e</i> | 209.63(21) | 191.78 | 189(4) |
| <i>ω_ex_e</i> | 9.979(40) | 6.264 | 5.84(59) |
| <i>B_v</i> | 0.322 4(16) | 0.302 4 | 0.304 5(46) |
| <i>α_e</i> | 0.016 92(17) | 0.005 07 | 0.013(3) |
| <i>R_e</i> | 3.119(8) | 3.220 | 3.208(9) |

^a The number in parentheses that follows the quantity denotes the uncertainty in the last quoted digits.

due to our lack of observed vibrational levels of the 3 ¹Σ⁺ (C) electronic state for *v* < 5.

The observation of numerous collision-induced transitions near the directly excited 1 ¹Π(B) *v* = 1 level, both *e* preserving and *e* commuting, allows an accurate evaluation of the Λ-doubling parameter in this vibrational level. Figure 12 depicts the variation of this Λ-doubling (*T_e* - *T_f*) with respect to *J*. A strong anomaly is observed near the perturbed level with *J* = 23 [interaction with 3 ¹Σ⁺ (C), *v* = 7]. The Λ-doubling remains much larger after *J* = 26 (i.e., 0.170 cm⁻¹) than the predicted value (*[J*(*J* + 1)] × *δ* = 0.021 cm⁻¹) derived using the value of *δ* = 3.0 × 10⁻⁵ cm⁻¹ of the Λ-doubling constant reported by Engelke, Ennen, and Meiwes⁶ for *J* values higher than 26. This effect is due to the next interaction between the levels of 1 ¹Π(B), *v* = 1 and 3 ¹Σ⁺ (C), *v* = 8 (see Fig. 6).

The major piece of information derived from the analysis of the 3 ¹Σ⁺ (C)-2 ¹Σ⁺ (A) system is the phenomenon ensuring the transfer of excitation from the 1 ¹Π(B) to the 3 ¹Σ⁺ (C) electronic states. After presenting the various studies performed on other alkali molecules and the hypothesis considered in order to explain the experimental results, we discuss the possible interpretation of the transfer in the case of the NaLi.

In the homonuclear alkali molecules Li₂ and Na₂, a pure electronic energy transfer has been inferred between the electronic states *B* ¹Π_{*u*} and 2 ¹Σ_{*g*}⁺ following selective laser excitation of the *B* state.^{25,26,28-30} Several models have been proposed to explain the mechanism by which the 2 ¹Σ_{*g*}⁺

TABLE VII. Na ⁷Li 1 ¹Π(B) electronic state energy values and classical turning points calculated by the RKR method.

| <i>v</i> | <i>G</i> (<i>v</i>) (cm ⁻¹) | <i>R</i> _{min} (Å) | <i>R</i> _{max} (Å) |
|----------|---|-----------------------------|-----------------------------|
| 0 | 93.7849 | 3.0509 | 3.4215 |
| 1 | 271.0873 | 2.9558 | 3.6137 |
| 2 | 436.7098 | 2.8883 | 3.7621 |
| 3 | 590.6524 | 2.8242 | 3.8901 |
| 4 | 732.9151 | 2.7558 | 4.0048 |
| 5 | 863.4980 | 2.6797 | 4.1101 |
| 6 | 982.4009 | 2.5936 | 4.2095 |

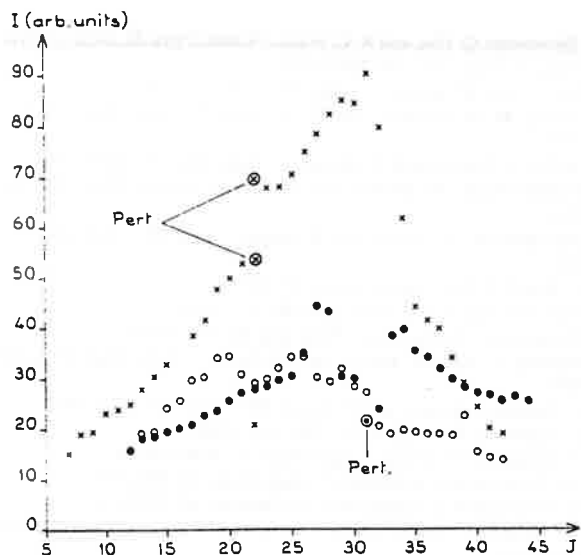


FIG. 11. Intensity variation as a function of the rotational quantum number J for different bands of the $3^1\Sigma^+(C) - 2^1\Sigma^+(A)$ transition: \times , 7-0 band; \bullet , 6-0 band; and \circ , 8-0 band.

state becomes populated. Hussein *et al.*²⁵ using an impact parameter method obtained good agreement with experimental data only for the neighboring vibrational levels close to the resonance. These authors concluded that the collision partner must be the excited Na atom ($3p^2P$). However, Carrot *et al.*²⁶ in the case of Li_2 proposed a possible physical interpretation through collisions of Li_2 with ground-state $2s^2S$ Li atoms. This proposition is consistent with the derivation of Astill *et al.*,^{40,41} who showed that Hussein *et al.*²⁵ have ignored the spin-orbit interaction in their atomic basis set and, consequently, that there is no justification for the assumption that the $3p^2P$ sodium atoms are responsible for the energy transfer and not the $3s^2S$ ground-state Na atoms.

In the case of the NaLi molecule the problem is even much more complicated due to the presence of two molecules Li_2 , Na_2 , the two atoms Na, Li, and the possible formation of trimers and mixed molecules like Na_2Li ,... . The models used in the homonuclear cases (Na_2 and Li_2) are based on the fact that both molecular electronic states, $B^1\Pi_u$ and the $(2)^1\Sigma_g^+$ in the two cases, dissociate to the same combination of atomic states ($3s^2S + 3p^2P$ for Na_2 and $2s^2S + 2p^2P$ for Li_2). But in the NaLi case the corre-

TABLE IX. Comparison between $G(v)$ values for the $3^1\Sigma^+(C)$ electronic state obtained in this work and those calculated by Schmidt-Mink, Müller, and Meyer (Ref. 14). All values in cm^{-1} .

| v | Ref. 14 | This work |
|-----|---------|-----------|
| 0 | 53 | 52.2 |
| 1 | 159 | 157.2 |
| 2 | 266 | 263.3 |
| 3 | 373 | 370.3 |
| 4 | 481 | 478.2 |
| 5 | 590 | 586.5 |
| 6 | 698 | 695.3 |
| 7 | 807 | 804.3 |
| 8 | 916 | 913.3 |
| 9 | 1025 | 1022.3 |
| 10 | 1134 | 1131.3 |
| 11 | 1243 | 1240.2 |
| 12 | 1351 | 1348.9 |
| 13 | 1459 | 1457.3 |

sponding electronic states are correlated with different separated atomic configurations. This means that in the case of the NaLi molecule the energy transfer does not occur in the same way, or at least, an intermediate process plays an important role in the transfer. Also, the observed interactions between the $1^1\Pi(B)$ and the $3^1\Sigma^+(C)$ states provide gates for energy transfer and it becomes hard to distinguish between a pure electronic energy transfer and a rotational energy transfer. Anyhow, it has been observed that the $\Delta J \approx 0$ propensity rule as well the $\Delta E \approx 0$ are respected in the NaLi case too.

VII. SUMMARY

To summarize, our experimental finding of a strong emission in the $3^1\Sigma^+(C) - 2^1\Sigma^+(A)$ band of the NaLi, following Ar^+ laser excitation in a single rovibrational level of the $1^1\Pi(B)$ electronic state has been studied at high-resolution using Fourier-transform spectroscopy. Strong perturbations in the $3^1\Sigma^+(C)$ electronic state have been studied, and the first rovibrational constants for this state reported. It is clear that more theoretical as well as experimental work is needed for complete comprehension of the process (or processes) of energy transfer.

TABLE VIII. Comparison between Na ⁷Li spectroscopic constants of the $3^1\Sigma^+(C)$ electronic state reported previously and this work. All values in cm^{-1} , except R_e in Å. (The numbers in parentheses that follows the quantities denote the uncertainties in the last quoted digits.)

| Ref. | T_e | B_e | α_e | ω_e | $\omega_e x_e$ | R_e |
|-----------|--------------|-------------|---------------|------------|----------------|-------|
| 7 | 18 600(10) | | | 160(10) | 1.1(4) | |
| 11 | | | | 109 | | 4.20 |
| 14 | 19 601(20) | 0.183 5 | -0.000 96 | 105.23 | -0.451 | 4.133 |
| 15 | | | | 117 | | 4.18 |
| This work | 19 610.93(2) | 0.183 13(5) | -0.000 374(5) | 103.373(7) | -0.830(5) | 4.138 |

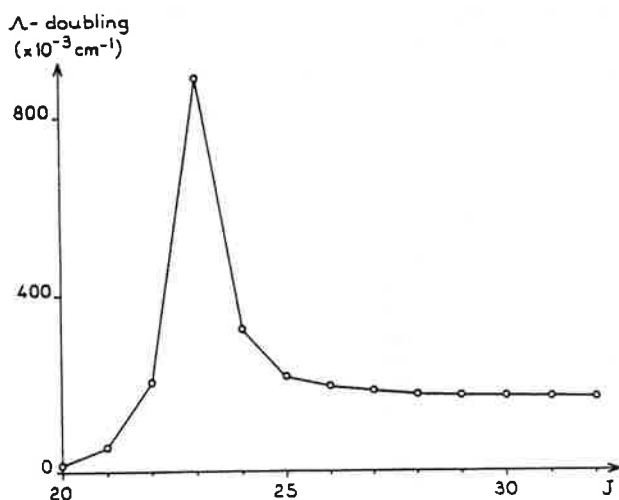


FIG. 12. Na ⁷Li 1 ¹Π(B) Λ doubling ($T_e - T_f$) plotted as a function of the rotational quantum number J .

ACKNOWLEDGMENTS

The technical support of Mrs. J. Chevillard during the records is gratefully acknowledged. C.E.F. would like to thank Dr. T. Gustavsson for lending the nonlinear least-squares computer program GENIT, and teaching us how to use it. Special thanks from C.E.F. to the National Research Council of Brazil (CNPq) for financial support.

¹M. M. Hessel, Phys. Rev. Lett. **26**, 215 (1971).

²C. R. Vidal and M. M. Hessel, J. Appl. Phys. **43**, 2776 (1972).

³Ch. Ottinger, Chem. Phys. **1**, 161 (1973).

⁴D. Poppe, Chem. Phys. Lett. **19**, 63 (1973).

⁵E. J. Bredford, F. Engelke, G. Ennen, and K. H. Meiwes, Faraday Discuss. Soc. Chem. **71**, 233 (1981).

⁶F. Engelke, G. Ennen, and K. H. Meiwes, Chem. Phys. **66**, 391 (1982).

⁷M. M. Kappes, K. O. Marti, P. Radi, M. Schär, and E. Schumacher, Chem. Phys. **107**, 6 (1984).

⁸P. J. Bertocini, G. Das, and A. C. Wahl, J. Chem. Phys. **52**, 5112 (1971).

⁹S. Green, J. Chem. Phys. **54**, 827 (1971).

¹⁰P. Rosmus and W. Meyer, J. Chem. Phys. **65**, 492 (1976).

¹¹P. Habitz, W. H. Schwarz, and R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. **66**, 511 (1977).

¹²W. Müller, J. Flesch, and W. Meyer, J. Chem. Phys. **80**, 3297 (1984).

¹³I. Schmidt-Mink, W. Müller, and W. Meyer, Chem. Phys. **92**, 263 (1985).

¹⁴I. Schmidt-Mink, W. Müller, and W. Meyer, Chem. Phys. Lett. **112**, 120 (1984).

¹⁵A. C. Roach, J. Mol. Spectrosc. **42**, 27 (1972).

¹⁶L. von Szentpaly, Chem. Phys. Lett. **88**, 321 (1982).

¹⁷D. Davies and J. Jones, Chem. Phys. Lett. **81**, 279 (1981).

¹⁸B. Bussery, Y. Achkar, and M. Aubert-Frecon, Chem. Phys. **116**, 319 (1987).

¹⁹C. E. Fellows, J. Vergès, and C. Amiot, Mol. Phys. **63**, 1115 (1987).

²⁰C. E. Fellows, J. Mol. Spectrosc. **136**, 369 (1988).

²¹C. R. Vidal and J. Cooper, J. Appl. Phys. **40**, 3770 (1969).

²²M. M. Hessel and P. Jankowski, J. Appl. Phys. **43**, 209 (1972).

²³C. R. Vidal and F. B. Haller, Rev. Sci. Instrum. **42**, 1779 (1971).

²⁴A. N. Nesmeyanov, *Vapor Pressure of Chemical Elements* (Elsevier, New York, 1963).

²⁵K. Hussein, M. Aubert-Frecon, O. Babaky, J. D'Incan, and J. Vergès, J. Mol. Spectrosc. **114**, 105 (1985).

²⁶F. Carrot, M. Aubert-Frecon, R. Bacis, S. Churassy, and J. Vergès, J. Phys. Lett. **57**, 420 (1986).

²⁷H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules* (Academic, New York, 1986), p. 39.

²⁸C. Effantin, J. D'Incan, A. J. Ross, R. F. Barrow, and J. Vergès, J. Phys. B **17**, 1515 (1984).

²⁹B. Barakat, R. Bacis, S. Churassy, R. W. Field, J. Ho, C. Linton, S. McDonald, F. Martin, and J. Vergès, J. Mol. Spectrosc. **116**, 271 (1986).

³⁰F. Carrot, R. Bacis, S. Churassy, J. Ho, C. Linton, S. McDonald, F. Martin, and J. Vergès, J. Mol. Spectrosc. **119**, 38 (1986).

³¹C. Amiot, C. Crepin, and J. Vergès, Chem. Phys. Lett. **106**, 162 (1984).

³²C. Amiot and J. Vergès, Mol. Phys. **61**, 51 (1987).

³³T. Gustavsson, C. Amiot, and J. Vergès, Mol. Phys. **64**, 293 (1988).

³⁴R. F. Barrow, R. M. Clements, G. Delacretaz, C. Effantin, J. D'Incan, A. J. Ross, J. Vergès, and L. Wöste, J. Phys. B **20**, 3047 (1987).

³⁵R. S. Mulliken, Phys. Rev. **120**, 1674 (1960).

³⁶C. Moore, *Atomic Energy Levels*, Natl. Stand. Ref. Data Ser. Natl. Bur. Stand. No. 35 (U.S. GPO, Washington, DC, 1971).

³⁷H. Hotop and W. C. Lineberger, J. Chem. Phys. Ref. Data **4**, 560 (1975).

³⁸W. M. Kosman and J. Hinze, J. Mol. Spectrosc. **56**, 93 (1975).

³⁹C. R. Vidal and H. Scheingraber, J. Mol. Spectrosc. **65**, 46 (1977).

⁴⁰A. G. Astill, A. J. McCaffery, and B. J. Whitaker, Chem. Phys. Lett. **125**, 33 (1986); Chem. Phys. Lett. **142**, 1 (1987).

⁴¹A. G. Astill, A. J. McCaffery, S. C. Taylor, B. J. Whitaker, and J. Wynn, J. Chem. Phys. **89**, 184 (1988).

Article 4



The NaLi $1^1\Sigma^+(X)$ Electronic Ground State Dissociation Limit.

C. E. Fellows
Laboratoire Aimé Cotton ¹
CNRS II, Bâtiment 505, Campus d'Orsay
91405 Orsay Cedex France

¹The Laboratoire Aimé Cotton is associated with Université Paris-Sud

Abstract

The NaLi $1^1\Sigma^+(X)$ electronic ground state has been studied by Fourier Transform Spectroscopy (FTS) and Laser Induced Fluorescence(LIF) up to near the dissociation limit. The fluorescence has been induced by Ar^+ , Kr^+ and dye (DCM and Rhodamine 6G) laser lines. Fluorescence spectra has been observed up to $v'' = 43$ and accurate molecular constants have been calculated for the electronic ground state after reducing the wavenumbers of 6417 assigned lines in a least-square fit. With the molecular constants an IPA potential curve has been calculated. A value for the dissociation energy of $D_e = 7105.5 \pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$ has been obtained by fitting the energy levels with high vibrational quantum numbers to a multipolar expansion in the inverse power of the internuclear distance. The multipolar expansion coefficients C_6 , C_8 and C_{10} have been obtained, showing a good agreement with theoretical values calculated earlier. In the fluorescence spectrum induced by the 476.5 nm Ar^+ laser line, extra fluorescence series have been observed. The possible collisional energy transfer in the $1^1\Pi(B)$ electronic state at the origin of these lines is discussed.

1 Introduction

The knowledge of the potential energy curves of diatomic molecules, principally the long range part close to the dissociation limit, is of considerable interest for the quantitative understanding of scattering problems, recombination processes, and line broadening phenomena. The diatomic alkali molecules are proving to be a fertile testing ground both of current experimental techniques, such as laser spectroscopy, and of *ab initio* and semi-empirical calculations. Homonuclear molecules of the group are better known than heteronuclear ones, though NaLi has been the subject of detailed *ab initio* calculations performed by Schmidt-Mink¹ *et al.*. In their work sixteen low-lying electronic states of NaLi were investigated by SCF/valence CI calculations including core polarization effects, by means of an effective potential. Regarding the long-range part of the electronic ground state, the theoretical results presented by Schmidt-Mink *et al.*¹, were in disagreement with the experimental results obtained by Engelke *et al.*². These authors have reported a dissociation energy value $D_e = 7068 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ for the $1^1\Sigma^+(\text{X})$ state, after assignment of the observed fluorescence series in the $1^1\Pi(\text{B}) \rightarrow 1^1\Sigma^+(\text{X})$ transition, to 43 bound vibrational levels. Taking into account that the experimental value differed by only 11 cm^{-1} from their calculated value, which was considerably less than the defect of 50 cm^{-1} observed in the calculation of the Li_2 dissociation energy, Schmidt-Mink *et al.*¹ doubted the extrapolated empirical value. Comparing their calculated potential curve with the one obtained by Engelke *et al.*², they concluded that their dissociation energy value was in error by $25 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, and they suggested a value of $7093 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ for the electronic ground state.

In a previous paper³ we reported the results of a study of Ar^+ and Kr^+ laser induced fluorescence spectra. In that paper the studied range of v'' values was limited to $0 \leq v'' \leq 20$, in spite of the fact that a Q(37) series, excited by the 476.5 nm Ar^+ laser line, had been observed up to $v'' = 40$. In this work the obtained molecular constants as well as the IPA potential curve calculated with these constants were in good agreement with the theoretical values obtained by Schmidt-Mink *et al.*¹. Two other subsequent papers dealing with excited electronic states of the NaLi molecule^{4,5} have been published confirming the reliability of theoretical calculations¹.

In the present paper the $1^1\Sigma^+(\text{X})$ electronic ground state of the NaLi molecule is studied nearly up to the dissociation limit by Laser Induced Fluorescence combined with Fourier Transform Spectroscopy. Several excitation wavelengths issued from both Ar^+ , Kr^+ fixed frequency lasers and tunable dye laser (DCM and Rhodamine 6G) have been used to induce fluorescence in the NaLi molecules. High accuracy determinations of rovibronic (v'', J'') term energy values for vibrational levels of the $1^1\Sigma^+(\text{X})$ ground state with v'' ranging from $v'' = 0$ up to $v'' = 43$, which represents 99.5% of the potential curve depth, have been obtained.

In the Section II we present the experimental apparatus with typical observed spectra. In Section III the data treatment is discussed as well as the determination of the parameters and dissociation energy. In Section IV a comparison between our results and others, both experimental and theoretical, is done. Extra fluorescence series observed in the spectrum of the $1^1\Pi(\text{B}) \rightarrow 1^1\Sigma^+(\text{X})$ transition, induced by the 476.5 nm Ar^+ laser line, are shown and their possible origin discussed in Section V. Finally, the conclusions

are presented in Section VI.

2 Experimental

The production of NaLi molecules was ensured by a heat-pipe oven based on a slightly modified version of the model developed by Vidal and Copper⁸. These modifications have been done following the heat-pipe oven constructed by Hessel and Jankowsky⁹ for NaLi molecules production. The heat-pipe used in this work was a double-heated one, and a more detailed explanation of the construction and working principle can be found elsewhere^{3,4,5}.

The optical pumping of the NaLi molecules has been accomplished with the fixed frequency lines of an Ar^+ laser (Spectra Physics 171-19) oscillating in multimode or monomode conditions, by a Kr^+ laser (Coherent Radiation Innova K-3000) lines oscillating only in multimode conditions and by a monomode dye laser (Coherent Radiation 599-21) pumped by an Ar^+ laser operating with DCM or Rhodamine 6G dyes. The fluorescence was focused into the entrance iris of a 2-m optical path length Fourier Transform spectrometer constructed in the Laboratoire Aimé Cotton. A diagram of the experimental setup is shown in Figure 1.

The recorded fluorescence covers a region of $10,000\text{ cm}^{-1}$ in the direction of the lower wavenumbers, and $3,000\text{ cm}^{-1}$ in the direction of higher wavenumbers around the laser line with a resolution limit ranging from 0.020 to 0.080 cm^{-1} . The absolute wavenumber measurement uncertainties vary from 0.005 cm^{-1} for the strongest transitions to 0.030 cm^{-1} for the weaker ones.

The fluorescence induced by these laser lines covers the transitions in the $1^1\Pi(B) \rightarrow 1^1\Sigma^+(X)$ and $2^1\Sigma^+(A) \rightarrow 1^1\Sigma^+(X)$ systems. It has been observed in the homonuclear cases, Na_2 and Li_2 , that the best way to obtain fluorescence up to the highest vibrational quantum levels of the ground state is to pump the first excited $^1\Sigma^+$ electronic state^{10,11}, that is the $2^1\Sigma^+$. The same holds in our case: due to the relative positions of the internuclear equilibrium distances between the $2^1\Sigma^+(A)$ and the $1^1\Sigma^+(X)$, the best way to obtain spectra up to near the dissociation limit of the electronic ground state was to excite the first $^1\Sigma^+$ state *i. e.*, the $2^1\Sigma^+(A)$ state. Typical spectra of the $2^1\Sigma^+(A) \rightarrow 1^1\Sigma^+(X)$ and $1^1\Pi(B) \rightarrow 1^1\Sigma^+(X)$ transitions are shown in Figures 2 and 3 respectively. In the first figure, the series issued from the upper level with $J' = 22$ (P(23), R(21)) is clearly observed up to $v'' = 43$. The second figure shows the well known Q(37) series observable up to $v'' = 40$. A second series (P(47), R(45)) is also present in the spectrum.

3 Analysis

a) Data Reduction and potential energy curve

With a good set of spectroscopic constants, the assignment of the strongest transitions is quite straightforward. To each spectral line a set of rovibronic quantum numbers (v'', J'') is associated which corresponds to a term-value T'' of the ground electronic state. Then,

using the Ritz-Rydberg combination principle, each line with a wavenumber σ is associated with the difference between the term-value, $T'(v', J')$, of the excited electronic state and the corresponding term value, $T''(v'', J'')$, of the ground state by the equation,

$$\sigma = T'(v', J') - T''(v'', J'') .$$

The term-values T'' for the electronic ground state are then developed in a Dunham-type expression,

$$T''(v'', J'') = \sum_{i,j} Y_{ij} [\rho(v'' + 1/2)]^i [\rho^2 J''(J'' + 1)]^j , \quad (3)$$

with $\rho = 1.0$ for the Na^7Li , $\rho = 1.06183215$ for Na^6Li , and Y_{ij} are the Dunham coefficients for the electronic ground state. The term values T' for the excited states are kept as free parameters and are calculated in the fitting.

Using this procedure, a total of 6417 wavenumbers have been reduced to molecular constants in a linear least-squares fit with an RMS error of $5.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. The obtained constants are listed in Table I. The rotationless potential, within the energy range of vibrational quantum numbers from $v'' = 0$ to $v'' = 43$, has been obtained by the "Inverted Perturbation Approach" (IPA). This method, proposed originally by Kosman and Hinze¹², has been developed by Vidal and Scheingraber¹³ who applied this technique to the accurate calculation of potential curves for several diatomic molecules^{14,15}. The same method has been applied by several authors in the studies of dissociation limits of alkaline diatomic molecules^{16,17}.

The IPA method is based on an optimization procedure of the rotationless potential $V_0(r)$, which is the Rydberg-Klein-Rees (RKR) potential¹⁸ calculated using the Dunham-type constants listed in Table I. This RKR potential curve serves as a starting point of the variational method, and to the calculations of the eigenfunctions Ψ_{vJ}^0 and eigenvalues E_{vJ}^0 of the Schrödinger equation. Changing the potential to $V_0(r) + \Delta V_0(r)$ changes the energies according to first order perturbation theory by,

$$\Delta E_{vJ} = \langle \Psi_{vJ}^0 | \Delta V_0(r) | \Psi_{vJ}^0 \rangle . \quad (4)$$

The modifications of the potential curve is described by a linear combination of function $g_i(r)$ which are represented by products of Legendre polynomials and Gaussian functions¹³. In this way,

$$\Delta V_0(r) = \sum_i c_i \cdot g_i(r) , \quad (5)$$

and since the "true" potential can yield the measured eigenvalues E_{vJ}^{Meas} , the coefficients c_i can be calculated by a least-squares fit to the linear system of equations,

$$\Delta E_{vJ} = E_{vJ}^{Meas} - E_{vJ}^0 = \sum_i c_i \langle \Psi_{vJ}^0 | g_i(r) | \Psi_{vJ}^0 \rangle . \quad (6)$$

The corrected potential $V_0(r) + \Delta V_0(r)$ is used for the next iteration step and generally convergence is obtained after two or three iterations. The output of this IPA program yields, for a given vibrational quantum number v'' , the vibrational term-values $G(v'')$, the

rotational constants B_v , and the corresponding turning points r_{min} and r_{max} of the IPA potential. These results are listed in Table II. Using the following data field, $J''(v_{min}, v_{max})$:

$$6(3, 36), 15(0, 34), 22(0, 43), 27(0, 39), 29(0, 36), \\ 31(0, 36), 37(2, 40), 46(3, 32), 51(3, 29), 61(3, 10),$$

the arithmetic means of the deviations $\Delta E_{v,J}$ was 0.005 cm^{-1} after three iterations.

b) Long range potential and dissociation energy

At long enough internuclear distances of the potential energy curve, the potential can be developed in the form,

$$V(r) = D_e - \sum_n C_n/r^n, \quad (1)$$

where the C_n coefficients can be obtained theoretically by second-order perturbation theory. For the ground electronic state of NaLi dissociating into $\text{Na}(3s^2S) + \text{Li}(2s^2S)$ atomic levels, the values of $n = 6, 8$ and 10 , which always contribute to the potential, are positive (attractive)⁶. Leroy and Bernstein⁷ have developed a WKB-based method which yields better results than the formerly used graphical Birge-Sponer extrapolation. In cases where one of the C_n/r^n terms in the potential expansion (1) represents the dominant contribution, estimates of the C_n coefficients, as well as the dissociation energy D_e , can be derived from the slope of a Leroy-Bernstein plot,

$$\frac{dG(v)}{dv} = K_n[D_e - G(v)]^{(n+2)/2n}; K_n \propto C_n^{-1/n}, \quad (2)$$

of the measured vibrational term values $G(v)$. In our case Equation (1) has been used in order to fit the higher energy values of the ground state potential curve.

At small internuclear distances r the increasing overlap of the electron clouds of the two atoms leads both to the addition of exchange terms to the potential, and to the increasing inappropriateness of Equation (1) for describing the coulombic interaction. Equation (1) then becomes,

$$V(r) = D_e - \sum_n \frac{C_n}{r^n} - V_{exch}, \quad (7)$$

where V_{exch} is the exchange energy term which increases exponentially with decreasing r value⁶. Since the breakdown of Equation (1) can be correlated with the decreasing distance between the two atoms, it seems reasonable to link a lower limit for the validity of this equation with some measure of the atomic radii. It has been suggested by Leroy⁶ that Equation (1) should not be used at distances smaller than

$$r > 2[\langle r_A^2 \rangle^{\frac{1}{2}} + \langle r_B^2 \rangle^{\frac{1}{2}}], \quad (8)$$

where $\langle r_A^2 \rangle$ and $\langle r_B^2 \rangle$ are the expectation values of the squares of the outer electron radii of atoms A and B, respectively.

In the NaLi $1^1\Sigma^+(X)$ electronic ground state case, that dissociates to Na($3s^2S$) and Li($2s^2S$) atomic states, the lower limit for r can be calculated by taking empirical values¹⁹ for $\langle r^2 \rangle$, and is found to be about 9.1 Å.

From the IPA potential energy curve listed in Table II it can be observed that the highest r_{max} value is lower than this lower limit calculated above. This means that the contribution of the exchange term V_{exch} is still important in the observed region of the potential curve, and that the equation (7) is more appropriate in this case than equation (1). Another problem can be discussed here too. As seen above, an estimate of the leading coefficient C_n ($n = 6$)⁶, and of the dissociation energy D_e , can be obtained by fitting the quantity $dG(v)/dv \approx \frac{1}{2}[G(v+1) - G(v-1)]$ as a function of v using the expression of $dG(v)/dv$ in equation (2). But, as has been shown above, the r range is still quite far from the lower acceptable limit of validity of Equation (1), and even farther from the case where only *one* of the C_n terms represents the dominant contribution. This means that by directly using Equation (2) in a trial to obtain the C_6 and the D_e values, results can be biased by other contributions of higher order terms in the multipolar expansion. For all these reasons Equation (7) has been used in the fitting of the long-range part of the potential curve.

The choice of the external turning points and the corresponding energy values to be used in the fit has been done following Leroy's⁶ suggestion that the term $n + 2$ of the multipolar expansion in (7) is no longer valid for $r \lesssim (2C_{n+2}/C_n)^{1/2}$. Using the theoretical values for the C_6 and C_8 coefficients^{20,21,22}, we can obtain a range of r values varying from 5.7 to 6.1 Å. Taking into account these values the vibrational quantum numbers above $v'' \geq 37$, which corresponds to a r_{max} value greater than 6.1 Å, have been considered. As will be discussed below, the C_{10}/r^{10} term, although certainly without physical meaning, has been introduced in the calculations in order to obtain reliable parameters C_6 and C_8 . The fitting has been performed using the following truncated expression:

$$V(r) = D_e - \frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} - C_{ex}e^{-ar} , \quad (9)$$

where the expression for $V_{exch} = C_{ex}e^{-ar}$ has already been used by other authors^{26,27,28}.

The fit of the $V(r)$ potential energy values by equation (9) has been performed using the following procedure:

- In a first step all the coefficients were left free and the calculations performed.
- Secondly, D_e , C_{ex} , C_6 , C_8 and C_{10} parameters have been held fixed with the values obtained in the first step and C_{ex} and a calculated as free parameters.
- After that C_{ex} and a have been fixed with the values obtained in the second step, and D_e and C_6 fixed with values calculated in the first step. C_8 and C_{10} are then left free to calculations.
- In a final step, D_e and C_6 are left free and all other coefficients fixed in their last obtained values.

The last three steps have been repeated until convergence was reached for all determinations. The values of D_e , the van der Waals coefficients $C_{6,8,10}$ and constants C_{ex} , and a of the exchange term obtained in this procedure are shown in Table III, item a). The uncertainty in C_6 is estimated to be 2%, while the higher coefficients C_n and exchange energy constants may have larger errors.

Some comments can be made about the C_{10} value listed on Table III. Comparing this value with the theoretical one, it can be noted that the first is greater than the latter. If the condition $r \lesssim (2C_{n+2}/C_n)^{1/2}$ is now applied for the couple of coefficients C_8 and C_{10} reported by Tang *et.al.*²⁰, it can be noted that the lower limit of r becomes 7.15 Å. As mentioned by Leroy³⁰, in the case where this condition is not fulfilled the C_{10} value can be unrealistically large. This means in practice "that in a region where the third ($n=10$) second order perturbation term makes a reasonably large contribution to the potential, it cannot be adequately represented by the asymptotic C_{10}/r^{10} form"³⁰.

In order to correct the C_{10} value a simple action has been employed. Following the observations that in the molecular states that arise from pairs of S atomic states, an empirical relation has been suggested by Leroy³⁰,

$$C_{10} \approx (4/3)(C_8)^2/C_6 .$$

Using the C_6 and C_8 values determined above $C_{10} = 0.341 \text{ cm}^{-1}\text{Å}^{10}$ has been calculated. With this value new calculations have been performed using only the r_{max} values in the potential curve greater than 7.15 Å. For these calculations, in a first step the D_e , C_6 , C_8 and C_{10} were held fixed with new values for C_{ex} and a calculated. Then, these latter held fixed with D_e and C_6 , C_8 and C_{10} left as free parameters in the calculations. Finally, D_e and C_6 were left free and the other parameters constrained to their last obtained values. This procedure has been repeated, as above, until a convergence was reached. The values of D_e , the C_n 's coefficients, and the exchange energy constants C_{ex} and a obtained in this way are listed in Table III item b).

From Table III it can be observed that the difference in the dissociation energy values obtained in each procedure differs only by 0.3 cm^{-1} . The calculated standard deviation for the D_e values in the final iteration, was about 0.4 cm^{-1} in both procedures, showing that the observed discrepancy between these two values is in the range of the calculated standard deviation.

In addition, considering that the highest experimental vibrational quantum level observed in the spectra is still 34 cm^{-1} away from the calculated D_e , it is preferable to overestimate the error. The value of $D_e = 7105.5 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ is obtained for the dissociation energy value of the $1^1\Sigma^+(\text{X})$ electronic ground state.

4 Comparisons with previous results

a) Potential energy curves

It is interesting to compare our potential energy values with those calculated theoretically by Schmidt-Mink *et al.*¹. The agreement is impressive, as can be verified in Figure

4 where the differences $\Delta G(v)$ between experimental and theoretical $G(v)$ values versus the experimental $G(v)$ values up to $v'' = 24$ are plotted. The maximum difference is less than 3 cm^{-1} . Unfortunately, the theoretical data are only available up to this vibrational quantum level, and no further comparison can be made for higher vibrational levels.

b) Dissociation energy

With the obtained value for the dissociation energy of the $1^1\Sigma^+(\text{X})$ electronic state, a comparison with previous experimental and theoretical results, can be done. Engelke *et. al.*² reported an experimental dissociation energy value of $7068 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$. The difference with our determination reaches 37 cm^{-1} . Two possibilities can explain this discrepancy. The first one, suggested by Fellows *et. al.*³, is that in the molecular constant reduction of their wavenumbers both the ground state and the excited state $1^1\Pi(\text{B})$ state data have been simultaneously fitted. With the $1^1\Pi(\text{B})$ state being strongly perturbed⁵, the Dunham type constants obtained for the ground state can be affected by this kind of fitting.

The second possibility concerns the assignment of the higher vibrational bound levels observed in their experiment. As seen in Figure 3, the stronger Q(37) series appear with groups of bell-shaped lines (that will be discussed in the next Section), and with a series of P(47), R(45) doublets. These doublets have been observed only in the endest part of the spectrum excited by the 476.5 nm Ar^+ laser line oscillating in multimode conditions. No lines belonging to this series have been observed for low values of the vibrational quantum levels, surely due to the unfavorable Franck-Condon factors for this transition. Engelke *et. al.*², using the same Ar^+ laser line, assigned only transitions to the Q(37) series. It is not impossible that these P(47), R(45) transition wavenumbers have been inserted in the fit as being Q(37) lines. It should be pointed that we performed the same error in a first analysis of the spectrum.

The dissociation energy value $7093 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, reported by Schmidt-Mink *et. al.*¹, differs from the one reported here by 12 cm^{-1} . This discrepancy has been introduced in their evaluation simply because they corrected their calculated potential energy curve using Engelke's potential energy curve as reference. Their original value of 7057 cm^{-1} differs from our value of 7105 cm^{-1} by 48 cm^{-1} . In a similar calculation performed on Li_2 , the differences between Schmidt-Mink *et. al.*³¹ predicted value and the best experimental determination of Vergès *et. al.*³² reaches 50 cm^{-1} . The discrepancy is of the same order of magnitude as the 48 cm^{-1} found in the NaLi case.

c) Multipolar expansion and C_n parameters

The results obtained in the present work are compared with previous theoretical results in Table III. A graphical representation of the energy contributions of each of the parameters C_n and V_{exch} is shown in Figure 5. The contribution of the C_{10}/r^{10} term is anomalously strong, even greater than the C_8 contribution, differing completely from the "normal" shape of the other C_n/r^n terms. On the other hand, the contribution of the exchange energy is very weak. These facts support the discussion in the previous Section about the validity of the $n=10$ term in the multipolar expansion when r is lower than

$(2C_{10}/C_8)$. It can be clearly noted from this figure that the behavior of the C_{10} term is completely different to that expected for a $1/r^{10}$ dependence. This anomalous contribution therefore clearly affects the exchange energy term.

Secondly, the same analysis can be made for the C_n coefficients and exchange energy constants, C_{ex} and a , listed in Table III, calculated for r values greater than $(2C_{10}/C_8)$ as discussed in the end of Section III. Plotting their contributions in Figure 6, it can be noted that the behaviours change drastically. The three coefficients C_6 , C_8 and C_{10} present now an expected shape, typical of the $1/r^n$ asymptotic form. The exchange energy contribution is now greater than in the previous case. Evidently, the possibility of the exchange energy term being still mixed with higher order van der Waals terms ($1/r^n$, with $n=12, 14, \dots$) can not be discarded and possibly, this last term should be considered as a global contribution of all those neglected in the multipolar expansion near the dissociation limit.

d) Vibrational quantum number at dissociation

With the obtained dissociation energy value, the last bound vibrational quantum level of the $1^1\Sigma^+$ ground state can be estimated in the following procedure. Integrating Equation (2) gives⁶

$$G(v) = D_e - [(v_D - v)H_n]^{2n/(n-2)}; \quad H_n = \frac{\bar{H}_n}{\mu^{1/2}[C_n]^{1/n}}, \quad (10)$$

where $n = 6$, μ is the reduced mass of the molecule, v_D is an integration constant and \bar{H}_n is a tabulated constant⁶ ($\bar{H}_6 = 19.94336$ assuming units of energy, length, and mass to be cm^{-1} , \AA , and amu , respectively). For $n > 2$ v_D takes the physical significance of the effective vibrational quantum number at the dissociation limit. Using the value $D_e = 7105.5 \text{ cm}^{-1}$, and plotting $[D_e - G(v)]^{1/3} = H_6(v_D - v)$ as a function of v (Figure 7), the value $v_D \approx 48.5 \text{ cm}^{-1}$ is derived. From the same Figure an estimated value for C_6 equal to $8.594 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}\text{\AA}^6$ can be obtained, being in reasonable agreement with the C_6 values in Table III. With the v_D value obtained by Equation (10), being generally a non-integer one, the value of the last bound vibrational quantum number for the $1^1\Sigma^+(X)$ electronic ground state can be predicted equal to 48.

5 Extra fluorescence series

As discussed above, in the $1^1\Sigma^+(X) \rightarrow 1^1\Pi(B)$ transition fluorescence spectrum induced by the 476.5 nm Ar^+ laser line, apart the Q(37) and the P(47)/R(45) series, some extra fluorescence series forming well resolved packets of lines have been observed. From the beginning, the supposition that this series were produced by direct excitation of the laser line seemed reasonable. In order to verify this hypothesis, an intra-cavity etalon (Spectra Physics Model 589C air spaced etalon) has been introduced in the Ar^+ laser, reducing the linewidth of the laser line from 6 GHz to about 30 MHz. Tuning the etalon in the range of the gain profile where a monomode oscillation could be ensured, it has been observed that

- the Q(37) series was always excited,

- the P(47), R(45) series was no more excited when the mode is tuned out of one of the edges of the monomode range.

In Figure 8 we show the extreme part of the fluorescence spectrum induced by a monomode oscillation tuned near the center of the gain profile of the transition. Extra fluorescence series are observed with intensity distributions differing drastically from those of main Q(37) series. These lines have been assigned as being Q-lines with J -values around 37 (series 1 and 2). Their wavenumbers have been introduced in the global fitting, using Equation (3), and the corresponding T' values from the $1^1\Pi(B)$ calculated as explained in Section IIIa.

A vibrational assignment of these excited term values has not been possible using the constants reported previously⁵ due to the fact that they involve excited vibrational levels of the $1^1\Pi(B)$ electronic state higher than the previously observed ones⁵. Using the theoretical data from Schmidt-Mink *et al.*¹, a tentative assignment gave $v' = 14$ for series 1, $v' = 16$ for series 2 and $v' = 15$ for the main series, corresponding to the vibrational assignment of Engelke *et al.*². The term values T' for the three series are represented as a function of $J(J + 1)$ in Figure 9.

If the intensities in these extra fluorescence series are taken into account, some interesting features can be observed. In Figure 10 the normalised intensities are plotted as a function of the vibrational quantum number for each series. It can be seen that the most intense lines have rotational quantum numbers :

- displaced to J values higher than 37 in the series 1;
- displaced to J values lower than 37 in series 2.

Also, an asymmetry in the intensity distribution for both series is observed, the second more intense line corresponding to a T' energy value closer to the upper state energy of the Q(37) transition directly excited by the laser line (cf. Figure 9).

The extra fluorescence series are not directly populated by the laser for two reasons:

- the difference between the energies of the excited levels and the corresponding ones of the $1^1\Sigma^+(X)$ ground state is not equal to the energy provided by the laser line;
- the intensity distribution for the series 1 and 2 are not similar to that of the main series.

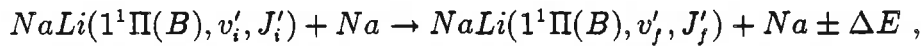
Disregarding a direct optical pumping by the laser line, the possibility that seemed the most plausible is a collisional energy transfer from the directly excited $J'=37$ rotational level. This hypothesis is strengthened after consideration of the collisional energy transfer studies performed in the Na_2 ³³, Li_2 ³⁴ and N_2^+ ^{35,36} molecules. This hypothesis can explain the intensity variation to the smaller J values in series 2 for which the transfer is done to higher vibrational quantum levels, as well as the intensity shift to higher J values in series 1, for which the transfer is done to lower vibrational quantum levels.

Concerning the $\Delta J \sim 0$ and the $\Delta E \sim 0$ "propensity rules" observed in the previous studies^{33,34,35,36}, there seems to be a compromise between the final rovibrational energy and

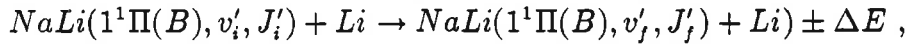
the initial one. If the $\Delta E \sim 0$ rule were the more efficient the transfer should be more important to $J = 33$ in series 1, and to $J = 40$ in series 2, which is not observed in the spectra of Figure 8. The same remark can be made for the $\Delta J \sim 0$ rule. If this last "propensity rule" were more important, the most intense lines in series 1 and 2 would be those with $J' = 37$, and not $J' = 35$ and 39, respectively. It can be observed that a compromise between these two rules are satisfied, leaving room to believe that a collisional energy transfer is the responsible for this phenomenon. However, the asymmetric shift in the intensity profile for Series 1 and 2 seems to be proof that, contrary to the suggestion of Katayma^{35,36}, that the $\Delta E \sim 0$ rule is not negligible in the transfer process.

It must be noted that a possibly a similar phenomena was observed by Engelke *et al.*³⁷ in the NaLi molecule after excitation of the $1^1\Pi(B)$ electronic state with the 496.5 nm Ar^+ laser. Unfortunately, in this article no assignments of the transitions involved in the process, nor the intensity profiles of the lines has been shown, and therefore no comparisons can be made.

Considering the works of Hussein *et. al.*³³ in the Na_2 and that of Carrot *et. al.*³⁴ in the Li_2 case, possible reactions between the NaLi molecules and the Na and Li atoms can be supposed,



or,



where the the Na and Li atoms can be either in their electronic ground state ($3s^2S$ and $2s^2S$, respectively) or in their first excited states ($3p^2P$ and $2p^2P$, respectively). Another possibility is that the reaction partners can be the Ar buffer gas atoms, but they are less numerous in quantity in the reaction region, i.e., in the central part of the heat-pipe, and their action in the process may be neglected. Unfortunately, the experimental data concerning this collisional phenomenon is still not sufficient to permit a quantitative study of the problem.

6 Conclusion

In this paper improved molecular constants have been obtained for the $1^1\Sigma^+(X)$ electronic ground state of the NaLi molecule. With these constants an IPA potential curve has been calculated. The van der Waals coefficients and the exchange energy constants have been derived through a study of the long-range tail of the potential curve. A new value for the dissociation energy $D_e = 7105.5 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ has been obtained, correcting those reported previously. With this dissociation energy value for the $1^1\Sigma^+(X)$ ground state, the dissociation energy for the excited states of the NaLi molecule observed experimentally^{4,5} can be estimated. For the $2^1\Sigma^+(A)$ and the $1^1\Pi(B)$ electronic states that dissociate into the atomic products $Na(3s^2S_{1/2}) + Li^*(2p^2P_{1/2})$, the dissociation limit energy can be derived from the relation,

$$D_e = \sigma[Na(3s) + Li(2p) \rightarrow Na(3s) + Li(2s)] + D_e(1^1\Sigma^+(X)) - T_e .$$

The quantity σ can be obtained from atomic data³⁸:

$$\sigma = 14904.00 \text{ cm}^{-1},$$

and T_e is the minimum of the potential curve. With $T_e = 14205.28 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1}$ for the $2^1\Sigma^+(A)$ state⁴ and $T_e = 20088 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ for the $1^1\Pi(B)$ state⁵, we obtain:

$$D_e(2^1\Sigma^+(A)) = 7804.3 \pm 1 \text{ cm}^{-1},$$

and,

$$D_e(1^1\Pi(B)) = 1921 \pm 6 \text{ cm}^{-1}.$$

For the $3^1\Sigma^+(C)$ electronic state⁵ the T_e value is equal to $19610.93 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1}$, and considering that this electronic state dissociates to the atomic products $\text{Na}(3p^2P_{1/2}) + \text{Li}^*(2s^2S_{1/2})$, the dissociation energy can be calculated by:

$$D_e = \sigma[\text{Na}(3p) + \text{Li}(2s) \rightarrow \text{Na}(3s) + \text{Li}(2s)] + D_e(1^1\Sigma^+(X)) - T_e.$$

Using $\sigma = 16968.00 \text{ cm}^{-1}$ ³⁸,

$$D_e(3^1\Sigma^+(C)) = 4462.67 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1}.$$

Some anomalies in the fluorescence spectrum induced by the 476.5 nm of the Ar^+ laser line have been observed, and the possibility of these anomalies being generated by a collisional energy transfer discussed. It is interesting to note that in spite of observation of the two "propensity rules" $\Delta J \sim 0$ and the $\Delta E \sim 0$, an assymetry can be observed in the intensity profile of both series. This behaviour implies that the $\Delta E \sim 0$ rule is more important than the $\Delta J \sim 0$, at least in the $\Delta v = \pm 1$ collisional energy transfer conditions, but the lack of experimental data rules out extrapolation.

Acknowledgments

The author would like to thank Drs. J. Vergès and C. Amiot for suggestions and critical reading of the manuscript. Prof. Dr. C. R. Vidal from the Max Planck Institut (Munich) is gratefully acknowledged for kindly supporting us with his IPA computer program. The technical support of Mrs. J. Chevillard during the recording of the spectra is gratefully acknowledged too. Special thanks to the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq/Brazil) for a research grant.

7 References

- ¹I. Schmidt-Mink, W. Müller and W. Meyer, *Chem. Phys. Lett.*, **112**, 120 (1984).
- ²F. Engelke, G. Ennen and K. H. Meyes, *Chem. Phys.*, **66**, 391 (1982).
- ³C. E. Fellows, J. Vergès and C. Amiot, *Mol. Phys.*, **63**, 1115 (1988).
- ⁴C. E. Fellows, *J. Mol. Spectrosc.*, **136**, 369 (1988).
- ⁵C. E. Fellows, J. Vergès and C. Amiot, *J. Chem. Phys.*, to appear.
- ⁶R. J. Leroy, *Molecular Spectroscopy, Specialist Periodical Reports* (Chemical Society Burlington House, London), Vol. 1, pg. 113 (1973).
- ⁷R. J. Leroy and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **52**, 3869 (1970).
- ⁸C. R. Vidal and J. Cooper, *J. Appl. Phys.*, **40**, 3370 (1969).
- ⁹M. M. Hessel and P. Jankowsky, *J. Appl. Phys.*, **43**, 209 (1972).
- ¹⁰R. F. Barrow, J. Vergès, C. Effantin, K. Hussein and J. D'Incan, *Chem. Phys. Lett.*, **104**, 179 (1984).
- ¹¹J. Vergès, R. Bacis, B. Barakat, P. Carrot, S. Churrasy and P. Crozet, *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 203 (1983).
- ¹²W. M. Kosman and J. Hinze, *J. Mol. Spectrosc.*, **56**, 93 (1975).
- ¹³C. R. Vidal and H. Scheingraber, *J. Mol. Spectrosc.*, **65**, 46 (1977).
- ¹⁴M. Raab, G. Höning, W. Demtröder and C. R. Vidal, *J. Chem. Phys.*, **76**, 4370 (1982).
- ¹⁵C. R. Vidal, *Proceedings of the International Conference on Laser 81*, (Society of Optical Quantum Electronics, Mc Lean, VA), p. 199 (1981).
- ¹⁶H. Weickenmeier, U. Diemer, M. Wahl, M. Raab, W. Demtröder and W. Müller, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5354 (1988).
- ¹⁷C. Amiot, W. Demtröder and C. R. Vidal, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5265 (1988).
- ¹⁸R. N. Zare, A. L. Schmeltekopf, W. J. Hartrop and D. L. Albritton, *J. Mol. Spectrosc.*, **46**, 37 (1973).
- ¹⁹T. R. Proctor and W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2063 (1977).
- ²⁰K. T. Tang, J. M. Norbeck and P. R. Certain, *J. Chem. Phys.*, **64**, 3063 (1976).
- ²¹M. E. Rosenkrantz, R. M. Regan and D. D. Konowalow, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2804 (1985).

- ²²B. Bussery, Y. Achkar and M. Aubert-Frécon, *Chem. Phys.*, **116**, 319 (1987).
- ²³W. Müller, J. Flesch and W. Meyer, *J. Chem. Phys.*, **80**, 3297 (1984).
- ²⁴A. Dalgarno and W. D. Davison, *Mol. Phys.*, **13**, 479 (1967).
- ²⁵M. Movre and R. Beuc, *Phys. Rev. A*, **31**, 2957 (1985).
- ²⁶E. A. Mason and L. Monlick, "Advances in Chemical Physics, J. O. Hirschfelder, Ed., Vol XII, Willey, New York, p. 329 (1967).
- ²⁷H. O. Knox and M. R. H. Rudge, *Mol. Phys.*, **17**, 377 (1969).
- ²⁸D. D. Konowalow and M. E. Rosenkrantz, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1099 (1982).
- ²⁹*Numerical Recipes : The Art of Scientific Computing*, W. H. Press, Cambridge University Press, 1st edition (1988).
- ³⁰R. J. Leroy, *Can. J. Phys.*, **52**, 246 (1974).
- ³¹I. Schmidt-Mink, W. Müller and W. Meyer, *Chem. Phys.*, **92**, 263 (1985).
- ³²J. Vergès, R. Bacis, B. Barakat, P. Carrot, S. Churassy and P. Crozet, *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 203 (1983).
- ³³K. Hussein, M. Aubert-Frécon, O. Babaky, J. D'Incan and J. Vergès, *J. Mol. Spectrosc.*, **114**, 105 (1985).
- ³⁴F. Carrot, M. Aubert-Frécon, R. Bacis, S. Churrassy and J. Vergès, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 420 (1986).
- ³⁵D. H. Katayama, *J. Chem. Phys.*, **81**, 3495 (1984).
- ³⁶D. H. Katayama, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 657 (1985).
- ³⁷F. Engelke, G. Ennen and K. H. Meiwes-Broer, *Chem. Phys.*, **83**, 187 (1984).
- ³⁸C. E. Moore, "Atomic Energy Levels", Vol. 1, Circular of the National Bureau of Standards, Washington, DC, 1949.

Table I
 Dunham type coefficients^{a)} of the $1^1\Sigma^+(X)$ state of NaLi (in cm^{-1}).

| i | j | Y_{ij} | $\sigma(Y_{ij})$ |
|-----|-----|---------------------|------------------|
| 1 | 0 | 0.2564577125 (03) | 0.1448 (-02) |
| 2 | 0 | -0.1580845559 (01) | 0.6081 (-03) |
| 3 | 0 | -0.1412766424 (-01) | 0.1229 (-03) |
| 4 | 0 | 0.1171473280 (-02) | 0.1193 (-04) |
| 5 | 0 | -0.8917886748 (-04) | 0.2305 (-06) |
| 6 | 0 | 0.3270248875 (-05) | 0.4516 (-07) |
| 7 | 0 | -0.4500752424 (-07) | 0.1400 (-08) |
| 8 | 0 | -0.9643387672 (-09) | 0.4536 (-10) |
| 9 | 0 | 0.3069211266 (-10) | 0.1847 (-11) |
| 10 | 0 | 0.7252211760 (-12) | 0.2865 (-13) |
| 11 | 0 | -0.4854608185 (-13) | 0.1000 (-14) |
| 12 | 0 | 0.1025255632 (-14) | 0.1593 (-16) |
| 13 | 0 | -0.1090410512 (-16) | 0.2434 (-18) |
| 14 | 0 | 0.5142022685 (-19) | 0.2036 (-20) |
| 0 | 1 | 0.3757851523 (00) | 0.5868 (-05) |
| 1 | 1 | -0.3022078639 (-02) | 0.2364 (-05) |
| 2 | 1 | -0.6300758605 (-04) | 0.8839 (-06) |
| 3 | 1 | 0.7730518910 (-05) | 0.2504 (-06) |
| 4 | 1 | -0.7229416504 (-06) | 0.2889 (-07) |
| 5 | 1 | 0.2653126012 (-07) | 0.1193 (-08) |
| 6 | 1 | 0.2848666757 (-09) | 0.5707 (-10) |
| 7 | 1 | -0.5972530277 (-10) | 0.1281 (-11) |
| 8 | 1 | 0.1578537000 (-11) | 0.4442 (-13) |
| 9 | 1 | 0.9286623741 (-14) | 0.3144 (-15) |
| 10 | 1 | -0.5326452775 (-15) | 0.3744 (-16) |
| 11 | 1 | -0.3298356317 (-16) | 0.9513 (-18) |
| 12 | 1 | 0.1646899433 (-17) | 0.3000 (-19) |
| 13 | 1 | -0.2659488234 (-19) | 0.5500 (-21) |
| 14 | 1 | 0.1527331124 (-21) | 0.3937 (-23) |
| 0 | 2 | -0.3184897239 (-05) | 0.5411 (-08) |
| 1 | 2 | -0.5876226640 (-07) | 0.3101 (-08) |
| 2 | 2 | 0.7342315834 (-08) | 0.6694 (-09) |
| 3 | 2 | 0.2878816397 (-09) | 0.6079 (-10) |
| 4 | 2 | -0.2602141857 (-09) | 0.5519 (-11) |
| 5 | 2 | 0.3391962559 (-10) | 0.5153 (-12) |
| 6 | 2 | -0.2214642060 (-11) | 0.1912 (-13) |
| 7 | 2 | 0.8411005040 (-13) | 0.8452 (-15) |
| 8 | 2 | -0.1903415401 (-14) | 0.3159 (-16) |
| 9 | 2 | 0.2405265907 (-16) | 0.4898 (-18) |
| 10 | 2 | -0.1319242141 (-18) | 0.2902 (-20) |
| 0 | 3 | 0.1553156748 (-10) | 0.1510 (-11) |
| 1 | 3 | 0.1080199206 (-10) | 0.9323 (-12) |
| 2 | 3 | -0.3184700783 (-11) | 0.2161 (-12) |
| 3 | 3 | 0.3971760179 (-12) | 0.2295 (-13) |
| 4 | 3 | -0.2360545815 (-13) | 0.1208 (-14) |
| 5 | 3 | 0.6628023317 (-15) | 0.3049 (-16) |
| 6 | 3 | -0.7205435326 (-17) | 0.2937 (-18) |

^{a)} The number in parentheses that follows the quantity is the exponent of 10 that multiplies the quantity.

Table II

Vibrational term values $G(v'')$, turning points r_{min} and r_{max} and rotational constants $B_{v''}$ for the rotationless IPA potential obtained using the constants of Table II. (All values in cm^{-1} , except r_{min} and r_{max} in Ångstroms).

| v'' | $G(v'')$ | r_{min} | r_{max} | $B_{v''} \times 10^2$ |
|-------|----------|-----------|-----------|-----------------------|
| 0 | 127.832 | 2.7401 | 3.0535 | 37.43002 |
| 1 | 381.122 | 2.6406 | 3.1866 | 37.11105 |
| 2 | 631.115 | 2.5762 | 3.2850 | 36.79080 |
| 3 | 877.788 | 2.5263 | 3.3696 | 36.46641 |
| 4 | 1121.117 | 2.4847 | 3.4463 | 36.13706 |
| 5 | 1361.068 | 2.4488 | 3.5181 | 35.80265 |
| 6 | 1597.603 | 2.4170 | 3.5864 | 35.46308 |
| 7 | 1830.678 | 2.3884 | 3.6522 | 35.11801 |
| 8 | 2060.250 | 2.3623 | 3.7162 | 34.76681 |
| 9 | 2286.274 | 2.3385 | 3.7790 | 34.40883 |
| 10 | 2508.699 | 2.3164 | 3.8407 | 34.04341 |
| 11 | 2727.472 | 2.2958 | 3.9019 | 33.67000 |
| 12 | 2942.532 | 2.2766 | 3.9627 | 33.28811 |
| 13 | 3153.812 | 2.2586 | 4.0224 | 32.89721 |
| 14 | 3361.239 | 2.2416 | 4.0842 | 32.49661 |
| 15 | 3564.735 | 2.2255 | 4.1452 | 32.08549 |
| 16 | 3764.218 | 2.2104 | 4.2067 | 31.66288 |
| 17 | 3959.599 | 2.1961 | 4.2689 | 31.22769 |
| 18 | 4150.783 | 2.1826 | 4.3319 | 30.77880 |
| 19 | 4337.668 | 2.1697 | 4.3959 | 30.31509 |
| 20 | 4520.143 | 2.1575 | 4.4612 | 29.83542 |
| 21 | 4698.088 | 2.1458 | 4.5279 | 29.33858 |
| 22 | 4871.372 | 2.1345 | 4.5963 | 28.82322 |
| 23 | 5039.856 | 2.1238 | 4.6667 | 28.28776 |
| 24 | 5203.386 | 2.1136 | 4.7393 | 27.73039 |
| 25 | 5361.800 | 2.1041 | 4.8145 | 27.14904 |
| 26 | 5514.924 | 2.0953 | 4.8928 | 26.54140 |
| 27 | 5662.570 | 2.0874 | 4.9743 | 25.90496 |
| 28 | 5804.537 | 2.0801 | 5.0599 | 25.23699 |
| 29 | 5940.608 | 2.0733 | 5.1501 | 24.53450 |
| 30 | 6070.551 | 2.0668 | 5.2455 | 23.79420 |
| 31 | 6194.117 | 2.0605 | 5.3473 | 23.01237 |
| 32 | 6311.039 | 2.0540 | 5.4563 | 22.18476 |
| 33 | 6421.035 | 2.0471 | 5.5741 | 21.30646 |
| 34 | 6523.801 | 2.0393 | 5.7025 | 20.37183 |
| 35 | 6619.022 | 2.0304 | 5.8438 | 19.37442 |
| 36 | 6706.364 | 2.0221 | 6.0009 | 18.30689 |
| 37 | 6785.485 | 2.0156 | 6.1782 | 17.16100 |
| 38 | 6856.042 | 2.0119 | 6.3815 | 15.92773 |
| 39 | 6917.706 | 2.0095 | 6.6193 | 14.59772 |
| 40 | 6970.192 | 2.0076 | 6.9043 | 13.16277 |
| 41 | 7013.318 | 2.0061 | 7.2565 | 11.61833 |
| 42 | 7047.079 | 2.0050 | 7.7090 | 9.96193 |
| 43 | 7071.644 | 2.0042 | 8.3342 | 8.14834 |

Table III

D_e, van der Waals C_n coefficients and exchange energy constants obtained in this work, compared with previous theoretical values ^{a)} ^{b)}.

| | $D_e(\text{cm}^{-1})$ | $C_6(\text{cm}^{-1}\text{\AA}^6)$ | $C_8(\text{cm}^{-1}\text{\AA}^8)$ | $C_{10}(\text{cm}^{-1}\text{\AA}^{10})$ | $C_{ex}(\text{cm}^{-1})$ | $a(\text{\AA}^{-1})$ |
|-----------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|--------------------------|----------------------|
| This work | a) 7105.6 | 6.890×10^6 | 1.329×10^8 | 1.072×10^{10} | 1.485×10^3 | 0.934 |
| | b) 7105.3 | 6.840×10^6 | 1.334×10^8 | 0.339×10^{10} | 1.387×10^5 | 1.224 |
| Ref. 20 | | 6.988×10^6 | 1.311×10^8 | 0.334×10^{10} | | |
| Ref. 21 | | 7.282×10^6 | 1.334×10^8 | | | |
| Ref. 22 | | 7.359×10^6 | 1.188×10^8 | | | |
| Ref. 23 | | 6.978×10^6 | | | | |
| Ref. 24 | | 7.084×10^6 | | | | |
| Ref. 25 | | 7.108×10^6 | | | | |

^{a)} values calculated for r greater than 6.1\AA , as explained in the text.

^{b)} values calculated for r greater than 7.15\AA , as explained in the text.

Figure Captions

Figure 1. Scheme of the experimental set-up. 1. Laser source (Ar^+ , Kr^+ , or CW dye laser). 2. Lambda meter. 3. Fabry-Perot spectrum analyser. 4. Oscilloscope recording the transmission fringes of the spectrum analyser. 5. Heat-pipe oven. 6. Pierced mirrors collecting the fluorescence light in the forward and backward directions with respect to the laser beam. 7. Fourier Transform spectrometer. 8. Photomultiplier tube to check the stability of the fluorescence intensity. Devices 2, 3, 4 and 8 are only used with the tunable laser excitations of the NaLi.

Figure 2. Fluorescence spectrum induced by the 580.1 nm Rhodamine 6G laser line. Two series of doublets are observed, a P(7)/R(5) and a P(23)/R(21). In this last one transitions up to $v'' = 43$ of the $1^1\Sigma^+(X)$ ground state can be observed.

Figure 3. Fluorescence spectrum induced by the 476.5 nm Ar^+ laser line, oscillating in multimode conditions.

Figure 4. Difference $\Delta G(v)$ between the experimental and theoretical¹ $G(v)$ values up to $v'' = 24$ plotted as a function of experimental $G(v)$ values.

Figure 5. Contribution of C_n van der Waals coefficients and exchange energy, calculated for $r > 6.1$ Å, to the potential energy curve. $V_n = D_e - C_n/r^n$ ($n=6,8$ and 10) and $V_{ex} = D_e - (C_{ex}e^{-ar})$. The V_T represents $D_e - (\sum_{n=6}^{10} C_n/r^n + V_{exch})$.

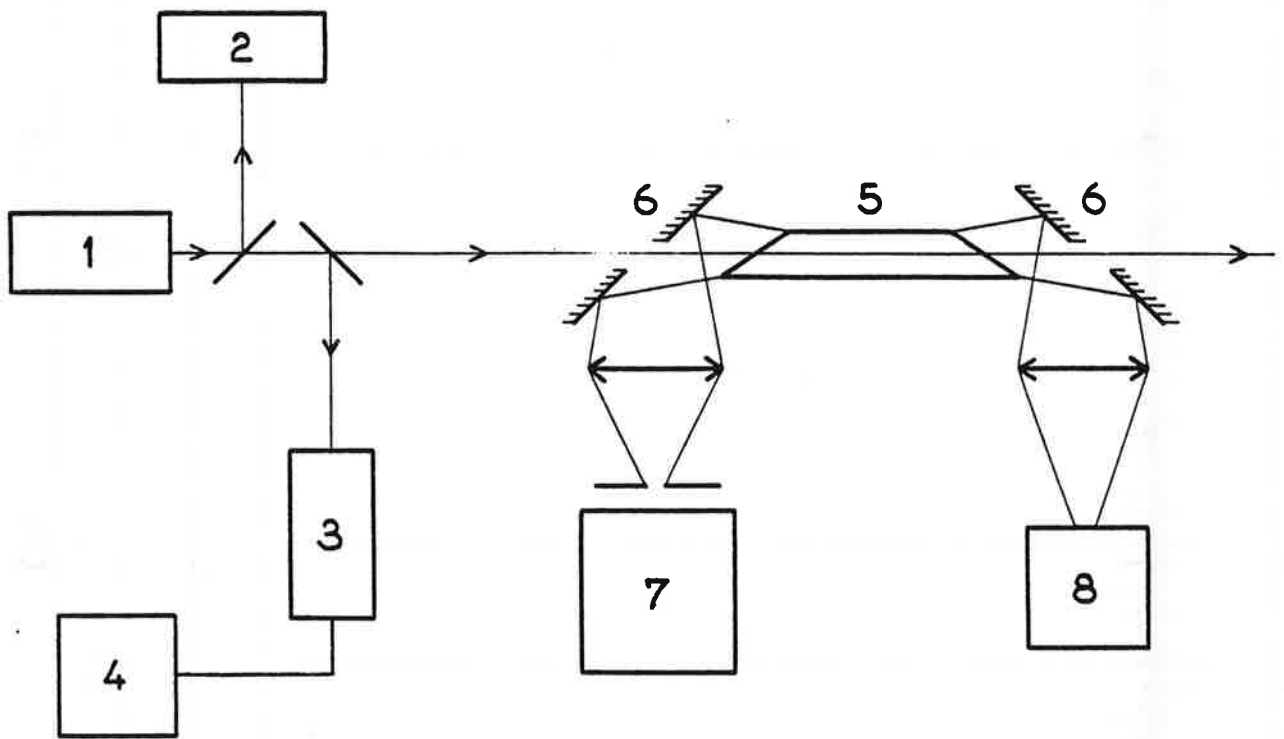
Figure 6. Contributions of C_n van der Waals coefficients and exchange energy calculated for $r > 7.15$ Å. V_n , V_{ex} and V_T have the same signification than in Figure 5.

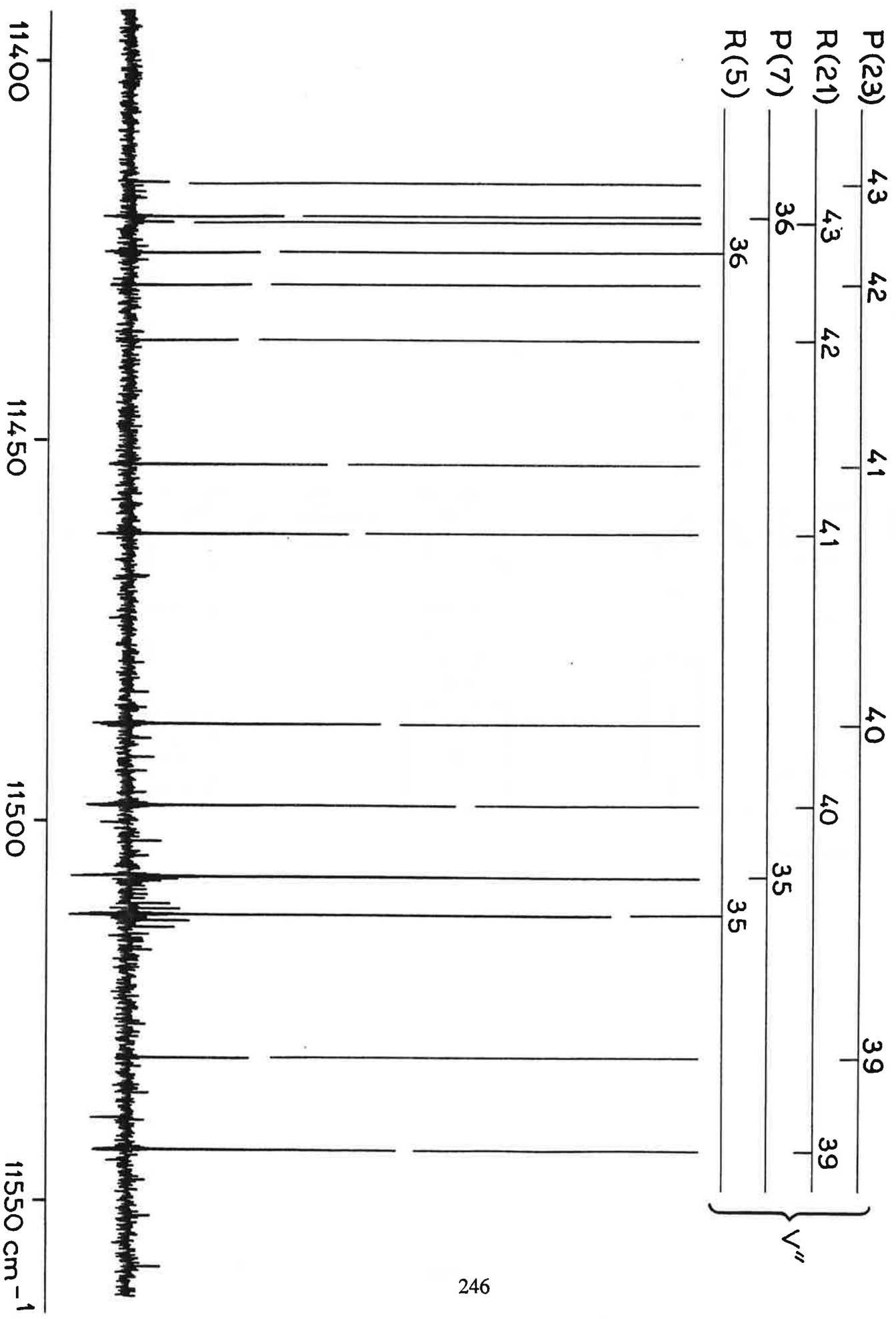
Figure 7. LeRoy-Bernstein $[D_e - G(v)]^{1/3}$ plot as function of v for the last observed vibrational quantum numbers of the electronic ground state of the NaLi molecule.

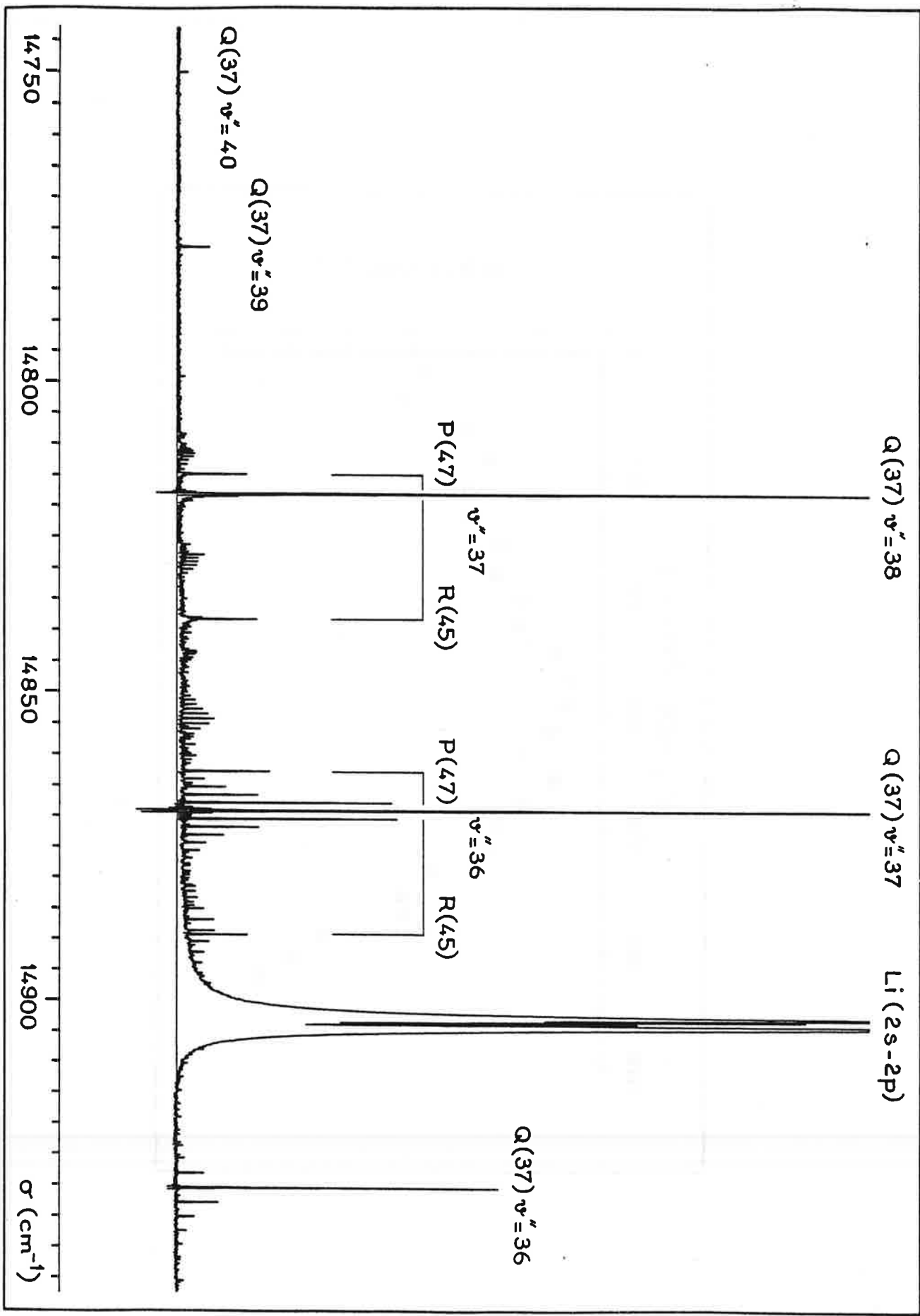
Figure 8. Fluorescence spectrum induced by the 476.5 nm Ar^+ laser line, oscillating in monomode conditions.

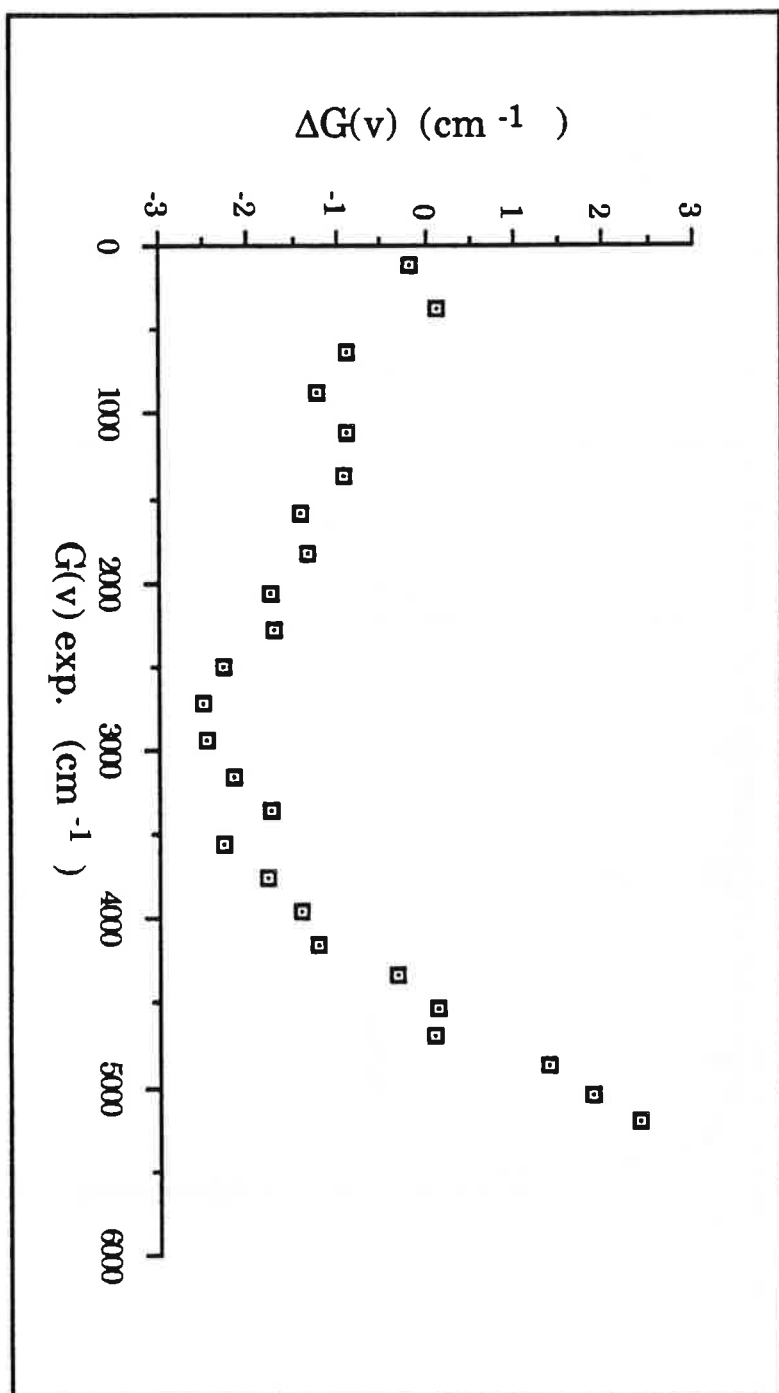
Figure 9. T' term energy values from the principal Q(37) series and rotational relaxation and series 1 and 2 from Figure 8 plotted as a function of $J'(J'+1)$. The right line represents the energy of the Q(37) energy term value directly excited by the laser line. Some of the corresponding J' values are assigned.

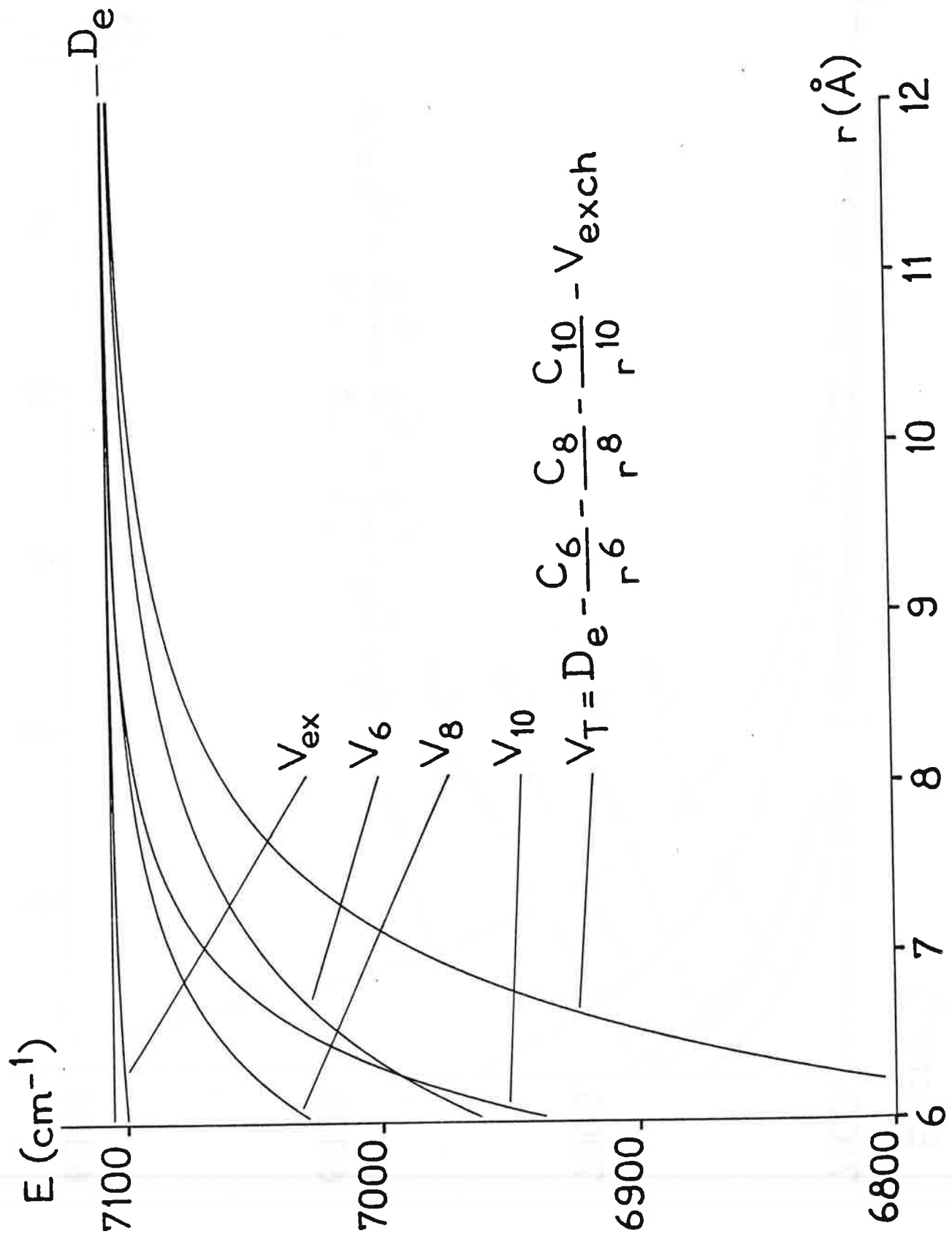
Figure 10. Normalised intensities of the main series, series 1 and 2 from Figure 8 plotted as a function of J' .

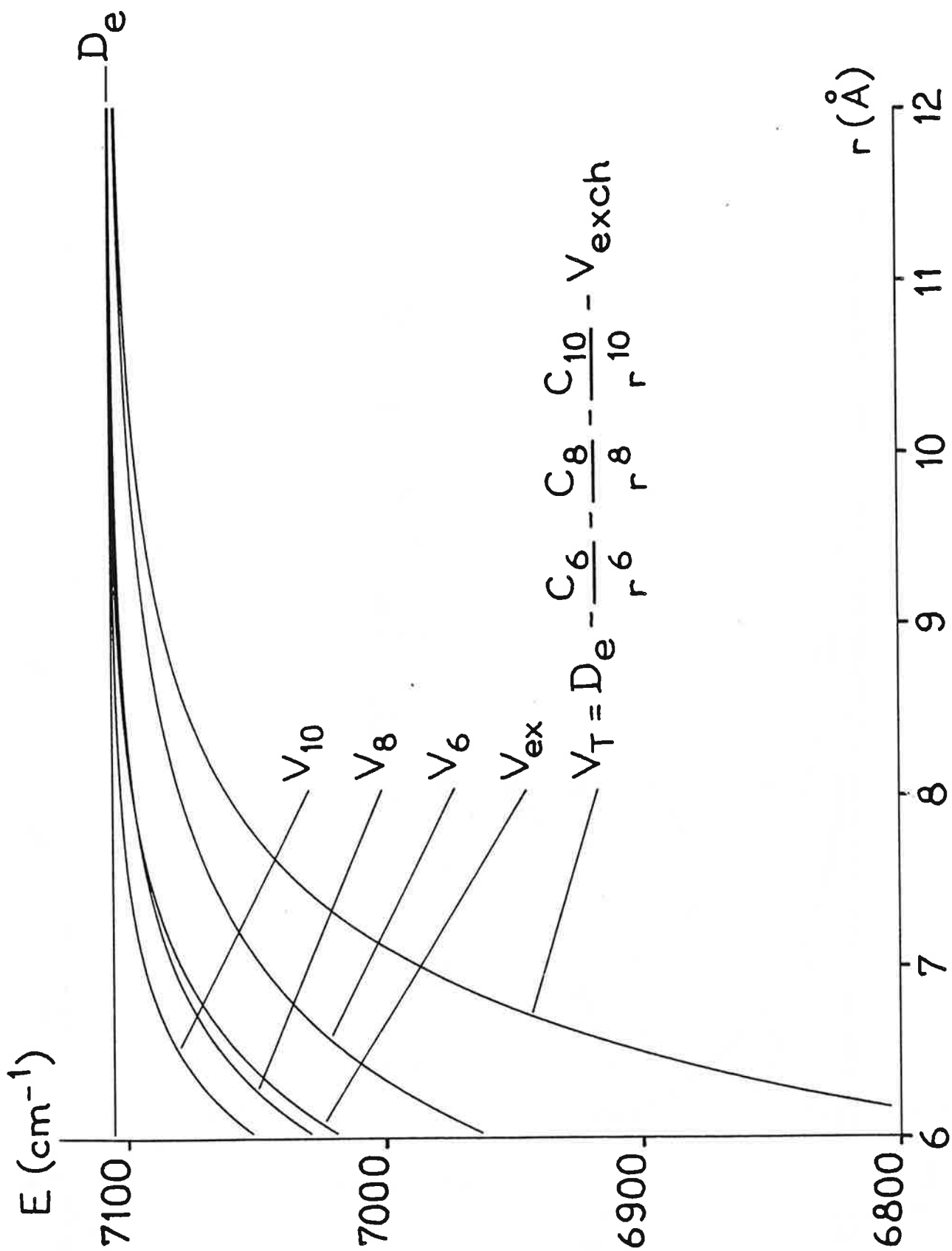


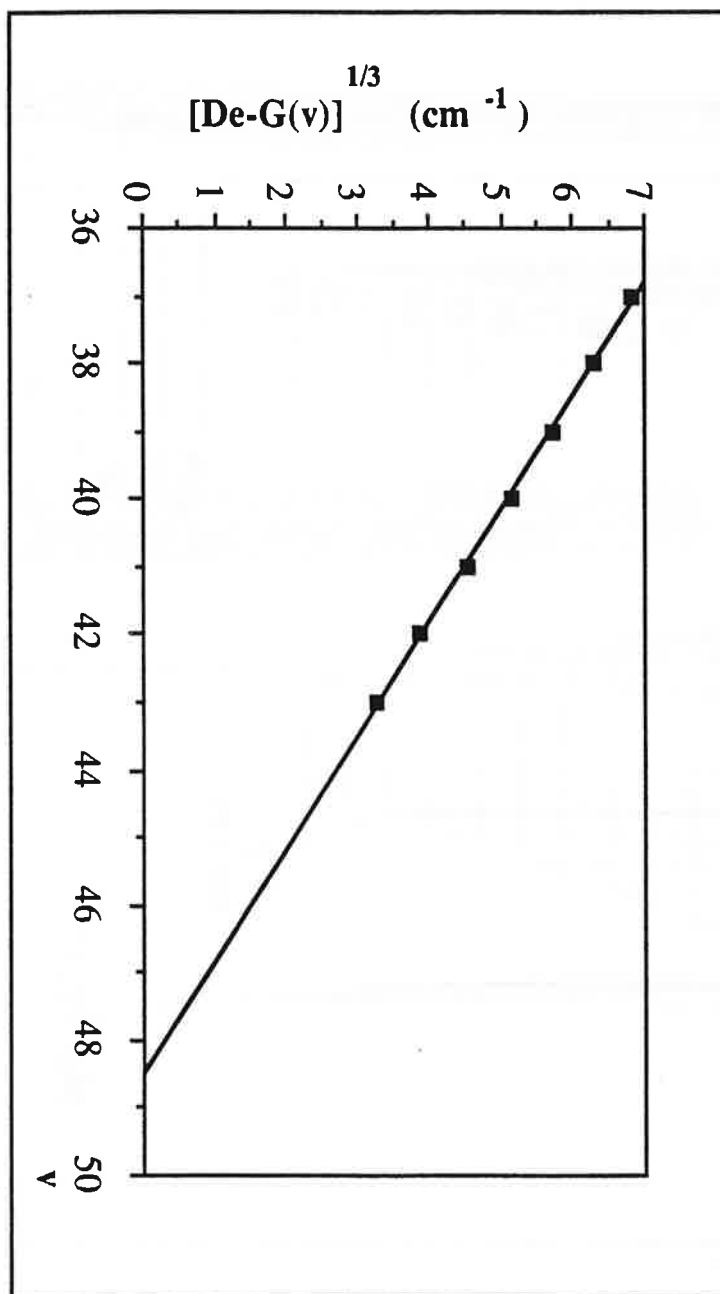


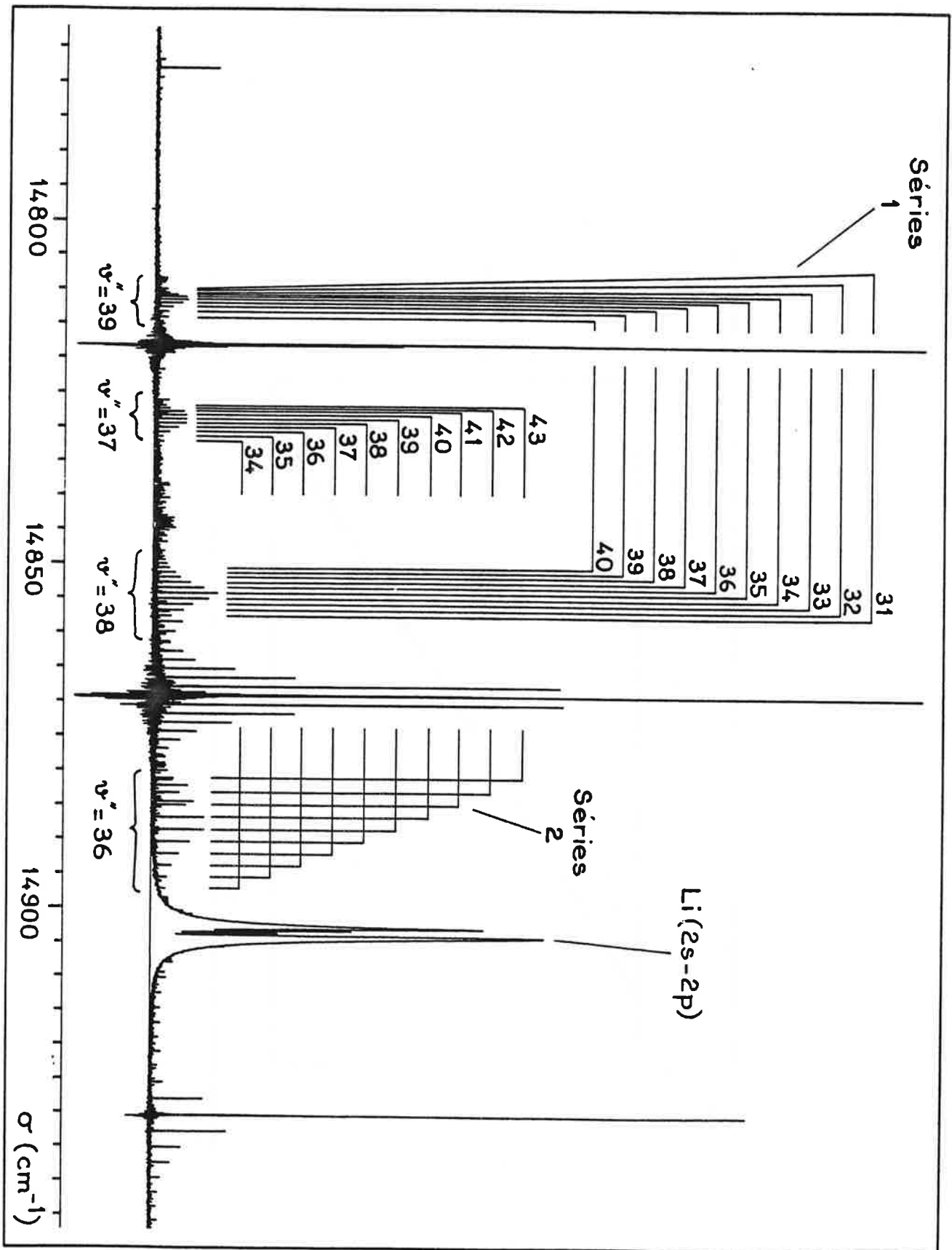


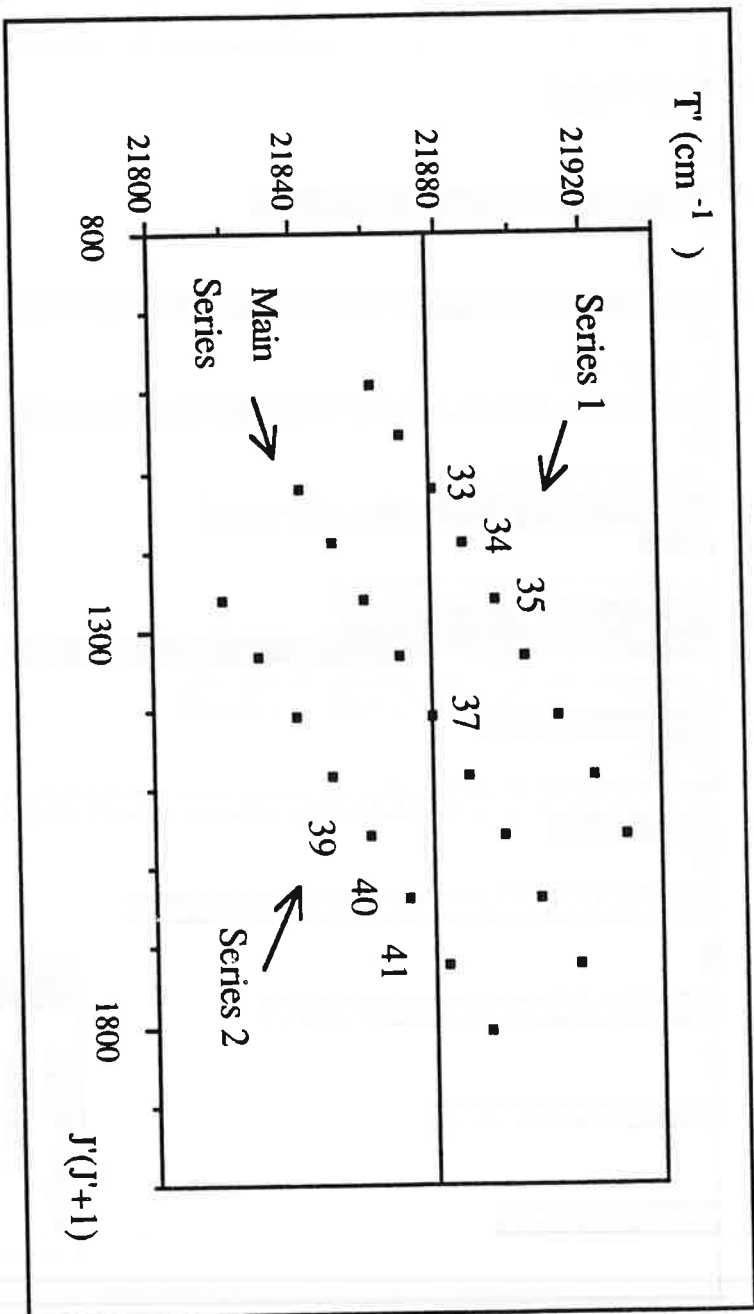


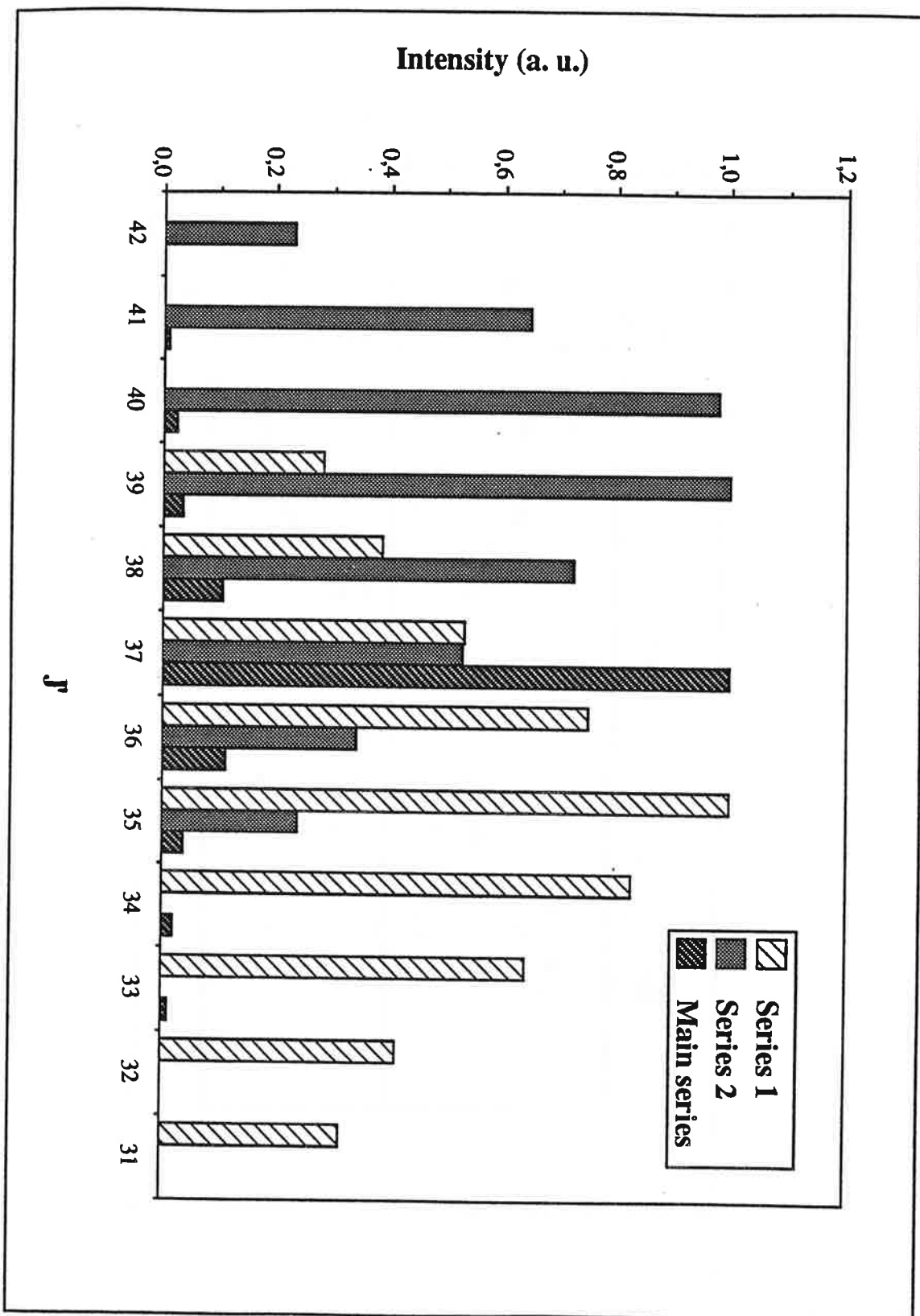












Résumé

Ce mémoire présente une étude expérimentale des spectres de la molécule NaLi enregistrés par Spectroscopie par transformation de Fourier ainsi que la détermination des constantes moléculaires des quatre premiers états électroniques.

Après un premier chapitre consacré aux rappels de physique moléculaire nécessaires à l'interprétation des spectres, les principes de base et les avantages de la méthode de spectroscopie de Fourier sont développés dans la deuxième partie. La source originale mise au point pour produire les molécules NaLi, un caloduc à double chauffage, y est également décrite. Dans la troisième partie il est montré que l'excitation de l'état $B^1\Pi$ a permis,

- i) une étude préliminaire des bas niveaux d'énergie de l'état fondamentale $X^1\Sigma^+$,
- ii) une caractérisation de l'état $A^1\Sigma^+$ par l'étude de la transition $B^1\Pi - A^1\Sigma^+$,
- iii) la découverte d'un transfert collisionnel entre les états $B^1\Pi - C^1\Sigma^+$ mis en évidence par la présence de la transition $C^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+$.

Le quatrième chapitre présente le modèle théorique réaliste qui a été utilisé lors de la réduction des perturbations qui affectent les spectres. Les résultats les plus marquants concernent la caractérisation de l'état $C^1\Sigma^+$ et l'évolution erratique des constantes moléculaires de l'état $B^1\Pi$. Le dernier chapitre est consacré à la détermination de l'énergie de dissociation de l'état fondamentale. L'observation des niveaux vibrationnels proches de la limite a permis de déterminer des valeurs précises des coefficients du développement multipolaire de l'énergie potentielle et celle de l'énergie d'échange.

Mots-clés:

Molécules diatomiques : NaLi.
Spectroscopie de Fourier.
Laser.
Fluorescence induite par laser.
Spectres visible, infrarouge.
Haute résolution.
Transitions électroniques.
Constantes moléculaires.