

THÈSE présentée
pour l'obtention
du
DIPLOME de DOCTEUR de 3^e CYCLE
à
L'UNIVERSITÉ PIERRE et MARIE CURIE
. Paris 6 .

spécialité PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLECULAIRE
mention :

par M ademoiselle Claudine CREPIN

Sujet de la thèse :

SPECTROSCOPIE des MOLECULES Cs_2 et CsH .
ETUDE de la COLLISION REACTIVE $Cs^* + H_2 \rightarrow CsH + H$
en FAISCEAUX SUPERSONIQUES CROISES.

soutenue le 24 avril 1984

devant la commission composée de :

| | | |
|-----|---------------|-----------|
| MM. | J.-C. LEHMANN | Président |
| | C. AMIOT | Examineur |
| | F. LEGAY | " |
| | S. LIBERMAN | " |
| | J.-P. MALRIEU | " |
| | J. VERGES | " |

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION | 1 |
| Première partie : <u>ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES MOLECULES DIATOMIQUES DE CESIUM ET D'HYDRURE DE CESIUM</u> | 5 |
| Chapitre I : <u>GENERALITES SUR LES MOLECULES DIATOMIQUES, CAS DES MOLECULES DE CESIUM ET D'HYDRURE DE CESIUM</u> | 7 |
| A - Généralités sur les molécules diatomiques | 9 |
| 1. Hamiltonien du système ; approximation de Born-Oppenheimer | 9 |
| a) Description du système moléculaire | 9 |
| b) Approximation de Born-Oppenheimer | 12 |
| 2. Etude des symétries | 13 |
| a) Hamiltonien total | 13 |
| b) Hamiltonien électronique dans l'approximation B.O.. | 13 |
| 3. Classification des états électroniques | 15 |
| a) Notations spectroscopiques | 15 |
| b) Diagrammes de corrélation | 16 |
| 4. Mouvement nucléaire dans l'approximation de Born-Oppenheimer | 17 |
| a) Rotation de la molécule | 18 |
| b) Vibration de la molécule | 18 |

| | |
|--|----|
| c) couplage vibration-rotation | 19 |
| 5. Introduction du spin électronique ; | |
| cas de Hund | 22 |
| - Cas (a) de Hund : $\Delta E_e \gg \Delta E_S \gg \Delta E_{rot}$ | 23 |
| - Cas (b) : $\Delta E_e \gg \Delta E_{rot} \gg \Delta E_S$ | 23 |
| - Cas (c) : $\Delta E_S \gg \Delta E_e \gg \Delta E_{rot}$ | 24 |
| - Cas (d) : $\Delta E_{rot} \gg \Delta E_e \gg \Delta E_S$ | 24 |
| 6. Règles de sélection des transitions | |
| dipolaires électriques | 25 |
| a) Règles sur les symétries de la fonction d'onde totale | 26 |
| b) Règles sur les symétries de la fonction d'onde électronique | 26 |
| c) Règles de sélection sur les moments cinétiques | 26 |
| B. <u>Les molécules étudiées</u> | 28 |
| 1. La molécule de césium | 28 |
| a) Présentation de la molécule | 28 |
| b) Etats électroniques étudiés | 29 |
| 2. La molécule d'hydrure de césium | 33 |
| Chapitre II : <u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u> | 37 |
| A - <u>Spectroscopie par transformée de Fourier</u> | 39 |
| 1. Principe | 39 |
| - Fonction d'appareil | 41 |
| - Echantillonnage | 43 |
| - Avantage de cette méthode | 46 |
| 2. Réalisation expérimentale | 47 |
| - Contrôle de la différence de marche | 50 |
| - Effets d'une erreur sur la mesure de la différence de marche | 51 |
| B - <u>Fluorescence induite par laser</u> | 53 |
| 1. Spectres attendus | 53 |
| 2. Analyse des spectres | 55 |

Chapitre III : SPECTROSCOPIE DE LA MOLECULE DE

| | |
|--|----|
| <u>CESIUM DIATOMIQUE Cs₂</u> | 59 |
| A - <u>Dispositif expérimental</u> | 61 |
| 1. Source de césium | 61 |
| 2. Description du montage | 63 |
| B - <u>Fluorescence vers l'état fondamental X ¹Σ_g⁺</u> | 66 |
| 1. Enregistrement des spectres | 66 |
| 2. Traitement des spectres ; analyse des doublets de fluorescence | 67 |
| a) Attribution des nombres quantiques v'' et J'' | 67 |
| b) Recherche des niveaux v'' ₀ et J'' ₀ | 70 |
| 3. Résultats | 71 |
| a) Niveaux rovibrationnels excités par les raies laser | 71 |
| b) Symétrie de l'état électronique supérieur des doublets de fluorescence | 75 |
| c) Autres observations | 75 |
| C - <u>Etude de la fluorescence entre 6000 cm⁻¹ et 7000 cm⁻¹</u> | 77 |
| 1. Enregistrement et description des spectres | 77 |
| 2. Etats électroniques intervenant dans les transitions observées | 77 |
| 3. Etude de l'état (1) ¹ Π _g | |
| a) Structure de l'état (1) ¹ Π _g ; dédoublement Λ | 79 |
| b) Analyse des spectres | |
| c) Potentiel de l'état (1) ¹ Π _g | 85 |
| - Calcul de la courbe de potentiel par la méthode R.K.R. | 85 |
| - Résultats | 85 |
| d) Energie de dissociation de l'état (1) ¹ Π _g .. | 87 |
| 4. Etude de l'état E ¹ Σ _u ⁺ | 90 |
| a) Etude des raies de relaxation | 90 |
| b) Principe de Franck-Condon | 93 |

| | |
|--|-----|
| c) Constantes spectroscopiques de l'état E $^1\Sigma_u^+$ | 96 |
| - Constantes spectroscopiques | 96 |
| d) Courbe de potentiel | 97 |
| e) Energie de dissociation | 101 |
| D - <u>Etude de la fluorescence dans la région</u> | |
| <u>4000 - 5000 cm⁻¹ : état (3) $^1\Sigma_g^+$</u> | 105 |
| 1. Enregistrement et description des spectres | 105 |
| 2. Etats électroniques de la transition | 107 |
| 3. Analyse des spectres | 108 |
| 4. Résultats : Constantes spectroscopiques et potentiel de l'état (3) $^1\Sigma_g^+$ | 109 |
| E - <u>Fluorescence dans la zone spectrale</u> | |
| <u>7000 - 9000 cm⁻¹ : état (2) $^1\Sigma_g^+$</u> | 115 |
| 1. Enregistrement et description des spectres | 115 |
| 2. Etats électroniques de la transition | 117 |
| 3. Analyse des spectres | 117 |
| 4. Résultats | 118 |
| F - <u>Fluorescence à partir des états C $^1\Pi_u$ ou</u> <u>D $^1\Sigma_u^+$ de Cs₂</u> | 119 |
| 1. Enregistrement et description des spectres | 119 |
| a) Fluorescence induite par la raie laser à 6471 Å | 119 |
| b) Fluorescence induite par les raies du laser à colorant | 119 |
| 2. Etude des spectres de doublets : état (2) $^1\Sigma_g^+$.. | 121 |
| a) Analyse des transitions observées | 121 |
| - Etats supérieurs peuplés par les raies laser | 121 |
| - Etat inférieur | 121 |
| b) Résultats | 123 |
| - Constantes moléculaires de l'état (2) $^1\Sigma_g^+$ | 123 |
| - Potentiel R.K.R. | 127 |
| 3. Etude des spectres de triplets : état $^3\Sigma_g^+$ | 131 |
| a) Etats électroniques de la transition | 131 |

| | |
|-------------------------|-----|
| b) Résultats | 133 |
| <u>Conclusion</u> | 134 |

Chapitre IV : SPECTROSCOPIE DE L'HYDRURE DE

| | |
|---|-----|
| <u>CESIUM : CsH</u> | 137 |
| A - <u>Obtention de l'hydrure de césium</u> | 139 |
| 1. Méthode thermique | 139 |
| 2. Utilisation de l'excitation laser | 140 |
| B - <u>Etude de la fluorescence induite par laser</u> <u>à argon ionisé</u> | 141 |
| 1. Dispositif expérimental | 141 |
| 2. Description et analyse du spectre | 143 |
| 3. Résultats : étude des états $X \ ^1\Sigma^+$ et A $\ ^1\Sigma^+$ de CsH | 144 |
| a) Etude des premiers niveaux vibrationnels de $X \ ^1\Sigma^+$ | 144 |
| b) Etude des niveaux vibrationnels élevés. Limite de dissociation de l'état $X \ ^1\Sigma^+$ | 145 |
| c) Etude du niveau vibrationnel $v'=19$ de l'état A $\ ^1\Sigma^+$ | 153 |
| C - <u>Enregistrement de raies d'absorption de l'état</u> <u>$X \ ^1\Sigma^+$ vers l'état A $\ ^1\Sigma^+$</u> | 155 |
| 1. Dispositif expérimental | 155 |
| 2. Résultats | 155 |
| - Raies d'absorption répertoriées | 155 |

Deuxième partie : ETUDE DE LA COLLISION REACTIVE

$Cs^* + H_2 \rightarrow CsH + H$ EN FAISCEAUX SUPERSONIQUES

| | |
|--|-----|
| <u>CROISES</u> (Chapitre V) | 163 |
| A - <u>Etudes en cellule</u> | 168 |
| 1. Mise en évidence de la réaction $Cs^*(7p) + H_2 \rightarrow CsH + H$ | 168 |
| 2. Etude de la formation d'hydrure de césium en cellule | 170 |

| | |
|--|-----|
| B - <u>Premiers résultats théoriques</u> | 173 |
| 1. Considérations énergétiques | 173 |
| 2. Etude de la barrière de potentiel | 173 |
| 3. Etude de la désexcitation du système Cs ($7p\ ^2P$) + H ₂ | 175 |
| - Symétrie du système Cs + H ₂ | 175 |
| - Collision perpendiculaire | 176 |
| 4. Possibilité de formation d'hydrure de césium en une seule collision | 178 |
| C - <u>Etude en faisceaux supersoniques croisés</u> | 179 |
| 1. Montage expérimental | 179 |
| a) Faisceaux d'hydrogène et de césium | 179 |
| - Faisceau d'hydrogène | 179 |
| - Faisceau de césium atomique | 180 |
| - Volume de collision | 182 |
| b) Faisceaux laser | 183 |
| - Laser I : excitation du césium | 183 |
| - Laser II : excitation de l'hydrure de césium | 185 |
| c) Détection de la formation d'hydrure de césium | 187 |
| - Première détection d'un signal | 189 |
| 2. Premiers résultats : fluorescence de l'hydrure de césium | 191 |
| a) Conditions expérimentales | 191 |
| b) Description des premiers résultats | 192 |
| - Excitation du césium vers le niveau $7p\ ^2P_{3/2}$ | 192 |
| - Excitation du césium vers le niveau $7p\ ^2P_{1/2}$ | 195 |
| c) Discussion | 196 |
| - Bilan énergétique | 196 |
| - Section efficace de réaction | 197 |
| - Influence de la structure fine du césium .. | 200 |

| | | |
|-------------------|--|-----|
| | - Répartition rotationnelle de CsH formé | 202 |
| <u>CONCLUSION</u> | | 205 |
| <u>REFERENCES</u> | | 209 |

INTRODUCTION

L'étude expérimentale fine des réactions chimiques simples s'est développée durant ces dernières années grâce à l'amélioration des techniques utilisées : faisceaux supersoniques croisés et lasers accordables. L'étude des mécanismes élémentaires d'une réaction nécessite en effet la connaissance la plus complète possible de l'état des réactants et des produits de la réaction. Dans un faisceau supersonique, les réactants ont une vitesse bien définie et les molécules se trouvent dans les niveaux vibrationnels et rotationnels les plus bas (elles sont "gelées" dans la détente supersonique). Les réactants peuvent être portés dans des états excités également bien définis à l'aide de lasers accordables. L'état énergétique du système avant la collision réactive est ainsi bien connu. Enfin, la technique des faisceaux supersoniques croisés permet d'observer l'effet d'une collision unique.

De nombreuses études ont été entreprises avec ces techniques pour analyser et comparer les effets d'un apport d'énergie sous forme translationnelle (cinétique), vibrationnelle, rotationnelle ou électronique sur le taux de réaction d'une collision et connaître dans quels états

internes sont formés préférentiellement les produits de la réaction. Les résultats expérimentaux permettent de vérifier les études théoriques sur la dynamique des réactions chimiques simples.

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre étude de la collision réactive : $\text{Cs}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ dans laquelle le césium est porté dans l'état excité $7p \ ^2P$. Cette réaction avait été mise en évidence une première fois par les travaux de Happer et al. en cellule. Elle a été choisie pour des raisons à la fois théoriques et expérimentales.

Pour mener une étude théorique de la collision réactive, il est souhaitable de prendre un système aussi simple que possible : le système $\text{Cs} + \text{H}_2$ est à trois centres (nombre minimal dans une réaction chimique qui ne décrit pas la formation ou la dissociation d'une molécule) et ne possède que trois électrons de valence. Le césium n'ayant qu'un seul électron optique, la réaction choisie est "isoélectronique" de la réaction $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ sur laquelle il existe de nombreux résultats théoriques (calculs de surface de potentiel, de sections efficaces). Enfin, il s'agit de l'une des premières études aussi fines d'une réaction fortement endoénergétique en faisceaux croisés dont le défaut d'énergie est comblé par l'excitation électronique de l'un des réactants ; le système des réactants doit traverser de nombreuses surfaces de potentiel dans la réaction. Le problème de dynamique qui se pose est de savoir quel chemin suivent les réactants pour réagir.

Sur le plan expérimental, le césium et l'hydrogène se prêtent favorablement à la technique des faisceaux supersoniques croisés et les longueurs d'onde d'excitation du césium peuvent être atteintes par des lasers accordables. Cela permet une préparation bien définie des réactants. L'analyse des produits de la réaction ne fait intervenir que le produit hydrure de césium, étant donné que l'hydrogène ne peut être formé que dans son état fondamental. La détection et l'analyse de CsH peut se faire par fluorescence induite par laser. Les molécules formées

dans la collision sont excitées par un rayonnement laser dont la fréquence est celle d'une transition $(v', J') [A \ ^1\Sigma^+] \longleftrightarrow (v'', J'') [X \ ^1\Sigma^+]$ et la fluorescence totale des molécules à partir des niveaux $(v', J') [A \ ^1\Sigma^+]$ ainsi peuplés est détectée. Cette détection optique permet de connaître l'état interne (niveaux rovibrationnels) des molécules CsH formées. L'étude expérimentale est ainsi très complète.

La détection optique de l'hydruure de césium nécessite une connaissance très précise de la spectroscopie de cette molécule. En effet, le faisceau laser excitateur doit avoir sa fréquence fixée sur une transition de la molécule à 10^{-3} cm^{-1} près. Une étude spectroscopique de CsH a donc été entreprise préalablement, les données disponibles étant trop peu précises. Comme le faisceau de césium contient également des dimères (Cs_2), il faut être sûr que le signal détecté ne peut pas être attribué à la fluorescence de Cs_2 . C'est pourquoi une étude spectroscopique de cette molécule a dû être effectuée. La spectroscopie de ces molécules a été entreprise avec l'interféromètre à transformée de Fourier du laboratoire et a donné de nombreux résultats. Cette étude constitue la première partie de cette thèse, la deuxième étant consacrée à celle de la collision réactive $\text{Cs}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ en faisceaux croisés.

Première partie

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES MOLECULES DIATOMIQUES
DE CESIUM ET D'HYDRURE DE CESIUM.

La première partie est relative aux spectres du dimère de césium et de l'hydrure de césium dont la connaissance était très incomplète. Peu d'études expérimentales de spectroscopie à haute résolution avaient été menées sur ces deux molécules. Le nombre d'états électroniques de Cs_2 et CsH , pour lesquels les constantes moléculaires étaient connues avec une bonne précision, était très faible. Le travail spectroscopique de cette première partie se présente différemment suivant la molécule étudiée.

La molécule de césium a un spectre dense dont beaucoup de domaines d'énergie n'avaient pas été explorés. Nous avons étudié plusieurs régions spectrales par fluorescence induite par laser, avec plusieurs raies laser excitatrices de longueur d'onde allant du rouge au bleu et nous avons ainsi caractérisé plusieurs nouveaux états électroniques. La méthode de fluorescence induite par laser, en simplifiant les spectres, est parfaitement adaptée à l'étude de tels systèmes très compliqués. Tous les spectres étudiés ont été enregistrés à l'aide de l'interféromètre à transformée de Fourier du laboratoire, qui permet d'obtenir facilement une limite de résolution de l'ordre de $3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ dans la région infrarouge. Cette étude sera décrite dans le Chapitre III.

L'étude spectroscopique de la molécule d'hydrure de césium est destinée essentiellement à répondre aux besoins de l'expérience sur la collision réactive : $\text{Cs}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$. Seuls les deux états A et X de la molécule sont étudiés. Les résultats sont obtenus soit à partir de spectres de fluorescence induite par laser enregistrés par transformée de Fourier, soit à partir d'études plus ponctuelles sur des raies d'absorption. Leur description fait l'objet du Chapitre IV.

Les deux premiers chapitres constituent une introduction générale à l'étude spectroscopique de ces deux molécules. Il a tout d'abord paru souhaitable de rappeler les premières notions sur les molécules diatomiques, précisant ainsi les notations utilisées tout au long de ce travail, et de faire une présentation générale des molécules étudiées en effectuant un bref historique des études antérieures sur ces molécules. C'est le but du premier chapitre. Le second chapitre décrit les principales techniques utilisées pour notre étude spectroscopique : spectroscopie par transformée de Fourier avec l'interféromètre de Michelson du laboratoire et utilisation de la fluorescence induite par laser pour cette spectroscopie.

Chapitre I

GENERALITES SUR LES MOLECULES DIATOMIQUES, CAS DES MOLECULES DE CESIUM ET D'HYDRURE DE CESIUM

Ce chapitre constitue une présentation générale de la physique moléculaire appliquée à notre étude. Dans une première partie (§.A.), nous rappellerons comment est construite une molécule diatomique, d'où viennent les différents termes d'énergie dans la molécule (énergies électronique, vibrationnelle, rotationnelle), comment ils sont classés et quelles notations sont utilisées pour représenter les divers états d'une molécule diatomique ; toutes ces notions sont essentielles à la compréhension de la spectroscopie des molécules diatomiques (de plus amples détails sont fournis en particulier dans l'ouvrage de Herzberg [1]).

La seconde partie (§.B.) traitera des molécules Cs_2 et CsH qui font l'objet de notre travail. Elle fait le point sur les connaissances antérieures à notre étude et sur les lacunes existantes dans la spectroscopie de ces deux molécules.

A - Généralités sur les molécules diatomiques.

Pour expliciter les notations de physique moléculaire, nous allons décrire le système que constitue la molécule : le hamiltonien H et les symétries de ce système. Nous pourrions ainsi dans un premier temps, grâce à un hamiltonien simplifié H_0 , classer les différents états électroniques de la molécule. Puis nous nous intéresserons au problème des noyaux et établirons l'expression générale de l'énergie de la molécule, expression qui servira tout au long de la première partie de ce travail.

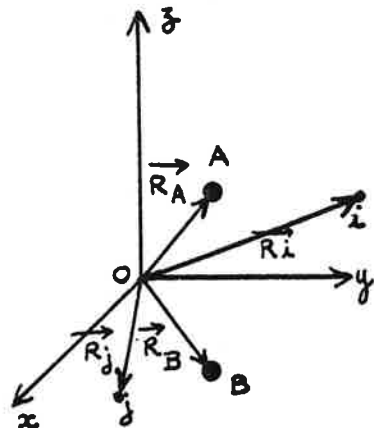
Nous introduirons ensuite les principaux termes perturbateurs contenus dans le hamiltonien H , nous pourrions alors modifier l'expression de l'énergie de la molécule suivant l'importance de ces termes perturbateurs : c'est la description des "cas de Hund".

Le dernier paragraphe de cette présentation générale sera consacré aux règles de sélection des transitions dipolaires électriques dans les molécules diatomiques.

1. Hamiltonien du système ; approximation de Born-Oppenheimer.

a) Description du système moléculaire.

La molécule est constituée de deux noyaux A et B, de masse resp. M_A et M_B , de charge resp. $Z_A e$ et $Z_B e$ et de Z électrons de masse m .



Le hamiltonien s'écrit, dans le repère du laboratoire :

$$H = H_0 + H_1$$

avec :

$$H_0 = \underbrace{\frac{p_A^2}{2M_A} + \frac{p_B^2}{2M_B}}_{T_N} + \underbrace{\sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m}}_{T_e}$$

$$+ \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \sum_i \left(\frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{R}_i|} + \frac{Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_i|} \right) \right]}_V \quad (I-1)$$

$$H_0 = T_N + T_e + V$$

T_N étant l'énergie cinétique des noyaux

T_e l'énergie cinétique des électrons

V le potentiel d'interaction électrostatique entre les particules chargées du système.

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

H est indépendant d'une translation quelconque du système total.

En utilisant un nouveau système de coordonnées : $\{\vec{R}_C, \{\vec{R}_\alpha\}, \alpha=1 \text{ à } Z-1\}$ à la place de $\{\{\vec{R}_i\}, \vec{R}_A, \vec{R}_B, i \text{ de } 1 \text{ à } Z\}$, \vec{R}_C étant le rayon vecteur du centre de masse C du système total, on peut écrire les fonctions d'onde sous la forme $\Phi(\vec{R}_C, \{\vec{R}_\alpha\}) = \Psi(\{\vec{R}_\alpha\}) \times \chi(\vec{R}_C)$ et l'énergie cinétique $T_e + T_N$ sous la forme $T = T_e + T_N = p_C^2/2M + T_0$, M étant la masse totale du système.

Par la suite, on se place dans un état tel que $\vec{p}_C = \vec{0}$; $T = T_0$.

L'équation de Schrödinger, indépendante du temps, à résoudre est :

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

Pour déterminer E et Ψ , on est amené à faire un certain nombre d'approximations.

Dans un premier temps, on ne tient pas compte de H_1 et l'on cherche à résoudre $H_0\Psi = E\Psi$.

Une première approximation consiste à confondre en un même point le centre de masse du système total C et le centre de masse des deux noyaux désormais noté O ($M_A \gg m$ et $M_B \gg m$). L'énergie cinétique totale s'écrit alors :

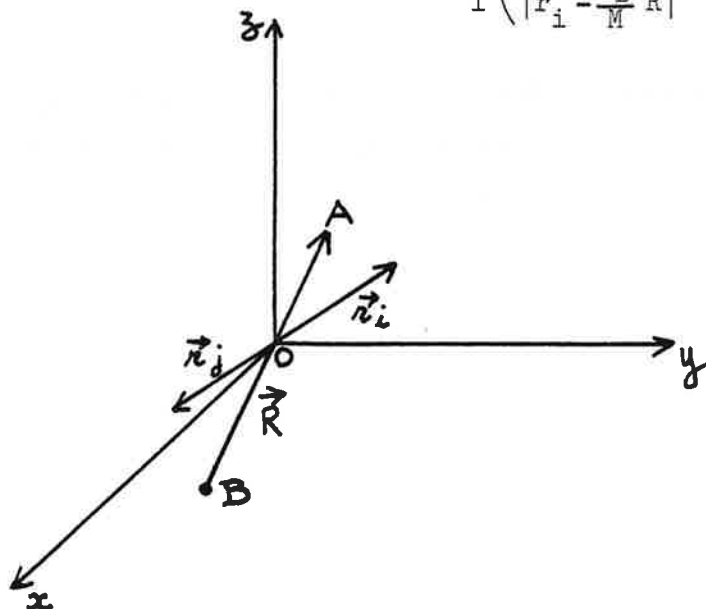
$$T = T_N + T_e = \frac{p^2}{2\mu} + \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (I-2)$$

\vec{p} est l'impulsion de la particule relative associée aux deux noyaux dans le référentiel du centre de masse nucléaire (particule correspondant à la coordonnée \vec{R}) ;

\vec{p}_i est l'impulsion de l'électron i dans le même référentiel ; la position de l'électron i est repérée dans ce référentiel par le vecteur \vec{r}_i .

Le potentiel s'écrit dans ce référentiel :

$$V(\vec{r}_i, \vec{R}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z_A Z_B}{R} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i \left(\frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \frac{M_B}{M} \vec{R}|} + \frac{Z_B}{|\vec{r}_i + \frac{M_A}{M} \vec{R}|} \right) \right] \quad (I-3)$$



b) Approximation de Born-Oppenheimer.

On voit, dans l'expression de H_0 , que les mouvements des électrons et des noyaux sont liés. L'approximation de Born-Oppenheimer (notée B.O.) consiste à découpler ces mouvements en considérant les noyaux fixes pour étudier le mouvement des électrons, la position des noyaux étant alors prise comme paramètre et non comme variable. Cela se justifie par le fait que l'électron de masse m beaucoup plus faible que μ se déplace plus rapidement que les noyaux : les deux noyaux paraissent fixes par rapport à l'électron. Le nuage électronique suit adiabatiquement le mouvement des noyaux.

On peut alors factoriser la fonction d'onde :

$\Psi_{\text{total}} = \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}) \cdot \Psi_n(\vec{R})$ (les coordonnées \vec{r}_i des électrons doivent être rapportées ici à un référentiel où \vec{R} est fixe).

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

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I-4})$$

avec $H_e = T_e + V(\vec{r}_i, R)$.

Puis on cherche les solutions de :

$$[T_n + E_e(R)]\Psi_n = E \Psi_n \quad (\text{I-5})$$

Nous allons maintenant déterminer quels nombres quantiques il faut prendre pour décrire les états dans lesquels se trouvent les molécules et, pour cela, étudier les symétries des fonctions d'onde.

2. Etude des symétries.

a) Hamiltonien total.

- Le hamiltonien total H du système est invariant par rotation d'ensemble de la molécule. Soit \vec{J} le moment cinétique total de la molécule. On a :

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

$$[H, J_z] = 0 .$$

J et m_J seront donc de "bons" nombres quantiques pour la fonction d'onde totale Ψ .

- L'opérateur parité P (réflexion de toutes les coordonnées par rapport à l'origine) commute également avec H . Comme $P^2 = \mathbf{1}$, les valeurs propres de P sont $+1$ et -1 . Mais la parité de la fonction d'onde totale n'est pas toujours définie lorsque cette fonction d'onde est calculée à partir de l'approximation de Born-Oppenheimer.

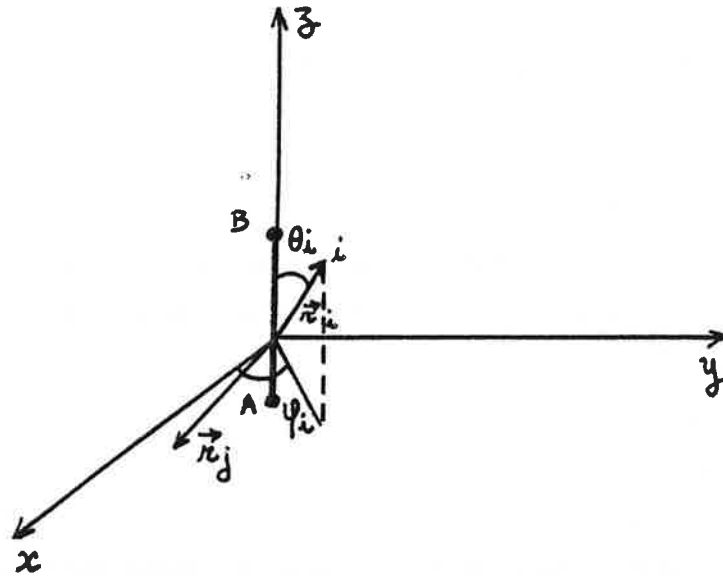
- Dans le cas de molécules homonucléaires (comme Cs_2), H commute avec l'opérateur I_{AB} qui échange les deux noyaux A et B . Les fonctions d'onde qui changent de signe par cet opérateur sont dites anti-symétriques (a), celles qui restent inchangées sont dites symétriques (s). Le caractère (a) ou (s) n'est également pas toujours défini dans le cadre de l'approximation B.O. (i.e. la fonction d'onde calculée n'est pas toujours fonction propre de l'opérateur I_{AB}).

b) Hamiltonien électronique dans l'approximation B.O..

L'étude de H_e conduit aux symétries propres aux états électroniques définis par l'approximation de B.O..

H_e s'écrit dans un repère lié aux noyaux :

$$H_e = \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m} + V(\{\vec{r}_i\}, R) .$$



- H_e reste invariant dans une rotation autour de l'axe Oz :

$$[H_e, L_z] = 0 \quad \vec{L} \text{ étant le moment cinétique orbital électronique.}$$

On peut noter les fonctions d'onde électroniques $\Psi_e = |k, \Lambda\rangle$

Λ étant la projection de \vec{L} sur Oz

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

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

- H_e est également invariant dans une symétrie par rapport à n'importe quel plan contenant Oz :

$$[H_e, \sigma_v] = 0$$

σ_v étant l'opérateur de symétrie par rapport au plan xOz (Le choix arbitraire du plan xOz est sans importance puisque H_e est également invariant par rotation autour de l'axe Oz).

On remarque que $L_z \sigma_v = -\sigma_v L_z$

donc
$$L_z \sigma_v |k\Lambda\rangle = -\Lambda \sigma_v |k\Lambda\rangle$$

d'autre part :
$$H_e \sigma_v |k\Lambda\rangle = E_{ek\Lambda}(R) \sigma_v |k\Lambda\rangle$$

c'est-à-dire :
$$H_e |k-\Lambda\rangle = E_{ek\Lambda}(R) |k-\Lambda\rangle .$$

Les états $|k; \pm\Lambda\rangle$ ont même énergie. Un état électronique sera

noté suivant $|\Lambda|$: $\Lambda = 0$ état Σ
 $\Lambda = \pm 1$ état Π
 $\Lambda = \pm 2$ état Δ .

Remarque : dans le cas $\Lambda=0$, $\sigma_v L_z |k,0\rangle = L_z \sigma_v |k,0\rangle = 0$.

On peut construire des fonctions d'onde valeurs propres de H_e , L_z et σ_v . $\sigma_v^2 = 1$: les valeurs propres de σ_v sont $+1$ et -1 . On note alors les états électroniques tels que $\Lambda=0$ par Σ^ω avec $\omega = \pm 1$ étant la valeur propre de σ_v . ω est appelé parité de Kronig. Cette parité n'est pas définie pour des états avec $\Lambda \neq 0$.

- Dans le cas des molécules homonucléaires, H_e est également invariant par symétrie par rapport à l'origine O . On note I l'opération "inversion" $(r_i, \theta_i, \varphi_i) \xrightarrow{I} (r_i, \pi - \theta_i, \varphi_i + \pi)$

$$[L_z, I] = 0$$

et $[H_e, I] = 0$.

Il est donc possible de construire des états propres des trois opérateurs H_e , I et L_z . De même que pour σ_v , les valeurs propres de I sont $+1$ et -1 . Un état électronique est dit gerade (g) si la valeur propre de I est 1 et ungerade (u) si elle est égale à -1 .

$$\Psi_e = |k, |\Lambda|, g^u\rangle \quad (I-6)$$

Remarque : L'opération d'échange des deux noyaux A et B (cf. a)) est également le résultat des actions de P et de I :

$$s_a = \begin{bmatrix} + \\ - \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} g \\ u \end{bmatrix} .$$

3. Classification des états électroniques.

a) Notations spectroscopiques.

Les résultats précédents permettent de choisir une notation simple

des états électroniques. Ils ne tiennent pas compte des effets de spin. Dans cette approximation : $[H_e, S^2] = [H_e, S_z] = 0$, S étant le spin électronique total de la molécule.

Les états de différentes valeurs de S_z ont même énergie. Un état électronique est alors désigné par :

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

b) Diagrammes de corrélation.

Si l'on fait tendre R vers 0 , la molécule ressemble de plus en plus à un atome, appelé "atome uni", de charge $Z_A + Z_B$. Le problème consiste à relier l'état $2S+1 \left| \Lambda \right|_{(u,g)}^{(\omega)}$ à un état électronique de l' "atome uni".

Si chaque électron i de l'atome uni a pour projection de son moment orbital sur Oz λ_i , on a $\Lambda = \sum_i \lambda_i$.

Il vient : $\pi \rightarrow {}^2\Pi$

$\sigma\sigma \rightarrow {}^1\Sigma^+ , {}^3\Sigma^+$

$\sigma\pi \rightarrow {}^1\Pi , {}^3\Pi$

$\pi\pi \rightarrow {}^1\Sigma^+ , {}^3\Sigma^+ , {}^1\Sigma^- , {}^3\Sigma^- , {}^1\Delta , {}^3\Delta$

etc... (cf. Tableaux p. 335, 336, 337 Herzberg).

(La notation moléculaire remplace dans les configurations monoélectroniques les lettres s , p , d ... de la notation atomique par les lettres grecques correspondantes).

Si l'on fait tendre R vers l'infini, les atomes sont séparés. Ils sont dans des états $|L_A, m_{L_A}, S_A, m_{S_A}\rangle$ et $|L_B, m_{L_B}, S_B, m_{S_B}\rangle$ reliés à un état électronique moléculaire $2S+1 \left| \Lambda \right|_{(u,g)}^{(\omega)}$ tel que $\Lambda = |m_{L_A} + m_{L_B}|$ et $S = S_A + S_B, S_A + S_B - 1, \dots, |S_A - S_B|$ (règle de Wigner-Witmer).

Remarque : si $m_A = -m_B = m \neq 0$ on obtient un état Σ^+ et un état Σ^- ;
 si $m_A = m_B = 0$ la parité de Σ est $(-1)^{L_A + L_B} p_A p_B$, où
 p_i est la parité de l'atome i .

4. Mouvement nucléaire dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

Pour étudier le mouvement des noyaux, on se place dans un état électronique bien défini ${}^{2S+1}|\Lambda\rangle_{(u,g)}^{(\omega)}$, puisque l'on suppose le problème électronique résolu.

L'équation de Schrödinger à étudier est :

$$[\langle k\Lambda | T_n | k\Lambda \rangle + E_{ek\Lambda}(R)] \Psi_n(\vec{R}) = E \Psi_n(\vec{R}) \quad (I-7)$$

Cela s'écrit (cf. [1]), \vec{N} étant le moment cinétique orbital total de la molécule :

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

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

une fois $k\Lambda$ fixés,

$$\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \langle k\Lambda | N^2 | k\Lambda \rangle \text{ agit sur la direction de } \vec{R} \text{ (variables } \theta \text{ et } \varphi),$$

$$\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} \text{ agit sur la distance internucléaire } R.$$

Il s'ensuit que l'on peut écrire $\Psi_n(\vec{R})$ sous la forme

$$\Psi_n(\vec{R}) = \Psi_{\text{rot}}(\theta, \varphi) \cdot \Psi_{\text{vib}}(R).$$

L'ensemble des deux noyaux décrit un mouvement de rotation (variables θ et φ) et un mouvement de vibration le long de l'axe internucléaire (variable R).

a) Rotation de la molécule :

L'équation que vérifie la fonction d'onde de rotation est :

$$\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \langle k\Lambda | N^2 | k\Lambda \rangle \Psi_{\text{rot}} = C \Psi_{\text{rot}} \quad , \quad R \text{ étant fixé.} \quad (\text{I-8})$$

L'énergie de rotation de la molécule est alors $C = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} N(N+1)$.

Etant donné que l'on reste dans l'état électronique ${}^{2S+1}|\Lambda|$, N est un nombre entier supérieur ou égal à $|\Lambda|$: $N = |\Lambda|$, $|\Lambda|+1$, ...

En spectroscopie, on évalue les niveaux d'énergie en utilisant les nombres d'onde (en cm^{-1}). Le terme spectral de rotation de la molécule est noté :

$$F(N) = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = B N(N+1) \quad \text{avec} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 \mu R^2 c} \quad \text{que l'on exprime en} \quad \text{cm}^{-1} .$$

b) Vibration de la molécule.

L'équation qu'il reste à résoudre peut s'écrire :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + U_N(R) \right] \Psi_{\text{vib}} = E \Psi_{\text{vib}} \quad (\text{I-9})$$

avec
$$U_N(R) = \frac{\hbar^2 N(N+1)}{2\mu R^2} + E'_{\text{ek}\Lambda}(R) .$$

On pose $\Psi_{\text{vib}}(R) = \frac{1}{R} \Phi_{\text{vib}}(R)$. Il vient :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \Phi_{\text{vib}}(R) + U_N(R) \Phi_{\text{vib}}(R) = E \Phi_{\text{vib}}(R) .$$

On s'intéresse dans ce paragraphe à la seule vibration de la molécule : cas où $N=0$. On examinera par la suite le cas où $N \neq 0$.

L'équation devient :

$$\frac{d^2}{dR^2} \Phi_{\text{vib}}(R) - \frac{2\mu}{\hbar^2} E'_{\text{ek}\Lambda}(R) \Phi_{\text{vib}}(R) = \frac{2\mu}{\hbar^2} E \Phi_{\text{vib}}(R) \quad (U_0(R) = E'_{\text{ek}\Lambda}(R)) .$$

Soit R_e , la distance internucléaire à l'équilibre. On peut écrire en première approximation :

$$U_0(R) = U_0(R_e) + \frac{1}{2} U_0''(R_e)(R-R_e)^2 \quad . \quad (I-11)$$

L'équation (I-10) est alors celle d'un oscillateur harmonique. Les valeurs propres sont de la forme $E = \hbar \omega_e (v + \frac{1}{2}) + U_0(R_e)$ où v est un nombre entier et $\omega_e = \sqrt{\frac{U_0''(R_e)}{\mu}}$.

Lorsque v est grand, l'approximation de l'équation (I-11) n'est plus valable, il faut rajouter des termes d'anharmonicité :

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

L'énergie E s'écrit sous la forme d'un développement en puissance de $(v + \frac{1}{2})$:

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

Le terme spectral de vibration pure de la molécule est noté :

$$G(v) = \omega_e (v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e (v + \frac{1}{2})^3 + \dots \quad (I-12)$$

(ω_e en cm^{-1}).

Remarque : Le premier terme correctif est en général négatif car l'anharmonicité du potentiel a souvent pour effet de resserrer les niveaux d'énergie vibrationnels.

c) Couplage vibration-rotation.

Lorsque $N \neq 0$, d'après l'expression de $U_N(R)$, la distance internucléaire à "l'équilibre" n'est plus R_e mais $R_e^N > R_e$ car la rotation écarte les deux noyaux (force centrifuge). Le raisonnement précédent s'applique en remplaçant R_e par R_e^N . Il vient :

$$E = U_N(R_e^N) + \hbar \omega^N [(v + \frac{1}{2}) - x^N (v + \frac{1}{2})^2 + y^N (v + \frac{1}{2})^3 + \dots]$$

$$\text{où } \omega^N = \sqrt{\frac{U_N''(R_e^N)}{\mu}} \quad .$$

On peut développer le potentiel $U_N(R)$ au voisinage de $R=R_e$:

$$U_N(R) = U_0(R_e) + \frac{1}{2} U_0''(R_e) (R-R_e)^2 + \frac{1}{6} U_0'''(R_e) (R-R_e)^3 + \dots$$

$$+ \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} N(N+1) - \frac{\hbar^2}{\mu R_e^3} N(N+1) (R-R_e) + \frac{3\hbar^2}{\mu R_e^4} N(N+1) (R-R_e)^2 + \dots$$

Le minimum R_e^N est alors tel que $U_0''(R_e) (R_e^N - R_e) \simeq \frac{\hbar^2}{\mu R_e^3} N(N+1)$.

D'où : $U_N(R_e^N) \simeq U_0(R_e) + \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} N(N+1) - \frac{\hbar^4}{\mu^2 R_e^6} [N(N+1)]^2 \frac{1}{U_0''(R_e)}$.

Le terme spectral rotationnel devient : $F(N) = B_e N(N+1) - D_e [N(N+1)]^2$

où $D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}$ (relation de Kratzer) (I-13)

(l'indice e se rapporte à la distance internucléaire d'équilibre dans le cas $N=0$).

D'une manière générale, on écrit :

$$F(N) = B_e N(N+1) - D_e [N(N+1)]^2 + H_e [N(N+1)]^3 + L_e [N(N+1)]^4 + \dots \quad (I-14)$$

Le terme spectral de vibration-rotation de la molécule est noté $T(v, N)$

$$T(v, N) = \frac{E - U_0(R_e)}{hc}$$

Il se développe en puissance de $(v + \frac{1}{2})$ et de $N(N+1)$:

$$T(v, N) = [\omega_e - \alpha_e N(N+1) + \beta_e [N(N+1)]^2 + \dots] [(v + \frac{1}{2}) - x_e (v + \frac{1}{2})^2 + y_e (v + \frac{1}{2})^3 + \dots]$$

$$+ B_e N(N+1) - D_e [N(N+1)]^2 + \dots$$

On regroupe les termes en puissance de $N(N+1)$:

$$T(v, N) = \omega_e (v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e (v + \frac{1}{2})^3 + \dots$$

$$+ B_v N(N+1) - D_v [N(N+1)]^2 + \dots \quad (I-15)$$

avec $B_v = B_e - \alpha_e [(v + \frac{1}{2}) - x_e (v + \frac{1}{2})^2 + \dots]$

$D_v = D_e - \beta_e [(v + \frac{1}{2}) - x_e (v + \frac{1}{2})^2 + \dots]$, etc.

La première ligne de $T(v,N)$ est égale au terme spectral de vibration $G(v)$ et la deuxième ligne est égale au terme spectral de rotation $F_v(N)$. Une notation employée fréquemment pour $T(v,N)$ est celle de Dunham :

$$T(v,N) = \sum_{ij} Y_{ij} (v + \frac{1}{2})^i [N(N+1)]^j \quad (\text{I-16})$$

où $\{Y_{ij}\}$ sont les coefficients de Dunham [6] ($Y_{10} = \omega_e$, $Y_{20} = \omega_e x_e$, $Y_{01} = B_e$, ...).

Remarque : Les corrections des constantes rotationnelles B_e , D_e , ... suivant le niveau de vibration s'expliquent en considérant l'expression de ces constantes. Ce sont les fonctions de certaines puissances de R , par exemple $B = f(\frac{1}{R^2})$. Or les fréquences de vibration sont beaucoup plus élevées que celles de rotation ; l'expression des constantes B , D , ... est une moyenne sur un temps long τ devant la période de vibration : $B = f(\langle \frac{1}{R^2} \rangle_\tau)$, mais $\langle \frac{1}{R^2} \rangle_\tau$ dépend du niveau de vibration : $\langle \frac{1}{R^2} \rangle_\tau \neq \frac{1}{\langle R \rangle_\tau^2}$, donc B dépend du nombre quantique de vibration v .

Nous sommes arrivés à l'expression suivante de l'énergie de la molécule, dans l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$E = E(k\Lambda, v, N) = E'_{ek\Lambda}(R_e) + hc G(v) + hc F_v(N) \quad (\text{I-17})$$

ou bien :

$$T = T_e + G(v) + F_v(N) \quad (\text{I-18})$$

avec $T_e = \frac{E'_{ek\Lambda}(R_e)}{hc}$ et $T = \frac{E}{hc}$ exprimés en cm^{-1} .

Nous n'avons pas tenu compte dans ce calcul du spin des électrons. Nous allons maintenant l'introduire et voir comment il faut modifier les résultats obtenus suivant l'importance des interactions du moment cinétique de spin avec le moment cinétique orbital électronique ou le moment cinétique du noyau.

Nous ne traiterons pas les autres interactions comprises dans H_1 dans ce bref rappel théorique.

5. Introduction du spin électronique ; cas de Hund.

Le hamiltonien du système moléculaire que l'on étudie à présent est :

$$H = H_0 + H_S \quad (I-19)$$

avec $H_S = H_{SO} + H_{SR}$

H_{SO} décrit l'interaction spin-orbite : $H_{SO} \approx A\vec{L}\cdot\vec{S}$

H_{SR} décrit l'interaction spin-rotation : $H_{SR} \approx B\vec{R}\cdot\vec{S}$

\vec{L} est le moment cinétique orbital électronique

\vec{S} est le moment cinétique de spin électronique

\vec{R} est le moment cinétique du noyau.

On note $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{R}$ le moment cinétique total de la molécule.

On ne tient pas compte de l'interaction spin-spin ni des interactions avec les spins nucléaires . Ces effets sont négligeables dans la plupart des cas et en particulier dans notre étude sur les molécules Cs_2 et CsH .

La base de fonctions propres de Born-Oppenheimer n'est plus une bonne base lorsque l'on considère le hamiltonien H de l'équation (I-19). Selon l'importance relative des divers termes du hamiltonien H , la base de référence à prendre change. Le classement des termes "perturbateurs" de H dépend de l'ordre de grandeur des couplages existant entre les différentes composantes du moment cinétique \vec{J} . Nous allons examiner quelques cas classiques (cas de Hund) décrivant des situations limites et choisir dans chaque cas un type de base de fonctions d'onde approprié.

- Cas (a) de Hund : $\Delta E_e \gg \Delta E_S \gg \Delta E_{rot}$.

(E_e est l'énergie électronique, E_S l'énergie de structure fine, E_{rot} l'énergie de rotation de la molécule).

C'est le cas le plus courant, il sert de référence pour les notations les plus fréquemment utilisées en spectroscopie moléculaire. En particulier, il est utilisé pour étudier des dimères d'alcalin comme Li_2 ou Na_2 .

Les mouvements électroniques et nucléaires peuvent se traiter séparément, comme dans le 1). \vec{L} et \vec{S} sont faiblement couplés et la projection du moment cinétique électronique sur l'axe internucléaire Oz , notée Ω , est $\Omega = \Lambda + \Sigma$, Λ étant la projection sur Oz de \vec{L} et Σ celle de \vec{S} . Les calculs sont similaires à ceux du paragraphe précédent en remplaçant Λ par Ω et \vec{N} par \vec{J} , avec $J = |\Omega| , |\Omega|+1 , |\Omega|+2 , \dots$.

Le nombre quantique $|\Omega|$ se met en indice dans la notation des états électroniques : $^{2S+1}|\Lambda||\Omega|$.

Le base de référence s'écrit sous la forme $|k\Lambda S \Sigma J m_J \Omega v \Omega\rangle$

Remarque : La parité de telles fonctions d'onde est $(-1)^{[L-\Lambda+S-\Sigma+J-\Omega]}$ (cf. [5]) (lorsque la parité de Kronig n'est pas définie, les niveaux sont dégénérés). On note e les niveaux de parité $+(-1)^J$ (nombre pair d'électrons) ou $+(-1)^{J-\frac{1}{2}}$ (nombre impair d'électrons) et f les niveaux de parité $-(-1)^J$ (nombre pair d'électrons) ou $-(-1)^{J-\frac{1}{2}}$ (nombre impair d'électrons)

- Cas (b) : $\Delta E_e \gg \Delta E_{rot} \gg \Delta E_S$.

Le spin est alors très peu couplé à l'axe internucléaire si bien que le nombre quantique Ω n'est pas défini.

C'est le cas rencontré lorsque $\Lambda=0$ et $S \neq 0$; il correspond également au cas de molécules légères.

Le spin étant presque libre, il peut être traité à part. La base de référence appropriée est donc la base décrite précédemment :

$$|k\Lambda N m_N \Delta v\rangle \cdot |S m_S\rangle .$$

On peut prendre plus justement la base $|k\Lambda N S J m_J v\rangle$. \vec{J} est alors la résultante de \vec{N} et de \vec{S} ($m_J = m_N + m_S$) .

- Cas (c) : $\Delta E_S \gg \Delta E_e \gg \Delta E_{rot}$.

L'interaction spin-orbite est très forte : c'est le cas des molécules très lourdes (I_2 par exemple).

\vec{L} et \vec{S} forment une résultante $\vec{P} = \vec{L} + \vec{S}$ dont la projection sur l'axe internucléaire est Ω . Les nombres quantiques Λ et Σ ne sont pas définis. La notation des états électroniques est alors $|\Omega\rangle_{(u,g)}^{(\pm)}$. $|\Omega|$ n'est pas une lettre grecque mais un chiffre : $\Omega=0$ état 0 , $\Omega=\pm 1$ état 1 , etc...

Les fonctions d'onde sont écrites sur la base $|k\Omega, J, m_J v\rangle$ avec

$$J = |\Omega| , |\Omega|+1 , |\Omega|+2 , \dots$$

- Cas (d) : $\Delta E_{rot} \gg \Delta E_e \gg \Delta E_S$.

Ce cas correspond à de hauts niveaux de rotation des molécules.

Le moment cinétique orbital électronique \vec{L} est alors fortement couplé au moment cinétique nucléaire \vec{R} . Le nombre quantique Λ n'est plus défini, N ($\vec{N} = \vec{R} + \vec{L}$) prend toutes les valeurs de $|R-L|$ à $R+L$. La base de fonctions propres à choisir se note $|k N S J, m_J v\rangle$, \vec{J} étant la résultante de \vec{S} et de \vec{N} ($m_J = m_N + m_S$) .

Les états d'énergie d'une molécule correspondent souvent à des cas intermédiaires ; on se rattache alors à la notation du cas de Hund le plus proche de la situation physique de la molécule. Nous reviendrons sur ce point dans le §.I-B. pour la description des molécules Cs_2 (et CsH).

Le cas (d) mis à part - ce cas n'intervient d'ailleurs pas dans les résultats obtenus sur Cs_2 et CsH - on voit que l'approximation de Born-Oppenheimer conduit à des états et des fonctions d'onde propres facilement adaptables pour la plupart des systèmes moléculaires.

L'énergie de la molécule peut s'écrire sous la forme :

$$T = T_e + T_n(v, J) \quad (\text{équation I-18})$$

avec
$$T_n(v, J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (\text{équation I-15})$$

$$+ B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + \dots$$

quel que soit le cas de Hund dans lequel on se place. C'est la valeur et la signification de J qui distinguent les différents cas.

Connaissant les niveaux d'énergie de la molécule, il s'agit de savoir lesquels peuvent être reliés par une transition dipolaire électrique. Il est important de voir quelles sont les transitions permises et donc observables.

6. Règles de sélection des transitions dipolaires électriques.

Ces règles s'obtiennent en évaluant l'élément de matrice du moment dipolaire électrique $\langle \Psi_1 | \vec{E} \cdot \vec{D} | \Psi_2 \rangle$, Ψ_1 et Ψ_2 étant les fonctions d'onde totales des niveaux de départ et d'arrivée de la transition.

Nous allons faire une récapitulation de ces règles de sélection, sans en faire les démonstrations. Celles-ci sont les mêmes que celles faites pour le cas atomique ([2],[3]).

a) Règles sur les symétries de la fonction d'onde totale :

- Parité totale : seuls des niveaux de parité totale opposée peuvent être reliés par une transition dipolaire électrique :

$$+ \longleftrightarrow - \quad + \not\longleftrightarrow + \quad - \not\longleftrightarrow -$$

- Cas homonucléaire : les transitions ne combinent que les niveaux symétriques (s) ou antisymétriques (a) entre eux :

$$s \longleftrightarrow s \quad a \longleftrightarrow a \quad s \not\longleftrightarrow a$$

b) Règles sur les symétries de la fonction d'onde électronique.

Ces règles s'obtiennent en ne considérant que la partie électronique de la fonction d'onde Ψ_e et en évaluant l'élément de matrice $\langle \Psi_{e_1} | \vec{E} \cdot \vec{D} | \Psi_{e_2} \rangle$.

- Parité de Kronig : les transitions dipolaires électriques ne sont permises qu'entre états Σ (cas (a) ou (b)) ou 0 (cas (c)) de même parité :

$$\begin{array}{llll} \Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^+ & \Sigma^- \longleftrightarrow \Sigma^- & \Sigma^+ \not\longleftrightarrow \Sigma^- & \text{cas (a) ou (b)} \\ 0^+ \longleftrightarrow 0^+ & 0^- \longleftrightarrow 0^- & 0^+ \not\longleftrightarrow 0^- & \text{cas (c)} \end{array}$$

- Cas homonucléaire : les règles de sélection concernant le caractère (u) ou (g) d'un état électronique peuvent se déduire directement du 6.a) :

$$u \longleftrightarrow g \quad u \not\longleftrightarrow u \quad g \not\longleftrightarrow g$$

c) Règles de sélection sur les moments cinétiques.

D'une manière générale, la règle de sélection des transitions dipolaires électriques sur le moment cinétique total de la molécule est :

$\Delta J = 0, \pm 1$, la transition $J=0 \rightarrow J=0$ étant interdite.

Les nombres quantiques définissant le niveau d'énergie de la molécule dépendent du cas de Hund dans lequel on se place. Les règles de sélection sur ces nombres en dépendent également.

- Moment cinétique de spin : S et Σ :

L'opérateur moment dipolaire n'agit pas sur le spin. Donc, si l'on peut considérer les effets de spin négligeables en première approximation,

on a : $\Delta S = 0$

et $\Delta \Sigma = 0$ lorsque Σ est défini.

Mais il ne s'agit pas d'une règle de sélection absolue.

- Nombres quantiques Λ et Ω :

La règle de sélection sur ces nombres caractérisant les états électroniques de la molécule est :

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

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1 \quad \text{cas (a) et (c) .}$$

- Moment cinétique total J :

Nous avons vu la règle suivante : $\Delta J = 0, \pm 1$ avec $J=0 \not\leftrightarrow J=0$.

Il faut y ajouter une restriction supplémentaire : $\Delta J \neq 0$ quand $\Delta \Lambda = 0$ ou $\Delta \Omega = 0$. Ce sont les résultats appliqués à la notation moléculaire des règles de sélection sur m_L et m_J dans le problème atomique.

Remarque : Lorsque N est un bon nombre quantique (cas (b) ou (d)), c'est à N que s'applique cette dernière règle de sélection.

Les transitions $\Delta J = 0, \pm 1$ forment trois branches appelées P, Q, R :

$$P(J'') \text{ est la transition } J'' \longleftrightarrow J' = J'' - 1$$

$$Q(J'') \quad \quad \quad " \quad \quad \quad J'' \longleftrightarrow J' = J''$$

$$R(J'') \quad \quad \quad " \quad \quad \quad J'' \longleftrightarrow J' = J'' + 1$$

La notation " est appliquée aux nombres quantiques de l'état électronique inférieur,

la notation ' est appliquée à ceux de l'état supérieur de la transition.

Remarque : Il n'y a pas de règles de sélection sur le nombre quantique de vibration v lors de transitions entre états électroniques différents.

B - Les molécules étudiées.

1. La molécule de césium.

La spectroscopie de cette molécule a connu récemment un regain d'intérêt à cause des recherches sur les lasers accordables à dimères d'alcalins [6] ; pour savoir si cette molécule est susceptible de produire un effet laser, il faut connaître le spectre et la cinétique de Cs_2 et, en particulier, avoir des informations précises sur les courbes de potentiel des états électroniques.

Avant de résumer les résultats des analyses spectroscopiques antérieures, nous allons faire quelques remarques générales sur la molécule diatomique de césium.

a) Présentation de la molécule.

L'atome de césium est un alcalin lourd : sa masse est de 133 u.a. (il n'existe qu'un isotope naturel), il possède 55 électrons ; sa configuration électronique fondamentale est $6s^2 S_{1/2}$. Un certain nombre de propriétés de la molécule diatomique découlent de cette structure.

- C'est la combinaison des deux seuls électrons de valence qui produit la liaison chimique entre les deux atomes. L'interpénétration des deux nuages électroniques est faible. La distance internucléaire R_e de la molécule à l'équilibre est donc assez grande (R_e est de l'ordre de 5 Å).

- La masse réduite μ de la molécule est $\mu = 66,5$ u.a. (plus précisément $\mu = 66,452718$ u.a.). Ce paramètre intervient dans l'expression des constantes spectroscopiques ; ω_e est proportionnel à $\mu^{-1/2}$ et B_e à μ^{-1} . Plus la masse réduite est élevée, plus les niveaux vibrationnels et rotationnels sont serrés. Cs_2 a donc des niveaux d'énergie beaucoup plus compacts que les dimères d'alcalins tels que Li_2 ou Na_2 . Cela augmente la complexité des spectres expérimentaux.

- Etant un atome lourd, le césium possède un assez fort couplage spin-orbite. Il en est de même pour la molécule Cs_2 . Ses états d'énergie correspondent alors à un cas intermédiaire entre les cas (a) (ou (b)) et (c) de Hund. Les données spectroscopiques actuelles ne permettent pas de déterminer quel cas limite est le plus proche de la réalité physique. C'est pourquoi les deux notations sont employées pour décrire les états électroniques de la molécule. Toutefois, nous préférons nous rattacher à la notation $^{2S+1}|\Lambda|_{\Omega}^{(\pm)}_{u,g}$ du cas (a) la plus couramment utilisée, principalement pour pouvoir comparer facilement les résultats à ceux obtenus avec les autres dimères d'alcalins, plus légers. Il faut alors se rappeler que les règles de sélection du cas (a) ne s'appliquent pas rigoureusement au cas de Cs_2 ; des transitions avec $\Delta S=1$ ont pu être observées [9][10].

b) Etats électroniques étudiés.

Nous nous limiterons, dans ce chapitre, à un résumé succinct des études déjà effectuées et nous présenterons le sujet précis de nos expériences dans le Chapitre III.

Jusqu'à présent, peu d'états électroniques de la molécule de césium ont été mis en évidence expérimentalement. Les niveaux d'énergie interprétés ne dépassent pas 22000 cm^{-1} , mais il n'est pas nécessaire de monter à des énergies élevées pour que le nombre d'états devienne important.

Les premières études expérimentales sur Cs_2 ont été effectuées par F. W. Loomis et P. Kush [7] en absorption. Il s'agit du spectre d'absorption de l'état fondamental $X \ ^1\Sigma_g^+$ vers les premiers états singulets excités notés A, B, C, D ... vers lesquels les transitions dipolaires sont permises : ces états A, B, C ... sont donc exclusivement des états de symétrie u. Les spectres en absorption ont permis d'étudier principalement les états $X \ ^1\Sigma_g^+$ et $A \ ^1\Sigma_u^+$ [8], [9] ; la transition $X \longleftrightarrow A$ (région spectrale de $0,8 \mu$ à $1,2 \mu$) a été également observée en émission par P. P. Sorokin et J. R. Lankard [10]. Ces spectres ont en outre mis en évidence les états triplets $a \ ^3\Pi_u$ ([8],[9],[10]) et $x \ ^3\Sigma_u^+$ ([9],[11],[12]) ; ce dernier état représente l'état dissociatif de la molécule dont la décomposition en atomes séparés ($\text{Cs } 6s \ ^2S_{1/2} + \text{Cs } 6s \ ^2S_{1/2}$) est la même que celle de l'état fondamental $X \ ^1\Sigma_g^+$.

Les spectres obtenus avec une résolution assez faible ne permettent pas de définir un nombre suffisant de constantes spectroscopiques pour les états électroniques observés. La technique de fluorescence induite par laser (cf. §.II-B.); développée plus récemment [13], rend possible une connaissance plus précise de ces états. Les régions spectrales visible ou proche infrarouge ont été ainsi analysées [14],[15],[16]. Cette étude a abouti à une première détermination des états électroniques supérieurs des transitions observées : états E et E' [15],[16]. Des mesures à haute résolution par W. Demtröder et son équipe ont permis une connaissance bien meilleure des états fondamentaux $X \ ^1\Sigma_g^+$, jusqu'à la limite de dissociation, et $C \ ^1\Pi_u$ [17-20]. Mais il n'existe que peu d'analyses de la région spectrale infrarouge : Bhaskar et al. [21] ont décrit la région de $1,50 \mu\text{m}$ à $1,64 \mu\text{m}$ et Wu et al. [22] le spectre

de 1,00 μm à 1,64 μm . Les transitions observées font intervenir de nouveaux états (de symétrie g) mais l'interprétation des mesures était restée incomplète.

Le tableau suivant récapitule les principales données expérimentales sur les états électroniques observés :

Tableau I-1

| Etat | T_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | B_e (mK) | \mathcal{D}_e (cm^{-1}) | R_e (\AA) |
|------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------|--------------------------------------|------------------------|
| E $^1\Sigma_u^+$ | (20470) [15] | (33) [15] | | | (5,28) [15] |
| D $^1\Sigma_u^+$ | 16720 [19] | 17 [19] | | | 6,0 [19] |
| C $^1\Pi_u$ | 15948,69 [19] | 29,66 [19] | 12,39 [19] | 2300 [19] | 4,53 [19] |
| B $^1\Pi_u$ | 13043,87 [23] | 34,329 | | | |
| A $^1\Sigma_u^+$ | 9450 [9] | 34 [9] | | 5100 [9] | 5,25 [9] |
| a $^3\Pi_u$ | 7850 [9] | 50 [9] | | 7300 [9] | 4,3 [9] |
| x $^3\Sigma_u^+$ | ~3100 [23] | | | | |
| X $^1\Sigma_g^+$ | 0 | 42,019 [20] | 11,743 [20] | 3648 [20] | 4,6499 [18] |

\mathcal{D}_e représente l'énergie de dissociation de l'état électronique.

Les nombres entre parenthèses ont été remis en cause par nos expériences (cf. Chapitre III).

L'aspect théorique de l'étude de la molécule de césium est également intéressant à cause de la similitude des états électroniques des dimères d'alcalins avec ceux de la molécule d'hydrogène (similitude de structure électronique entre les atomes alcalins et l'atome d'hydrogène) : des modèles simplifiés peuvent rendre compte assez correctement

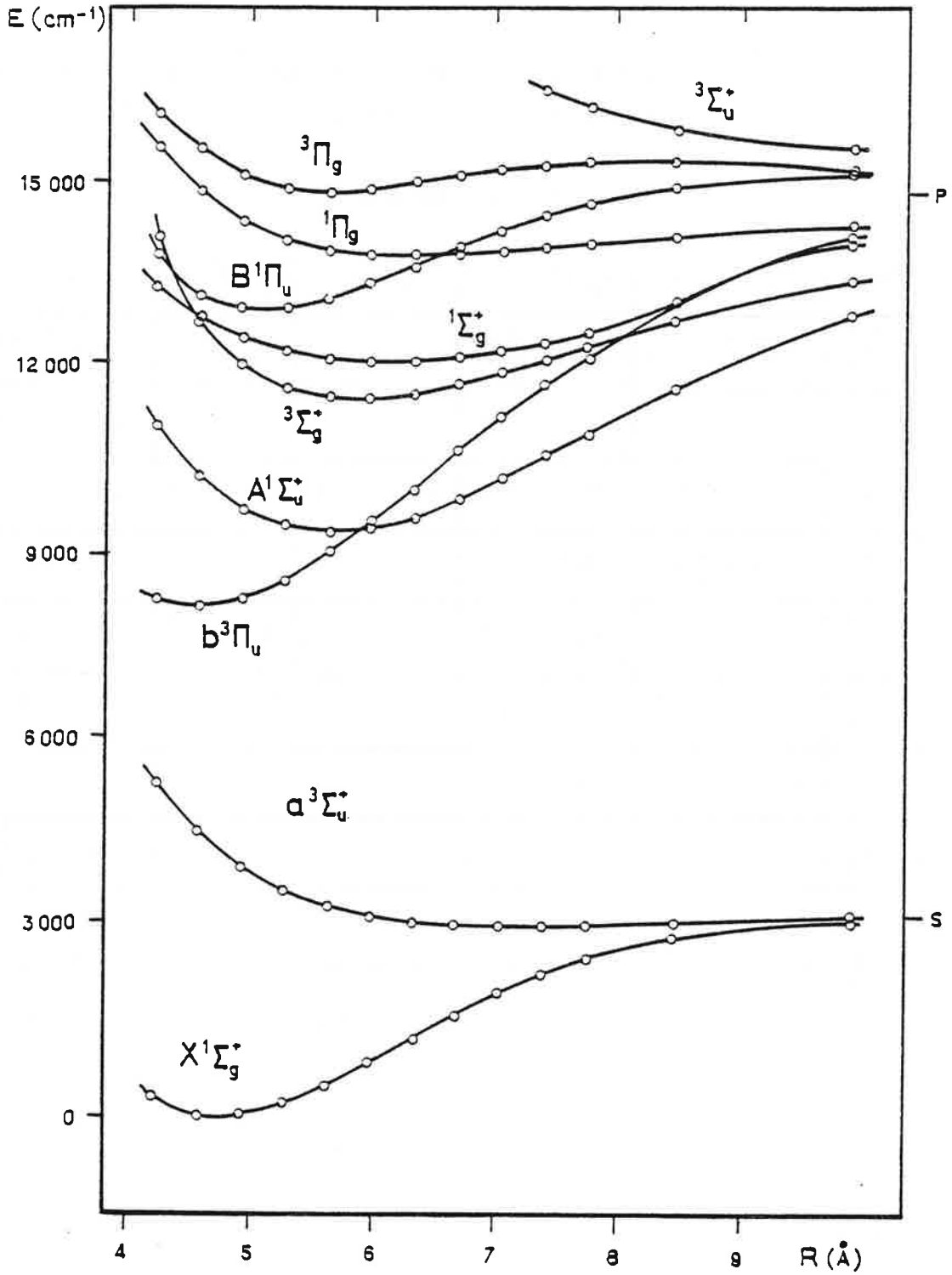


Figure I-1 : Courbes de potentiel des états de plus basse énergie de Cs_2 d'après les calculs théoriques de Jeung et al. [24].

de la structure de la molécule. Des calculs théoriques ab initio ont été menés récemment [24]. Ils concernent les niveaux les plus bas de la molécule ; il s'agit des états se dissociant en $[\text{Cs } 6s \ ^2S + \text{Cs } 6s \ ^2S]$ (états $X \ ^1\Sigma_g^+$ et $x \ ^3\Sigma_u^+$) et en $[\text{Cs } 6s \ ^2S + \text{Cs } 6p \ ^2P]$ (4 états Σ : $\ ^1\Sigma_g^+$, $\ ^1\Sigma_u^+$, $\ ^3\Sigma_g^+$, $\ ^3\Sigma_u^+$ et 4 états Π : $\ ^1\Pi_g$, $\ ^1\Pi_u$, $\ ^3\Pi_g$, $\ ^3\Pi_u$).

Ces états sont représentés sur la Figure I-1.

Les calculs théoriques seront très utiles pour confirmer et interpréter nos résultats.

2. La molécule d'hydrure de césium.

De tous les hydrures d'alcalin, CsH a été la molécule la moins étudiée spectroscopiquement. Le manque d'informations est dû en grande partie aux difficultés expérimentales à vaincre pour obtenir la molécule en quantité suffisante avec une relative stabilité permettant l'observation de son spectre.

L'hydrure de césium présente plusieurs intérêts théoriques : de même que le dimère de césium, il n'a que deux électrons de valence et cela permet de modéliser la molécule ; en outre, il possède un caractère ionique Cs^+H^- non négligeable. C'est un exemple rendant possible l'étude des interactions entre configurations ioniques et covalentes [25]. Des calculs ab initio ont été menés sur les premiers états électroniques par Karo et al. [33], Laskowski et al. [34],[35] et plus récemment par Jeung et al. [24].

L'étude de la réaction $\text{Cs} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ en jets croisés telle qu'elle sera décrite dans la deuxième partie nécessite des données spectroscopiques très précises sur deux états électroniques de la molécule CsH : l'état fondamental $X \ ^1\Sigma^+$ et le premier état singulet

excité $A \ ^1\Sigma^+$ (c'est le cas (a) de Hund qui décrit le mieux la molécule). Les seules transitions partant de l'état fondamental correspondant à des longueurs d'ondes visibles aboutissent à l'état A . Ce sera donc uniquement sur ces deux états que portera notre travail.

L'état $X \ ^1\Sigma^+$ se dissocie en $Cs(6s) + H(1s)$ et l'état $A \ ^1\Sigma^+$ en $Cs(6p) + H(1s)$. Les courbes de potentiel de ces deux états présentent des anomalies, comme pour tous les états $\ ^1\Sigma^+$ d'hydrure d'alcalin. Ces anomalies viennent de l'interaction avec l'état $\ ^1\Sigma^+$ le plus bas se dissociant en ions, ici $Cs^+ + H^-$ [27]. Cela provoque des irrégularités dans les progressions $G(v)$, $B(v)$... de ces états [26]; c'est la cause de la forte anharmonicité de l'état $A \ ^1\Sigma^+$. Il s'ensuit que les extrapolations à grande distance internucléaire des courbes de potentiel sont délicates. C'est pourquoi il est souhaitable d'avoir le plus grand nombre de données expérimentales possibles.

Les premières analyses de ces deux états électroniques ont été effectuées à partir de spectres d'absorption [28],[29]. Elles portent sur 2 niveaux vibrationnels de l'état X et 17 niveaux vibrationnels de l'état A . L'état fondamental $X \ ^1\Sigma^+$ a pu être mieux connu grâce à des expériences de fluorescence induite par laser [30],[31],[26],[32]. Le tableau suivant donne les valeurs de quelques constantes spectroscopiques des états A et X d'après les travaux cités ci-dessus.

Tableau I-2

| Etat | T_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | B_e (cm^{-1}) | D_e (cm^{-1}) | R_e (Å) |
|------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| $A \ ^1\Sigma^+$ | 17840 [31] | 168,1 [31] | 1,056 [31] | 7610 [31] | 3,98 [31] |
| $X \ ^1\Sigma^+$ | 0 | 891 [30] | 2,709 [30] | 14805 [26] | 2,49 [23] |

Remarque : En comparant avec le Tableau I, on note la différence d'ordre de grandeur des constantes ω_e et B_e , différence due principalement à la masse réduite μ des molécules :
 $\mu(Cs_2) \simeq 66,5$ u.a. et $\mu(CsH) \simeq 1$ u.a. .

L'allure des courbes de potentiel des états A et X de CsH est représentée sur la Figure I-2 d'après la référence [26].

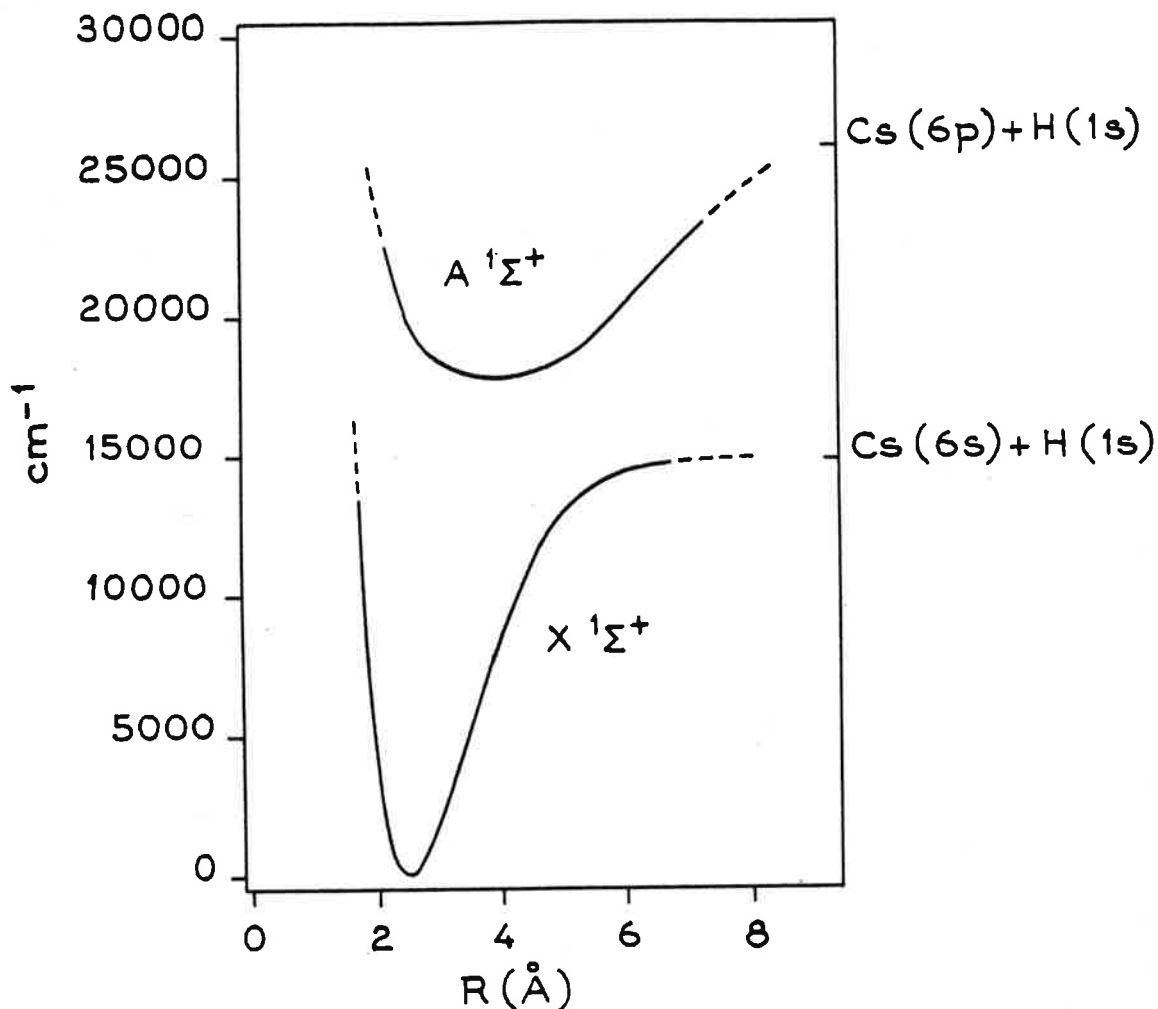


Figure I-2 : Courbes de potentiel des états X $1\Sigma^+$ et A $1\Sigma^+$ de CsH (d'après [26]).

Un tableau de constantes spectroscopiques plus complet provenant des références [30] et [31] sera donné au Chapitre IV. On ne peut prévoir les raies du spectre de CsH qu'avec une précision de 1 cm^{-1} à partir de ces constantes. Ceci est insuffisant pour notre expérience (cf. Partie 2), c'est pourquoi il est nécessaire d'obtenir des spectres d'hydrure de césium avec une excellente précision ; cela est possible grâce à la spectroscopie par transformée de Fourier et par fluorescence induite par laser.

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La majeure partie des spectres analysés dans notre étude sont des spectres de fluorescence induite par laser obtenus par la méthode de spectrométrie de Fourier. Il nous faut donc expliciter ce qu'est cette méthode et ce qu'apporte la fluorescence induite par laser dans l'étude de ces molécules.

La première partie (§.A.) sera consacrée à la présentation de la méthode interférométrique de Fourier et à la description de l'interféromètre. La seconde partie (§.B.) exposera le principe de la fluorescence induite par laser et montrera l'intérêt de son utilisation en spectrométrie de Fourier en particulier.

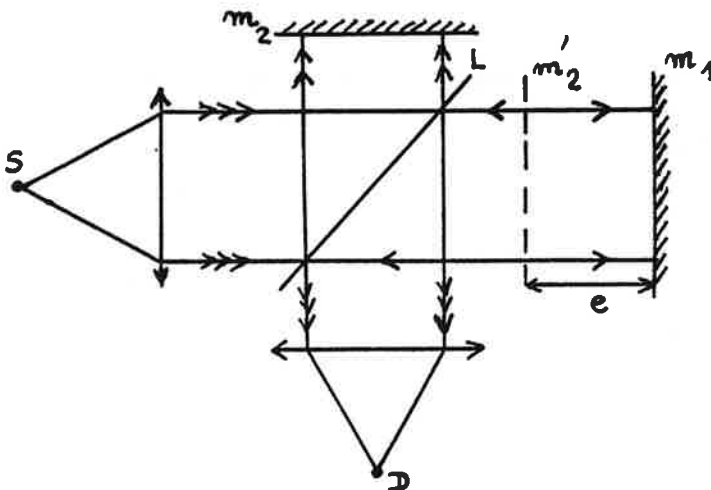
A - Spectroscopie par transformée de Fourier.

La méthode de spectroscopie par transformée de Fourier, dont l'intérêt a été mis en évidence par P. Fellgett et P. Jacquinot vers 1950, est maintenant bien établie. Elle a progressé grâce à des améliorations techniques successives et au développement des méthodes de calcul rapide par ordinateur ; l'appareil utilisé au laboratoire permet d'analyser un domaine spectral dépassant 10000 cm^{-1} avec une limite de résolution instrumentale de 10 mK ($0,01 \text{ cm}^{-1}$) en un seul enregistrement. Elle est particulièrement bien adaptée à la spectroscopie moléculaire dans le domaine infrarouge ou visible.

Nous allons brièvement en exposer le principe et décrire l'appareil utilisé en dégagant les avantages de cette technique interférométrique. La spectroscopie par transformée de Fourier a fait l'objet de nombreux travaux ; des précisions sur le principe ou la réalisation de ce spectromètre se trouvent en particulier dans les références [39] et [44].

1. Principe

Soit un interféromètre de Michelson éclairé par une source S suivant le schéma :



L est la lame séparatrice
 m_1 le miroir mobile
 m_2 le miroir fixe et
 m'_2 son image par L
D est un détecteur placé
au centre des anneaux
à l'infini.

On suppose que le trou d'entrée de l'interféromètre est infiniment fin de telle manière que le faisceau lumineux entrant soit parfaitement parallèle. La source S a une étendue spectrale $[\sigma_1, \sigma_2]$ (en nombre d'ondes) et une luminance $B(\sigma)$. $B(\sigma) = 0$ pour $\sigma \notin [\sigma_1, \sigma_2]$.

Le flux lumineux Φ reçu par le détecteur D est alors :

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

où δ est la différence de marche entre les deux ondes arrivant sur D :

$$\delta = 2e .$$

La partie du flux $\Phi(\delta)$ dépendant de δ s'écrit, à un facteur constant près :

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

ou encore

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

$I(\delta)$ constitue l'interférogramme enregistré par le détecteur.

$I(\delta)$ peut s'écrire également :

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B_p(\sigma) \cos 2\pi\sigma\delta d\sigma , \quad (\text{II-1})$$

$B_p(\sigma)$ étant la partie paire de la fonction $B(\sigma)$:

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

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

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

Donc $B_p(\sigma)$ s'obtient par transformée de Fourier inverse de $I(\delta)$:

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

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

$$B_p(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi\sigma\delta \, d\delta . \quad (\text{II-2})$$

Remarque : Expérimentalement, pour s'affranchir des fluctuations de fond continu de la source, la différence de marche δ est modulée en créneaux prenant les valeurs $(\delta - \frac{\Delta}{2})$ et $(\delta + \frac{\Delta}{2})$. L'interférogramme est obtenu par démodulation des signaux reçus : en faisant la différence $\Phi(\delta + \frac{\Delta}{2}) - \Phi(\delta - \frac{\Delta}{2})$, on obtient une quantité proportionnelle à :

$$I_1(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B_p(\sigma) \sin \pi\sigma\Delta \sin 2\pi\sigma\delta \, d\sigma ;$$

on note $B_i(\sigma) = B_p(\sigma) \sin \pi\sigma\Delta$

$B_i(\sigma)$ est une fonction impaire.

$$B_i(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_1(\delta) \sin 2\pi\sigma\delta \, d\delta , \quad (\text{II-3})$$

$B_i(\sigma)$ est la transformée de Fourier en sinus de $I_1(\delta)$.

On a donc accès au spectre entier de la source S , soit sous la forme $B_p(\sigma)$, soit sous la forme $B_i(\sigma)$, par calcul de la transformée de Fourier de l'interférogramme enregistré par le détecteur D .

Par la suite, nous allons étudier la fonction $B_p(\sigma)$, mais des considérations similaires s'appliquent à $B_i(\sigma)$.

- Fonction d'appareil.

On ne peut pas appliquer directement les équations (II-2) et (II-3). Une première raison est que la différence de marche δ est limitée instrumentalement : δ varie de 0 à une grandeur finie L . La valeur calculée de $B(\sigma)$ est donc une valeur approchée $B'(\sigma)$: on dit que l'appareil a une résolution finie

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

On définit une fonction créneau $D_0(\delta)$ par :

$$\begin{aligned} D_0(\delta) &= 1 \quad \text{pour } \delta \in [-L; +L] \\ D_0(\delta) &= 0 \quad \text{pour } \delta \notin [-L; +L] \quad . \end{aligned}$$

$B'_p(\sigma)$ s'écrit alors :

$$B'_p(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) D_0(\delta) \cos 2\pi\delta\sigma \, d\delta \quad , \quad (\text{II-4})$$

$B'_p(\sigma)$ est la transformée de Fourier de la fonction $I(\delta) D_0(\delta)$,
 $B'_p(\sigma)$ est donc égale au produit de convolution des transformées de Fourier des fonctions $I(\delta)$ et $D_0(\delta)$:

$$\begin{aligned} B'_p(\sigma) &= B_p(\sigma) * A_0(\sigma) \\ B'_p(\sigma) &= \int_{-\infty}^{+\infty} B_p(\sigma) A_0(\sigma - \sigma') \, d\sigma' \quad . \end{aligned}$$

$A_0(\sigma)$ est appelé fonction d'appareil de l'interféromètre,

$$A_0(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} D(\delta) \cos 2\pi\sigma\delta \, d\delta = 2L \frac{\sin 2\pi\sigma L}{2\pi\sigma L} \quad .$$

La limite de résolution $\delta\sigma$ correspond à la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil. Ici, on a $\delta\sigma \approx 1/2L$.

Le pouvoir de résolution théorique $\mathcal{R}_0 = \frac{\sigma}{\delta\sigma}$ est d'autant plus grand que L est grand.

La fonction d'appareil $A_0(\sigma)$ présente des maximums secondaires qui peuvent perturber le spectre. La suppression de ces maximums secondaires ou apodisation est faite au moment de l'analyse numérique. L'interférogramme est multiplié par une fonction décroissante de la différence de marche dont la transformée de Fourier $A(\delta)$ a des maximums secondaires plus faibles. L'apodisation n'a pas été nécessaire dans notre étude, étant donné que les raies des spectres enregistrés ont une largeur d'environ 10 mK ($1 \text{ mK} = 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) et que $\delta\sigma$ était de cet ordre de grandeur.

Cette fonction d'appareil $A_0(\sigma)$ est en réalité modifiée par des conditions expérimentales ; il faut tenir compte de l'ouverture angulaire du faisceau à l'entrée de l'interféromètre, ouverture limitée par un diaphragme circulaire D . On appelle Ω l'angle solide que forment les faisceaux lumineux passant par D ; J. Connes [36] a montré que la limitation expérimentale de Ω avait deux conséquences :

- les raies sont déplacées vers des nombres d'ondes plus petits de $\Delta\sigma = \sigma_0 \frac{\Omega}{4\pi}$, σ_0 représentant le nombre d'ondes de la raie émise par la source (le programme de calcul corrige cet effet) ;

- le spectre est convolué par une fonction d'appareil instrumentale, qui, à une constante numérique près, est une fonction créneau $A_D(\sigma)$

$$\begin{aligned} A_D(\sigma) &= 1 \quad \text{pour} \quad \sigma \in \left[-\frac{\sigma_0 \Omega}{4\pi} ; +\frac{\sigma_0 \Omega}{4\pi}\right] \\ A_D(\sigma) &= 0 \quad \text{pour} \quad \sigma \notin \left[-\frac{\sigma_0 \Omega}{4\pi} ; +\frac{\sigma_0 \Omega}{4\pi}\right] . \end{aligned}$$

D'une part, la résolution diminue lorsqu'on augmente Ω , d'autre part, la luminosité diminue lorsqu'on diminue Ω . Le meilleur choix de Ω

$$\text{est} \quad \frac{2\pi}{R_0} \quad \text{(II-5)}$$

de telle manière que les fonctions $A_0(\sigma)$ et $A_D(\sigma)$ aient même largeur

$$\frac{\sigma \Omega}{2\pi} = \frac{1}{2L} = \frac{\sigma}{R_0} .$$

La fonction d'appareil $A(\sigma)$ est la convolution de A_D et A_0 :

$$A(\sigma) = A_0(\sigma) * A_D(\sigma) .$$

- Echantillonnage.

La fonction $I(\delta)$ n'est pas connue, quel que soit δ . La valeur $I(\delta)$ n'est enregistrée que pour des valeurs discrètes de δ . Cela est rendu possible en appliquant le théorème de l'échantillonnage [37].

L'énoncé de ce théorème est : "Toutes les informations concernant une fonction à spectre limité sont contenues dans une infinité dénombrable de valeurs discrètes de cette fonction". Or $B(\sigma)$ a une étendue limitée à l'intervalle $[\sigma_1, \sigma_2]$, soit par la nature de la source elle-même, soit

par la transparence des matériaux que traverse la lumière émise par S , soit par la réponse des récepteurs. Donc toutes les informations concernant l'interférogramme sont contenues dans une suite discrète de valeurs de $I(\delta)$, mais il faut que cette suite ait une périodicité. On note h la période, ou pas d'échantillonnage. Le calcul de $B'_p(\sigma)$ par l'équation (II-4) est remplacé par le calcul de $B''_p(\sigma)$:

$$B''_p(\sigma) = \sum_{-\infty}^{+\infty} h I(nh) D(nh) \cos 2\pi nh\sigma . \quad (\text{II-6})$$

$B''_p(\sigma)$ peut s'écrire sous la forme :

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

où $R_h(\delta)$ est une distribution de Dirac de pas h :

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

La transformée de Fourier de $R_h(\delta)$ est une distribution de Dirac de pas $\frac{1}{h}$: $R_{1/h}(\sigma)$ (à la constante $\frac{1}{h}$ près). Il s'ensuit que :

$$B''_p(\sigma) = B_p(\sigma) * A(\sigma) * R_{1/h}(\sigma)$$

$$B''_p(\sigma) = B_p(\sigma) * A'(\sigma) .$$

La nouvelle fonction d'appareil $A'(\sigma)$ présente une infinité de pics identiques distants de $\frac{1}{h}$

$$B''_p(\sigma) = B'_p(\sigma) * R_{1/h}(\sigma)$$

$$\text{d'où} \quad B''_p(\sigma) = B'_p(\sigma) + \sum_{n \neq 0} B'_p(\sigma + \frac{n}{h}) .$$

Le spectre obtenu est pair et périodique. Il représente deux séries de spectres de période $\frac{1}{h}$, l'une correspondant à l'intervalle $[\sigma_1, \sigma_2]$ et l'autre à $[-\sigma_2, -\sigma_1]$.

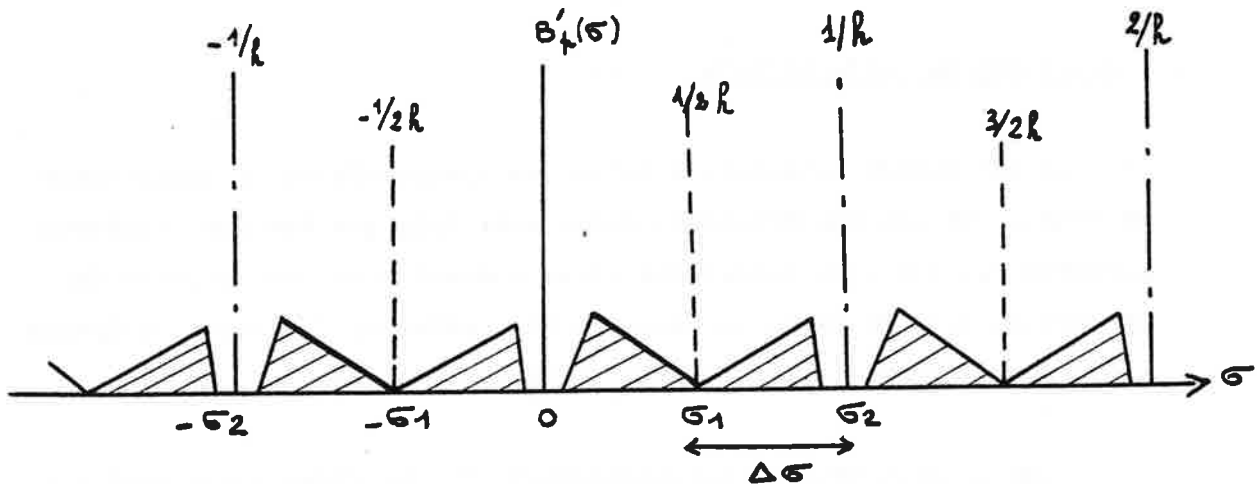


Figure II-1

Pour éviter l'enchevêtrement de ces spectres, on voit d'après la Figure II-1 qu'il faut choisir un pas h tel que

$$\Delta\sigma \leq \frac{1}{2h} \quad (\text{II-7})$$

$\frac{1}{2h}$ représente l'intervalle spectral libre de l'interféromètre.

A une unité près, le nombre de mesures de $I(\delta)$ est $N = \frac{L}{h}$. Le théorème de l'échantillonnage précise que l'enregistrement de N échantillons permet de calculer N valeurs primaires du spectre $B(\sigma)$ [38]. N doit être au moins égal au nombre M d'éléments spectraux pour que la fonction $B(\sigma)$ soit connue, un élément spectral étant une portion du spectre comprise entre deux points juste séparés par l'instrument, donc de valeur $\delta\sigma$. Dans le cas des spectres étudiés $\delta\sigma = \frac{1}{2L}$ donc $M = 2L\Delta\sigma$ (II-8)

d'où $M \ll \frac{L}{h}$.

On a toujours $M \ll N$ en choisissant un pas h vérifiant (II-7).

Remarque : Le choix optimal $h = \frac{1}{2\Delta\sigma}$ pour une durée de calcul minimale, même lorsqu'il est possible, n'est en réalité pas toujours appliqué. Pour augmenter le rapport signal sur bruit - s/b -, on prend un pas h plus petit et on relève un nombre d'échantillons N supérieur à M [39].

- Avantages de cette méthode.

La différence essentielle entre les spectromètres à transformée de Fourier et les spectromètres classiques tels que les spectromètres à réseau est que l'on enregistre simultanément tous les éléments du spectre au lieu de faire un balayage séquentiel en fréquence analysant alors les différents éléments spectraux successivement.

Pour un même temps d'enregistrement T , un élément spectral est observé M fois plus longtemps par cette méthode dite de "spectroscopie multiplex" qu'avec un spectromètre à réseau de même résolution. Si le bruit ne dépend pas du signal reçu, le rapport s/b augmente comme la racine carrée du temps d'observation T . Il en résulte dans notre cas un gain de sensibilité d'un facteur \sqrt{M} : c'est l'avantage multiplex ou avantage de Fellgett [40]. La spectroscopie par transformée de Fourier est particulièrement bien adaptée au domaine de l'infrarouge où le bruit est essentiellement dû au récepteur.

Dans un spectromètre à réseau, le pouvoir de résolution dépend de la largeur de la fente d'entrée : pour avoir une très bonne résolution, cette fente doit être très fine, mais alors l'appareil ne reçoit qu'une faible partie de la lumière émise. En revanche, l'interféromètre peut être éclairé sous un angle solide beaucoup plus grand pour une même résolution spectrale :

$$\Omega = \frac{2\pi}{R_0} \quad (\text{II-5}) \quad \text{au lieu de} \quad \Omega = \frac{\beta}{R_0}$$

β étant la hauteur angulaire de la fente d'entrée du spectromètre et valant $\frac{1}{100}$ en moyenne. Comme le flux lumineux entrant est plus important (de plusieurs centaines), la luminosité est plus grande, le rapport s/b est meilleur. C'est l'avantage d'étendue ou avantage de Jacquinot [41].

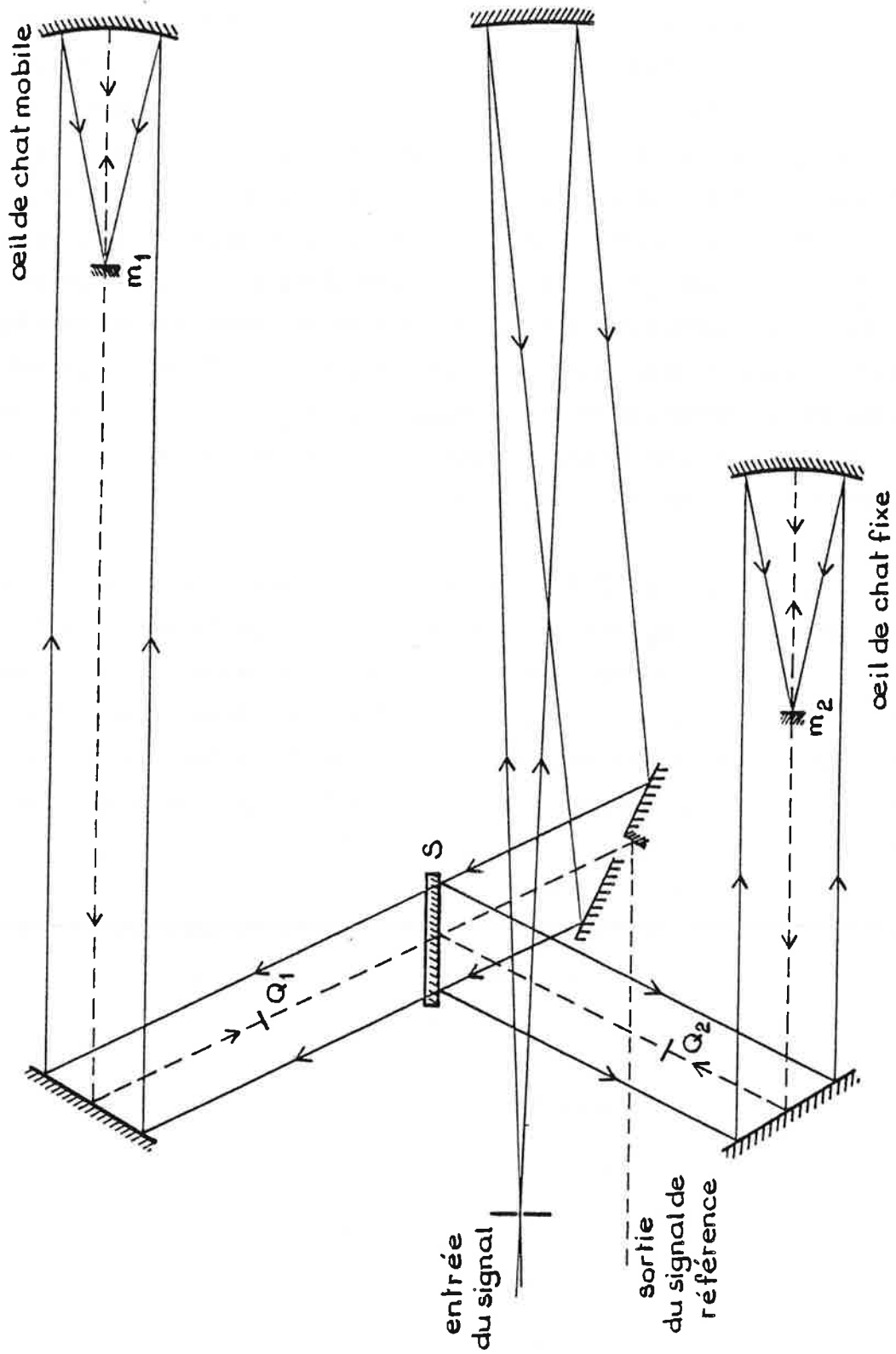
2. Réalisation expérimentale.

Le rayonnement lumineux à analyser, issu de la source S, traverse un filtre avant de pénétrer dans l'interféromètre ; on délimite ainsi la zone spectrale à étudier. L'enregistrement de l'interférogramme doit être effectué avec grand soin. Un des problèmes techniques les plus importants consiste à obtenir un contrôle très précis de la différence de marche δ . Toute erreur sur la mesure de δ a des conséquences sur le spectre entier [39]. Dans l'interféromètre utilisé, ce contrôle est réalisé optiquement grâce à un faisceau de référence monochromatique. Un asservissement électronique de la partie mobile du Michelson permet de commander la variation de la différence de marche suivant un programme définissant la grandeur du pas d'échantillonnage, la modulation interne et le temps d'intégration de chaque mesure.

Les Figures II-2 et II-3 représentent un schéma du système optique. Les miroirs m_1 et m_2 sont des réflecteurs du type "œil de chat" : ce sont des systèmes afocaux évitant des dérèglages au cours des déplacements. La lame séparatrice L est remplacée par deux lames distinctes : une séparatrice S et une mélangeuse M ; les deux fonctions entrée et sortie de l'interféromètre sont séparées et se font sur deux étages, le passage de l'un à l'autre se fait à la réflexion sur m_1 et m_2 . Q_1 et Q_2 sont deux lames quart d'onde destinées au contrôle de la différence de marche, elles sont traversées par le faisceau de référence représenté en pointillés. Ce faisceau, de diamètre 10 mm, passe au centre du faisceau à analyser (de diamètre 80 mm).

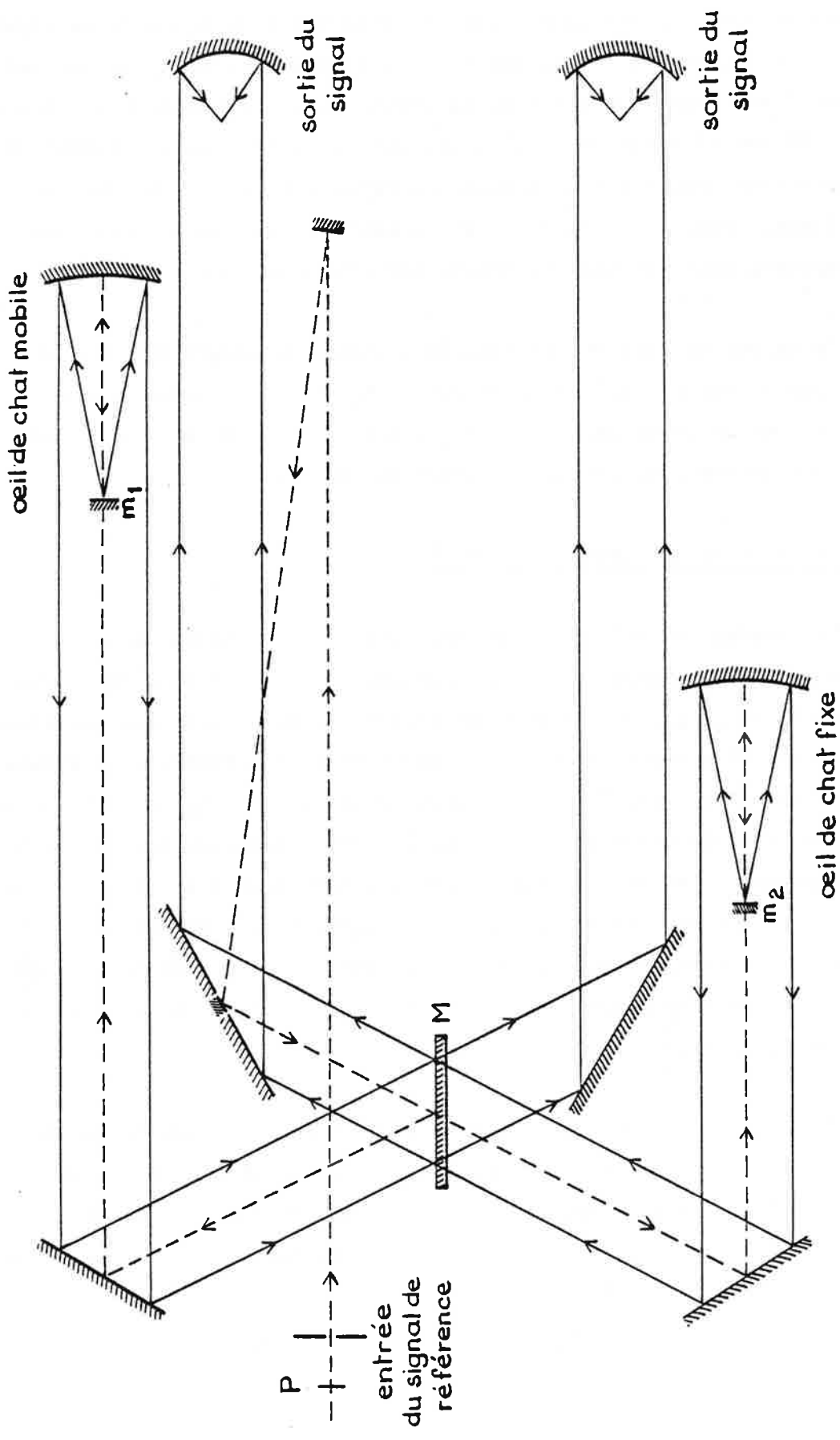
L'interféromètre possède les caractéristiques suivantes :

- différence de marche maximale : $\delta_{\max} = 2 \text{ m}$;
- limite de résolution $\delta\sigma = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$;
- cadence d'enregistrement maximale : 50 mes/s ;
- pas élémentaire : $h_0 = 350 \text{ \AA}$;
- domaine spectral : longueur d'onde de 1μ à 4μ .



- NIVEAU INFÉRIEUR -

Figure II-2 : Schéma de l'interféromètre de Michelson.



- NIVEAU SUPERIEUR -

Figure 11-3 : Schéma de l'interféromètre de Michelson.

Le domaine spectral est limité par les propriétés optiques de la séparatrice : le support est en silice et ne permet pas la transmission des longueurs d'onde supérieures à 4μ , la couche semi-transparente en silicium a une efficacité maximale à $1,6 \mu$ qui décroît très rapidement avec λ . Les détecteurs adaptés à ce domaine spectral sont en sulfure de plomb. Les signaux reçus sont démodulés et enregistrés sur bande magnétique. L'interférogramme est ensuite traité sur ordinateur au C.I.R.C.E..

Le calcul du spectre est réalisé à l'aide de programmes mis au point par J. Connes [42] et H. Delouis [43]. Il faut actuellement environ 2 mn de temps machine pour traiter un million de points, mais plusieurs heures pour obtenir le tracé du spectre.

- Contrôle de la différence de marche.

Le faisceau de référence est émis par un tube rempli de xénon excité par une décharge de courant continu. C'est une raie de longueur d'onde $\lambda_r = 3,5 \mu\text{m}$, de largeur inférieure à 4 mK. Elle est polarisée rectilignement après traversée d'un polariseur P avant d'entrer dans l'interféromètre (Fig. II-3). Les deux lames Q_1 et Q_2 sont orientées à $+45^\circ$ et -45° de cette polarisation, les deux faisceaux qui interfèrent ont alors des polarisations circulaires, gauche pour l'un, droite pour l'autre. Il en résulte que la vibration sortante est polarisée rectilignement, mais déphasée par rapport à la vibration entrante de $\alpha = \frac{\pi\delta}{\lambda_r}$. Asservir l'interféromètre à δ_0 fixé revient à imposer à α une valeur déterminée $\alpha_0 = \frac{\pi\delta_0}{\lambda_r}$.

On place sur le trajet de sortie du faisceau une lame demi-onde D tournant à la vitesse de N tours/s, puis un analyseur A et un détecteur. Le flux lumineux reçu par ce détecteur est donc modulé en intensité à la fréquence $4N$ Hz. Il produit un signal F modulé en phase par les variations de δ :

$$F = I \sin 2\pi \left[4N t + \frac{\delta - \delta_0}{\lambda_r} \right]$$

(en prenant pour origine la phase obtenue pour $\delta = \delta_0$).

La mesure de α est ramenée à celle de la phase d'un signal modulé. Ce signal F est traité électroniquement pour obtenir une tension proportionnelle à $(\delta - \delta_0)$ et constitue le signal d'erreur [44]. Le temps de retard de ce système est de $6,25 \cdot 10^{-5}$ s pour une fréquence $N = 1000$ tours/s, c'est-à-dire négligeable devant le temps de réponse mécanique qui est de $0,5 \cdot 10^{-3}$ s.

Le contrôle de la différence de marche est assuré mécaniquement d'une part grâce à un moteur linéaire entraînant le chariot mobile de l'interféromètre et qui répond aux basses fréquences du signal d'erreur (moins de 50 Hz) et, d'autre part, grâce à deux céramiques piezoélectriques supportant chacune un petit miroir des yeux de chats m_1 et m_2 ; celles-ci répondent aux hautes fréquences (plus de 20 Hz), elles ont un déplacement maximal de $\pm 20 \mu$ et permettent de compenser le retard dû à l'inertie du chariot dans son avance pas à pas. La modulation interne de δ est également réalisée par les céramiques.

Le pas d'échantillonnage doit être un multiple entier du pas élémentaire h_0 . Celui-ci est aussi commandé par le faisceau de référence [44] : $h_0 = \frac{\lambda_r}{100} = 350 \text{ \AA}$. La petitesse de h_0 offre de grandes possibilités de choix du pas d'échantillonnage. Pour des domaines spectraux à étudier, cela permet d'enregistrer le nombre minimal de mesures $N=M$ donné par le théorème d'échantillonnage (cf. équation (II-8)).

- Effets d'une erreur sur la mesure de la différence de marche.

L'enregistrement commence par la mesure de $\delta=0$ (cf. équation (II-6)). Une erreur de détermination de la différence de marche nulle entraîne une distorsion de la fonction d'appareil : les raies deviennent dissymétriques [39]. Lorsque la source S est très peu polychromatique, donnant une transformée de Fourier assez "plate" au voisinage de $\delta=0$, il est difficile de régler l'interféromètre à $\delta=0$ précisément. On remplace alors momentanément S par une source "blanche", de telle façon que le passage du chariot mobile à $\delta=0$ produise un pic très net dans

l'interférogramme. La différence de marche zéro est ainsi facilement repérée.

Le déplacement pas à pas est lié à la mesure de λ_r , donc toute erreur sur la longueur d'onde de référence entraîne une erreur sur la mesure de la différence de marche. Les nombreuses réflexions obliques dans l'interféromètre produisent une légère ellipticité des vibrations circulaires interférentes ; la correction de cette ellipticité est fondamentalement limitée par le bruit de la raie de référence. Cette limite n'est pas atteinte technologiquement ; l'ellipticité restante provoque une erreur périodique sur la mesure de δ de l'ordre de 5 \AA [44]. Cette erreur est à l'origine de l'apparition de raies parasites ou "ghosts" dans le spectre calculé. Les ghosts d'une raie de nombre d'ondes σ_0 se trouvent à $\sigma_0 \pm \sigma_r$ ($\sigma_r = \frac{1}{\lambda_r}$) ou plus exactement à $\pm(\sigma_0 \pm \sigma_r) + \frac{n}{h}$ à cause de la périodicité et de la symétrie du spectre. Seuls les ghosts des raies les plus intenses sont visibles, mais on peut les distinguer des autres raies car leur forme est nettement asymétrique.

Remarque : Il apparaît également deux autres séries de raies parasites dans le spectre, raies provenant du faisceau de référence à $\pm \sigma_r + \frac{n}{h}$.

L'enregistrement de l'interférogramme dure quelques heures : il faut que le flux lumineux provenant de la source reste constant pendant ce temps. Si cette condition peut être réalisée expérimentalement, la spectroscopie par transformée de Fourier fournit des mesures d'une excellente précision. Les programmes de calcul utilisés donnent directement le nombre d'ondes, l'intensité relative, la largeur à mi-hauteur de chaque raie ; la position des raies les unes par rapport aux autres peut être connue au dixième de mK près.

B - Fluorescence induite par laser.

La découverte des lasers a ouvert de nouveaux horizons en spectroscopie et notamment en spectroscopie moléculaire. Grâce à la monochromaticité et à la puissance du faisceau laser, on peut exciter un grand nombre de molécules à une longueur d'onde donnée. La technique de fluorescence induite par laser consiste à observer le spectre d'émission des molécules excitées par laser.

1. Spectres attendus.

La fréquence du faisceau laser ν_l coïncide avec une ou plusieurs transitions de la molécule : dans le cas de spectres denses comme celui de Cs_2 , une fréquence laser correspond toujours à plusieurs excitations possibles de la molécule, alors que dans le cas de l'hydrure de césium, il faut bien choisir ν_l pour peupler un niveau rovibrationnel d'un état électronique excité - une évaluation numérique du rapport de densité des spectres de ces deux molécules est donnée par le rapport $B_{\text{Cs}_2}/B_{\text{CsH}} \approx 200$ - ν_l étant fixé, un nombre restreint de niveaux rovibrationnels (ν_0'', J_0'') de l'état fondamental peuvent servir de départ à ces transitions. L'état électronique supérieur est peuplé sélectivement par absorption du rayonnement laser. Les quelques niveaux rovibrationnels (ν_0', J_0') excités satisfont aux deux conditions suivantes : la transition $(\nu_0'', J_0'') \rightarrow (\nu_0', J_0')$ est permise et sa fréquence ν_0 est telle que $\nu_0 \in [\nu_l - \Delta\nu_l; \nu_l + \Delta\nu_l]$, $\Delta\nu_l$ étant la demi-largeur de la raie excitatrice du laser. Le spectre observé est alors beaucoup plus clair qu'un spectre d'émission classique, ou qu'un spectre d'absorption, où plusieurs centaines de niveaux rovibrationnels sont à l'origine des transitions observées. L'attribution des raies de fluorescence est grandement simplifiée.

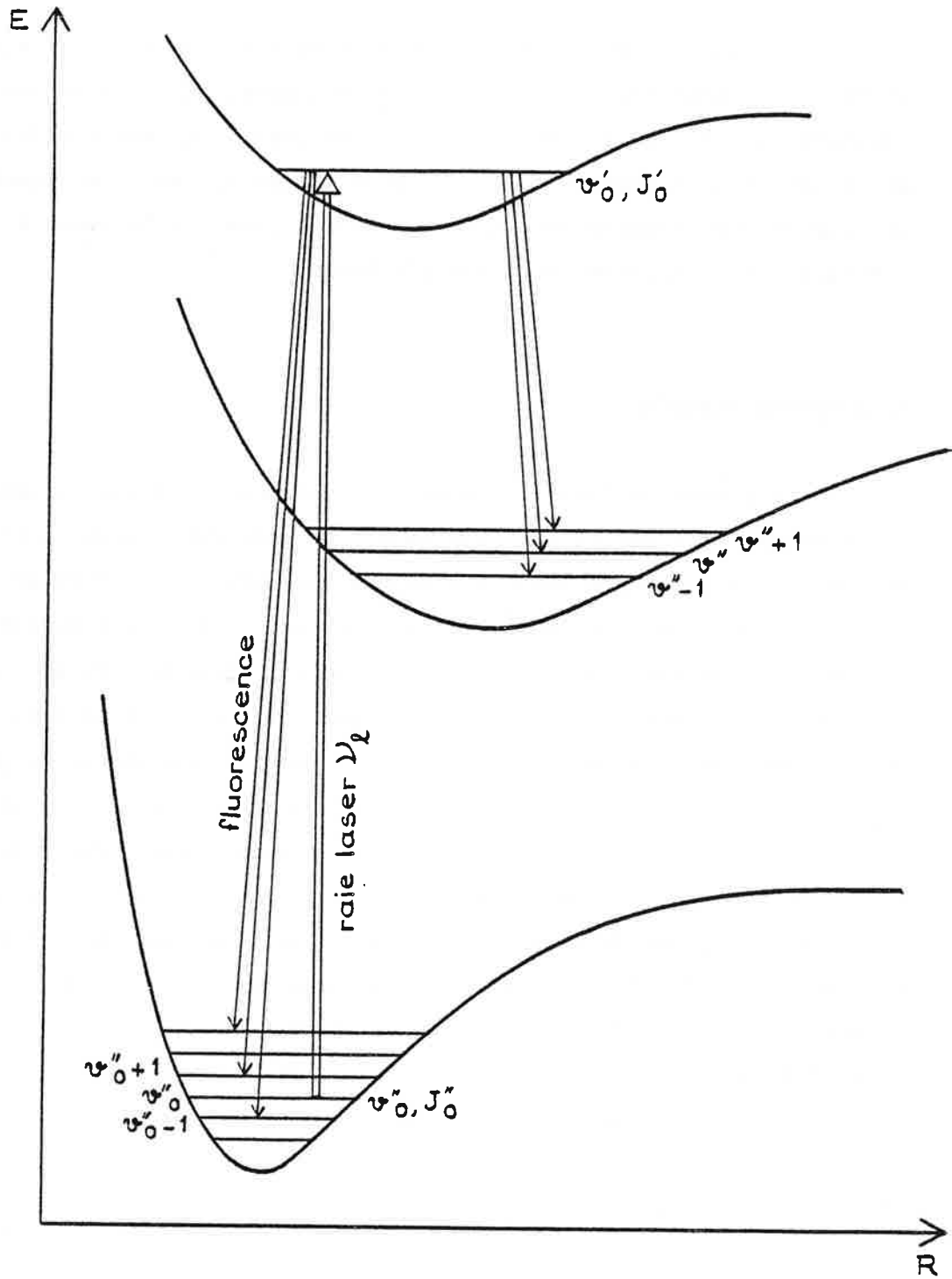


Figure II-4

Schéma du principe de la fluorescence induite par laser.

Supposons qu'une seule transition $(v''_0, J''_0) \rightarrow (v'_0, J'_0)$ soit possible. Le niveau (v'_0, J'_0) se désexcite radiativement sur un ou plusieurs états électroniques (Fig. II-4) suivant les règles de sélection et la configuration de ces états. Dans chaque état électronique, plusieurs niveaux vibrationnels peuvent être peuplés, mais seuls les niveaux rotationnels J'' tels que $\Delta J = J'' - J'_0 = 0, \pm 1$ sont atteints (d'après les règles de sélection sur J et v décrites au Chapitre I_A-6). Le spectre des transitions du niveau supérieur (v'_0, J'_0) vers un état électronique inférieur se compose d'une série de triplets (raies P, Q, R) ou de doublets lorsque $\Delta J=0$ est interdit (raies P et R), ou même de raies isolées (raies Q) suivant la symétrie des états mis en cause dans la transition. Ces groupes de trois raies au plus sont distants dans la série de l'écart vibrationnel du niveau inférieur (Figures II-4 et II-5).

Remarque : Il apparaît toujours dans les spectres enregistrés des raies atomiques. Elles proviennent de l'excitation par laser des atomes eux-mêmes lorsque ν_ℓ correspond à une fréquence atomique (à $\Delta\nu_\ell$ près), mais aussi de l'excitation des molécules vers un état supérieur dissociatif ou vers un état excité à un niveau proche de la dissociation de telle manière que cette dissociation soit atteinte par les collisions des molécules entre elles ; l'énergie apportée à la molécule se retrouve alors dans les atomes produits de la dissociation de l'état excité.

2. Analyse des spectres.

Nous allons donner dans cette partie une idée générale des résultats que l'on peut obtenir à partir des spectres de fluorescence induite par laser. Deux sortes d'informations sont disponibles : la position des raies de fluorescence qui permet de calculer au moins une partie des niveaux (v, J) des états électroniques intervenant dans les transitions observées et l'intensité de ces raies qui indique la probabilité relative de ces transitions.

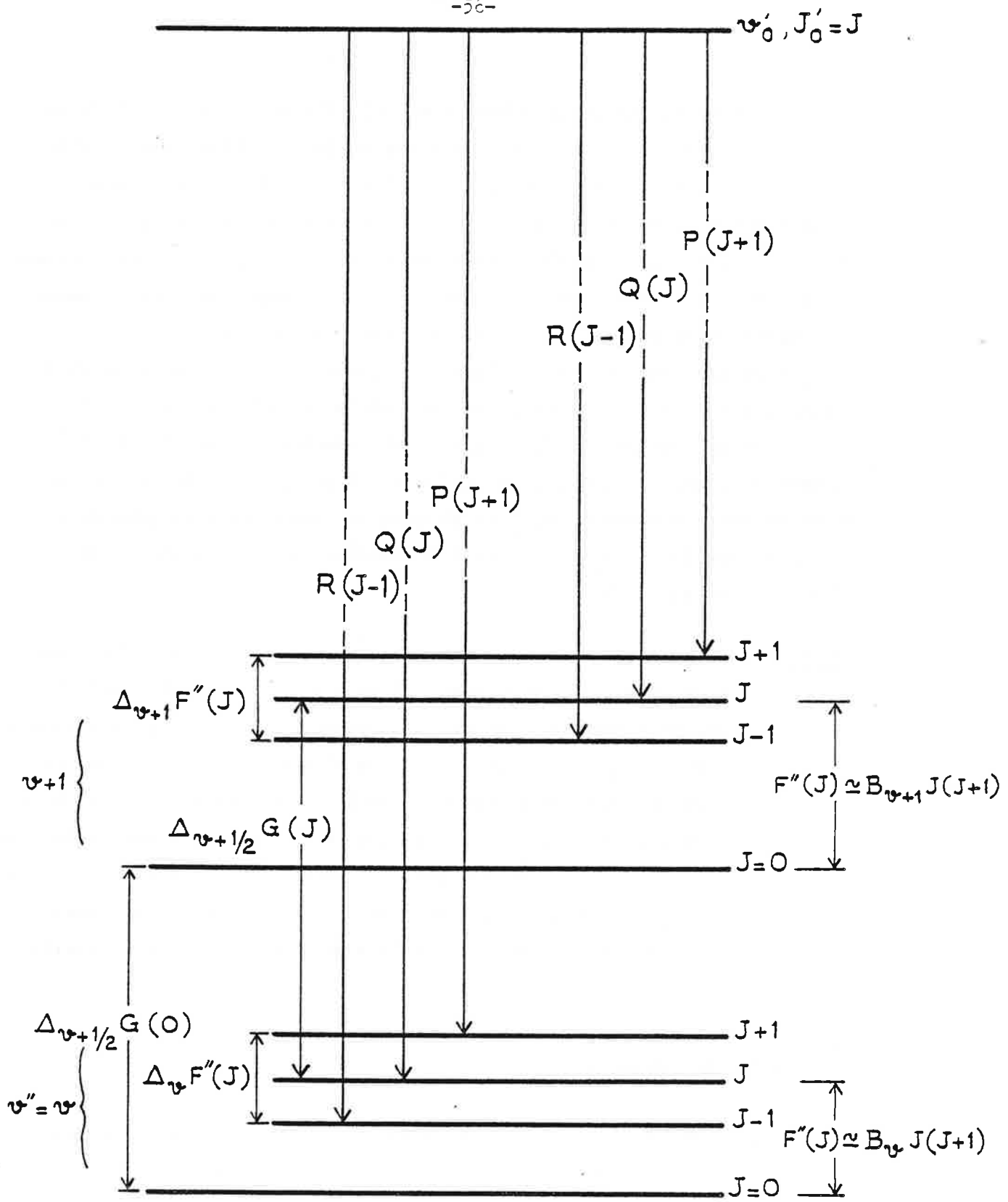


Figure II-5 : Transitions observées en fluorescence induite.

La série de raies de fluorescence correspondant à un niveau excité (v'_0, J'_0) décrit toute une suite de niveaux vibrationnels v'' de l'état électronique inférieur. On obtient alors les nombres $\Delta_{v+1/2} G''(J'')$ (Figure II-5) donnant accès aux constantes vibrationnelles $\omega_e, \omega_e x_e \dots$ de l'état inférieur. Les constantes rotationnelles de cet état peuvent être calculées à partir des nombres d'ondes des raies $P(J+1)$ et $R(J-1)$ pour chaque niveau vibrationnel $v'' = v$:

$$\Delta_v F''(J) = P(J+1) - R(J-1)$$

$$\Delta_v F''(J) = [B_v(J+1)(J+2) - D_v(J+1)^2(J+2)^2 + \dots] \\ - [B_v J(J-1) - D_v J^2(J-1)^2 + \dots]$$

$$\Delta_v F''(J) = 4B_v(J+1/2) - 8D_v(J+1/2)^3 + \dots$$

L'ensemble des données $\Delta_v F''(J)$ et $\Delta_{v+1/2} G''(J)$ permet de construire la courbe de potentiel de l'état électronique inférieur puisque l'on connaît les constantes vibrationnelles et rotationnelles de cet état (voir méthode R.K.R., Chapitre III-C-3). L'énergie de l'état électronique T''_e est calculée à partir des nombres d'ondes des raies de fluorescence et de l'énergie du niveau (v'_0, J'_0) . La fluorescence induite par laser permet donc de bien décrire l'état inférieur des transitions observées. Dans le cas de molécules homonucléaires, en particulier la molécule de césium, on a pu ainsi caractériser des états de symétrie g autres que l'état fondamental, états qu'il n'est pas possible d'exciter directement par absorption puisque les transitions $g \leftrightarrow g$ sont interdites (cf. Chapitre I-A-6).

Les données spectroscopiques sur l'état supérieur sont limitées puisque le nombre des niveaux excités par la raie laser est faible. De plus, ces niveaux sont répartis dans l'état supérieur au hasard des coïncidences avec la raie laser et les grandeurs telles que $\Delta_{v+1/2} G'(J')$ ou $\Delta_v F'(J)$ ne sont pas facilement accessibles. Toutefois, il est possible de décrire cet état lorsque les niveaux excités sont assez nombreux et que l'état fondamental est bien connu. Le détail des calculs sera donné dans les chapitres suivants sur le cas des molécules et des états étudiés.

Comme les niveaux excités sont fortement peuplés par la raie laser, même des transitions peu probables deviennent observables. Le spectre de désexcitation d'un niveau (v'_0, J'_0) non seulement est plus clair puisqu'il n'est pas noyé au milieu des fluorescences d'un grand nombre d'autres niveaux (v', J') , mais permet également d'observer des transitions inexistantes dans les spectres d'excitation classique ou d'absorption. On peut étudier la répartition des intensités des raies $(v'_0, J'_0) \rightarrow (v'', J'')$. Cela donne également des indications sur les niveaux et les potentiels des états électroniques intervenant dans les transitions analysées (cf. Chapitre III).

Remarque : Les spectres d'absorption donnent des informations complémentaires aux spectres de fluorescence induite par laser car ils permettent d'étudier les états électroniques supérieurs des transitions et font intervenir tous les niveaux rovibrationnels de l'état fondamental peuplés thermiquement. Mais les spectres par fluorescence induite sont très utiles dans les premières études à haute résolution d'un spectre moléculaire.

Chapitre III

SPECTROSCOPIE DE LA MOLECULE DE CESIUM DIATOMIQUE :

Cs₂ .

Avant notre étude, seuls deux états électroniques de la molécule de césium étaient connus avec une bonne précision : les états $X^1\Sigma_g^+$ et $C^1\Pi_u$. Notre travail a permis d'identifier expérimentalement six nouveaux états et de déterminer les principales caractéristiques de cinq d'entre eux grâce à des spectres de fluorescence induite par laser obtenus par transformée de Fourier.

Le dispositif expérimental est décrit dans la première partie (§.A.). Les premiers spectres analysés ont été obtenus en fluorescence induite par cinq raies d'un laser à argon ionisé. Les nombres d'ondes de ces raies sont de l'ordre de 20000 cm^{-1} et l'état électronique excité peuplé n'était pas bien déterminé. Or pour commencer l'interprétation des spectres enregistrés dans diverses régions spectrales de l'infrarouge, il fallait avoir un point de départ solide pour l'attribution en nombres quantiques rotationnels et vibrationnels des niveaux supérieurs et inférieurs des transitions observées. Ce point de départ a été fourni par l'enregistrement des spectres de fluorescence

vers l'état fondamental (§.B.). En effet, nous pouvons déterminer, grâce à ces spectres dans la région contenant la raie laser excitatrice, les nombres quantiques vibrationnels v''_0 et rotationnels J''_0 des niveaux de l'état $X \ ^1\Sigma_g^+$ excités par les raies laser. Cette information est très utile car, d'après les règles de sélection (Chapitre I. §. A.), ce sont toujours les nombres quantiques J'' et J' voisins de J''_0 qui interviennent dans les transitions observées dans d'autres régions spectrales induites par les mêmes raies excitatrices. La détermination des nombres J''_0 ainsi que J'_0 et v''_0 constitue le but de la Partie B. (les notations des nombres quantiques sont les notations du Chapitre II, §.B.).

Les trois parties suivantes (§.C.,D.,E.) sont consacrées à l'analyse de la fluorescence induite par les cinq raies excitatrices du laser à argon ionisé dans trois régions spectrales situées dans l'infrarouge. Notre étude montre que dans tous les spectres analysés, l'état électronique supérieur des transitions observées est l'état peuplé par les raies laser excitatrices : il s'agit de l'état $E \ ^1\Sigma_u^+$ dont nous avons pu fournir les principales constantes spectroscopiques (§.C.). L'état inférieur est pour chaque région un état non encore mis en évidence expérimentalement ; ce sont les états (1) $^1\Pi_g$ (§.C.), (2) $^1\Sigma_g^+$ (§.E.) et (3) $^1\Sigma_g^+$ (§.D.). Les méthodes d'analyse des spectres, les calculs de potentiels R.K.R. et de facteurs de Franck-Condon utilisés pour tous les spectres observés (y compris ceux du §.F.) sont explicitées sur les premiers exemples rencontrés, c'est-à-dire dans la Partie C.

La dernière partie (§.F.) décrit les spectres de fluorescence induite obtenus avec des raies laser de plus grande longueur d'onde qui peuplent les états $C \ ^1\Pi_u$ et $D \ ^1\Sigma_u^+$ de Cs_2 (voir Chap. I.§.B.1.). Les transitions étudiées se situent dans l'infrarouge et notre étude montre qu'il s'agit de transitions vers l'état (2) $^1\Sigma_g^+$ et vers un état triplet : $^3\Sigma_g^+$, l'état électronique supérieur étant l'état peuplé par les raies excitatrices. Nous avons ainsi pu mettre en évidence pour la première fois dans un dimère d'alcalin des transitions singulet-triplet.

A - Dispositif expérimental.

1. Source de césium.

Le césium est placé dans un caloduc ou heat-pipe chauffé par un four. Le caloduc est représenté sur la Figure III-1. La grille qui tapisse la partie intérieure centrale permet le recyclage de la vapeur de césium : la vapeur chauffée au centre du caloduc part vers les extrémités où elle se refroidit et se liquéfie sur la grille, le césium liquide revient alors vers le centre par capillarité sur le grillage. Le refroidissement par circulation d'eau près des fenêtres a pour but de maintenir un certain gradient de température entre le centre et les extrémités du caloduc et d'empêcher le dépôt de césium sur les fenêtres. D'autre part ce dépôt est rendu difficile par l'adjonction d'un gaz tampon qui occupe les parties extrêmes du heat-pipe ; nous utilisons dans ces expériences de l'argon comme gaz tampon. Le principe du caloduc est détaillé dans la référence [45].

Le césium est un alcalin dont le recyclage est difficile ; il faut utiliser une grille en acier inox à pas très fin (97μ). Si la température du four est trop élevée, le césium se dépose en trop grande quantité aux extrémités de la grille sans pouvoir revenir vers la zone chaude ; le temps d'utilisation du caloduc est alors limité à quelques heures, c'est-à-dire à un seul enregistrement par transformée de Fourier. Mais comme nous voulons observer la molécule diatomique Cs_2 , il faut porter le four à une température relativement élevée pour que la proportion de dimères par rapport au monomère Cs soit suffisante pour notre étude (voir Figure III-2 d'après [46]).

La température du four est finalement fixée à 320°C . Le caloduc contient 3 g de césium et de l'argon à la pression de 10 Torr. Le césium se trouve à la pression de 2,8 Torr [47], ce qui fait une densité de $4,6 \cdot 10^{14}$ molécules de Cs_2 par cm^3 . L'emploi du heat-pipe permet

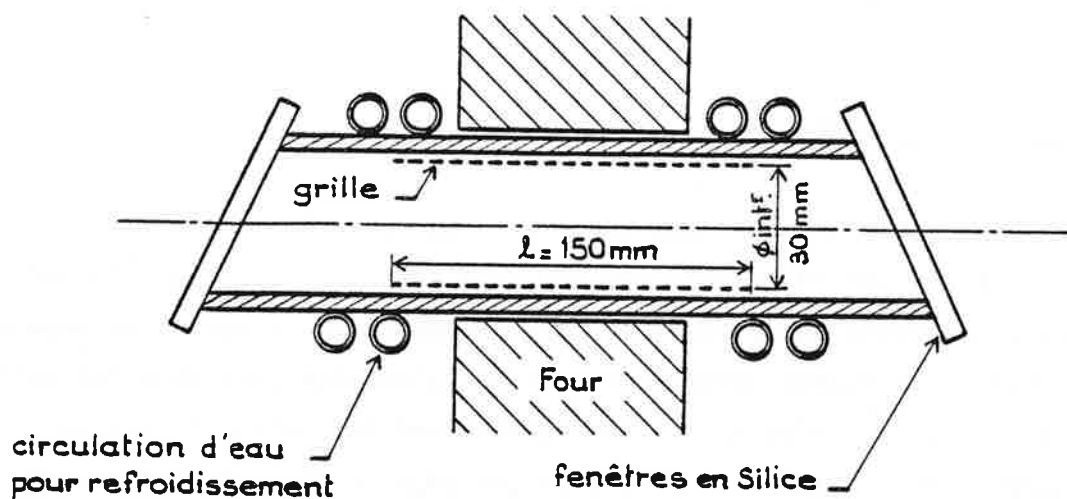


Figure III-1

Schéma du caloduc.

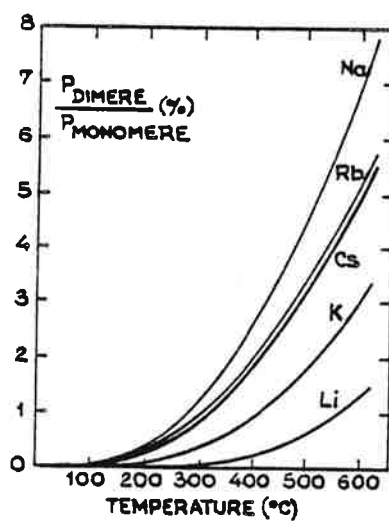


Figure III-2

Pourcentage de dimères dans les vapeurs d'alcalins en fonction de la température.

d'avoir une vapeur homogène et stable de césium. Le caloduc ainsi rempli peut fonctionner pendant plusieurs mois sans avoir besoin d'être rechargé.

2. Description du montage.

Le caloduc est éclairé par le rayonnement laser qui induit les fluorescences que l'on enregistre. Les différentes raies laser utilisées sont les raies à 4765 Å, 4880 Å, 4965 Å, 5017 Å et 5145 Å d'un laser continu à argon ionisé fonctionnant en multimode (parties B., C., D., E.) dont le Tableau III-1 donne les caractéristiques, la raie à 6471 Å d'un laser continu à krypton ionisé (modèle 3000 K de Coherent) et plusieurs longueurs d'onde (voir partie F.) obtenues avec un laser en anneau (ring 380 de Spectra Physics) à colorant pompé par la raie à 5145 Å du laser à argon ionisé (le colorant employé est de la Rhodamine 6G).

Le montage est décrit sur la Figure III-3.

Les fenêtres sont orientées à l'angle de Brewster pour éviter les réflexions multiples de la lumière laser dans le verre et dans le caloduc. Les miroirs M_1 et M_2 permettent de collecter la lumière de fluorescence sans réfléchir la raie laser, ce qui est très important en particulier pour observer le domaine spectral au voisinage de la raie laser pompe. La lentille L est réglée pour conjuguer le centre du caloduc avec le diaphragme d'entrée de l'interféromètre. Le filtre F est choisi en fonction de la zone spectrale que l'on veut étudier.

Caractéristiques des raies du laser à argon ionisé utilisées

(modèle 170-03 de Spectra Physics)

| Longueur d'onde dans l'air (\AA) | Nombre d'ondes dans le vide (cm^{-1}) | puissance de sortie (W) |
|--|---|----------------------------|
| 4764,85 | 20981,13 | 2,5 |
| 4879,62 | 20486,69 | 7,8 |
| 4965,07 | 20135,10 | 2,8 |
| 5017,15 | 19926,06 | 1,8 |
| 5145,30 | 19429,79 | 9 |

Largeur des raies laser : $\Delta\sigma_{\lambda} \approx 200 \text{ mK}$

Tableau III-1

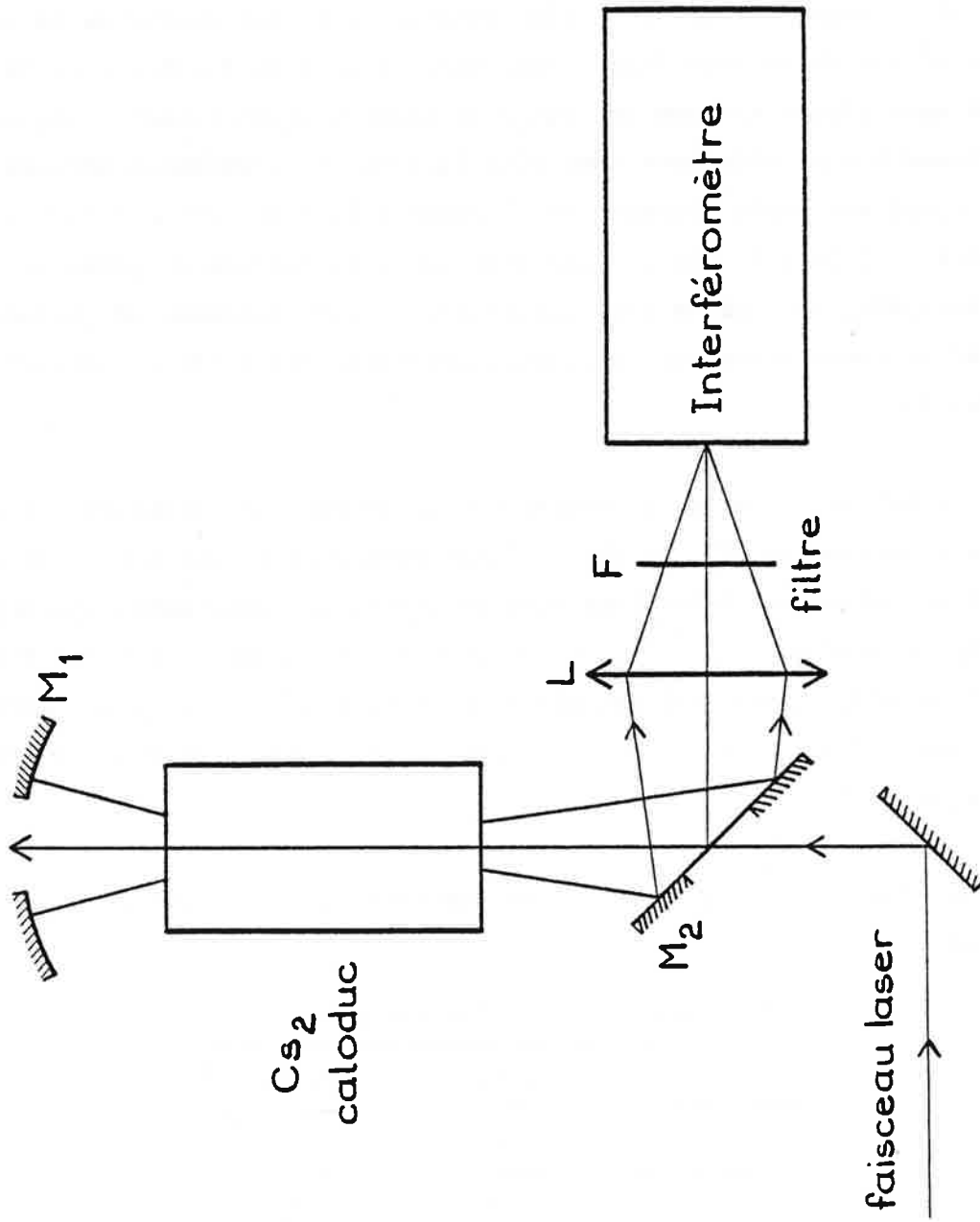


Figure III-3 : Dispositif expérimental.

B - Fluorescence vers l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$

1. Enregistrement des spectres.

Nous voulons observer la fluorescence du césium autour de la longueur d'onde de la raie laser, donc dans le domaine visible ; la raie laser excitatrice est une des raies du laser à argon ionisé. Les enregistrements sont effectués avec deux filtres F légèrement différents, l'un ayant une bande passante en longueur d'onde de 0,50 μ à 0,60 μ et l'autre de 0,46 μ à 0,54 μ . Les détecteurs au sulfure de plomb ne sont pas bien adaptés à cette zone spectrale, il faut utiliser un photomultiplicateur comme détecteur (photomultiplicateur RCA 31034 à l'arséniure de gallium).

Le but de ces enregistrements est uniquement de connaître les niveaux rotationnels J''_0 de l'état fondamental excités par les raies laser utilisées et non de déterminer avec précision les constantes spectroscopiques de l'état $X^1\Sigma_g^+$. C'est pourquoi une limite de résolution instrumentale moyenne est choisie : $\delta\sigma = 0,06 \text{ cm}^{-1}$. Cela est suffisant pour notre étude et permet d'obtenir assez rapidement les spectres à analyser.

Les raies de fluorescence sont observées dans les intervalles suivants :

| raie laser | fluorescence |
|------------|-----------------------------------|
| 4765 Å | de 19100 à 21000 cm^{-1} |
| 4880 Å | de 18200 à 20600 cm^{-1} |
| 4965 Å | de 18250 à 20300 cm^{-1} |
| 5017 Å | de 18400 à 20500 cm^{-1} |
| 5145 Å | de 18800 à 20000 cm^{-1} |

Deux sortes de figures apparaissent : des doublets de fluorescence vers les nombres d'ondes inférieurs et des raies isolées vers les grands nombres d'ondes. Dans le spectre de fluorescence induite par la raie à 4765 Å, il n'existe que des raies isolées, alors que dans celui enregistré avec la raie à 5145 Å il n'existe que des doublets. Ce sont les spectres de doublets de fluorescence qui sont interprétés dans cette étude. La Figure III-4 représente quelques-uns de ces doublets.

2. Traitement des spectres ; analyse des doublets de fluorescence.

Certains des doublets de nos spectres avaient été observés et analysés par l'équipe de Demtröder [18]. Ces auteurs ont étudié l'état fondamental de $\text{Cs}_2 \text{ X } ^1\Sigma_g^+$ jusqu'à la limite de dissociation [20]. Ils ont ainsi pu calculer avec précision les constantes spectroscopiques de cet état (voir Tableau III-2). Grâce à ces données, il est possible de déterminer rapidement le niveau rovibrationnel (v'', J'') inférieur des transitions observées.

a) Attribution des nombres quantiques v'' et J'' .

Il faut tout d'abord classer les raies de fluorescence en séries de doublets. L'écart rotationnel $\Delta_{v''} F''(J)$ entre les deux raies P et R d'un même doublet ne varie guère lorsque l'on change de quelques unités le niveau vibrationnel $v = v''$: les constantes B_v , D_v , etc.. sont peu sensibles au changement de nombre quantique v , les nombres α_e , β_e , ... étant faibles (voir Equation I-15 et Tableau III-2). Une suite de groupes de deux raies, toujours distantes de la même valeur $\Delta_{v''} F''(J)$ au dixième de cm^{-1} près, espacés régulièrement de 35 à 40cm^{-1} constitue une des séries recherchées, la valeur de l'écart vibrationnel $\Delta_{v+1/2} G(J)$ de l'état fondamental étant inférieur ou égal à $\omega_e = 42 \text{ cm}^{-1}$.

En première approximation :

$$\Delta_v F(J) = 4 B_v (J+1/2)$$

d'où $J = \frac{\Delta_v F(J)}{4 B_v} - 1/2$ (III-1)

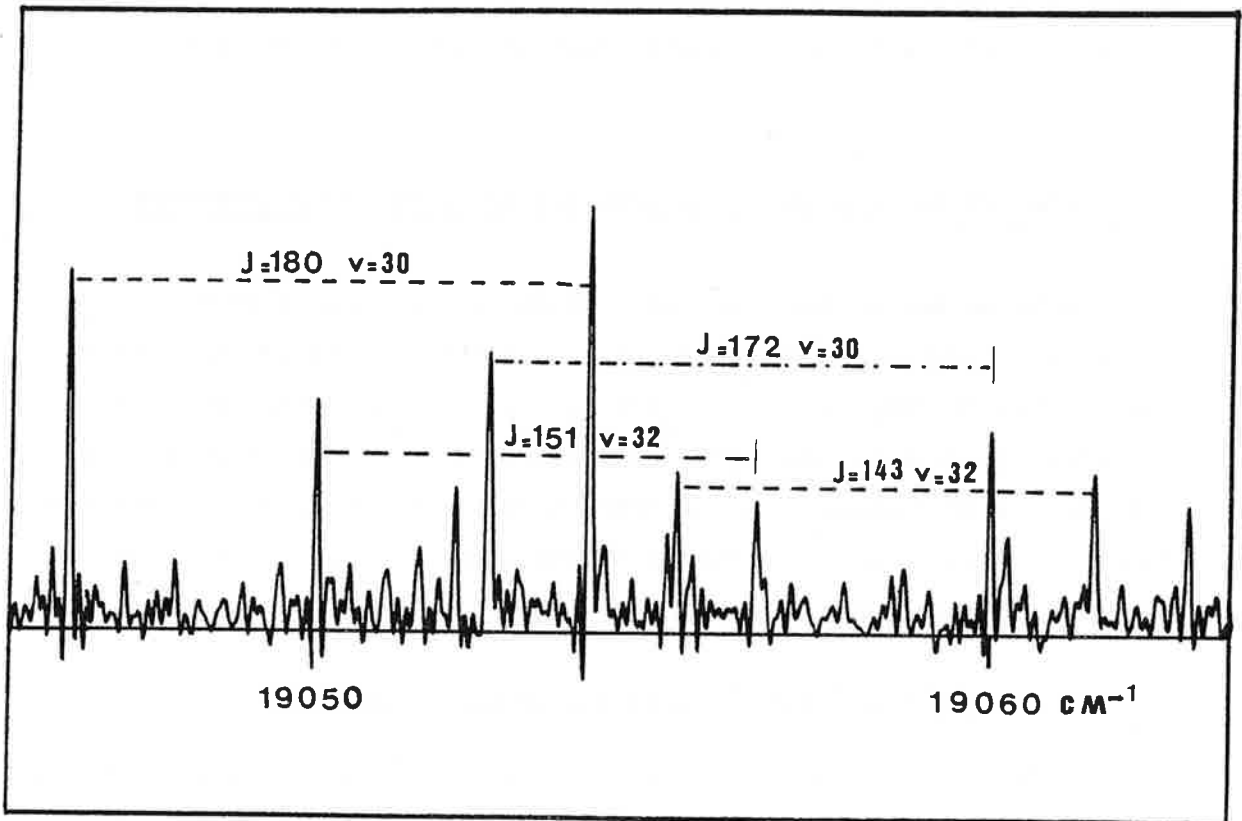


Figure III-4

Doublets de fluorescence induite par la raie laser à 5017 Å
vers les niveaux v de $X^1\Sigma_g^+$.

| | Dunham coefficients | Standard deviation | Standard deviation (%) |
|---------|---------------------|--------------------|------------------------|
| YX(1,0) | 0.4201941275D+02 | 0.6349786534E-04 | 0.0001511155 |
| YX(2,0) | -0.8191024094D-01 | 0.1030368253E-04 | 0.0125792360 |
| YX(3,0) | -0.9040401160D-04 | 0.7314042107E-06 | 0.8090395522 |
| YX(4,0) | -0.3291162492D-06 | 0.2221568381E-07 | 6.7501023924 |
| YX(5,0) | -0.5817263633D-08 | 0.2753190905E-09 | 4.7327937636 |
| YX(6,0) | 0.4583170906D-11 | 0.1118350386E-11 | 24.4012368154 |
| YX(0,1) | 0.1174344740D-01 | 0.2564533064E-06 | 0.0021837992 |
| YX(1,1) | -0.2214971663D-04 | 0.1794444617E-07 | 0.0810143374 |
| YX(2,1) | -0.8244811979D-07 | 0.1703177543E-08 | 2.0657566804 |
| YX(3,1) | -0.5875085579D-09 | 0.4990481888E-10 | 8.4943135234 |
| YX(4,1) | -0.3039065309D-11 | 0.8890929867E-12 | 29.2554748366 |
| YX(5,1) | -0.1816143892D-13 | 0.6124319870E-14 | 33.7215564074 |
| YX(0,2) | -0.3729995089D-08 | 0.8815245822E-11 | 0.2363339793 |
| YX(1,2) | -0.1260802404D-10 | 0.1176236718E-11 | 9.3292709028 |
| YX(2,2) | -0.9270408091D-12 | 0.1133873057E-12 | 12.2311018700 |
| YX(3,2) | 0.9791668502D-14 | 0.2984011799E-14 | 30.4750084048 |
| YX(0,3) | 0.2630850511D-14 | 0.9135719265E-16 | 3.4725345382 |
| YX(1,3) | -0.3764814230D-15 | 0.2583934320E-16 | 6.8633780101 |
| YX(2,3) | 0.4094462999D-16 | 0.3209379075E-17 | 7.8383394249 |
| YX(3,3) | -0.5164498487D-18 | 0.1038822639E-18 | 20.1146857105 |
| YX(0,4) | -0.1331452308D-19 | 0.4236353383E-21 | 3.1817537576 |
| YX(1,4) | 0.4868896196D-20 | 0.2606269893E-21 | 5.3528968127 |
| YX(2,4) | -0.5166650730D-21 | 0.4064664898E-22 | 7.8671176173 |
| YX(3,4) | 0.6153205394D-23 | 0.1277544878E-23 | 20.7622661078 |

Tableau III-2

Constantes moléculaires $YX_{(i,k)} = Y_{ik}$ de l'état $X^1 \Sigma_g^+$

de Cs_2 d'après Demtröder et al. [20] (en cm^{-1}).

L'équation (III-1) donne une valeur approchée à quelques unités près du nombre quantique de rotation J de la série de doublets $P(J+1) R(J-1)$ (voir Figure II-3). Les constantes spectroscopiques du Tableau III-2 permettent d'établir des listes d'écart vibrationnels $\Delta_{v+1/2} G(J)$ et rotationnels $\Delta_v F(J)$ de l'état $X^1\Sigma_g^+$ en fonction de v et de J . Ces écarts sont calculés par les équations (d'après (I-16)) :

$$\Delta_{v+1/2} G(J) = \sum_{ik} Y_{ik} [J(J+1)]^k [(v+3/2)^i - (v+1/2)^i] \quad (\text{III-2})$$

$$\Delta_v F(J) = \sum_{ik} Y_{ik} (v+1/2)^i \left[[(J+1)(J+2)]^k - [J(J-1)]^k \right] \quad (\text{III-3})$$

Les écarts vibrationnels utiles sont en réalité $\Delta_{v+1/2} G(J+1)$ (noté $\Delta_{v+1/2} G_P(J)$) et $\Delta_{v+1/2} G(J-1)$ (noté $\Delta_{v+1/2} G_R(J)$) puisque les raies $Q(J)$ sont absentes du spectre. Ce sont ces écarts que l'on répertorie. Il suffit alors de comparer ces listes avec les écarts vibrationnels et rotationnels mesurés sur les spectres pour attribuer aux séries de raies de fluorescence les nombres v'' et J'' . Les différences entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de ces écarts sont de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1} .

b) Recherche des niveaux v''_0 et J''_0 .

La raie laser excitatrice doit coïncider en nombre d'ondes avec une raie P ou une raie R de chacune des séries observées. Elle se trouve soit au milieu des séries de doublets (c'est le cas du spectre de fluorescence induite par la raie à 5145 \AA), et alors le niveau (v''_0, J''_0) excité par le rayonnement laser est immédiatement connu, soit loin de ces doublets, et il faut extrapoler pour déterminer v''_0 et J''_0 . C'est ce dernier cas que l'on rencontre dans les spectres de fluorescence induite par les raies à 4880 \AA , 4965 \AA et 5017 \AA : les doublets de fluorescence observés correspondent à des désexcitations vers des niveaux vibrationnels v'' élevés (voir Tableau III-3), les nombres d'ondes de ces doublets sont inférieurs au nombre d'ondes de la raie excitatrice. Soit $\sigma(v, J+1)$ ou $\sigma(v, J-1)$, selon qu'il s'agit d'une raie P ou R , le nombre d'ondes d'une raie d'un doublet et σ_0 le nombre d'ondes de la

raie laser, on cherche v_0'' tel que :

$$\sigma_0 - \sigma(v, J \pm 1) = G(v_0'', J \pm 1) - G(v, J \pm 1) \quad ; \quad (\text{III-4})$$

les grandeurs $G(v, J \pm 1)$ sont calculées avec les constantes du Tableau III-2. Le niveau vibrationnel v_0'' dépeuplé par la raie laser et le caractère P ou R de cette raie peuvent être ainsi déterminés.

Remarque : L'absence de raies de fluorescence autour de la raie laser signifie que la probabilité de transition vers les niveaux v_0'' et voisins est très faible ; l'absorption du rayonnement laser à partir de ce niveau v_0'' est par contre possible en raison de la grande puissance de la raie laser.

3. Résultats.

a) Niveaux rovibrationnels excités par les raies laser .

L'étude de la fluorescence de Cs_2 dans le visible nous a permis de déterminer 48 niveaux (v_0'', J_0'') sélectionnés par les différentes raies laser. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau III-3 où figurent également les niveaux (v_0', J_0') correspondants (voir C.4.).

Les niveaux (v_0'', J_0'') ont une énergie de l'ordre de 0,10 eV ($\approx 800 \text{ cm}^{-1}$), cela correspond à l'énergie thermique des molécules de césium dans le caloduc : cette énergie est de $2 kT$ soit pour $T=593 \text{ K}$, $2 kT = 0,10 \text{ eV}$. On peut étudier à cette température la répartition thermique rotationnelle des molécules de césium dans un état vibrationnel de l'état fondamental. La population $\mathcal{F}(J'')$ du niveau J'' est proportionnelle à $(2J''+1) e^{-B_v J''(J''+1) - D_v [J''(J''+1)]^2 / kT}$. La courbe de la Figure III-5 représente $\mathcal{F}(J)$ (normalisé). Le maximum est obtenu pour $J=130$ et $\mathcal{F}(J)$ pour $J > 200$ n'est pas négligeable. Cela permet de comprendre que le plus grand nombre de niveaux rotationnels excités correspond à des J_0'' entre 100 et 200.

Tableau III-3

Niveaux (v'', J''_0) excités et niveaux (v', J'_0) peuplés par les raies laser

| Raie du laser $\text{Ar}^+ : 4955 \text{ \AA}$ | | | | | | | | |
|--|---------|--------------------------|--------|--------|-------------------------|----------------|----------------|--|
| J''_0 | V''_0 | $E''_0 (\text{cm}^{-1})$ | J'_0 | V'_0 | $E'_0 (\text{cm}^{-1})$ | $\Delta_d v''$ | $\Delta_t v''$ | |
| 91 | 8 | 447.604 | 90 | 11 | 20582.625 | 42 45 | 0 0 | |
| 123 | 5 | 404.943 | 124 | 7 | 20539.926 | 34 37 | 0 0 | |
| 133 | 6 | 475.088 | 132 | 9 | 20610.055 | 38 42 | 1 6 | |
| 161 | 6 | 569.495 | 160 | 10 | 20704.496 | 40 45 | 1 11 | |
| 184 | 9 | 779.556 | 185 | 16 | 20914.629 | 53 55 | 0 0 | |
| 189 | 6 | 681.162 | 190 | 11 | 20816.258 | 42 47 | 2 7 | |
| 201 | 3 | 613.553 | 200 | 7 | 20748.738 | 33 40 | 0 3 | |
| 207 | 7 | 801.722 | 206 | 14 | 20936.687 | 49 52 | 0 0 | |
| 221 | 7 | 869.148 | 220 | 15 | 21004.027 | 51 54 | 0 0 | |
| 226 | 3 | 734.757 | 227 | 8 | 20869.687 | 36 42 | 0 0 | |
| 231 | 5 | 840.567 | 230 | 12 | 20975.535 | 45 49 | 2 7 | |
| 233 | 10 | 1047.687 | 232 | 38 | 21182.797 | 11 18 | 0 0 | |
| 249 | 5 | 937.469 | 250 | 13 | 21072.449 | 48 53 | 0 0 | |

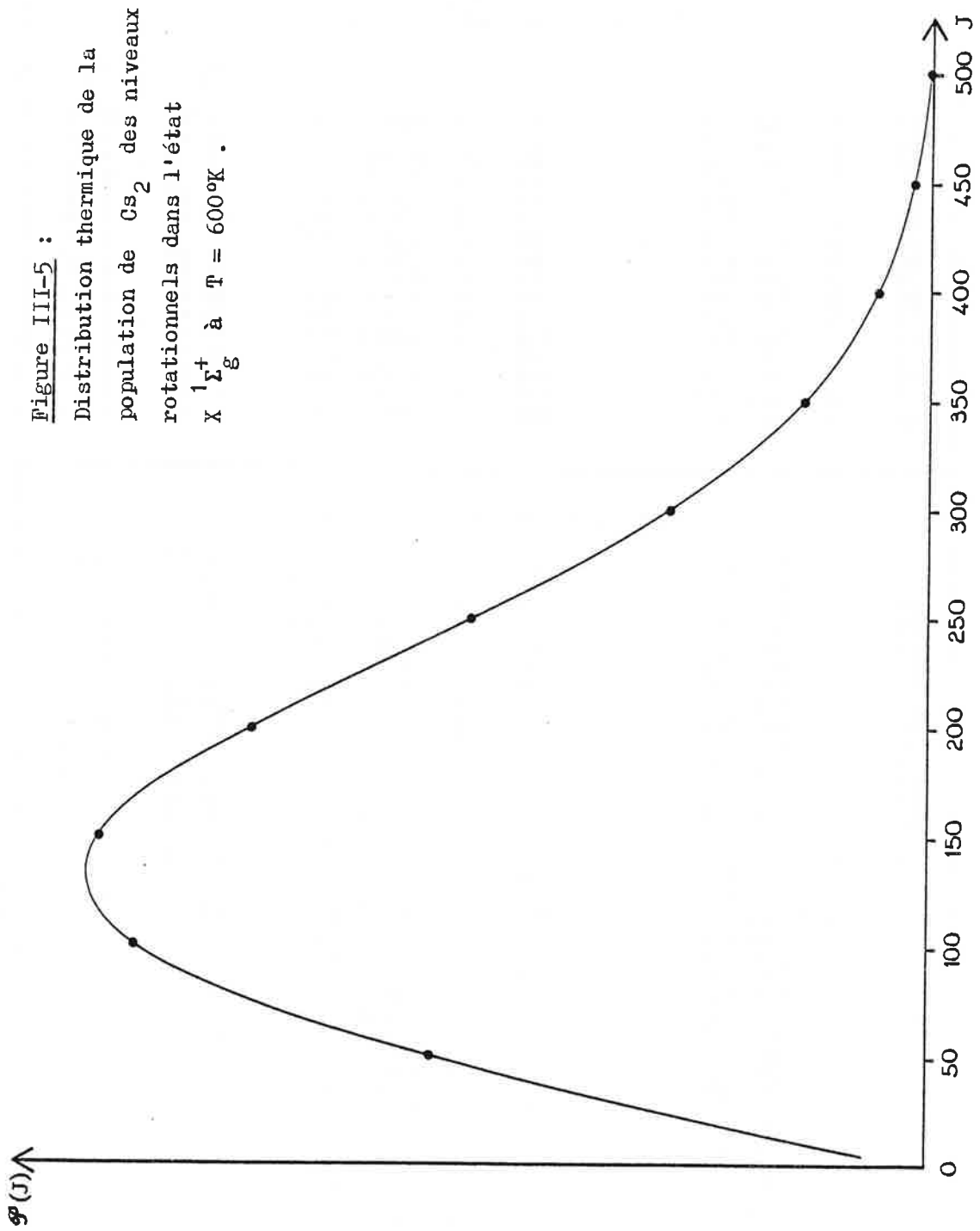
| Raie du laser $\text{Ar}^+ : 5145 \text{ \AA}$ | | | | | | | | |
|--|---------|--------------------------|--------|--------|-------------------------|----------------|----------------|--|
| J''_0 | V''_0 | $E''_0 (\text{cm}^{-1})$ | J'_0 | V'_0 | $E'_0 (\text{cm}^{-1})$ | $\Delta_d v''$ | $\Delta_t v''$ | |
| 78 | 25 | 1084.848 | 79 | 9 | 20514.625 | 0 0 | 1 6 | |
| 86 | 27 | 1173.914 | 87 | 12 | 20603.617 | 0 0 | 2 6 | |
| 90 | 19 | 879.562 | 87 | 1 | 20306.187 | 0 0 | 0 9 | |
| 90 | 19 | 879.562 | 89 | 1 | 20309.316 | 9 23 | 0 11 | |
| 90 | 19 | 879.562 | 91 | 1 | 20312.492 | 0 0 | 0 9 | |
| 97 | 19 | 894.302 | 98 | 1 | 20324.203 | 8 21 | 0 0 | |
| 110 | 18 | 886.073 | 105 | 0 | 20308.309 | 0 0 | 2 5 | |
| 110 | 18 | 886.073 | 107 | 0 | 20312.035 | 0 0 | 1 7 | |
| 110 | 18 | 886.073 | 109 | 0 | 20315.867 | 10 17 | 0 8 | |
| 110 | 18 | 886.073 | 111 | 0 | 20319.754 | 0 0 | 1 6 | |
| 116 | 23 | 1091.697 | 113 | 0 | 20323.738 | 0 0 | 1 5 | |
| 133 | 22 | 1101.006 | 115 | 7 | 20521.453 | 0 0 | 0 3 | |
| 136 | 30 | 1405.257 | 132 | 6 | 20530.738 | 33 37 | 0 23 | |
| 139 | 24 | 1193.997 | 137 | 18 | 20834.961 | 0 0 | 6 8 | |
| 140 | 22 | 1122.178 | 138 | 9 | 20623.785 | 0 0 | 1 6 | |
| 163 | 25 | 1310.566 | 141 | 6 | 20551.855 | 0 0 | 0 1 | |
| 180 | 21 | 1225.782 | 164 | 11 | 20740.266 | 0 0 | 2 5 | |
| 184 | 28 | 1499.010 | 179 | 6 | 20655.609 | 0 0 | 0 2 | |
| 203 | 27 | 1541.980 | 183 | 17 | 20928.848 | 0 0 | 5 7 | |
| 208 | 16 | 1156.536 | 204 | 16 | 20971.715 | 0 0 | 4 6 | |
| 208 | 16 | 1156.536 | 205 | 0 | 20579.098 | 0 0 | 1 7 | |
| 208 | 16 | 1156.536 | 207 | 0 | 20586.199 | 9 19 | 0 10 | |
| 215 | 16 | 1189.168 | 209 | 0 | 20593.371 | 0 0 | 1 7 | |
| 215 | 16 | 1189.168 | 212 | 0 | 20604.254 | 0 0 | 1 7 | |
| 215 | 16 | 1189.168 | 214 | 0 | 20611.570 | 0 0 | 1 8 | |
| 215 | 16 | 1189.168 | 216 | 0 | 20618.980 | 8 22 | 0 12 | |
| 215 | 16 | 1189.168 | 218 | 0 | 20626.414 | 0 0 | 1 8 | |
| 215 | 16 | 1189.168 | 220 | 0 | 20633.945 | 0 0 | 1 7 | |
| 227 | 19 | 1360.142 | 226 | 5 | 20789.969 | 0 0 | 0 8 | |
| 233 | 16 | 1277.669 | 232 | 1 | 20707.449 | 0 0 | 1 3 | |
| 255 | 16 | 1394.637 | 252 | 2 | 20815.937 | 0 0 | 1 2 | |
| 255 | 16 | 1394.637 | 254 | 2 | 20824.492 | 7 27 | 0 0 | |
| 255 | 16 | 1394.637 | 256 | 2 | 20833.000 | 0 0 | 1 2 | |
| 266 | 17 | 1493.834 | 265 | 4 | 20923.727 | 0 0 | 0 14 | |
| 272 | 14 | 1416.183 | 269 | 0 | 20837.523 | 0 0 | 2 10 | |
| 272 | 14 | 1416.183 | 271 | 0 | 20846.605 | 9 21 | 1 15 | |
| 272 | 14 | 1416.183 | 273 | 0 | 20855.750 | 0 0 | 2 10 | |
| 323 | 14 | 1741.364 | 322 | 3 | 21172.187 | 0 0 | 12 14 | |
| 375 | 12 | 2048.191 | 374 | 4 | 21481.023 | 0 0 | 1 4 | |

$\Delta_d v''$: niveaux vibrationnels v'' de l'état $X \ ^1\Sigma_g^+$ observés [cf. §.B.]
 $\Delta_t v''$: niveaux vibrationnels v'' de l'état $(1) \ ^1\Pi_g$ observés [cf. §.C.]

Tableau III-3 (suite)

| Raie du laser Ar ⁺ : 4880 Å | | | | | | | | |
|--|------------------|--------------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------|--|
| J'' ₀ | V'' ₀ | E'' ₀ (cm ⁻¹) | J' ₀ | V' ₀ | E' ₀ (cm ⁻¹) | Δ _d v'' | Δ _t v'' | |
| 43 | 3 | 168.117 | 44 | 16 | 20654.785 | 46 56 | 6 23 | |
| 44 | 0 | 44.205 | 45 | 11 | 20530.848 | 42 45 | 3 22 | |
| 56 | 5 | 265.663 | 55 | 20 | 20752.340 | 0 0 | 8 12 | |
| 60 | 5 | 271.088 | 61 | 20 | 20757.789 | 0 0 | 8 12 | |
| 65 | 1 | 113.012 | 64 | 13 | 20599.531 | 45 50 | 3 26 | |
| 70 | 1 | 120.951 | 71 | 13 | 20607.500 | 48 50 | 3 26 | |
| 87 | 5 | 317.345 | 86 | 21 | 20804.023 | 0 0 | 9 11 | |
| 95 | 0 | 127.679 | 94 | 12 | 20614.301 | 43 48 | 2 33 | |
| 93 | 3 | 247.747 | 94 | 17 | 20734.449 | 48 60 | 6 32 | |
| 97 | 0 | 132.181 | 96 | 12 | 20617.531 | 45 46 | 2 33 | |
| 100 | 0 | 139.107 | 101 | 12 | 20625.789 | 38 48 | 2 34 | |
| 111 | 1 | 207.841 | 112 | 14 | 20694.711 | 43 54 | 3 20 | |
| 139 | 1 | 289.316 | 140 | 15 | 20776.133 | 44 55 | 3 19 | |
| 156 | 1 | 347.426 | 155 | 16 | 20834.199 | 42 57 | 5 35 | |
| 157 | 0 | 309.989 | 158 | 14 | 20796.508 | 40 53 | 3 41 | |
| 201 | 0 | 491.321 | 200 | 17 | 20977.949 | 41 64 | 4 33 | |

| Raie du laser Ar ⁺ : 5017 Å | | | | | | | | |
|--|------------------|--------------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------|--|
| J'' ₀ | V'' ₀ | E'' ₀ (cm ⁻¹) | J' ₀ | V' ₀ | E' ₀ (cm ⁻¹) | Δ _d v'' | Δ _t v'' | |
| 24 | 7 | 317.441 | 23 | 1 | 20243.465 | 0 0 | 1 6 | |
| 30 | 7 | 321.258 | 31 | 1 | 20247.363 | 0 0 | 1 6 | |
| 31 | 7 | 321.975 | 32 | 1 | 20247.930 | 0 0 | 1 6 | |
| 51 | 11 | 502.655 | 50 | 7 | 20428.629 | 0 0 | 1 2 | |
| 57 | 11 | 510.145 | 58 | 7 | 20436.168 | 0 0 | 1 2 | |
| 78 | 8 | 422.205 | 77 | 3 | 20348.215 | 24 28 | 0 14 | |
| 102 | 7 | 431.654 | 101 | 2 | 20357.723 | 21 28 | 0 13 | |
| 108 | 11 | 606.804 | 107 | 8 | 20532.840 | 37 40 | 1 2 | |
| 114 | 11 | 622.030 | 115 | 8 | 20548.094 | 37 40 | 22 24 | |
| 128 | 6 | 460.069 | 129 | 1 | 20386.250 | 0 0 | 0 0 | |
| 144 | 9 | 630.663 | 137 | 6 | 20542.309 | 0 0 | 0 23 | |
| 144 | 9 | 630.663 | 139 | 6 | 20547.047 | 0 0 | 0 23 | |
| 144 | 9 | 630.663 | 141 | 6 | 20551.855 | 0 0 | 0 23 | |
| 144 | 9 | 630.663 | 143 | 6 | 20556.723 | 32 36 | 0 23 | |
| 144 | 9 | 630.663 | 145 | 6 | 20561.668 | 0 0 | 0 23 | |
| 144 | 9 | 630.663 | 147 | 6 | 20566.668 | 0 0 | 0 23 | |
| 150 | 9 | 650.765 | 151 | 6 | 20576.871 | 32 36 | 0 21 | |
| 156 | 12 | 790.385 | 155 | 11 | 20716.441 | 0 0 | 2 3 | |
| 159 | 16 | 956.778 | 158 | 18 | 20882.824 | 0 0 | 6 7 | |
| 173 | 7 | 655.392 | 168 | 4 | 20569.637 | 0 0 | 0 19 | |
| 173 | 7 | 655.392 | 170 | 4 | 20575.441 | 0 0 | 0 19 | |
| 171 | 13 | 884.790 | 172 | 13 | 20810.699 | 0 0 | 3 4 | |
| 173 | 7 | 655.392 | 172 | 4 | 20581.305 | 27 32 | 0 19 | |
| 173 | 7 | 655.392 | 174 | 4 | 20587.246 | 0 0 | 0 19 | |
| 173 | 7 | 655.392 | 176 | 4 | 20593.246 | 0 0 | 0 19 | |
| 179 | 7 | 679.402 | 178 | 4 | 20599.309 | 0 0 | 0 19 | |
| 179 | 7 | 679.402 | 180 | 4 | 20605.449 | 21 34 | 0 20 | |
| 179 | 7 | 679.402 | 182 | 4 | 20611.633 | 0 0 | 0 0 | |
| 184 | 10 | 819.066 | 183 | 9 | 20745.195 | 0 0 | 1 4 | |
| 179 | 7 | 679.402 | 184 | 4 | 20617.895 | 0 0 | 0 0 | |
| 204 | 7 | 787.813 | 205 | 5 | 20713.863 | 0 0 | 0 2 | |
| 217 | 11 | 1006.487 | 218 | 12 | 20932.562 | 0 0 | 1 5 | |
| 228 | 8 | 943.805 | 227 | 8 | 20869.719 | 0 0 | 0 3 | |
| 236 | 6 | 906.471 | 233 | 5 | 20816.852 | 0 0 | 0 10 | |
| 236 | 6 | 906.471 | 235 | 5 | 20824.664 | 0 0 | 0 10 | |
| 236 | 6 | 906.471 | 237 | 5 | 20832.523 | 30 35 | 0 10 | |
| 236 | 6 | 906.471 | 239 | 5 | 20840.473 | 0 0 | 0 10 | |
| 236 | 6 | 906.471 | 241 | 5 | 20848.465 | 0 0 | 0 10 | |
| 255 | 7 | 1049.911 | 254 | 8 | 20975.914 | 0 0 | 0 1 | |



L'énergie des niveaux (v'', J'') est calculée avec une incertitude de 10 mK dans les plus mauvais cas. Or, dans l'Equation (III-4), l'égalité n'est vérifiée parfois qu'à une centaine de mK près : cela est dû à la largeur de la raie laser multimode. Le nombre d'ondes de la raie excitatrice est σ_0 à cette largeur près, c'est-à-dire à une centaine de mK près. C'est à cause de cette largeur de la raie laser que de si nombreux niveaux (v''_0, J''_0) peuvent être excités.

b) Symétrie de l'état électronique supérieur des doublets de fluorescence.

L'absence de raies Q signifie que les transitions telles que $\Delta J=0$ sont interdites. Donc la transition électronique est telle que $\Delta \Omega=0$ ou $\Delta \Lambda=0$ (cf. Chap. I.A.6.). L'état supérieur peuplé par les raies laser est un état $^1\Sigma$ et, d'après les autres règles de sélection, c'est un état $^1\Sigma_u^+$. Il s'agit de l'état $E^1\Sigma_u^+$ observé en absorption par Gupta et al. [11], étudié par Tellinghuisen et al. [15].

L'énergie $E(v'_0, J'_0)$ des niveaux de cet état peuplés par les raies laser peut être calculée : $E(v'_0, J'_0) = E(v'', J'_0 \pm 1) + \sigma(v'', J'_0 \pm 1)$, le nombre quantique J'_0 est connu par les résultats du §.a) ; en revanche le nombre quantique de vibration v'_0 ne l'est pas. L'étude de l'état E nécessite plus de données expérimentales. Nous avons pu l'entreprendre grâce aux spectres de fluorescence dans l'infrarouge dont le pouvoir de résolution est meilleur. Ce travail sera décrit dans la partie C. .

c) Autres observations.

Nous avons dit qu'il apparaissait dans certains spectres des raies isolées n'appartenant pas au même domaine de nombres d'ondes que les doublets (cf. 1.). Ces raies forment des séries, de même que les doublets ; ce sont des séries de raies Q qui proviennent d'un autre état peuplé par les raies laser. La raie laser excitatrice se trouve au milieu

de ces séries excepté dans le spectre de fluorescence induite par la raie à 4765 Å. L'existence des raies de nombre d'ondes plus élevé que celui de la raie laser (raies anti-Stokes) prouve que les niveaux vibrationnels excités v''_0 sont assez élevés. Ces observations, qui confirment celles de Demtröder et al. [18], indiquent l'existence d'un autre état d'énergie plus grande que celle de l'état $E^1 \Sigma_u^+$. Cet état serait de symétrie ${}^1\Pi_u$ (voir C.3.a) et [18]).

L'attribution des nombres v'' et J'' de ces raies Q est difficile. Le nombre J'' n'est pas facilement repérable puisque l'on ne peut pas mesurer d'écart rotationnel. L'étude de cet état est commencée mais nos travaux ne permettent pas actuellement d'obtenir ses constantes spectroscopiques.

Remarque : C'est le spectre de fluorescence induite par la raie à 4765 Å qui est le plus simple à interpréter : seules deux séries de raies Q sont très intenses, les nombres quantiques rotationnels et vibrationnels v'' et J'' de ces séries ont pu être déterminés à l'aide des autres spectres induits par la même raie laser dans d'autres domaines spectraux (cf. F.2.).

Ces résultats sont :

$$\begin{array}{llll}
 J''_0 = J'_0 = 160 & v''_0 = 0 & E'_0 = 21301,841 \text{ cm}^{-1} & v'' \text{ de } 0 \text{ à } 47 \\
 J''_0 = J'_0 = 187 & v''_0 = 0 & E'_0 = 21409,995 \text{ cm}^{-1} & v'' \text{ de } 0 \text{ à } 59 .
 \end{array}$$

C - Etude de la fluorescence entre 6000 cm⁻¹ et 7000 cm⁻¹.

1. Enregistrement et description des spectres.

Le filtre utilisé isole la région spectrale de 5400 cm⁻¹ à 7200 cm⁻¹.

La limite de résolution instrumentale des spectres est de $\delta\sigma = 0,009 \text{ cm}^{-1}$. La largeur des raies dans les spectres est de l'ordre de la largeur Doppler ($\delta\sigma_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{\pi}{M}} \sigma = 0,007 \text{ cm}^{-1}$).

Nous avons enregistré la fluorescence induite par quatre raies du laser Ar⁺, les raies à 4880 Å, 4965 Å, 5017 Å et 5145 Å. Pour les quatre spectres obtenus, les raies de fluorescence se situent entre 6100 cm⁻¹ et 6700 cm⁻¹.

Ces raies constituent des séries de triplets. Dans chaque triplet, la raie Q a une intensité plus grande que les raies P et R, ces deux dernières étant d'intensité comparable. Les séries de triplets sont beaucoup plus faciles à suivre que les séries de doublets à cause de leur configuration symétrique caractéristique (cf. Figure III-6).

Remarque : Nous avons également enregistré le spectre de fluorescence induite par la raie à 4765 Å dans cette région, mais ce "spectre" ne présente aucune raie.

2. Etats électroniques intervenant dans les transitions observées.

Nous savons que la transition électronique observée est une transition telle que $\Delta\Lambda \neq 0$ puisque les raies Q sont intenses. L'état inférieur de la transition a vraisemblablement une énergie T_e inférieure à 14000 cm⁻¹ en raison des longueurs d'onde des raies laser excitatrices et des raies de fluorescence observées ; il s'agit alors d'un état Σ^+ ou Π ,

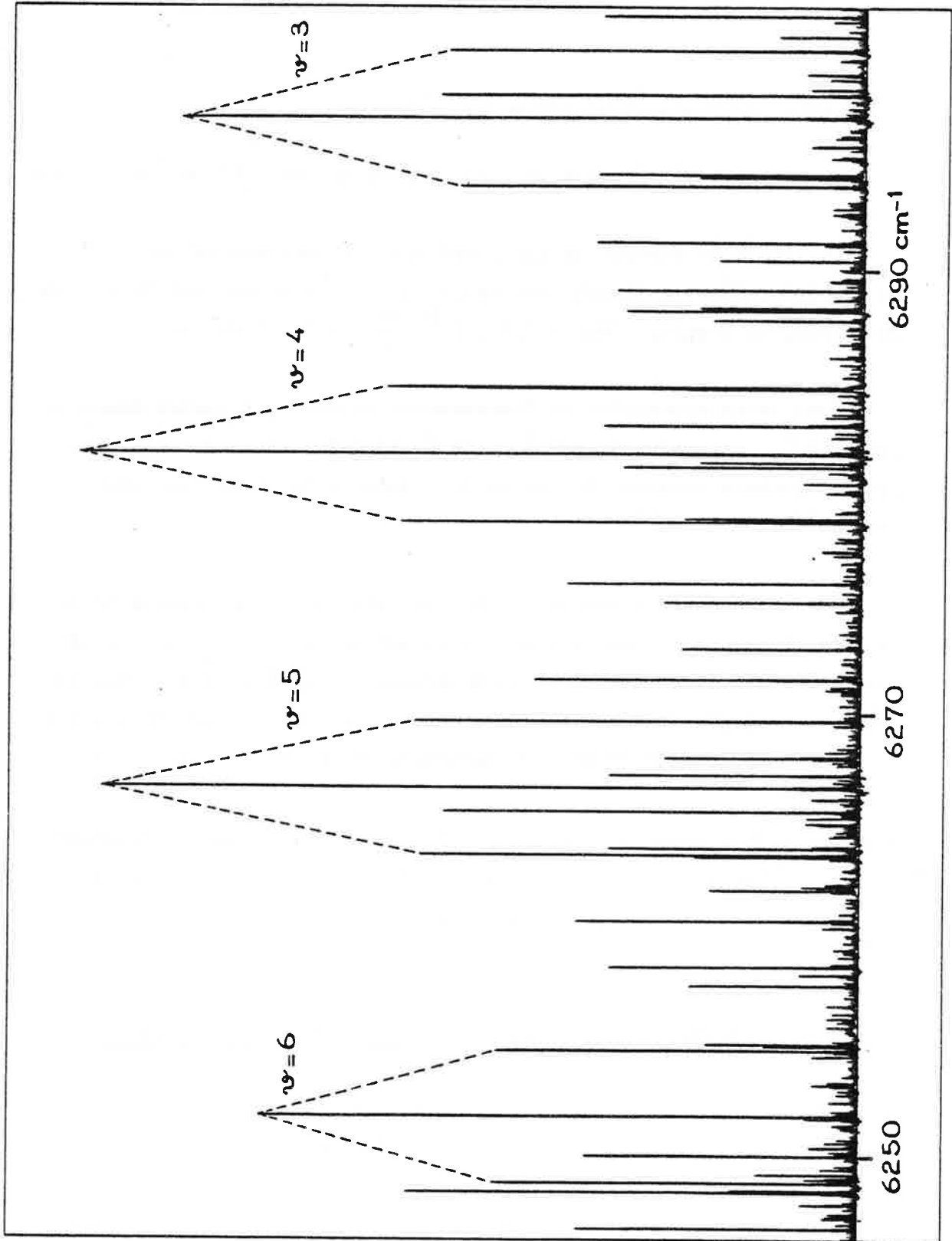


Figure III-6 : Séries de triplets de fluorescence induite par la raie laser à 5145 Å vers les niveaux ν de l'état $(1) {}^1\Pi_g$; la série suivie par les pointillés vient du niveau $\nu'_0=0, J'_0=216$.

seuls états ayant une énergie T_e adéquate, et d'un état singulet étant donné que l'état peuplé par le laser est singulet et que les transitions $\Delta S \neq 0$ sont moins probables.

Il est logique d'attribuer les raies de fluorescence enregistrées à une transition électronique $E \ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow \ ^1\Pi_g$ qui serait la première étape d'une cascade radiative de désexcitation de l'état peuplé par le laser. Cette hypothèse se trouve confirmée par les résultats théoriques de l'équipe de J. P. Malrieu [24]. En effet, les calculs menés sur la molécule de césium montrent l'existence d'un état $\ ^1\Pi_g$ d'énergie $T_e = 13900 \text{ cm}^{-1}$ et de constante $\omega_e = 18 \text{ cm}^{-1}$. Or les triplets des séries observées sont distants d'un écart voisin de cette valeur.

Cela nous assure que la fluorescence dans cette région spectrale provient de la transition électronique $E \ ^1\Sigma_u^+ \rightarrow (1) \ ^1\Pi_g$ (la notation (1) précise qu'il s'agit de l'état $\ ^1\Pi_g$ de plus basse énergie).

3. Etude de l'état $(1) \ ^1\Pi_g$.

a) Structure de l'état $(1) \ ^1\Pi_g$; dédoublement Λ .

Les niveaux rotationnels de l'état $\ ^1\Pi_g$ n'ont pas de caractère (+,-) ou (s,a) dans l'approximation B.O. (cf. Chap. I). Mais, en réalité, chacun de ces niveaux est dédoublé en deux niveaux différents ayant ces caractères. Ce dédoublement, appelé dédoublement Λ , existe dans tous les états où $\Lambda \neq 0$, mais il diminue lorsque Λ augmente. Il est d'autant plus important que J est grand ; l'écart entre deux sous-niveaux issus d'un même niveau J varie en $J(J+1)$ en première approximation :

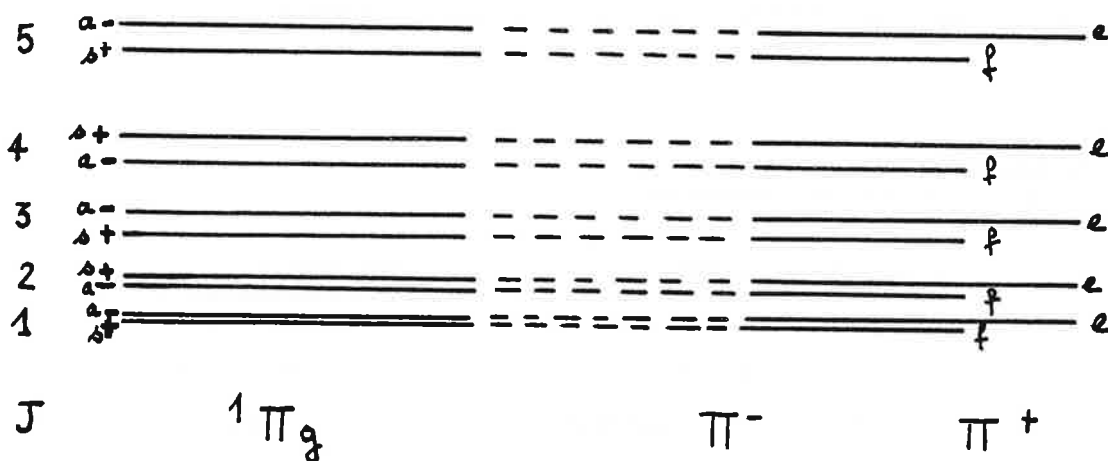
$$T(\Pi^+(J)) - T(\Pi^-(J)) \simeq a J(J+1) \quad (\text{III-5})$$

Dans le cadre des approximations faites au Chapitre I, le moment cinétique de rotation est complètement découplé du moment cinétique

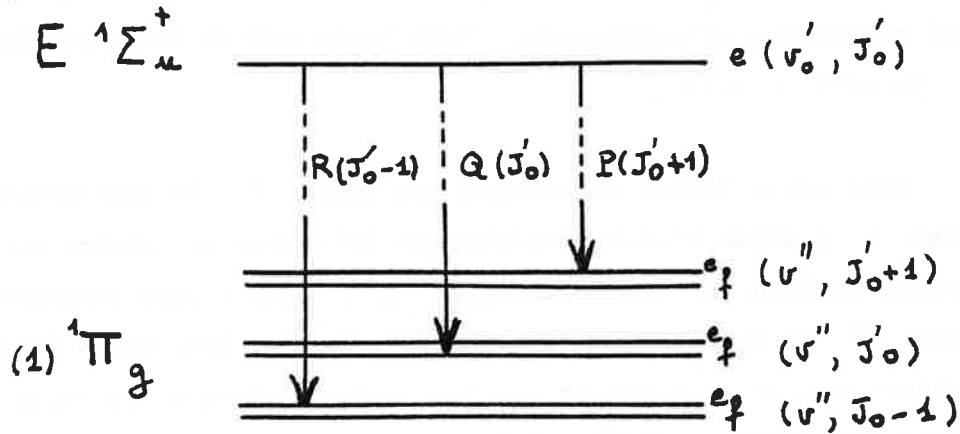
orbital ; or, lorsque J est grand, l'interaction entre \vec{R} et \vec{L} n'est plus négligeable. C'est cette interaction (cf. [48], [49]) qui lève la dégénérescence entre les niveaux électroniques de parité de Kronig $\omega=+$ et $\omega=-$.

La suite des niveaux rotationnels de l'état Π est décrite par deux suites de niveaux rotationnels appartenant l'une à l'état Π^+ (niveaux e) et l'autre à l'état Π^- (niveaux f) (cf. Chapitre I-A.5. pour la nomenclature e, f). La position de l'état Π^+ par rapport à l'état Π^- dépend de la position des états Σ les plus proches de l'état Π (voir Références [49], [50]).

Pour un niveau vibrationnel donné, la suite des niveaux rotationnels de l'état ${}^1\Pi_g$ se présente ainsi :



Les niveaux rotationnels de l'état $E {}^1\Sigma_u^+$ sont des niveaux (e) comme pour tout état ${}^1\Sigma^+$. La Figure III-7 schématise les trois raies de désexcitation du niveau (v'_0, J'_0) de l'état E vers un niveau vibrationnel v'' de l'état $(1) {}^1\Pi_g$: à cause des règles de sélection sur la parité des niveaux rotationnels, les raies P et R correspondent à des transitions $e \longleftrightarrow e$ alors que la raie Q correspond à une transition $e \longleftrightarrow f$.



Remarque : La fluorescence étudiée dans cette partie C. ne pouvait pas provenir d'une transition électronique $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma^+$. En effet, dans une telle transition, le niveau rotationnel supérieur est un niveau e ou f et il se désexcite vers l'état Σ^+ soit par des doublets P et R si c'est un niveau e, soit par des raies Q si c'est un niveau f, mais en aucun cas on n'observe des triplets P, Q, R. Au contraire, les séries de raies Q décrites en B.1. peuvent être attribuées à une transition électronique $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma^+$ (transition $^1\Pi_u \rightarrow X \ ^1\Sigma_g^+$).

b) Analyse des spectres.

Les séries de triplets étant répertoriées, le premier travail consiste à attribuer à chaque raie de ces séries des nombres quantiques v'' et J'' . L'attribution des nombres quantiques de rotation se fait par comparaison des séries entre elles et grâce à la connaissance d'une grande partie des niveaux J'_0 peuplés par le laser (cf. B.). Les séries les plus intenses correspondant aux niveaux J'_0 déjà connus sont étudiées seules dans un premier temps. Certaines séries très intenses s'arrêtent brusquement lorsqu'on les suit en nombre d'ondes croissant,

le dernier triplet observé serait la désexcitation vers le niveau $v''=0$ de l'état $(1) \ ^1\Pi_g$. C'est le point de départ de l'attribution des nombres quantiques vibrationnels. Nous avons mis en évidence des niveaux v'' jusqu'à $v''=41$.

Nous avons traité séparément les raies P, R des triplets et les raies Q puisque l'état électronique inférieur de chacun des deux groupes diffère par le dédoublement Λ . Nous allons étudier la composante Π^+ de cet état car les nombres d'ondes des raies P et R donnent plus d'informations que les nombres d'ondes des raies Q. A partir des mesures expérimentales, nous calculons les écarts vibrationnels $\Delta_{v+1/2} G_P(J)$ et $\Delta_v F(J)$ de l'état $\ ^1\Pi_g$.

Les constantes spectroscopiques de l'état $(1) \ ^1\Pi_g$ sont déterminées par la méthode des moindres carrés à partir des expressions de $\Delta_{v+1/2} G_P$ ou $R(J)$ et de $\Delta_v F(J)$ données par les équations (III-2) et (III-3) où les seules inconnues sont les Y_{ik} , coefficients de Dunham. Les écarts $\Delta_{v+1/2} G_P$ ou $R(J)$ et $\Delta_v F(J)$ sont calculés à l'aide des constantes déterminées et comparés aux valeurs expérimentales. Dans ce premier calcul, 186 raies ont servi de données expérimentales avec $0 \leq v \leq 32$ et $89 \leq J \leq 218$ et 24 constantes ont été déterminées. L'écart type entre valeurs expérimentales et valeurs calculées est de $\sigma = 2,7$ mK. Ce résultat indique que l'attribution des nombres quantiques (v'', J'') est correcte ; cela est confirmé par d'autres essais de calcul où le nombre quantique de vibration avait été augmenté d'une et de plusieurs unités et où le résultat donnait une valeur de σ supérieure à 10 mK.

Grâce à cette première détermination des constantes spectroscopiques de l'état $\ ^1\Pi_g$, nous pouvons établir les tableaux des écarts $\Delta_{v+1/2} G_P$ ou $R(J)$ et $\Delta_v F(J)$ de cet état pour toutes les valeurs de v et de J de la zone $0 \leq v \leq 40$, $0 \leq J \leq 300$. Nous appliquons alors la même méthode que dans la partie B.2. pour attribuer les nombres (v'', J'') aux raies de fluorescence non encore classées.

Le nombre de niveaux rotationnels J'' de l'état ${}^1\Pi_g$ étudiés est supérieur au nombre de niveaux J''_0 du Tableau III-3, de nombreux hauts niveaux rotationnels ont pu être mis en évidence (le nombre J'' maximal attribué est $J''=374$). Un dernier calcul des constantes spectroscopiques de l'état ${}^1\Pi_g$ (composante Π^+) par la méthode des moindres carrés utilise toutes les raies P et R répertoriées (les nombres d'ondes des raies P, Q, R analysées sont tabulés dans l'annexe) soit 1372 raies. L'écart type σ est plus faible : $\sigma = 2,4$ mK.

Puisque les données introduites dans ce calcul ne sont que des différences de nombre d'ondes, l'énergie T_e de l'état (1) ${}^1\Pi_g$ n'est pas déterminée. Pour calculer ce terme, il faut connaître l'énergie T des niveaux (v'', J'') étudiés et appliquer la relation (I-18)

$$T = T_e + T_n(v, J) \quad ,$$

$T_n(v, J)$ étant calculé avec les constantes précédemment déterminées.

Pour un grand nombre de raies de fluorescence, l'énergie T_0 du niveau (v'_0, J'_0) d'origine est connue grâce à l'étude du spectre visible (cf. B.), l'énergie du niveau (v'', J'') inférieur de la transition est $T = T_0 - \sigma$, σ étant l'énergie de la transition mesurée sur le spectre de fluorescence.

Le résultat de cette étude est $T_e = 13913,425 \pm 0,020 \text{ cm}^{-1}$.

Les constantes moléculaires obtenues sont données sur le Tableau III-4.

On peut remarquer que la constante $D_e(Y_{02})$ donnée par la relation de Kratzer $D_e = 4B_e^3 / \omega_e^2$ (équation (I-13)) vaut : $D_e = 5,614 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$, valeur tout à fait en accord avec la valeur calculée

$$Y_{02} = D_e = 5,626 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \quad .$$

Grâce aux constantes du Tableau III-4, on peut calculer les niveaux rovibrationnels de la composante Π^+ de l'état ${}^1\Pi_g$. Les énergies des niveaux de la composante Π^- atteints par la fluorescence sont déterminées grâce aux nombres d'ondes des raies Q observées. La comparaison entre les énergies des niveaux de l'état Π^+ et de l'état Π^-

| $i \backslash k$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 0 | 13913.425 (20) | 7.814167 (772) 10^{-3} | 5.6260 (241) 10^{-9} | -1.587 (279) 10^{-15} | -1.0983 (992) 10^{-20} |
| 1 | 18.43850 (150) | -4.96453 (924) 10^{-5} | 4.024 (277) 10^{-11} | -1.388 (306) 10^{-16} | 1.137 (114) 10^{-21} |
| 2 | -0.102647 (690) | -2.418 (142) 10^{-8} | -6.17 (347) 10^{-13} | 1.440 (305) 10^{-17} | -6.6205 (962) 10^{-23} |
| 3 | 9.35 (178) 10^{-4} | 1.0473 (840) 10^{-8} | 2.13 (143) 10^{-14} | 2.891 (594) 10^{-20} | |
| 4 | -1.085 (260) 10^{-4} | -3.174 (211) 10^{-10} | 5.35 (205) 10^{-16} | | |
| 5 | 1.132 (221) 10^{-5} | 5.241 (203) 10^{-12} | | | |
| 6 | -6.58 (113) 10^{-7} | | | | |
| 7 | 2.160 (340) 10^{-8} | | | | |
| 8 | -3.756 (553) 10^{-10} | | | | |
| 9 | 2.675 (377) 10^{-12} | | | | |

Tableau III-4

Constantes moléculaires Y_{ik} de l'état (1) ${}^1\Pi_g$ de Cs_2 (en cm^{-1}).

pour un même couple (v'', J'') prouve que la composante Π^- a une énergie inférieure à celle de la composante Π^+ mais que l'écart est très faible, la constante a définie par (III-5) est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$.

On considère alors que les constantes spectroscopiques du Tableau III-4 sont les constantes moléculaires de l'état $(1) \ ^1\Pi_g$.

c) Potentiel de l'état $(1) \ ^1\Pi_g$.

-Calcul de la courbe de potentiel par la méthode R.K.R. .

Rydberg, Klein et Rees (R.K.R.) ont développé une méthode numérique qui permet de déterminer le potentiel d'un état électronique à partir des données spectroscopiques [51]. Ils ont montré que les points tournants R_{\min} et R_{\max} du mouvement de vibration de la molécule pour un niveau vibrationnel donné v ($J=0$) peuvent être calculés à partir des expressions suivantes :

$$f = \frac{1}{2} (R_{\max} - R_{\min}) = \frac{\hbar}{(2hc\mu)^{1/2}} \int_{v_{\min}}^v \frac{dv'}{(G(v) - G(v'))^{1/2}} \quad (\text{III-6})$$

$$\text{et } g = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{R_{\min}} - \frac{1}{R_{\max}} \right] = \frac{(2hc\mu)^{1/2}}{\hbar} \int_{v_{\min}}^v \frac{B(v') dv'}{(G(v) - G(v'))^{1/2}} \quad (\text{III-7})$$

v_{\min} est la valeur de v pour laquelle $T_n(v, J=0) = Y_{00} + G(v)$ s'annule

avec $Y_{00} = \frac{B_e - \omega_e x_e}{4} + \frac{\alpha_e \omega_e}{12B_e} + \frac{(\alpha_e \omega_e)^2}{144 B_e^3} - \frac{\omega_e x_e}{4}$ [6], [52] ; le terme

$Y_{00} \neq 0$ dans l'expression (I-16) est dû à la non harmonicité du potentiel électronique.

Le programme informatique utilisé a été mis au point par A. J. Kotlar [52].

-Résultats.

Les potentiels R.K.R. sont de très bonnes représentations des courbes réelles pour des niveaux vibrationnels peu élevés : pour $v \leq 10$,

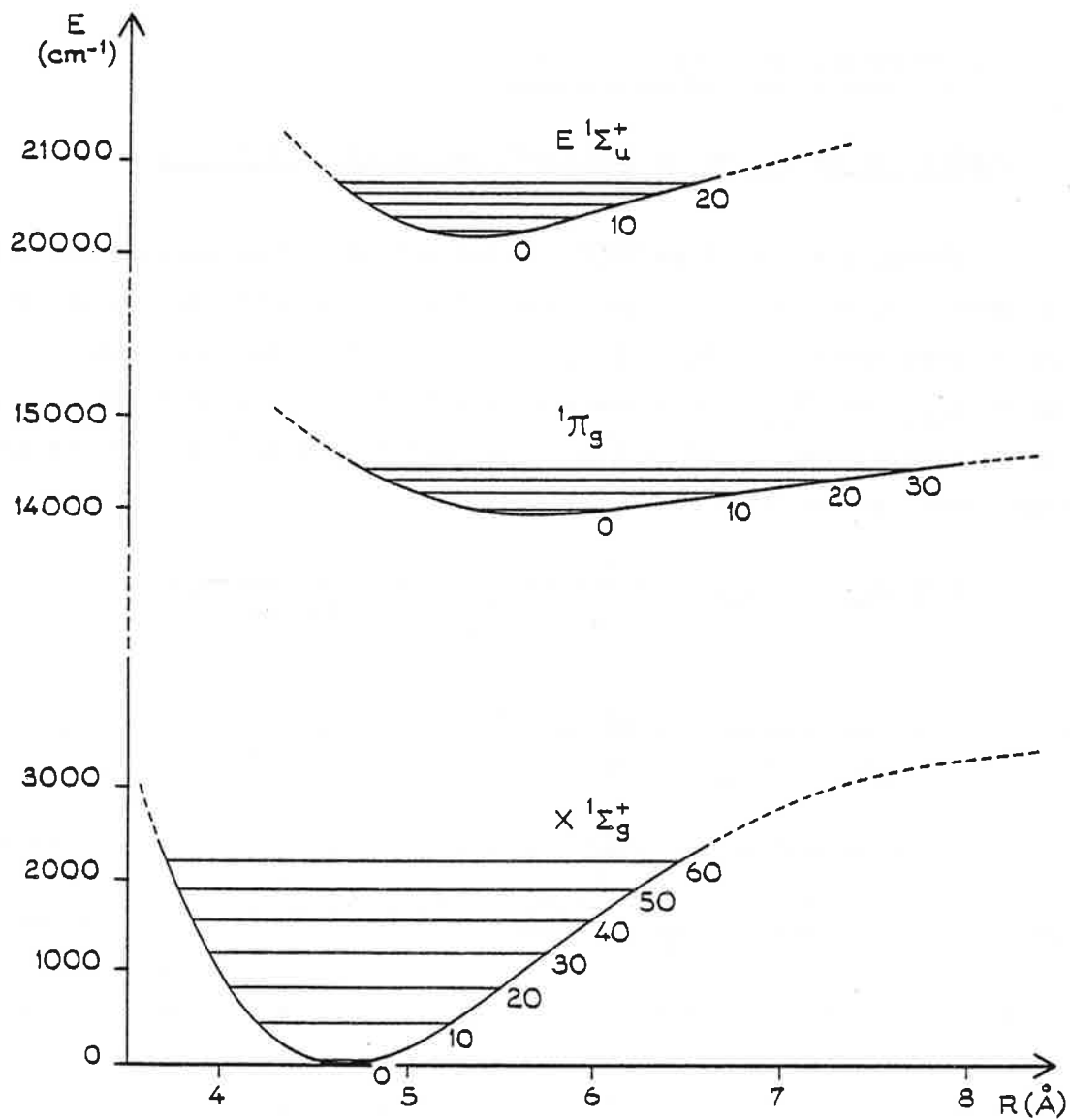


Figure III-8

Courbes de potentiel R.K.R. des états $E \ ^1\Sigma_u^+$, $(1) \ ^1\Pi_g$ et $X \ ^1\Sigma_g^+$.

la précision sur R_{\min} et R_{\max} est meilleure que le millièème d'Angström. Cette précision se dégrade lorsque v augmente.

Les coefficients de Dunham du Tableau III-4 permettent de calculer les données $G(v)$ et $B(v)$ (voir équation I-15) nécessaires à la détermination de $R_{\min}(v)$ et $R_{\max}(v)$. La distance internucléaire à l'équilibre R_e est donnée d'après l'équation I-9 :

$$R_e = \left(\frac{h}{8\pi^2 \mu B_e c} \right)^{1/2} \quad (\text{III-8})$$

soit pour l'état $(1) \ ^1\Pi_g$: $R_e = 5,6977 \text{ \AA}$.

Le Tableau III-5 récapitule les valeurs $R_{\min}(v)$, $R_{\max}(v)$, $T_n(v, J=|\Lambda|=1)$, $B(v)$ calculées pour les 30 premiers niveaux vibrationnels. La courbe de potentiel de l'état $(1) \ ^1\Pi_g$ est représentée sur la Figure III-8 où l'on a également reproduit le potentiel R.K.R. de l'état fondamental $X \ ^1\Sigma_g^+$ (obtenu à l'aide des constantes du Tableau III-3) et celui de l'état $E \ ^1\Sigma_u^+$ (voir 4.). Les parties en pointillé sont des extrapolations à partir des parties calculées.

d) Energie de dissociation de l'état $(1) \ ^1\Pi_g$.

Nous savons que l'état $^1\Pi_g$ est relié à longue distance internucléaire R à $[\text{Cs}(6s \ ^2S) + \text{Cs}(6p \ ^2P)]$. Le problème est de savoir s'il s'agit de $\text{Cs}(6p \ ^2P_{3/2})$ ou de $\text{Cs}(6p \ ^2P_{1/2})$, ces deux niveaux étant distants de $554,11 \text{ cm}^{-1}$.

Pour de grandes valeurs de R , les états électroniques de la molécule sont à considérer dans le cadre du cas (c) de Hund : l'interaction de \vec{L} ou \vec{S} avec l'axe internucléaire n'est pas assez importante pour briser le couplage $\vec{L} \cdot \vec{S}$ existant dans l'atome de césium. Dans le cas (c), la valeur Ω est $\Omega = |m_{J_1} + m_{J_2}|$ (voir Chap. 1-A.3.b) ; aux atomes séparés dans l'état $[\text{Cs}(6s \ ^2S_{1/2}) + \text{Cs}(6p \ ^2P_{1/2})]$ sont reliés les états $1_u, 0_u^+, 0_u^-$ et à $[\text{Cs}(6s \ ^2S_{1/2}) + \text{Cs}(6p \ ^2P_{3/2})]$ sont reliés les états $2_u, 1_u, 1_u, 0_u^+, 0_u^-$ [2] ; d'autre part l'état électronique

| Etat (1) $^1\Pi_g$ | | | | |
|--------------------|--------------------------|--------------------------|-------------|-------------|
| v | G(v) (cm ⁻¹) | B(v) (cm ⁻¹) | RMIN (Å) | RMAX (Å) |
| 0 | 9.1919 | 0.778933943D-02 | 5.539941470 | 5.872438385 |
| 1 | 27.4277 | 0.773967830D-02 | 5.433945575 | 6.012534847 |
| 2 | 45.4643 | 0.769005429D-02 | 5.365242783 | 6.115630669 |
| 3 | 63.3043 | 0.764051634D-02 | 5.311802804 | 6.203741496 |
| 4 | 80.9498 | 0.759110733D-02 | 5.267243060 | 6.283237149 |
| 5 | 98.4030 | 0.754186474D-02 | 5.228652061 | 6.357017530 |
| 6 | 115.6660 | 0.749282125D-02 | 5.194413665 | 6.426687989 |
| 7 | 132.7412 | 0.744400539D-02 | 5.163521947 | 6.493244299 |
| 8 | 149.6310 | 0.739544216D-02 | 5.135301190 | 6.557352645 |
| 9 | 166.3380 | 0.734715364D-02 | 5.109271736 | 6.619483810 |
| 10 | 182.8649 | 0.729915966D-02 | 5.085078381 | 6.679984825 |
| 11 | 199.2142 | 0.725147841D-02 | 5.062449027 | 6.739120314 |
| 12 | 215.3885 | 0.720412704D-02 | 5.041169368 | 6.797097752 |
| 13 | 231.3900 | 0.715712233D-02 | 5.021066669 | 6.854083545 |
| 14 | 247.2209 | 0.711048132D-02 | 5.001998987 | 6.910213607 |
| 15 | 262.8534 | 0.706422189D-02 | 4.983847769 | 6.965600503 |
| 16 | 278.3793 | 0.701836344D-02 | 4.966512602 | 7.020338413 |
| 17 | 293.7104 | 0.697292750D-02 | 4.949907364 | 7.074506709 |
| 18 | 308.8786 | 0.692793837D-02 | 4.933957257 | 7.128172678 |
| 19 | 323.8855 | 0.688342371D-02 | 4.918596419 | 7.181393763 |
| 20 | 338.7326 | 0.683941523D-02 | 4.903765882 | 7.234219549 |
| 21 | 353.4216 | 0.679594927D-02 | 4.889411748 | 7.286693680 |
| 22 | 367.9536 | 0.675306743D-02 | 4.875483503 | 7.338855774 |
| 23 | 382.3297 | 0.671081725D-02 | 4.861932435 | 7.390743338 |
| 24 | 396.5505 | 0.666925279D-02 | 4.848710183 | 7.442393666 |
| 25 | 410.6160 | 0.662843525D-02 | 4.835767473 | 7.493845510 |
| 26 | 424.5258 | 0.658843365D-02 | 4.823053149 | 7.545140356 |
| 27 | 438.2785 | 0.654932542D-02 | 4.810513641 | 7.596322938 |
| 28 | 451.8719 | 0.651119704D-02 | 4.798093084 | 7.647440552 |
| 29 | 465.3032 | 0.647414466D-02 | 4.785734340 | 7.698540586 |
| 30 | 478.5691 | 0.643827476D-02 | 4.773381254 | 7.749665496 |

Tableau III-5

Points tournants du potentiel R.K.R. de l'état (1) $^1\Pi_g$.

$^1\Pi_g$ devient un état $1g$. Dans le passage du cas (a) au cas (c) de Hund, trois états différents en notation (a) peuvent donner un état $1g$ en notation (c), ce sont les états $^1\Pi_g$, $^3\Pi_g$ (se décomposant en $2g$, $1g$, $0g^+$, $0g^-$) et $^3\Sigma_g^+$ (se décomposant en $1g$ et $0g^-$) [2]. D'après les courbes théoriques (voir Figure I-1) de Jeung et al. [24], pour $R = 8 \text{ \AA}$, l'état $^3\Sigma_g^+$ a une énergie inférieure à celle des états $^1\Pi_g$ et $^3\Pi_g$. A partir de ce résultat et si l'on admet que pour $R = 8 \text{ \AA}$, les états électroniques de la molécule sont décrits dans le cas (c) de Hund, alors la composante $1g$ de l'état $^3\Sigma_g^+$ est corrélée à $[\text{Cs}(6s^2s_{1/2}) + \text{Cs}(6p^2p_{1/2})]$ puisque les états électroniques de même symétrie ne peuvent pas se croiser. Il s'ensuit que l'état $^1\Pi_g$ est corrélé à $[\text{Cs}(6s^2s_{1/2}) + \text{Cs}(6p^2p_{3/2})]$, de même que la composante $1g$ de l'état $^3\Pi_g$.

L'énergie de dissociation $\mathcal{D}_e(^1\Pi_g)$ est alors donnée par l'égalité :

$$\mathcal{D}_e((1)^1\Pi_g) = E[\text{Cs}(6p^2p_{3/2})] + \mathcal{D}_e(X^1\Sigma_g^+) - T_e((1)^1\Pi_g) \quad (\text{III-9})$$

avec les valeurs :

$$E[\text{Cs}(6p^2p_{3/2})] = 11732,35 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mathcal{D}_e(X^1\Sigma_g^+) = 3648 \pm 8 \text{ cm}^{-1} \quad [20]$$

$$T_e((1)^1\Pi_g) = 13913,42 \text{ cm}^{-1} ;$$

il vient :

$$\mathcal{D}_e((1)^1\Pi_g) = 1467 \pm 8 \text{ cm}^{-1} .$$

Le tableau suivant donne les valeurs des principales constantes moléculaires de l'état $(1)^1\Pi_g$ calculées dans la référence [24] et obtenues par notre étude.

| | T_e cm ⁻¹ | ω_e cm ⁻¹ | R_e Å | \mathcal{D}_e cm ⁻¹ |
|----------------------|---------------------------|--------------------------------|------------|-------------------------------------|
| Jeung et al. [24] | 13900. | 18. | 5,741 | 1048 |
| Nos résultats | 13913,42 | 18,438 | 5,698 | 1467 |

L'accord entre les deux séries de résultats est remarquable

(excepté les valeurs de \mathcal{D}_e). La valeur \mathcal{D}_e ("théorique") est calculée sans faire intervenir la structure fine de Cs ; l'écart \mathcal{D}_e ("expérimental") - \mathcal{D}_e ("théorique") est réduit à 234 cm^{-1} en tenant compte de cette remarque.

Les calculs théoriques sur Cs_2 ont été d'une grande utilité : ils nous ont permis de savoir facilement à quelle transition électronique correspond la fluorescence dans la région spectrale $6000 - 7000 \text{ cm}^{-1}$.

4. Etude de l'état $E \ ^1\Sigma_u^+$.

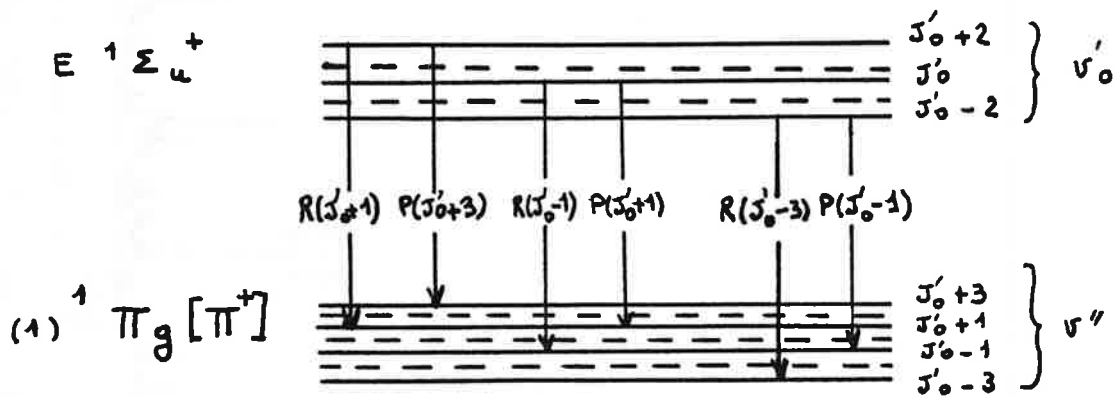
Grâce aux spectres de fluorescence de l'état E vers l'état X et vers l'état $(1) \ ^1\Pi_g$, nous connaissons l'énergie d'un grand nombre de niveaux de l'état E peuplés par les raies laser (voir Tableau III-3) ; par les analyses précédentes, nous savons à quels nombres quantiques de rotation J'_0 ces niveaux correspondent. Pour pouvoir utiliser ces données, et calculer les constantes spectroscopiques, il faut déterminer les nombres quantiques de vibration de ces niveaux.

Dans les études précédentes, nous avons accès à différents niveaux vibrationnels d'un même nombre quantique J, ce qui permettait de connaître immédiatement l'ordre de grandeur de ω_e et, par l'étude des raies P(J+1) et R(J-1), nous avons également une idée de la constante B_e (cf. equation III-1). Or, en ce qui concerne l'état $E \ ^1\Sigma_u^+$, nous n'avons que des données (énergies des niveaux (v'_0, J'_0)) dispersées en v'_0 et en J'_0 et en nombre restreint : il y a environ 20 fois moins de niveaux (v'_0, J'_0) peuplés par le laser que de niveaux (v'', J'') observés dans l'état $(1) \ ^1\Pi_g$, chaque niveau (v'_0, J'_0) se désexcitant sur une vingtaine de niveaux (v'', J'') . Il est donc difficile de classer des niveaux (v'_0, J'_0) en nombres quantiques vibrationnels v'_0 les uns par rapport aux autres.

a) Etude des raies de relaxation.

Nous avons pu entreprendre l'attribution en v'_0 grâce aux raies de relaxation observées dans les spectres de fluorescence induite par

les raies à 5017 Å et à 5145 Å . Dans ces spectres, il apparaît autour des raies les plus intenses, de petites raies symétriques par rapport à la raie principale (cf. Figure III-9) : ce sont des raies de relaxation rotationnelle. Soit (v'_0, J'_0) le niveau supérieur de la transition de la raie principale ; par collisions entre molécules, les molécules dans l'état (v'_0, J'_0) peuvent peupler les niveaux voisins dans l'état E , c'est-à-dire les niveaux (v'_0, J') , J' étant peu différent de J'_0 : c'est la relaxation rotationnelle. Dans le cas où les collisions sont très nombreuses, il peut y avoir relaxation vibrationnelle, ce qui peuplerait dans notre cas les niveaux (v', J'_0) de E , avec v' voisin de v'_0 ; la pression n'est pas assez forte dans le caloduc pour que la relaxation vibrationnelle puisse être observée . Dans le cas de molécules homonucléaires comme Cs_2 , les transitions par collision obéissent à la règle stricte de sélection : $(a) \longleftrightarrow (a)$, $(s) \longleftrightarrow (s)$, $(a) \not\leftrightarrow (s)$ [2]. Donc les niveaux peuplés par relaxation à partir de (v'_0, J'_0) de l'état $E \ ^1\Sigma_u^+$ seront principalement les niveaux (v'_0, J'_0+2) et (v'_0, J'_0-2) . C'est la désexcitation radiative de ces deux niveaux vers l'état $(1) \ ^1\Pi_g$ qui produit les petites raies de fluorescence de part et d'autre des raies intenses. La figure suivante indique les transitions auxquelles elles correspondent (seules les raies P et R et les niveaux de la composante Π^+ de $(1) \ ^1\Pi_g$ sont représentées).



Les transitions en pointillés correspondent aux raies principales de fluorescence du spectre.

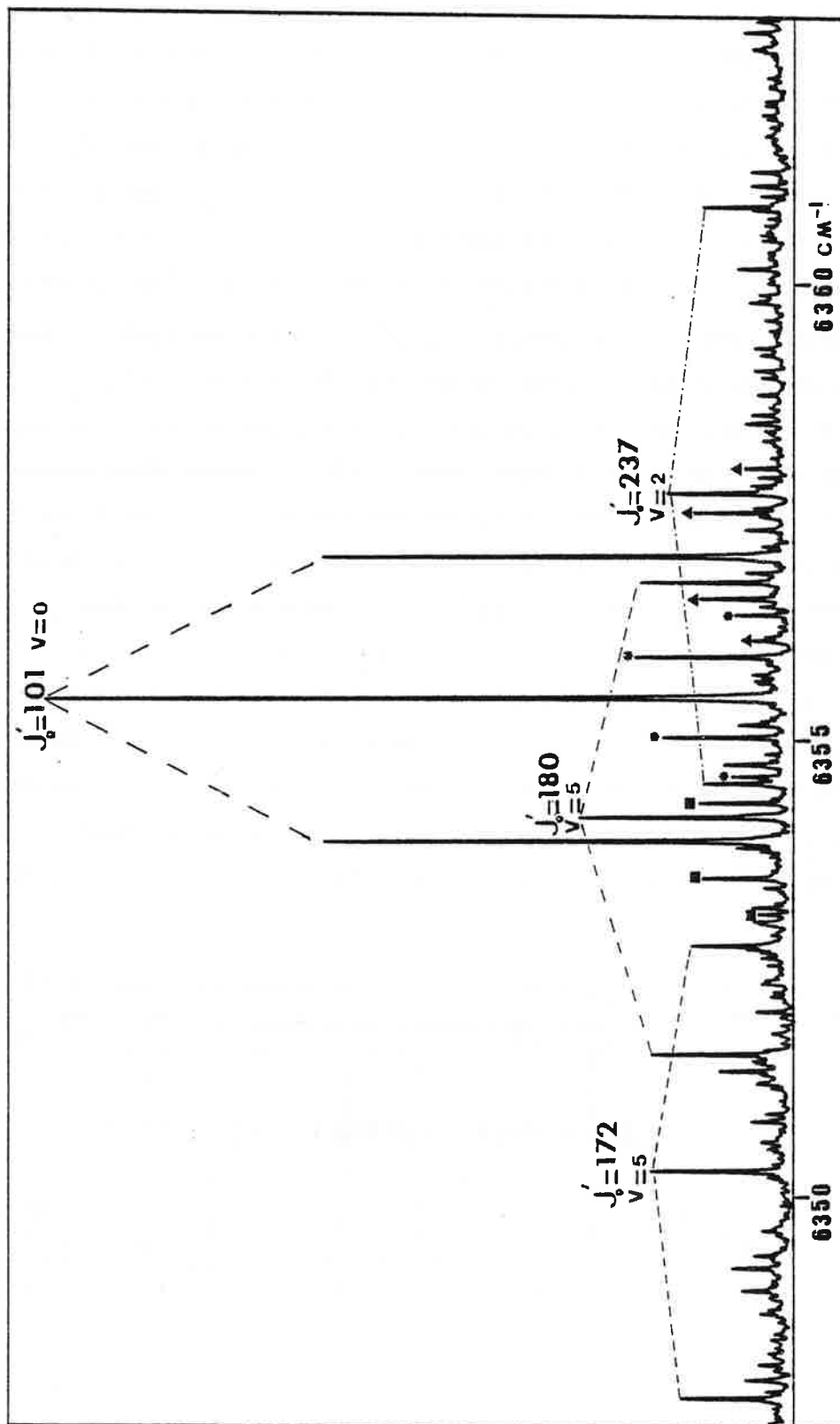


Figure III-9 : Triplets de fluorescence induite par la raie à 5017 Å vers les niveaux v de l'état $(1) \Pi_g$
* raies de relaxation autour de Q(101)
□ " " " P(102)
▲ " " " R(100)

La mesure des raies de relaxation permet de calculer :

$$\Delta_{\nu} F'(J'_0) = R(J'_0+1) - P(J'_0+1)$$

$$\Delta_{\nu} F'(J'_0) \approx 4B'_{\nu}(J'_0+1/2)$$

et donc d'avoir une valeur approchée de B_e . Nous avons pu ainsi classer les niveaux d'énergie de E peuplés par la raie laser par niveaux de vibration et donner une numérotation de ces niveaux, sachant que la constante spectroscopique ω_e est de l'ordre de 33 cm^{-1} , valeur donnée par Tellinghuisen et al. [15] ; il s'agit d'une numérotation des niveaux v'_0 les uns par rapport aux autres.

b) Principe de Franck-Condon.

Nous allons voir que l'étude des intensités des différents triplets d'une même série permet de connaître le niveau vibrationnel supérieur des transitions observées dans cette série.

L'intensité d'une transition radiative de l'état $|k'\Lambda', v', J'\rangle$ vers l'état $|k''\Lambda'', v'', J''\rangle$ est proportionnelle au carré de l'élément de matrice du moment dipolaire électrique $\langle k'\Lambda', v', J' | \vec{E} \cdot \vec{D} | k''\Lambda'', v'', J'' \rangle$.

Si l'on écrit $\vec{E} \cdot \vec{D} = M_e + M_n$, M_e étant la partie du moment dipolaire dépendant des électrons et M_n la partie dépendant des noyaux de la molécule, l'élément de matrice à considérer s'écrit, dans le cadre de l'approximation de B.O. :

$$\begin{aligned} \langle k'\Lambda', v', J' | \vec{E} \cdot \vec{D} | k''\Lambda'', v'', J'' \rangle &= \langle k'\Lambda', J' | M_e | k''\Lambda'', J'' \rangle \langle v' | v'' \rangle \\ &+ \langle k'\Lambda', J' | k''\Lambda'', J'' \rangle \langle v' J' | M_n | v'' J'' \rangle \end{aligned}$$

or par construction des états électroniques $\langle k'\Lambda' | k''\Lambda'' \rangle = 0$ et $|\langle k'\Lambda', J' | M_e | k''\Lambda'', J'' \rangle|^2$ représente la probabilité de transition électronique p_e de l'état $|k'\Lambda', J'\rangle$ vers l'état $|k''\Lambda'', J''\rangle$. Donc, dans une transition électronique donnée, l'intensité des raies d'émission du niveau (v', J') vers le niveau (v'', J'') est proportionnelle à la valeur

$|\langle v' | v'' \rangle|^2$; ce terme est appelé facteur de Franck-Condon (les fonctions d'onde $|v\rangle$ dépendent de J , à cause du terme rotationnel du potentiel $U_J(R)$; cf. Chapitre I.4.c)). Les fonctions d'onde $|k \Lambda\rangle$ dépendent du paramètre R , donc p_e en dépend également. Le principe de Franck-Condon stipule que la variation de p_e avec R est faible et peut être négligée : $p_e(R) = \bar{p}_e$. La probabilité de transition est alors uniquement proportionnelle au facteur de Franck-Condon, et l'intensité des raies de fluorescence (raies d'émission) est proportionnelle à $\sigma^4 |_{J', \langle v' | v'' \rangle_{J''}}|^2 \bar{p}_e^2$. Le facteur de Franck-Condon (F.F.C.) représente le recouvrement des deux fonctions d'onde $|v'\rangle_{J'}$ et $|v''\rangle_{J''}$. Une transition sera d'autant plus probable que les fonctions d'onde vibrationnelles des deux niveaux reliés par la transition ont leurs extremums pour de mêmes valeurs de R . Le principe de Franck-Condon signifie donc que la transition dipolaire électrique se fait à distance internucléaire fixe : la molécule change d'état en un temps τ très petit par rapport à sa période de vibration [53]. La transition a lieu préférentiellement pour les valeurs extrêmes de R ($R_{\min}(v')$ et $R_{\max}(v')$), valeurs les plus probables de R à l'instant t , et vers des niveaux v'' qui ont un point tournant voisin de $R_{\min}(v')$ ou $R_{\max}(v')$.

En première approximation, la fonction d'onde vibrationnelle $|v\rangle$ est celle d'un oscillateur harmonique d'énergie $\hbar\omega_e(v+1/2)$ (cf. Chap. 1.A.4.b)). Elle s'annule v fois lorsque R varie de $R_{\min}(v)$ à $R_{\max}(v)$ sur la courbe de potentiel $U_J(R)$. Pour v supérieur à quelques unités, la fonction d'onde $|v\rangle$ présente deux extremums importants en $R_{\min}(v)$ et $R_{\max}(v)$ et les autres extremums sont très faibles. Donc si v' est petit et v'' supérieur à quelques unités, le facteur de Franck-Condon $|\langle v' | v'' \rangle|^2$ donne une évaluation de $|\langle v' | v' \rangle|^2$ pour $R_{\min}(v'')$ ou de $|\langle v' | v' \rangle|^2 [R_{\max}(v'')]$ suivant la position des courbes de potentiel l'une par rapport à l'autre. Pour v' petit fixé, la courbe F.F.C. en fonction de v'' donne l'allure de $|\langle v' | v' \rangle|^2(R)$ et en particulier le nombre de nœuds de cette courbe est v' . Dans ce cas, la variation de l'intensité des transitions $(v', J') \rightarrow (v'', J'')$ en fonction de v'' permet de déterminer le niveau v' .

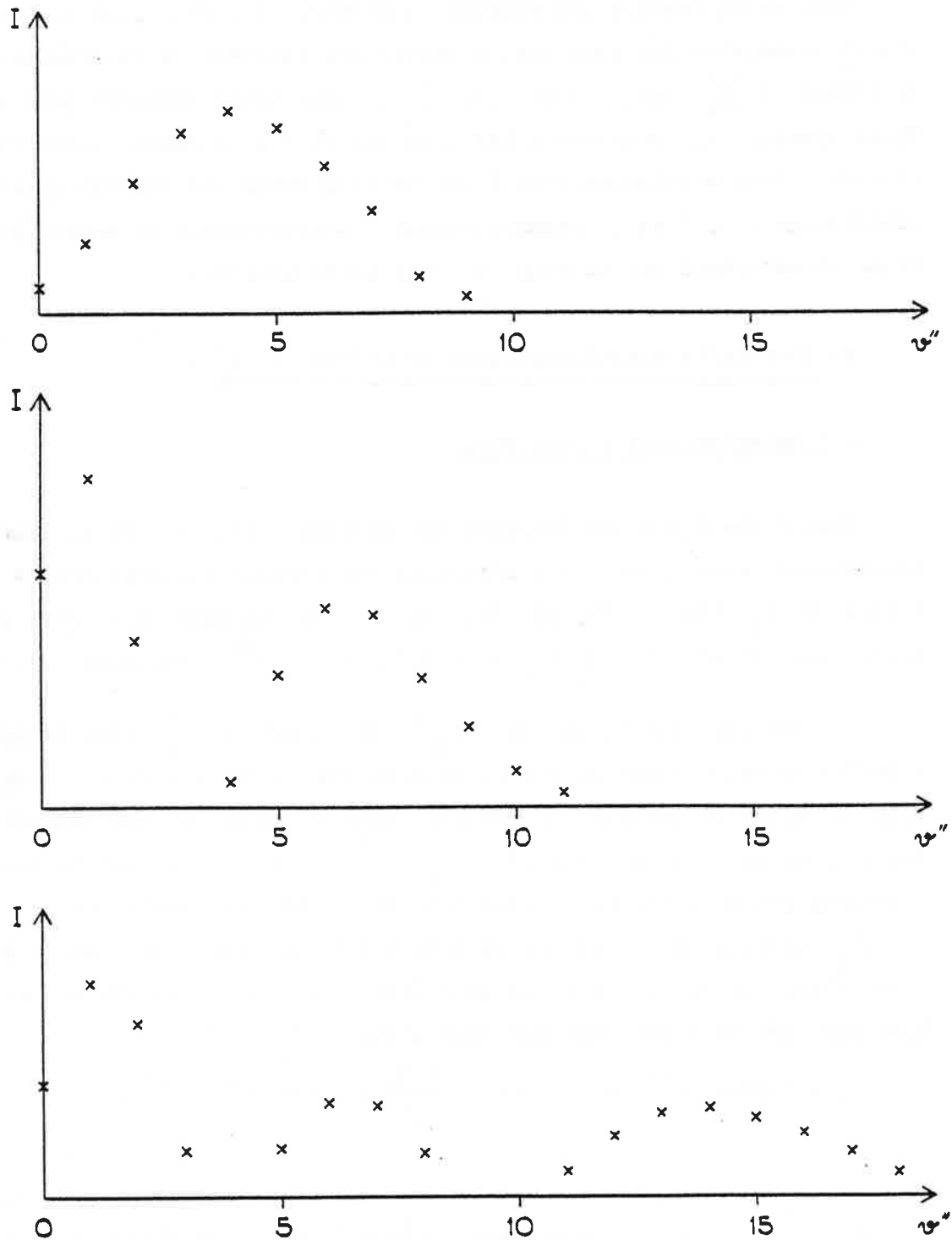


Figure III-10

Variations de l'intensité I des triplets en fonction de ν'' pour trois séries provenant des niveaux ν'_{\min} , $\nu'_{\min+1}$ et $\nu'_{\min+2}$. (l'intensité des différents triplets est normalisée par rapport à la raie la plus intense du spectre).

Nous avons dessiné les courbes $|\langle v' | v'' \rangle|^2 = f(v'')$ pour les niveaux $v' = v'_0$ numérotés les plus bas, à partir des spectres de fluorescence de l'état $E^1 \Sigma_u^+$ vers l'état $(1) \Pi_g$. Nous avons dénombré pour les trois niveaux v'_0 successifs les plus bas 0, 1 et 2 noeuds (voir Figure III-10). Nous attribuons donc à ces trois niveaux les nombres quantiques vibrationnels 0, 1 et 2 respectivement. L'attribution en nombre quantique vibrationnel des niveaux v'_0 est alors achevée.

c) Constantes spectroscopiques de l'état $E^1 \Sigma_u^+$.

- Constantes spectroscopiques.

Nous connaissons les énergies des niveaux (v'_0, J'_0) et de leur relaxations, nous avons ainsi déterminé 104 niveaux rovibrationnels de l'état $E^1 \Sigma_u^+$ ($0 \leq v' \leq 38$ et $J' \leq 374$). Les énergies $E(v', J')$ sont telles que $E(v', J') = \sum_{ik} Y_{ik} (v'+1/2)^i [J'(J'+1)]^k$ (équation I-16).

Les coefficients de Dunham $\{Y_{ik}\}$ de l'état $E^1 \Sigma_u^+$ sont calculés à partir de cette équation par la méthode des moindres carrés. L'écart type σ entre les valeurs $E(v', J')$ expérimentales et les valeurs recalculées avec les constantes $\{Y_{ik}\}$ est de 18 mK. σ est nettement supérieur ici à la valeur obtenue dans le calcul des constantes de l'état $(1) \Pi_g$ ($\sigma = 2,4$ mK) en raison du nombre très inférieur de données expérimentales. Il est à noter que la relation de Kratzer (I-13) est moins bien vérifiée pour cet état que pour l'état Π_g :

$$D_e = 3,5565 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \frac{4 B_e^3}{\omega_e^2} = 3,338 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1} .$$

Les constantes obtenues constituent une première information sur l'état $E^1 \Sigma_u^+$; seuls les niveaux rovibrationnels les plus bas sont bien décrits par ces coefficients. Etant donnée la forte densité du spectre du césium, beaucoup d'états ont une énergie comprise entre 20000 et 21000 cm^{-1} ; cela crée des perturbations sur tous les états électroniques à cette énergie, en particulier sur l'état $E^1 \Sigma_u^+$ pour des niveaux (v') supérieurs à 20600 cm^{-1} (niveaux pour lesquels

l'écart entre $E(v', J')$ expérimental et $E(v', J')$ recalculé est de l'ordre de 30 mK).

Si l'on supprime ces niveaux dans le calcul de $\{Y_{ik}\}$ par moindres carrés, les constantes de Dunham changent légèrement. Les nouvelles constantes sont reproduites dans le Tableau III-6. Le nombre de données utilisées est 86 sur les niveaux (v', J') tels que $0 \leq v' \leq 23$ et $J' \leq 374$. L'écart type σ est bien meilleur : $\sigma = 8,9$ mK puisque l'on a éliminé les "mauvaises" données. La relation de Kratzer donne $D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} = 3,379 \cdot 10^{-9}$ et la valeur du Tableau III-6 est $D_e = 3,365 \cdot 10^{-9}$ donc l'accord est meilleur. Les constantes d'ordre élevé ($i+k \geq 4$) sont peu significatives car le nombre de données expérimentales est trop faible. Toutefois, les constantes $\{Y_{ik}\}$ du Tableau III-6 sont très utiles puisqu'elles permettent de donner l'allure du minimum de la courbe de potentiel de l'état $E \ ^1\Sigma_u^+$ par la méthode R.K.R. et de connaître les fonctions d'onde $|v'_0\rangle_{J'_0}$ des niveaux peuplés par les raies laser (voir ci-dessous).

d) Courbe de potentiel.

Le potentiel de l'état $E \ ^1\Sigma_u^+$ pour $J'=0$ calculé par la méthode R.K.R. (cf. 3.c)) est représenté sur la Figure III-8 et le Tableau III-7 donne les valeurs numériques des points tournants pour $0 < v' < 20$; par l'équation (III-8), on trouve $R_e = 5,34 \text{ \AA}$.

Les courbes de potentiel R.K.R. peuvent être également calculées et tracées pour des valeurs de J non nulles; il suffit de tenir compte dans le calcul de l'énergie de rotation $\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1)$ de la molécule. La connaissance de ces potentiels permet de calculer les fonctions d'ondes $|v\rangle_J$ par résolution de l'équation de Schrödinger radiale, ainsi que les facteurs de Franck-Condon $|\langle v' | v'' \rangle_{J''}|^2$. La comparaison entre les valeurs calculées des F.F.C. et les intensités des transitions mesurées sur le spectre est un test de la validité des potentiels R.K.R.

| $i \backslash k$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 0 | 20195,361 (17) | 8,90215 (114). 10^{-3} | 3,3651 (301). 10^{-9} | -6,61 (309). 10^{-16} | 1,010 (138). 10^{-20} |
| 1 | 28,8961 (172) | -2,864 (53). 10^{-5} | -3,542 (710). 10^{-11} | -7,628 (510). 10^{-16} | |
| 2 | -4,307 (612). 10^{-2} | -1,512 (109). 10^{-6} | -3,604 (830). 10^{-12} | | |
| 3 | -1,156 (98). 10^{-2} | 1,691 (85). 10^{-7} | 8,957 (420). 10^{-13} | | |
| 4 | 7,710 (777). 10^{-4} | -7,345 (200). 10^{-9} | | | |
| 5 | -2,484 (295). 10^{-5} | | | | |
| 6 | 1,624 (430). 10^{-7} | | | | |

Tableau III-6

Constantes moléculaires Y_{ik} de l'état $E^1 \Sigma_u^+$ de CS_2 (en cm^{-1}).

| | G(v) (cm ⁻¹) | B(v) (cm ⁻¹) | RMIN (Å) | RMAX (Å) |
|----|-----------------------------|-----------------------------|-------------|-------------|
| 0 | 14.4825 | 0.889384795D-02 | 5.208677680 | 5.473111329 |
| 1 | 43.2901 | 0.886348547D-02 | 5.120160818 | 5.580234247 |
| 2 | 71.8640 | 0.883110535D-02 | 5.061913780 | 5.657880994 |
| 3 | 100.2277 | 0.879719409D-02 | 5.016237715 | 5.723617622 |
| 4 | 128.3780 | 0.876218600D-02 | 4.977895285 | 5.782573278 |
| 5 | 156.2983 | 0.872643984D-02 | 4.944438014 | 5.837109101 |
| 6 | 183.9676 | 0.869021556D-02 | 4.914485339 | 5.888538712 |
| 7 | 211.3661 | 0.865365094D-02 | 4.887180679 | 5.937674744 |
| 8 | 238.4777 | 0.861673826D-02 | 4.861964724 | 5.985060870 |
| 9 | 265.2905 | 0.857930101D-02 | 4.838462026 | 6.031092814 |
| 10 | 291.7949 | 0.854097057D-02 | 4.816416163 | 6.076092719 |
| 11 | 317.9806 | 0.850116287D-02 | 4.795649011 | 6.120360890 |
| 12 | 343.8329 | 0.845905505D-02 | 4.776033897 | 6.164214782 |
| 13 | 369.3288 | 0.841356221D-02 | 4.757478132 | 6.208019452 |
| 14 | 394.4332 | 0.836331402D-02 | 4.739912895 | 6.252211348 |
| 15 | 419.0964 | 0.830663143D-02 | 4.723289655 | 6.297316327 |
| 16 | 443.2520 | 0.824150334D-02 | 4.707582955 | 6.343962242 |
| 17 | 466.8181 | 0.816556329D-02 | 4.692800024 | 6.392885762 |
| 18 | 489.7001 | 0.807606614D-02 | 4.678998511 | 6.444931637 |
| 19 | 511.7965 | 0.796986473D-02 | 4.666315015 | 6.501039788 |
| 20 | 533.0089 | 0.784338659D-02 | 4.655008994 | 6.562210347 |

Tableau III-7

Points tournants du potentiel R.K.R. de l'état $E \Sigma_u^+$.

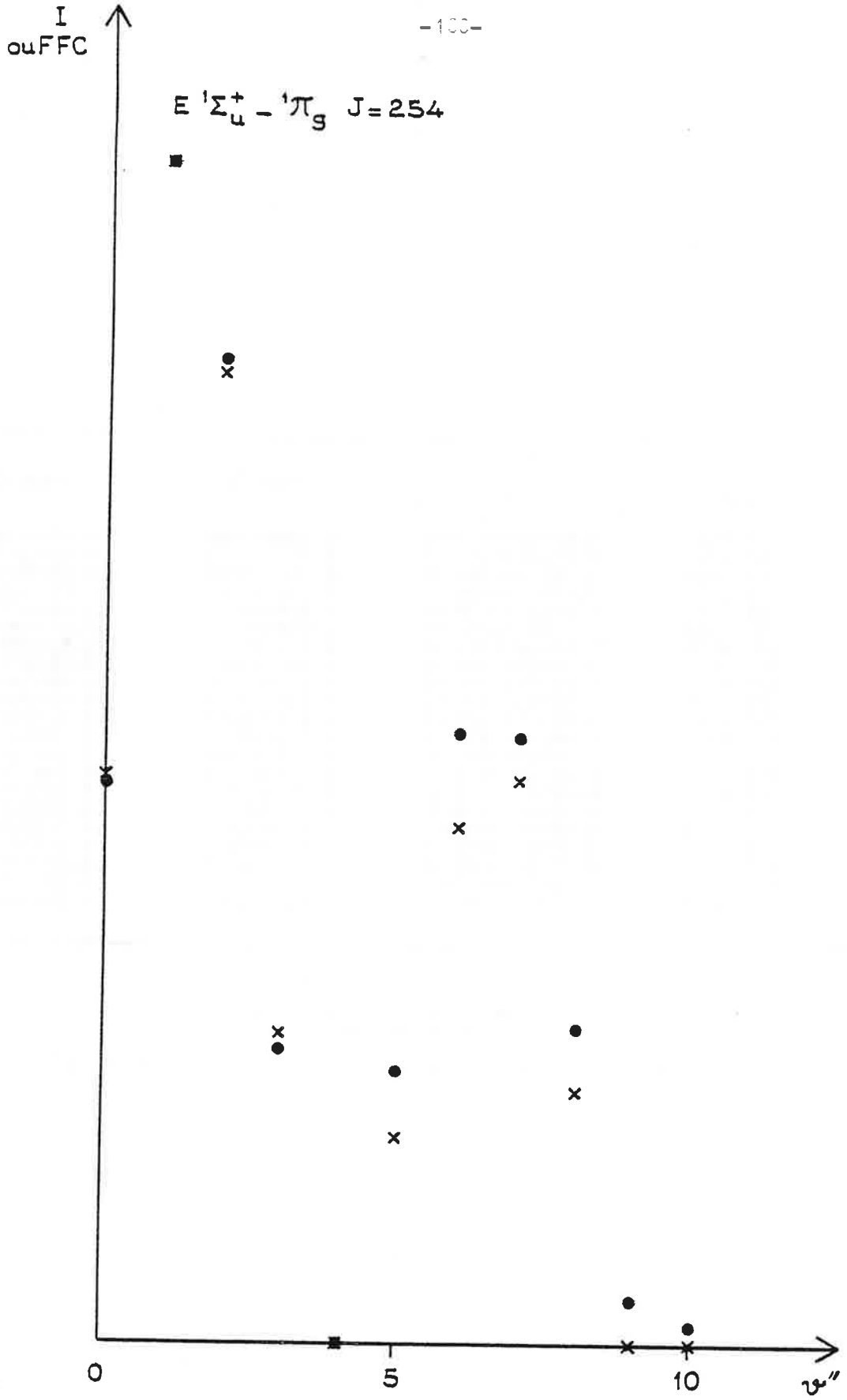


Figure III-11 : Intensités mesurées (x) et facteurs de Franck-Condon calculés (•) des transitions $(v'_0=1, J'_0=254) \rightarrow (v'', J''=253)$

construits, et donc de l'attribution en nombres quantiques vibrationnels des transitions observées.

Le programme informatique utilisé dans notre étude pour ce calcul des facteurs de Franck-Condon est un programme mis au point par J. Hougen au N.B.S.. Il est appliqué à plusieurs transitions $E \ ^1\Sigma_u^+(v', J') \rightarrow (1) \ ^1\Pi_g(v'', J'')$ analysées. L'allure des F.F.C. pour un niveau (v', J') donné et plusieurs v'' reproduit bien les variations d'intensité observées de la fluorescence à partir du niveau $(v'_0 = v', J'_0 = J')$. La Figure III-11 reproduit les facteurs de Franck-Condon calculés et les intensités mesurées pour la série de transitions d'origine $v'_0 = 1, J' = 254$. Les résultats des calculs F.F.C. sont en très bon accord avec les mesures expérimentales. Cela était essentiel pour confirmer l'attribution en nombres quantiques vibrationnels des niveaux (v'_0, J'_0) de l'état $E \ ^1\Sigma_u^+$ et (v'', J'') de l'état $(1) \ ^1\Pi_g$ analysés.

Remarque : A titre d'exemple, nous avons tracé les courbes de potentiel R.K.R. pour $J' = 216 \rightarrow J'' = 215$ (voir Figure III-12) au voisinage du minimum des états $X \ ^1\Sigma_g^+, E \ ^1\Sigma_u^+$ et $(1) \ ^1\Pi_g$. Nous remarquons alors que le peuplement du niveau $(v'_0 = 0, J'_0 = 216)$ par la raie laser à partir de $(v''_0 = 16, J''_0 = 215)$ et la fluorescence observée vers les niveaux v'' de l'état $(1) \ ^1\Pi_g$ correspondent à des transitions aux points tournants des états X, E et $(1) \ ^1\Pi_g$. Cela illustre tout à fait le principe de Franck-Condon. Sur la Figure III-12 sont également représentées les courbes de potentiel pour la même valeur de J'' des autres états électroniques étudiés dans le chapitre. Le principe de Franck-Condon est bien vérifié sur ces autres états.

e) Energie de dissociation.

Les produits de dissociation de la molécule dans l'état $E \ ^1\Sigma_u^+$ doivent avoir une énergie supérieure à $T_e(E \ ^1\Sigma_u^+)$. D'après l'étude

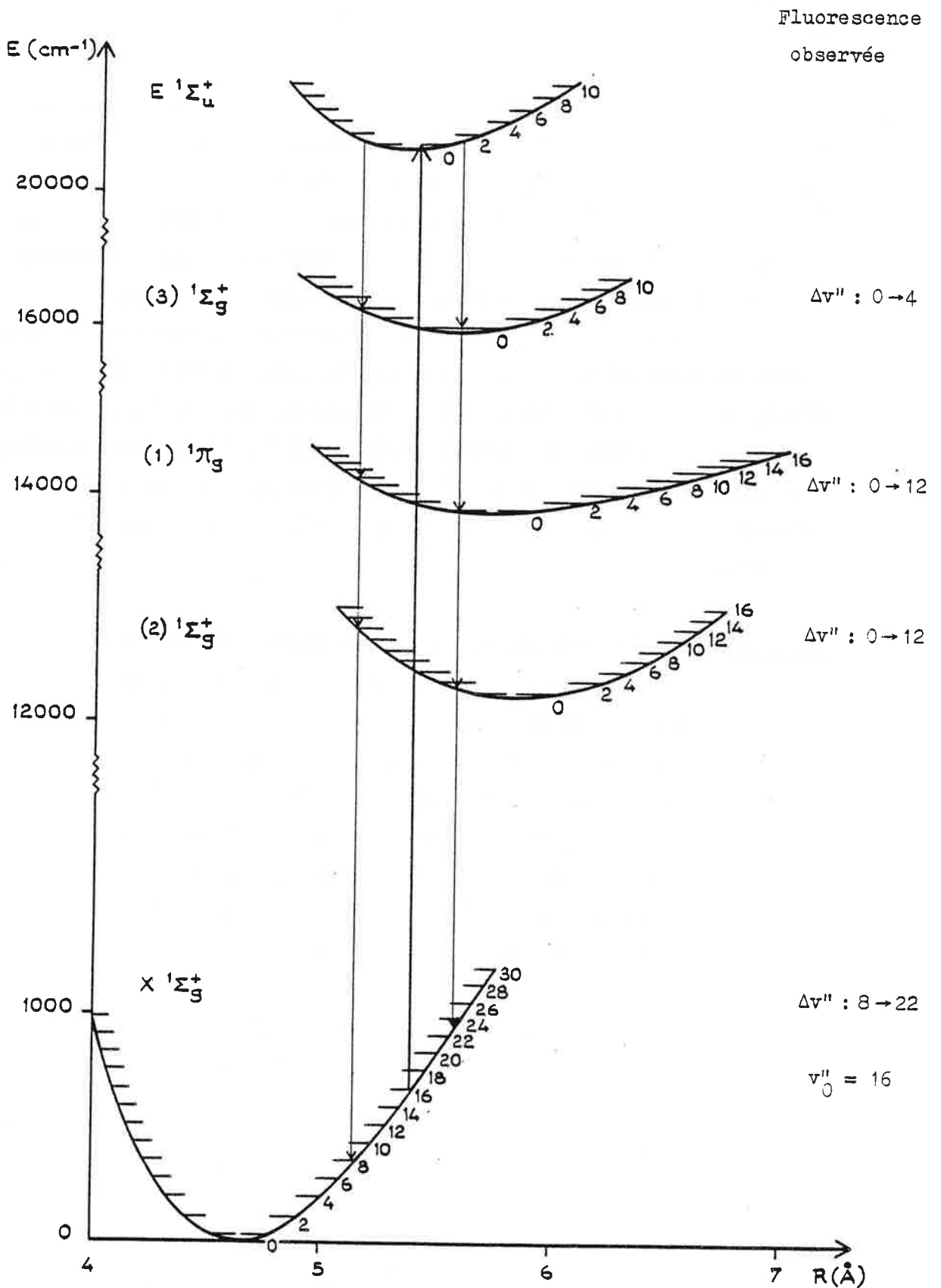


Figure III-12

Fluorescence du niveau ($v''_0=0, J''_0=216$) de l'état $E \ 1\Sigma_u^+$.

des énergies des niveaux atomiques du césium (voir Tableau III-8), les produits peuvent être $[\text{Cs } (6s \ ^2S) + \text{Cs } (7s \ ^2S)]$ ou $[\text{Cs } (6s \ ^2S) + \text{Cs } (7p \ ^2P)]$, $[\text{Cs } (6p \ ^2P) + \text{Cs } (6p \ ^2P)]$, $[\text{Cs } (6s \ ^2S) + \text{Cs } (6d \ ^2D)]$. L'hypothèse retenue par Tellinghuisen [15] est une dissociation en $[\text{Cs } (6s \ ^2S) + \text{Cs } (7p \ ^2P)]$, la plus basse en énergie des trois dernières configurations. Dans ces conditions l'équation (III-9) appliquée au cas de l'état $E \ ^1\Sigma_u^+$

$$D_e (E \ ^1\Sigma_u^+) = D_e (X \ ^1\Sigma_g^+) + E (\text{Cs } (7p \ ^2P)) - T_e (E \ ^1\Sigma_u^+)$$

donne une énergie de dissociation de plus de 5000 cm^{-1} , c'est-à-dire supérieure à $D_e (X \ ^1\Sigma_g^+)$. Or nos calculs aboutissent à une courbe de potentiel de $E \ ^1\Sigma_u^+$ beaucoup moins profonde que celle de l'état fondamental (cf. Fig. III-8). Cela indique que l'énergie de dissociation de l'état E tel qu'il est défini par nos travaux est inférieure à $D_e (X \ ^1\Sigma_g^+)$, donc les produits de la dissociation de l'état E sont probablement $[\text{Cs } (6s \ ^2S) + \text{Cs } (7s \ ^2S)]$

$$D_e (E \ ^1\Sigma_u^+) = D_e (X \ ^1\Sigma_g^+) + E (\text{Cs } (7s \ ^2S)) - T_e (E \ ^1\Sigma_u^+)$$

d'où $D_e (E \ ^1\Sigma_u^+) = 1988 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$.

Le tableau suivant regroupe les principales constantes relatives à l'état E obtenues par nos travaux et par ceux de Tellinghuisen et al. [15].

| | T_e cm^{-1} | ω_e cm^{-1} | R_e Å | D_e cm^{-1} |
|------------------------------|---------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------------|
| Tellinghuisen et al. [15] | 20470 | 33 | 5,28 | 5290 |
| nos résultats | 20195,23 | 29,1 | 5,34 | 1988 |

Les résultats de la référence [15] proviennent de calculs de simulations par ordinateur pour interpréter un spectre d'absorption de Cs_2 autour de 4800 Å [54], ils donnent les ordres de grandeur des constantes moléculaires de l'état $E \ ^1\Sigma_u^+$. Le grand écart sur la valeur de D_e est dû à la forme du potentiel de $E \ ^1\Sigma_u^+$ différente dans les deux

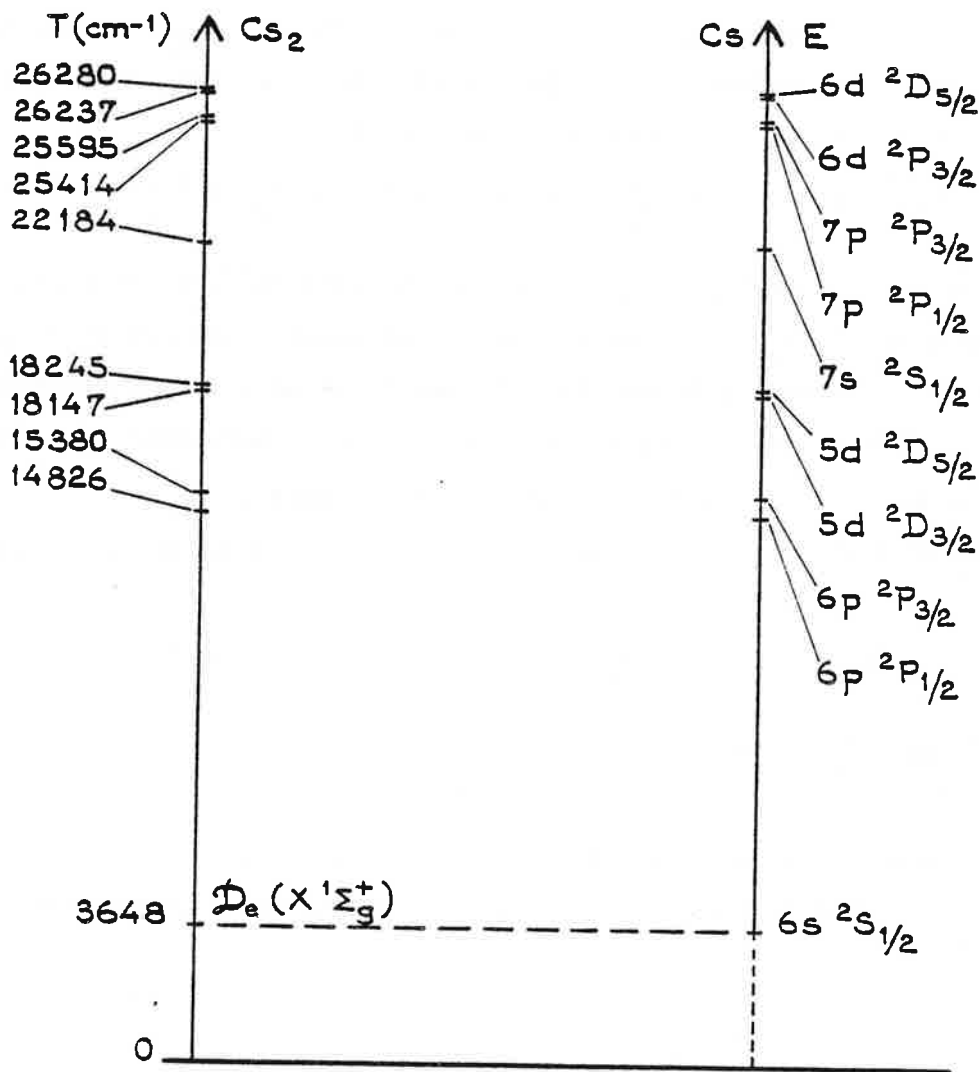


Tableau III-8

Energie des produits de dissociation du césium atomique
(premiers états électroniques)

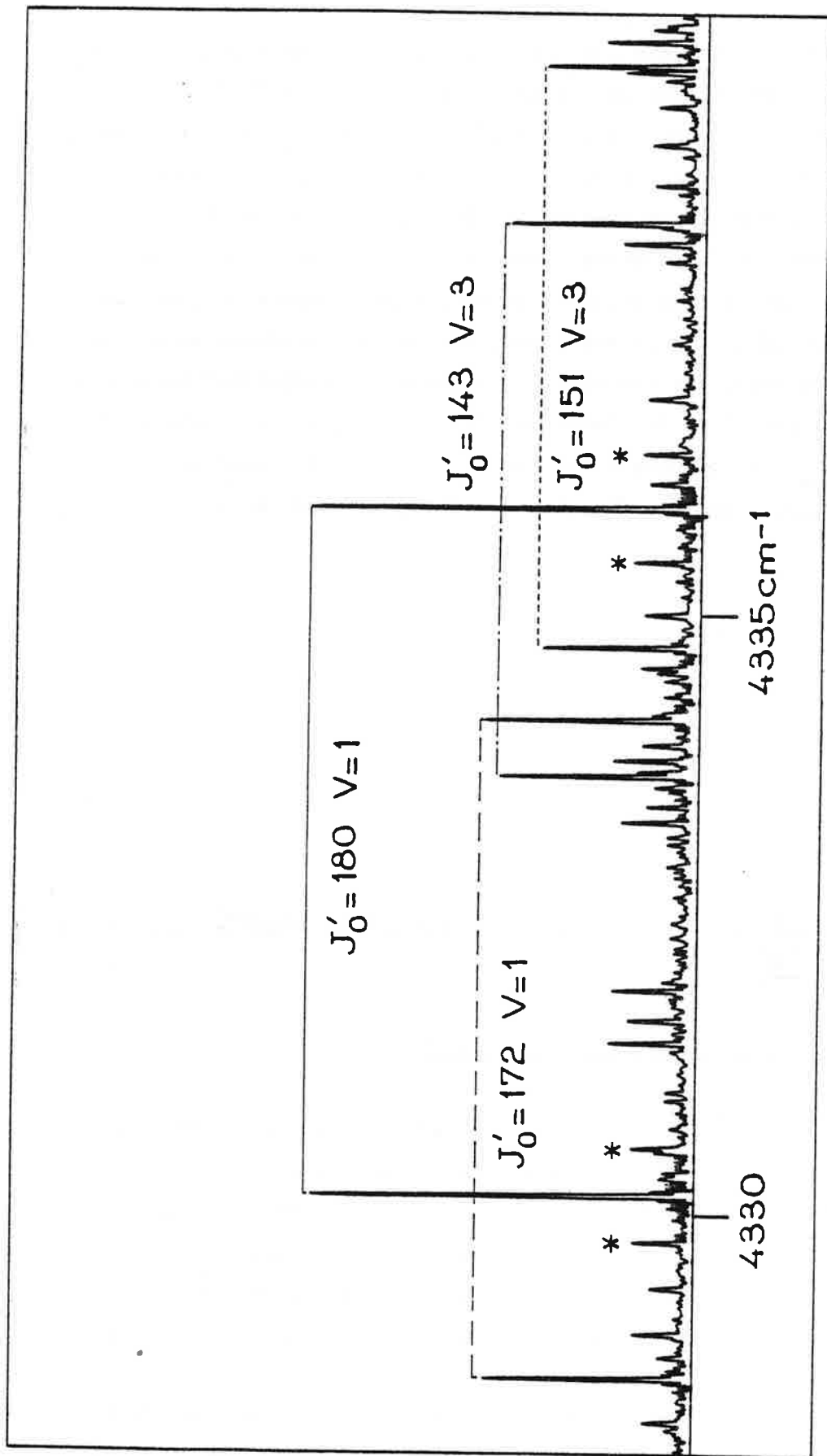
études : dans la référence [15] ce potentiel a un puits plus profond qui écarte la possibilité de dissociation en $[\text{Cs}(6s^2S) + \text{Cs}(7s^2S)]$, mais la courbe représentée dans cette référence est le potentiel de l'état électronique vers lequel Cs_2 est excité par absorption vers 4800 \AA ; or nous avons vu dans la partie B. que deux états électroniques étaient peuplés à cette longueur d'onde à partir de l'état fondamental; le fait de n'en calculer qu'un fausse l'allure du potentiel. L'ordre de grandeur des autres constantes est au contraire en accord avec nos résultats, car ces autres constantes se rapportent au bas de la courbe de potentiel de l'état calculé en [15], qui correspond à l'état $E^1\Sigma_u^+$ étudié dans cette partie, l'état $^1\Pi_u$ mentionné dans la partie B. ayant une énergie plus grande que l'état $E^1\Sigma_u^+$.

D. Etude de la fluorescence dans la région spectrale $4000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$:
état (3) $^1\Sigma_g^+$.

1. Enregistrement et description des spectres.

Les spectres enregistrés sont des spectres de fluorescence induite par les cinq raies laser du Tableau III-1. Le filtre placé à l'entrée du faisceau dans l'interféromètre isole la région spectrale de 3500 cm^{-1} à 5400 cm^{-1} . La limite de résolution instrumentale des spectres est de $\delta\sigma = 0,008 \text{ cm}^{-1}$, valeur supérieure à la largeur Doppler des raies de fluorescence ($\delta\sigma_D = 0,004 \text{ cm}^{-1}$) mais suffisante pour notre étude.

Dans chacun des quatre spectres enregistrés avec les quatre raies de plus grandes longueurs d'onde, on observe des séries de doublets



* relaxations

Figure III-13 : Doublets de fluorescence induite par la raie laser à 5017 \AA vers les niveaux V de l'état $(3) \text{ } ^1\Sigma_g^+$.

entre 4100 et 4500 cm^{-1} . Ces séries sont courtes, la série la plus longue ne couvre que 12 niveaux vibrationnels de l'état inférieur. Dans les spectres de fluorescence induite par les raies à 5017 Å et 5145 Å, les raies des doublets les plus intenses sont accompagnées de raies de relaxation (cf. Figure III-13).

Dans chacun des quatre spectres enregistrés avec les quatre raies de plus courtes longueurs d'onde, on observe des séries de raies Q de 4600 cm^{-1} à 5000 cm^{-1} . L'étude de ces raies Q sera exclue de cette partie.

Les résultats exposés ici ne portent que sur les séries de doublets.

2. Etats électroniques de la transition.

Nous avons vu dans le paragraphe C.4.a) que l'étude des relaxations autour des raies P et R permet de mesurer les quantités $\Delta F_v(J')$ caractéristiques de l'état supérieur de la transition électronique. Ce travail appliqué aux relaxations observées dans les spectres de fluorescence dans la zone 4000 - 5000 cm^{-1} montre que les niveaux supérieurs (v', J') des transitions dans chaque spectre ont mêmes valeurs $\Delta_v F(J')$ que les niveaux (v'_0, J'_0) de l'état E peuplés par les raies laser excitatrices. L'état électronique supérieur de la transition est donc l'état $E \ ^1\Sigma_u^+$ étudié précédemment.

L'observation de séries de doublets P, R indique que l'état inférieur est un état $\ ^1\Sigma_g^+$ - même raisonnement que celui du B.3.b) -. Cet état a une énergie d'environ 16000 cm^{-1} . Aucune donnée théorique n'est disponible à cette énergie et aucune donnée expérimentale n'a montré l'existence d'un tel état à cette énergie : seule une étude de fluorescence induite par laser permettait l'observation d'un état de symétrie g autre que le fondamental et une telle étude n'avait pas encore été entreprise aux environs de 2 μ . L'état électronique inférieur est noté

- (3) ${}^1\Sigma_g^+$ car il existe un autre état excité de même symétrie (noté
 (2) ${}^1\Sigma_g^+$) d'énergie T_e plus faible [24], l'état (1) ${}^1\Sigma_g^+$ étant l'état X.

Remarque : Dans les séries de raies Q observées (cf. 1.), l'écart vibrationnel de l'état inférieur des transitions est le même que celui observé dans les séries de doublets ; il s'agit de l'état (3) ${}^1\Sigma_g^+$. Cela rappelle les observations sur les spectres dans le domaine spectral visible. Ces raies proviennent de l'état ${}^1\Pi_u$ plus haut en énergie que l'état E. La fluorescence dans la région spectrale $4000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ a les mêmes caractéristiques que la fluorescence étudiée au B. Les raies proviennent des mêmes états supérieurs et les états inférieurs des transitions sont de même symétrie.

3. Analyse des spectres.

Etant donné la faible étendue des séries de doublets observées, seulement 22 niveaux vibrationnels ont pu être analysés. Les nombres quantiques de rotation J'' des séries pour lesquelles il existe des raies de relaxation sont connus par la détermination du niveau (v'_0, J'_0) supérieur des transitions. De même que dans l'étude de l'état ${}^1\Pi_g$, nous observons dans certaines de ces séries intenses une interruption brusque de la suite des doublets en nombres d'ondes croissants : le dernier doublet de la suite est alors attribué au niveau $v''=0$ de l'état électronique inférieur (3) ${}^1\Sigma_g^+$. La détermination des nombres quantiques (v'', J'') pour chaque raie des séries les plus intenses est alors possible. Par la mesure des nombres d'ondes de ces raies, on calcule les quantités $\Delta_{v+1/2} G_P(J'')$, $\Delta_{v+1/2} G_R(J'')$ et $\Delta_v F(J'')$ de ces niveaux (v'', J'') et, par un premier calcul par moindres carrés, on obtient des valeurs des constantes spectroscopiques de l'état (3) ${}^1\Sigma_g^+$. On applique alors la méthode explicitée au C.3.b) : les valeurs des constantes spectroscopiques calculées permettent d'obtenir les écarts vibrationnels et rotationnels pour v'' et J'' quelconques et d'attribuer

les nombres quantiques v'' et J'' aux niveaux observés restants. Un nouveau calcul des constantes spectroscopiques utilise les mesures sur toutes les raies analysées, soit 324 raies, avec $0 \leq v'' \leq 22$ et $J'' \leq 273$.

4. Résultats : Constantes spectroscopiques et potentiel de l'état

(3) $^1\Sigma_g^+$

Les constantes spectroscopiques obtenues par la méthode des moindres carrés sont données dans le Tableau III-9. La valeur de T_e est calculée à partir des nombres d'ondes des raies de fluorescence de la même manière que $T_e(^1\Pi_g)$ (cf. §.D.3.b)). L'écart type pour le calcul des Y_{ik} (avec $(i,k) \neq (0,0)$) est de $\sigma = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Ce résultat est comparable à celui obtenu dans l'étude de l'état $(1) ^1\Pi_g$ malgré le faible nombre de données ; cela s'explique par le peu de niveaux vibrationnels analysés (23 au lieu de 45). Le tableau donne $D_{e_t} = 4,3688 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$; si l'on calcule $D_{e_c} = \frac{4 B_e^3}{\omega_e^2}$ avec $B_e = 8,228 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, on obtient $D_{e_c} = 4,4317 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$, valeur proche de D_{e_t} ; cela confirme la validité des constantes spectroscopiques de l'état $(3) ^1\Sigma_g^+$ obtenues.

A partir des données de ce tableau, on calcule le potentiel R.K.R. de l'état $(3) ^1\Sigma_g^+$. Les points tournants $R_{\min}(v)$ et $R_{\max}(v)$ sont répertoriés sur le Tableau III-10. La distance internucléaire à l'équilibre R_e est $R_e = 5,5569 \text{ \AA}$. La courbe $V(R)$ obtenue, potentiel R.K.R. sans rotation ($J''=0$), est représentée sur la Figure III-14.

Le calcul des facteurs de Franck et Condon à partir de la courbe $V(R)$ permet de confirmer l'attribution en nombres quantiques de vibration v'' des niveaux observés. La comparaison F.F.C. - intensités observées montre que l'allure des deux courbes est semblable avec un affaiblissement très net des intensités par rapport aux F.F.C. pour des nombres vibrationnels v'' supérieurs à 5. La Figure III-15 représente ces courbes pour $J'_0 = 101$, $v'_0 = 1$. Comme les variations des intensités

| $k \backslash i$ | 0 | 1 | 2 | 3 |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 0 | 15975.450 (20) | 8.22801 (155) 10 ⁻³ | 4.3688 (398) 10 ⁻⁹ | 3.519 (306) 10 ⁻¹⁵ |
| 1 | 22.42267 (143) | 2.0861 (669) 10 ⁻⁶ | 8.7461 (838) 10 ⁻¹¹ | |
| 2 | -5.7675 (490) 10 ⁻² | -3.661 (138) 10 ⁻⁷ | -1.773 (106) 10 ⁻¹² | |
| 3 | 8.9702 (650) 10 ⁻⁴ | -1.159 (153) 10 ⁻⁸ | | |
| 4 | -1.2127 (342) 10 ⁻⁵ | 1.520 (637) 10 ⁻¹⁰ | | |
| 5 | -9.677 (590) 10 ⁻⁸ | | | |

Tableau III-9

Constantes moléculaires Y_{ik} de l'état (3) $^1\Sigma_g^+$ de CS_2 (en cm^{-1}).

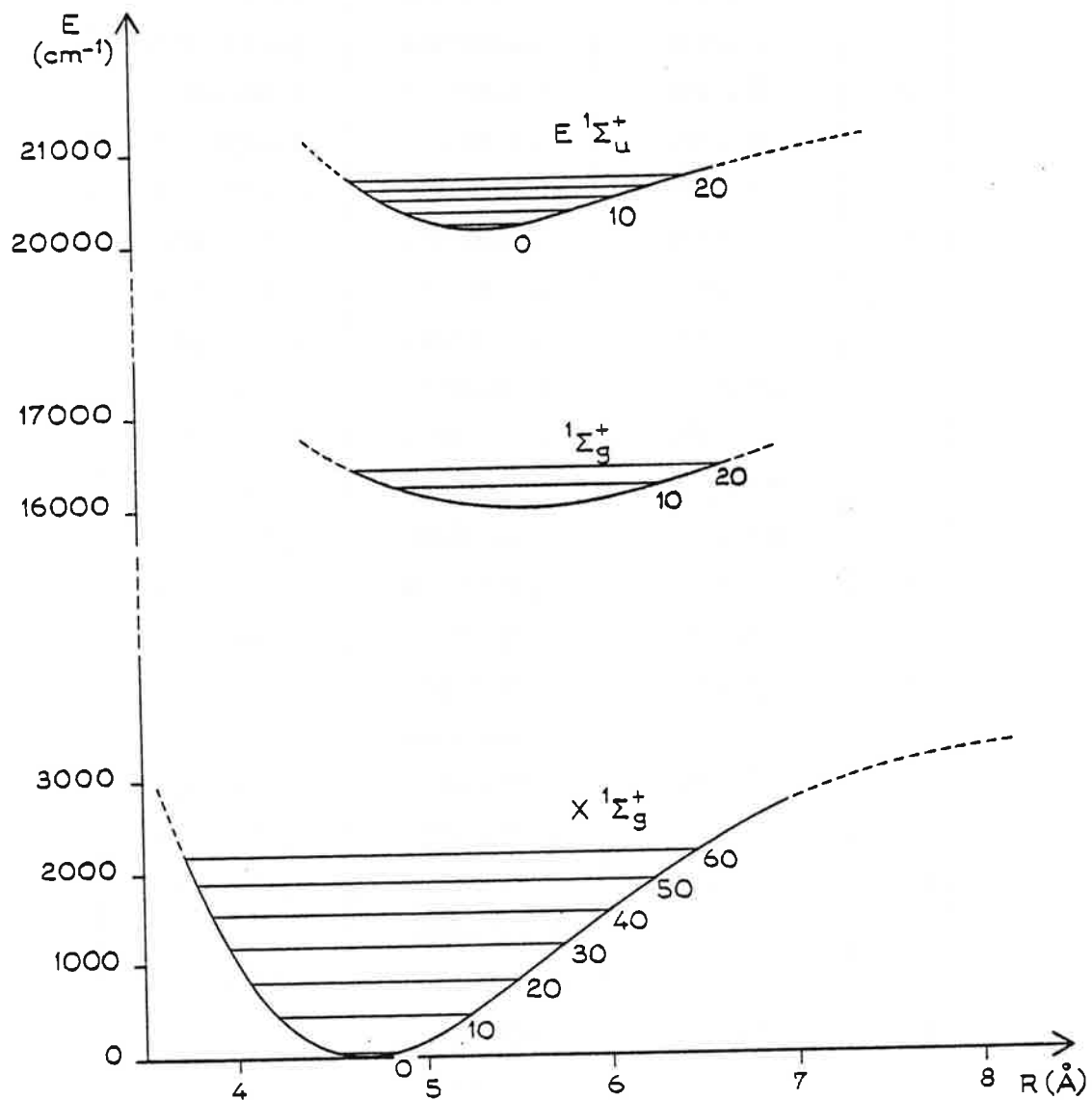


Figure III-14

Courbes de potentiel R.K.R. des états $E \ 1\Sigma_u^+$, $(3) \ 1\Sigma_g^+$ et $X \ 1\Sigma_g^+$

Tableau III-10

Points tournants du potentiel R.K.R. de l'état $(3) \Sigma_g^+$.

| v | G(v) (cm ⁻¹) | R _{min} (Å) | R _{max} (Å) |
|----|--------------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 11,1850 | 5,40197371 | 5,70287054 |
| 1 | 33,4952 | 5,29497888 | 5,81741223 |
| 2 | 55,6977 | 5,22221944 | 5,89807215 |
| 3 | 77,7974 | 5,16365857 | 5,96490286 |
| 4 | 99,7987 | 5,11349221 | 6,02372331 |
| 5 | 121,7057 | 5,06907441 | 6,07719371 |
| 6 | 143,5222 | 5,02893719 | 6,12679555 |
| 7 | 165,2516 | 4,99216708 | 6,17345522 |
| 8 | 186,8970 | 4,95815046 | 6,21779869 |
| 9 | 208,4610 | 4,92645179 | 6,26027330 |
| 10 | 229,9460 | 4,89674863 | 6,30121282 |
| 11 | 251,3539 | 4,86879416 | 6,34087496 |
| 12 | 272,6861 | 4,84239418 | 6,37946443 |
| 13 | 293,9436 | 4,81739228 | 6,41714782 |
| 14 | 315,1271 | 4,79365987 | 6,45406356 |
| 15 | 336,2368 | 4,77108938 | 6,49032887 |
| 16 | 357,2724 | 4,74958925 | 6,52604470 |
| 17 | 378,2330 | 4,72908044 | 6,56129938 |
| 18 | 399,1175 | 4,70949371 | 6,59617129 |
| 19 | 419,9242 | 4,69076764 | 6,63073096 |
| 20 | 440,6507 | 4,67284700 | 6,66504267 |
| 21 | 461,2943 | 4,65568160 | 6,69916574 |
| 22 | 481,8517 | 4,63922525 | 6,73315557 |
| 23 | 502,3191 | 4,62343500 | 6,76706446 |
| 24 | 522,6921 | 4,60827048 | 6,80094230 |
| 25 | 542,9658 | 4,59369340 | 6,83483725 |



Figure III-15 :

Intensités mesurées
(x) et facteurs de
Franck-Condon
calculés (•) des
transitions
($v'_0=2, J'_0=101$) \rightarrow
($v'', J'' = 100$).

et des F.F.C. sont les mêmes, l'attribution en v'' des niveaux analysés est correcte. Le décalage des deux courbes pour $v'' > 5$ signifie vraisemblablement que les niveaux $v'' > 5$ observés sont prédissociés. Cela explique pourquoi les séries analysées sont si courtes. La courbe de l'état $(3) \ ^1\Sigma_g^+$ doit être coupée par celle d'un état dissociatif, l'interaction entre ces deux états provoquant la prédissociation de niveaux de l'état $(3) \ ^1\Sigma_g^+$.

Remarque : La longueur des séries de raies de fluorescence dépend également et essentiellement de la position (valeur de R_e) et de la forme (valeur de ω_e) des courbes de potentiel d'après le principe de Franck-Condon. Ces valeurs étant comparables en ce qui concerne les états $E \ ^1\Sigma_u^+$ et $(3) \ ^1\Sigma_g^+$, et seuls les niveaux vibrationnels les plus petits de $E \ ^1\Sigma_u^+$ étant peuplés, les niveaux vibrationnels v'' de l'état $(3) \ ^1\Sigma_g^+$ peuplés par fluorescence ne peuvent pas être élevés.

Les états atomiques dans lesquels la molécule dans l'état $(3) \ ^1\Sigma_g^+$ se dissocie ne sont pas connus. Toutefois, d'après l'allure de la courbe de potentiel, c'est-à-dire d'après les valeurs des constantes vibrationnelles de cet état et d'après les énergies des niveaux atomiques du césium, on peut supposer que les produits de dissociation sont $[\text{Cs} (6s \ ^2S) + \text{Cs} (5d \ ^2D)]$ (voir Tableau III-8). L'énergie de dissociation de l'état $(3) \ ^1\Sigma_g^+$ est :

$$D_e ((3) \ ^1\Sigma_g^+) = E (\text{Cs} (5d \ ^2D)) + D_e (X \ ^1\Sigma_g^+) - T_e ((3) \ ^1\Sigma_g^+)$$

c'est-à-dire selon qu'il s'agit du niveau $5d \ ^2D_{3/2}$ ou $5d \ ^2D_{5/2}$ du césium atomique :

$$D_e ((3) \ ^1\Sigma_g^+) = 2172 \text{ cm}^{-1} \quad \text{ou} \quad D_e ((3) \ ^1\Sigma_g^+) = 2270 \text{ cm}^{-1} .$$

Les résultats obtenus sur l'état $(3) \ ^1\Sigma_g^+$ concernent essentiellement les niveaux les plus bas en énergie. Il n'est pas possible d'extrapoler ces résultats pour obtenir les niveaux d'énergie plus élevés car les données expérimentales sont peu nombreuses. Nous n'avons pas

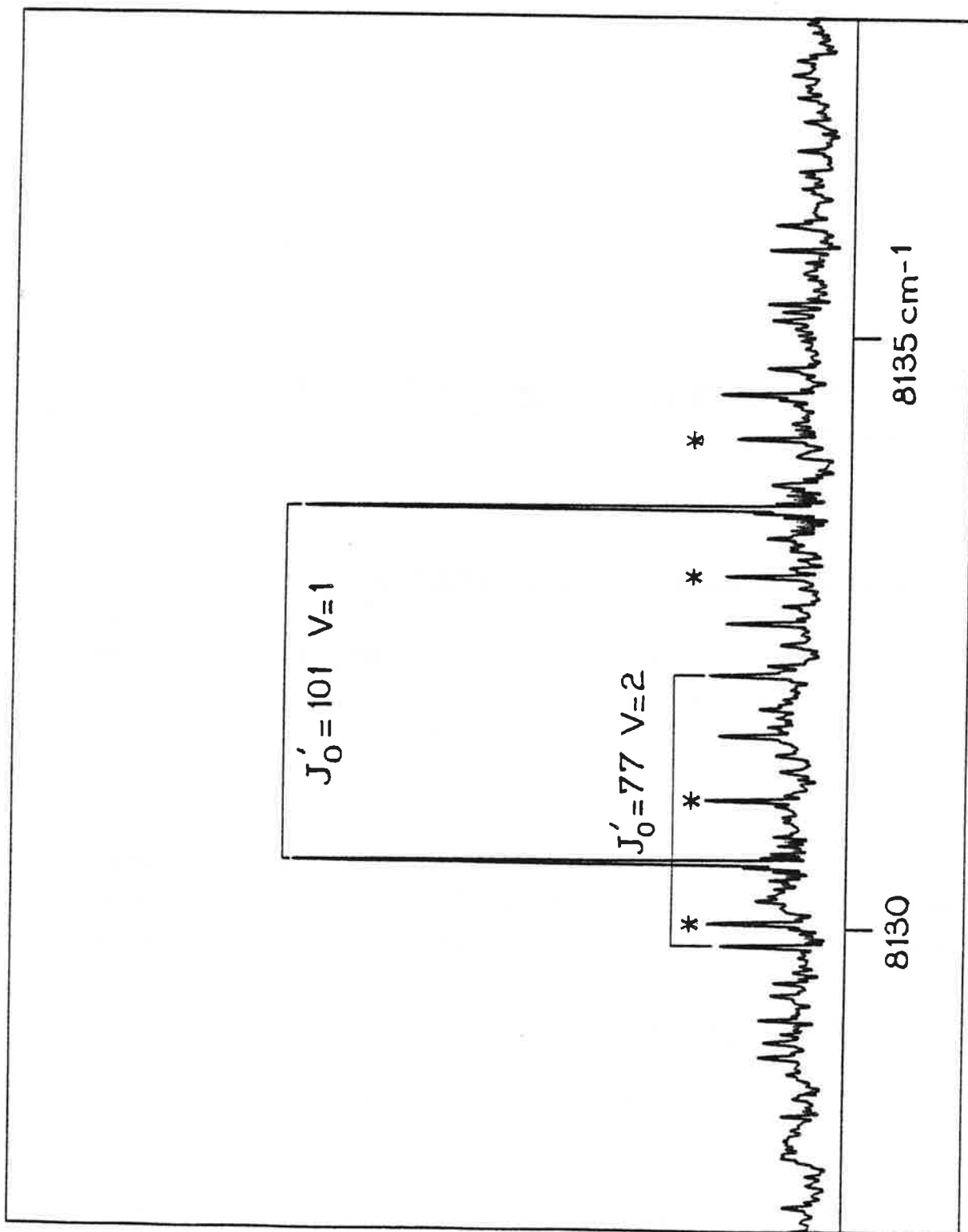
assez d'informations pour déterminer si les produits de dissociation sont $[\text{Cs } (6s \ ^2S) + \text{Cs } (5d \ ^2D_{3/2})]$ ou $[\text{Cs } (6s \ ^2S) + \text{Cs } (5d \ ^2D_{5/2})]$.

E - Fluorescence dans la zone spectrale 7000 - 9000 cm^{-1} ;
état (2) $^1\Sigma_g^+$

1. Enregistrement et description des spectres.

Les conditions d'enregistrement des spectres sont les mêmes que dans la partie précédente D.1. mis à part le filtre utilisé. Il s'agit ici d'un filtre qui isole la région spectrale de 7200 cm^{-1} à 10200 cm^{-1} .

Les raies de fluorescence présentent les mêmes caractéristiques que celles de la région spectrale vers 4000 cm^{-1} . De 7600 à 8400 cm^{-1} , on observe des séries de doublets (Figure III-16) ; dans les spectres de fluorescence induite par les raies à 4765 Å, 4880 Å, 4965 Å, 5017 Å, il apparaît des séries de raies Q intenses, jusqu'à 9300 cm^{-1} , distantes d'une énergie du même ordre de grandeur que les doublets ; dans les spectres de fluorescence induite par les raies à 5017 Å et à 5145 Å, les raies les plus intenses des doublets sont entourées de raies de relaxation.



* relaxations

Figure III-16 : Doublets de fluorescence induite par la raie laser à 5017 Å vers les niveaux V de l'état $(2) \ ^1\Sigma_g^+$.

2. Etats électroniques de la transition.

L'étude des raies de relaxation autour des doublets les plus intenses montre que l'état supérieur de la transition est comme précédemment l'état $E \ ^1\Sigma_u^+$. D'après la description des spectres l'état inférieur doit être également un état de symétrie $\ ^1\Sigma_g^+$. D'après les nombres d'ondes des raies de fluorescence, T_e est de l'ordre de 13000 cm^{-1} . Il s'agit de l'état $(2) \ ^1\Sigma_g^+$ se dissociant en $[\text{Cs}(6s \ ^2S) + \text{Cs}(6p \ ^2P)]$. Les constantes caractéristiques de cet état ont été calculées théoriquement par Jeung et al. [24]. Par contre, il n'existe aucune donnée expérimentale sur cet état.

Remarque : L'état électronique inférieur des raies Q observées est également l'état $(2) \ ^1\Sigma_g^+$. L'état supérieur est l'état d'où proviennent les séries de raies isolées observées dans le visible et vers 4700 cm^{-1} (§.B.3.c) et §.D.2.).

3. Analyse des spectres.

Le traitement de ces spectres est semblable à celui effectué au §. D.3.. La détermination des nombres quantiques de rotation relatifs aux raies accompagnées de relaxations est facile. Celle des nombres quantiques vibrationnels de l'état inférieur des transitions repérées par ces raies est fixée grâce à l'observation de séries dont le doublet de plus grand nombre d'ondes est intense : ce dernier doublet doit correspondre à des transitions vers le niveau $v''=0$. Les données expérimentales sur les séries dont le niveau d'origine (v'_0, J'_0) est connu servent à calculer une première fois les constantes spectroscopiques de l'état $(2) \ ^1\Sigma_g^+$. Ces calculs sont utilisés pour attribuer les nombres (v'', J'') et (v'_0, J'_0) des autres raies de fluorescence. L'ensemble de toutes ces données sert à établir un nouveau tableau de constantes spectroscopiques de l'état $(2) \ ^1\Sigma_g^+$.

Dans ce travail, l'ensemble des niveaux (v'_0, J'_0) de l'état

$E \ ^1\Sigma_u^+$, origine des transitions observées, est inclus dans l'ensemble des niveaux (v'_0, J'_0) déjà répertoriés. Les niveaux (v'', J'') attribués sont au nombre de 460 avec $0 \leq v'' \leq 40$ et $J'' \leq 271$.

4. Résultats.

Les constantes spectroscopiques de l'état $(2) \ ^1\Sigma_g^+$ calculées à partir de ces observations ont été reprises et calculées avec plus de précision à l'aide de spectres enregistrés avec d'autres raies laser excitatrices (cf. F.). C'est pourquoi les résultats sur l'état $(2) \ ^1\Sigma_g^+$ seront décrits dans le paragraphe F. . Toutefois, on peut signaler ici la grande harmonicité de cet état : l'écart vibrationnel $\Delta_{v+1/2} G(J)$ est compris entre 22,910 et 23,410 cm^{-1} pour toutes les séries étudiées. L'énergie T_e de cet état, calculée suivant la méthode exposée au C.3.b) est $T_e = 12114,09 \text{ cm}^{-1}$.

F - Fluorescence à partir des états $C \ ^1\Pi_u$ ou $D \ ^1\Sigma_u^+$ de Cs_2 .

1. Enregistrement et description des spectres.

Les raies laser utilisées pour peupler les états C ou D de Cs_2 sont, d'une part, une raie d'un laser à krypton ionisé à 6471 Å de puissance 4 W et, d'autre part, dix raies obtenues grâce au laser à colorant en anneau excité par la raie 5145 Å du laser à Ar^+ ; ce laser à colorant a une puissance de 400 mW vers 5800 Å. Les longueurs d'onde de ces raies sont données dans le Tableau III-11.

La fluorescence étudiée se situe dans l'infrarouge. Le filtre placé à l'entrée de l'interféromètre est celui décrit au §.D.1. : il isole la région spectrale de 3500 à 5400 cm^{-1} . La limite de résolution des spectres est de $\delta\sigma = 0,009 \text{ cm}^{-1}$.

a) Fluorescence induite par la raie laser à 6471 Å.

La raie à 6471 Å du laser à Kr^+ a une largeur de 0,2 cm^{-1} , elle excite donc de nombreux niveaux rovibrationnels de l'état X. Le spectre obtenu est complexe et son étude se poursuit. La partie analysée est constituée de trois séries de doublets de 3500 à 4500 cm^{-1} et de trois autres séries de doublets d'écart vibrationnel différent de 4600 à 5000 cm^{-1} dont il sera question au §.3..

b) Fluorescence induite par les raies du laser à colorant.

Ces raies laser sont beaucoup plus fines que les raies fixes des lasers à Kr^+ ou Ar^+ , elles ont une largeur de l'ordre du mK. Le nombre de niveaux (v''_0, J''_0) excités est donc beaucoup plus faible. Les spectres obtenus sont plus clairs. Ils sont constitués de quelques séries de doublets (et de quelques séries de triplets pour des raies excitatrices de longueurs d'onde inférieures à 5900 Å) situés entre 3900 et 4600 cm^{-1} , accompagnés de nombreuses relaxations (cf. Figure III-17).

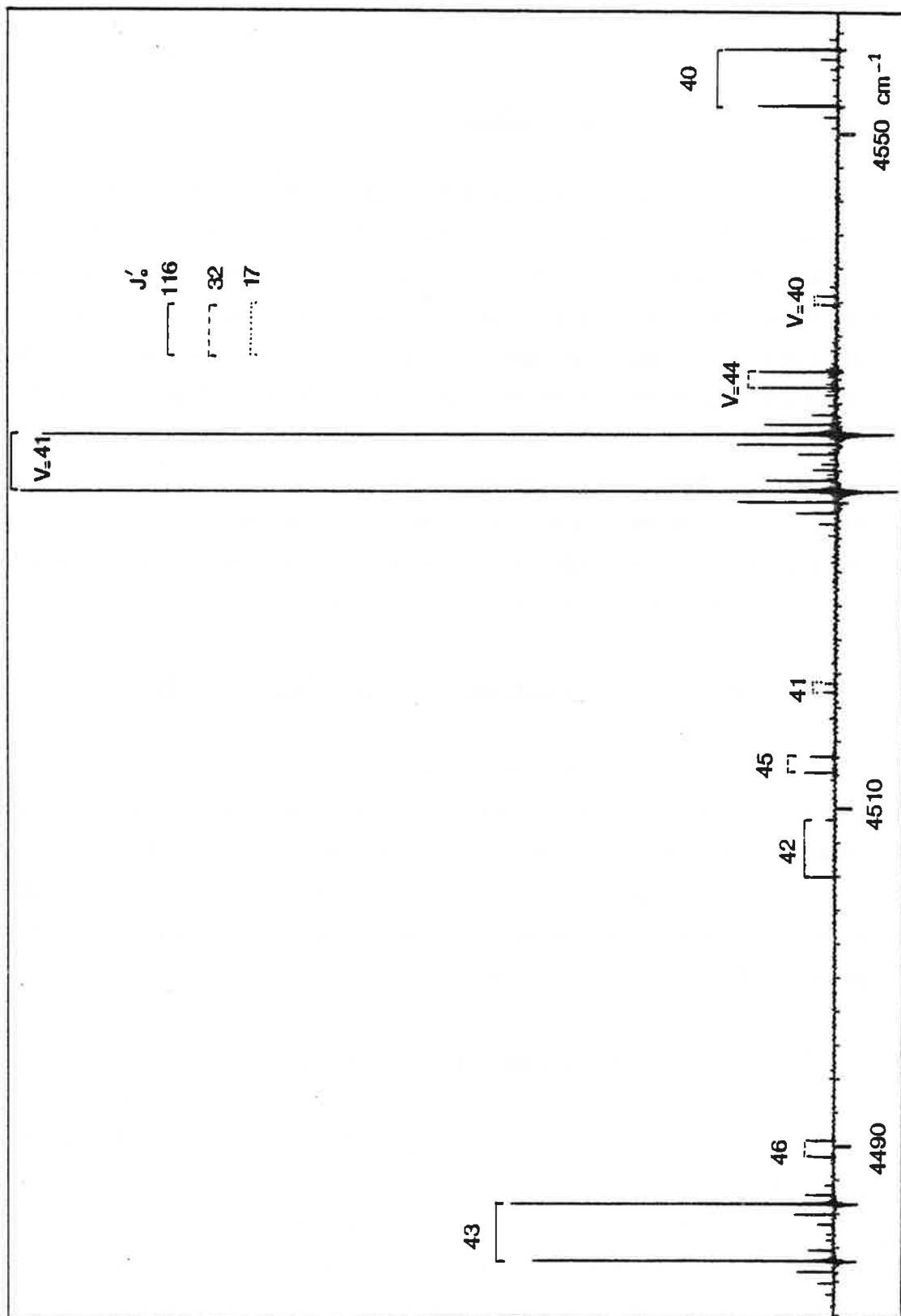


Figure III-17 : Doublets (avec relaxation) de fluorescence induite par la raie laser à 5704 Å vers les niveaux V de l'état (2) $1 \Sigma_g^+$.

2. Etude des spectres de doublets : état (2) $^1\Sigma_g^+$.

a) Analyse des transitions observées.

- Etats supérieurs peuplés par les raies laser.

La fluorescence induite par des raies laser aux environs de 5700 Å a été analysée dans le visible par l'équipe de Demtröder [20]. L'état électronique supérieur des transitions qu'ils ont analysées (état peuplé par les raies laser) est l'état D $^1\Sigma_u^+$. L'état C $^1\Pi_u$ a une énergie un peu plus faible. Raab et al. [19] donne les constantes spectroscopiques de cet état en précisant qu'il est perturbé notablement pour des niveaux vibrationnels supérieurs à $v'=10$. Les états C et D sont fortement perturbés et appartiennent au même domaine d'énergie. Il s'ensuit que pour notre étude nous ne connaissons pas a priori pour la plupart des raies laser utilisées quel état électronique supérieur est peuplé.

- Etat inférieur.

Les doublets décrits dans le §.1. ont les caractéristiques des doublets étudiés dans la partie E. : la valeur $\Delta G_{v+1/2}(J)$ dans ces nouveaux spectres ne varie guère suivant le niveau v'' et vaut environ 23 cm^{-1} . L'état électronique inférieur est donc l'état (2) $^1\Sigma_g^+$. D'après l'énergie de ce niveau, l'énergie des raies de fluorescence observées et l'énergie des niveaux C et D ($15948,7 \text{ cm}^{-1}$ et 16720 cm^{-1}), on voit que la fluorescence étudiée est bien la fluorescence à partir des états peuplés par les raies laser. L'obtention de doublets ne permet pas de distinguer si l'état supérieur est l'état C ou l'état D. En effet, si les transitions $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ se font toujours sous forme de doublets (il s'agit de transitions (e) \leftrightarrow (e)), les transitions $^1\Pi_u \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ se font soit sous forme de raies Q si la raie laser coïncide avec une transition $\Delta J=0$, soit sous forme de doublets P R si la raie laser coïncide avec une transition $\Delta J=\pm 1$ entre les états X $^1\Sigma_g^+$ et $^1\Pi_u$ (cf. §.C.3.a)).

Tableau III-11

Longueurs d'onde excitatrices et transitions correspondantes.

| Raies du laser à colorant | | Niveaux $X \ ^1\Sigma_g^+$ excités | Energie des niveaux excités (cm^{-1}) | Energie des niveaux supérieurs et nombre quantique J | |
|---------------------------|---------------------------|--|--|--|---------|
| $\lambda \text{ \AA}$ | $\sigma_{\text{cm}^{-1}}$ | | | | |
| 5689,31 | 17576,821 | v = 0 J = 49 | 49,711 | 17626,532 | J = 48 |
| 5683,21 | 17595,690 | v = 0 J = 43 | 43,173 | 17638,863 | J = 44 |
| " | " | v = 1 J = 66 | 114,553 | 17710,250 | J = 65 |
| " | " | v = 1 J = 133 | 270,361 | 17865,992 | J = 132 |
| " | " | v = 1 J = 187 | 469,969 | 18065,621 | J = 186 |
| 5703,924 | 17531,789 | v = 1 J = 18 | 66,849 | 17598,687 | J = 17 |
| " | " | v = 3 J = 33 | 159,144 | 17690,975 | J = 32 |
| " | " | v = 0 J = 115 | 176,839 | 17708,628 | J = 116 |
| 5797,132 | 17249,9 | v = 3 J = 47 | 172,357 | 17422,290 | J = 46 |
| " | " | v = 1 J = 77 | 133,040 | 17382,940 | J = 78 |
| 5657,83 | 17674,625 | v = 0 J = 53 | 54,537 | 17729,176 | J = 52 |
| " | " | v = 0 J = 55 | 57,089 | 17731,714 | J = 56 |
| " | " | v = 2 J = 87 | 193,795 | 17868,256 | J = 86 |
| 6175,63 | 16192,667 | v = 14 J = 71 | 649,952 | 16842,689 | J = 70 |
| " | " | v = 11 J = 224 | 1040,834 | 17233,499 | J = 223 |
| " | " | v = 9 J = 274 | 1238,555 | 17431,159 | J = 273 |
| 6000,34 | 16665,722 | v = 7 J = 42 | 331,386 | 16997,108 | J = 41 |
| " | " | v = 6 J = 59 | 310,641 | 16976,351 | J = 60 |
| " | " | v = 7 J = 77 | 379,864 | 17045,565 | J = 78 |
| 5900,30 | 16948,295 | v = 4 J = 24 | 194,404 | 17142,735 | J = 23 |
| " | " | v = 3 J = 77 | 215,984 | 17164,279 | J = 78 |
| 5849,36 | 17095,857 | v = 6 J = 90 | 364,353 | 17460,216 | J = 89 |
| " | " | v = 2 J = 109 | 244,131 | 17339,993 | J = 110 |
| " | " | v = 3 J = 248 | 852,345 | 17948,101 | J = 249 |
| 5836,78 | 17132,73 | v = 5 J = 134 | 437,560 | 17570,292 | J = 133 |
| " | " | v = 1 J = 161 | 365,749 | 17498,479 | J = 162 |

Raie 6471 \AA du laser Kr^+ :

Niveaux

| (v''_0, J''_0) excités [$X \ ^1\Sigma_g^+$] | $v''_0=22 \ J''_0=179$ | $v''_0=21 \ J''_0=71$ | $v''_0=21 \ J''_0=70$ |
|---|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Energie des niveaux | | | |
| (v'_0, J'_0) peuplés [$C \ ^1\Pi_u$] | $v'_0=13 \ J'_0=180$ | $v'_0=12 \ J'_0=72$ | $v'_0=12 \ J'_0=71$ |
| | 16708,671 | 16371,336 | 16369,695 |

Grâce aux calculs sur l'état $(2) \ ^1\Sigma_g^+$ effectués à partir des données décrites dans la partie E., nous avons pu déterminer les niveaux rovibrationnels (v'', J'') peuplés par les raies de fluorescence et calculer leur énergie ; en ajoutant les nombres d'ondes des raies des spectres étudiés, nous obtenons l'énergie des niveaux (v'_0, J'_0) peuplés par les raies laser. Ces énergies sont répertoriées sur le Tableau III-11 où figurent également les nombres d'ondes des raies laser excitatrices. Seuls les niveaux (v'_0, J'_0) peuplés par la raie du laser à krypton ont une énergie inférieure à 16720 cm^{-1} , ce sont donc des niveaux de l'état $C \ ^1\Pi_u$; nous avons calculé le nombre v'_0 de ces niveaux d'après les constantes moléculaires de la référence [19]. L'attribution des autres niveaux vibrationnels v'_0 n'est pas possible actuellement en raison du peu d'information disponible sur les hauts niveaux de l'état C et sur l'état D.

b) Résultats.

- Constantes moléculaires de l'état $(2) \ ^1\Sigma_g^+$.

Les nombres quantiques de rotation relatifs aux transitions observées sont peu nombreux et inférieurs à 200 ; en revanche, les niveaux vibrationnels atteints par les raies de fluorescence sont très nombreux et vont jusqu'à $v''=67$. Ces nouvelles données permettent d'obtenir des constantes spectroscopiques pour l'état $(2) \ ^1\Sigma_g^+$ fiables sur un domaine plus étendu de niveaux vibrationnels. Ces constantes, calculées par la méthode des moindres carrés, sont données dans le Tableau III-12. Le nombre de données expérimentales sur l'état $(2) \ ^1\Sigma_g^+$ est de 501 nombres d'ondes utilisés, l'écart type est $\sigma = 2,9.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, donc très faible.

La constante spectroscopique $\omega_e x_e$ est exceptionnellement faible en raison de la grande harmonicité de l'état $(2) \ ^1\Sigma_g^+$; le niveau $v''=67$ est encore loin de la dissociation puisque, jusqu'à ce niveau, les écarts $\Delta G_{v+1/2}(J)$ ne diminuent pas fortement.

| $k \backslash i$ | 0 | 1 | 2 | 3 |
|------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| 0 | 12114.090 (20) | 7.45438 (174) 10^{-3} | 2.9584 (462) 10^{-9} | 1.687 (353) 10^{-15} |
| 1 | 23.35086 (108) | 1.058 (937) 10^{-7} | -5.951 (256) 10^{-12} | -3.09 (205) 10^{-17} |
| 2 | 0.72339 (943) 10^{-2} | -1.1521 (301) 10^{-6} | 1.702 (294) 10^{-13} | |
| 3 | -2.5728 (353) 10^{-4} | 1.2569 (728) 10^{-9} | | |
| 4 | 1.2243 (553) 10^{-6} | -8.070 (823) 10^{-12} | | |
| 5 | -4.754 (301) 10^{-9} | | | |

Tableau III-12

Constantes moléculaires Y_{ik} de l'état (2) ${}^1\Sigma_g^+$ de CS_2 (en cm^{-1}).

D'après les calculs théoriques, cet état se dissocie en $[\text{Cs } (6s^2S) + \text{Cs } (6p^2P)]$. Dans la nomenclature du cas (c) de Hund, il existe un état 0_g^+ se dissociant en $[\text{Cs } (6s^2S) + \text{Cs } (6p^2P_{1/2})]$ et un autre en $[\text{Cs } (6s^2S) + \text{Cs } (6p^2P_{3/2})]$; d'autre part, les seuls états du cas (a) de Hund pouvant correspondre à un état 0_g^+ sont les états $1_{\Sigma_g}^+$ et une composante de l'état $3\Pi_g$. Si l'on applique le raisonnement explicité au §.C.3.d), l'état $3\Pi_g$ étant d'énergie plus grande que l'état $1_{\Sigma_g}^+$ d'après [24], ce dernier état se dissocie en $[\text{Cs } (6s^2S) + \text{Cs } (6p^2P_{1/2})]$

$$D_e((2) 1_{\Sigma_g}^+) = D_e(X 1_{\Sigma_g}^+) + E(\text{Cs } (6p^2P_{1/2})) - T_e((1) 1_{\Sigma_g}^+)$$

$$D_e((2) 1_{\Sigma_g}^+) = 2712 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$$

$$(T(v''=67, J''=0) = 1548,72 \text{ cm}^{-1} \text{ donc } T(v''=67, J''=0) \ll D_e((2) 1_{\Sigma_g}^+)).$$

Le tableau suivant donne les principales constantes de l'état $(2) 1_{\Sigma_g}^+$ obtenues par cette méthode et calculées théoriquement par Jeung et al. [24]

| | T_e cm^{-1} | ω_e cm^{-1} | R_e Å | D_e cm^{-1} |
|----------------------|---------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------------|
| Jeung et al. [24] | 12000 | 9 | 5,53 | 2824 |
| nos résultats | 12114,09 | 23,350 | 5,5509 | 2712 |

La comparaison des deux séries de résultats montre un bon accord excepté pour la valeur de ω_e (accord toutefois moins spectaculaire que pour l'état $(1) 1_{\Pi_g}$). Cet écart est dû au nombre assez faible de points calculés sur la courbe de potentiel théorique de l'état $(2) 1_{\Sigma_g}^+$: l'incertitude sur ω_e calculé est très grande puisque à un point calculé près cette valeur varie entre 9 et 21 cm^{-1} [J. P. Malrieu]. La valeur de D_e "théorique" est ramenée à 2455 cm^{-1} en tenant compte de la structure fine de l'état $6p^2P$, valeur légèrement inférieure à la valeur expérimentale (l'écart entre

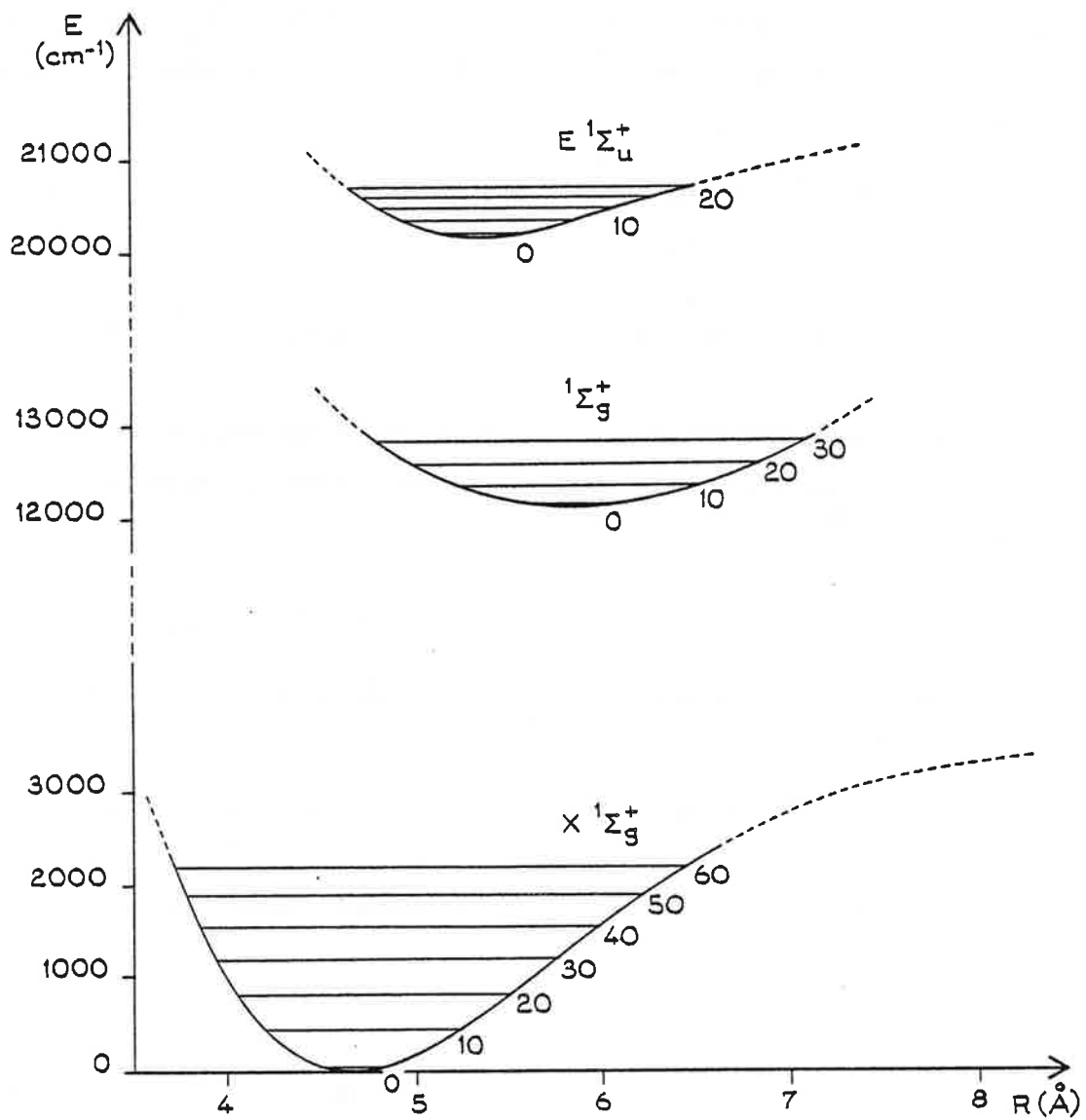


Figure III-18

Courbes de potentiel R.K.R. des états $E \ 1\Sigma_u^+$, $(2) \ 1\Sigma_g^+$ et $X \ 1\Sigma_g^+$.

les deux résultats sur D_e est alors du même ordre que celui calculé au §.C.3.d)).

Remarque : La relation de Kratzer $D_e = \frac{4 B_e^3}{\omega_e^2}$ donne une valeur
 $D_e = 3,0387 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ très proche de la valeur
 $D_e = 2,9584 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ du Tableau III-12 ; cela confirme
 la cohérence de nos constantes.

- Potentiel R.K.R..

La courbe de potentiel tracée grâce aux points tournants calculés par la méthode R.K.R. répertoriés dans le Tableau III-13 est représentée sur la Figure III-18.

Nous avons également calculé les facteurs de Franck-Condon pour les transitions $E \ ^1\Sigma_u^+ \longleftrightarrow (2) \ ^1\Sigma_g^+$ pour confirmer l'attribution des nombres quantiques vibrationnels des niveaux analysés de l'état $(2) \ ^1\Sigma_g^+$. La Figure III-19 permet de comparer l'intensité des raies de fluorescence expérimentales et les facteurs de Franck-Condon calculés pour $J''=180 \ v''_0=4$ et montre la validité de notre attribution.

Remarque : Le spectre de fluorescence induite par la raie à 4765 \AA (cf. E.1.) contient 2 séries Q particulièrement nettes et longues. Nous avons dressé le tableau des écarts $\Delta_{v+1/2} G(J)$ mesurés sur ce spectre et celui des écarts vibrationnels des mêmes séries observées dans le visible ; en comparant les tableaux avec ceux des écarts calculés sur l'état $(2) \ ^1\Sigma_g^+$ et $X \ ^1\Sigma_g^+$ d'après nos résultats et ceux de la réf. [20], nous avons pu déterminer les nombres (v'', J'') pour ces deux états auxquels correspondent les deux séries de raies Q (voir B.3.c)).

Tableau III-13

Points tournants du potentiel R.K.R. de l'état $(2) \ ^1\Sigma_g^+$

| v | G(v) (cm^{-1}) | R _{min} (Å) | R _{max} (Å) |
|----|---------------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 11,6816 | 5,6861447 | 5,9808471 |
| 1 | 35,0472 | 5,580973 | 6,0923704 |
| 2 | 58,4246 | 5,5117056 | 6,1703186 |
| 3 | 81,8123 | 5,4552632 | 6,2343968 |
| 4 | 105,2090 | 5,4070320 | 6,2903415 |
| 5 | 128,6133 | 5,3643830 | 6,3407804 |
| 6 | 152,0239 | 5,3258496 | 6,3871787 |
| 7 | 175,4395 | 5,2905141 | 6,4304526 |
| 8 | 187,8587 | 5,2577570 | 6,4712205 |
| 9 | 222,2803 | 5,2271365 | 6,5099229 |
| 10 | 245,7031 | 5,1983240 | 6,5468871 |
| 11 | 269,1256 | 5,1710675 | 6,5823639 |
| 12 | 292,5469 | 5,1451684 | 6,6165508 |
| 13 | 315,9655 | 5,1204671 | 6,6496064 |
| 14 | 339,3803 | 5,0968326 | 6,6816605 |
| 15 | 362,7901 | 5,0741562 | 6,7128209 |
| 16 | 386,1938 | 5,0523462 | 6,7431781 |
| 17 | 409,5902 | 5,0313245 | 6,7728095 |
| 18 | 432,9780 | 5,0110239 | 6,8017812 |
| 19 | 456,3564 | 4,9913861 | 6,8301507 |
| 20 | 479,7240 | 4,9723601 | 6,8579682 |
| 21 | 503,0798 | 4,9539009 | 6,8852778 |
| 22 | 526,4228 | 4,9359686 | 6,9121186 |
| 23 | 549,7519 | 4,9185278 | 6,9385254 |
| 24 | 573,0661 | 4,9015466 | 6,9645293 |
| 25 | 596,3642 | 4,8849964 | 6,9901584 |
| 26 | 619,6454 | 4,8688512 | 7,0154380 |
| 27 | 642,9086 | 4,8530876 | 7,0403908 |
| 28 | 666,1528 | 4,8376841 | 7,0650380 |

Tableau III-13 (suite)

| | | | |
|----|----------|-----------|-----------|
| 29 | 689,3771 | 4,8226211 | 7,0893984 |
| 30 | 712,5805 | 4,8078807 | 7,1134896 |
| 31 | 735,7622 | 4,7934463 | 7,1373277 |
| 32 | 758,9211 | 4,7793029 | 7,1609274 |
| 33 | 782,0565 | 4,7654363 | 7,1843024 |
| 34 | 805,1673 | 4,7518335 | 7,2074655 |
| 35 | 828,2528 | 4,7384824 | 7,2304284 |

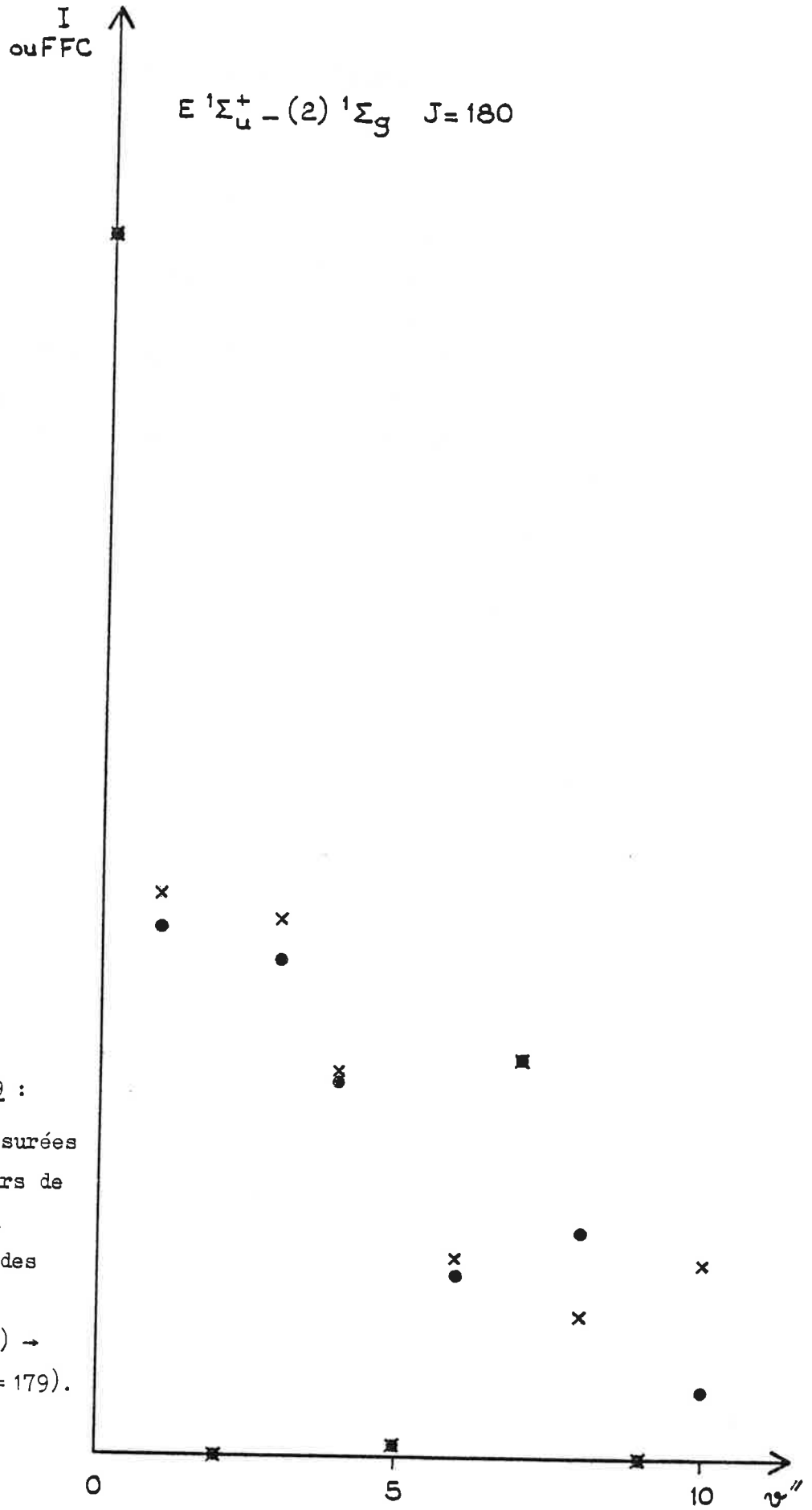


Figure III-19 :

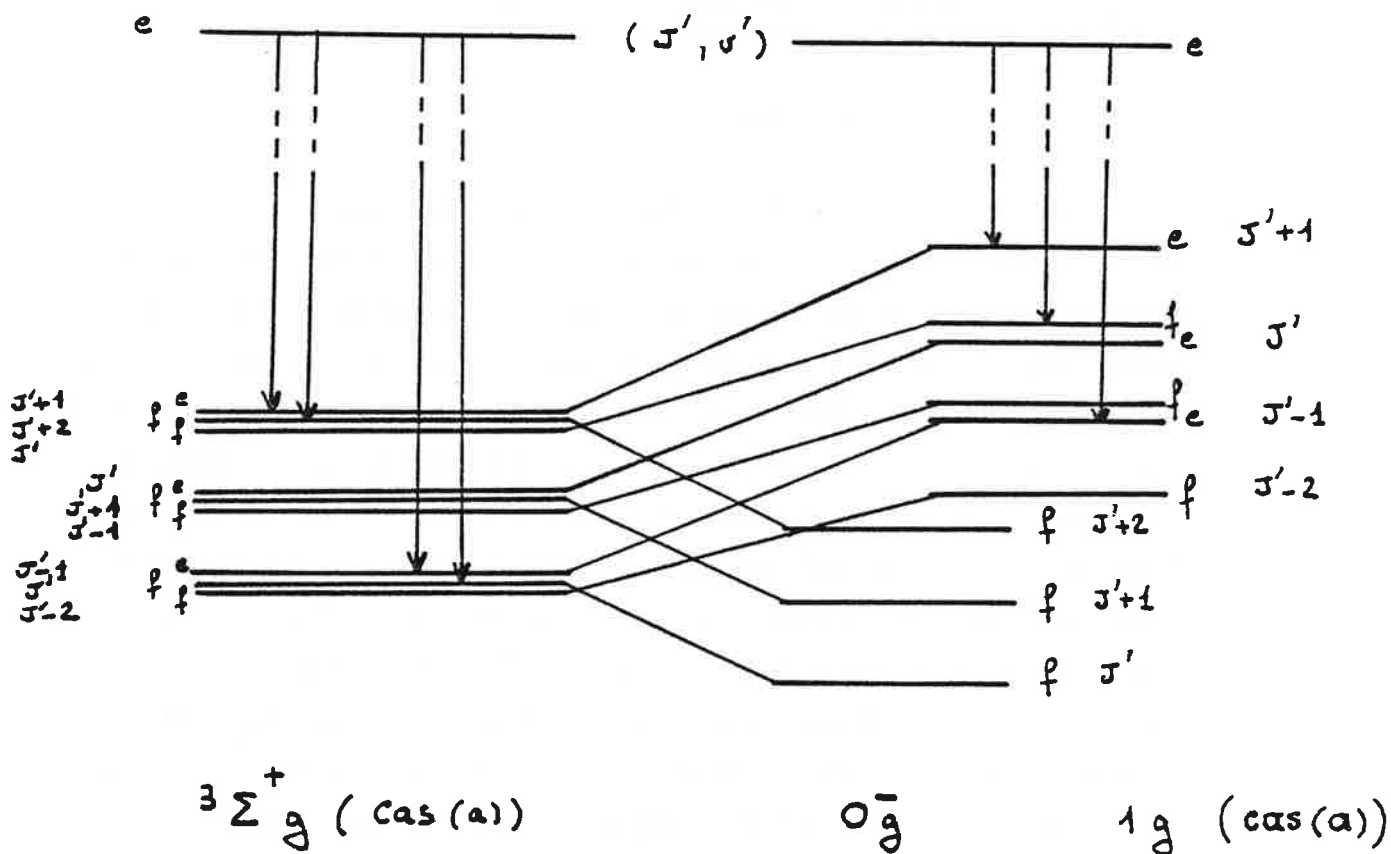
Intensités mesurées
(x) et facteurs de
Franck-Condon
calculés (•) des
transitions
($v'_0=4, J'_0=180$) →
($v'', J''=179$).

3. Etude des spectres de triplets : état ${}^3\Sigma_g^+$.

a) Etats électroniques de la transition.

La détermination de l'état électronique inférieur des transitions observées sous forme de séries de triplets est délicate. Sur quelques spectres, on observe des raies de relaxation autour de certains triplets. Par des calculs semblables à ceux du §.C.4.a), nous obtenons les valeurs $\Delta_v, F(J')$. Ces écarts calculés sur les nombres d'ondes des raies P et R des triplets et de leurs relaxations sont identiques à ceux calculés sur les nombres d'ondes des raies P et R des doublets et de leurs relaxations dans un même spectre. Il s'ensuit que l'état supérieur des doublets et des triplets est le même. L'état électronique inférieur a donc une énergie T_e de l'ordre de 12000 cm^{-1} . D'après les calculs théoriques de Jeung et al. [24], le seul état existant à cette énergie et de symétrie gérée est l'état ${}^3\Sigma_g^+$. La transition ${}^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^+$ est beaucoup moins intense que la transition ${}^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ puisqu'elle viole la règle de sélection $\Delta S=0$, mais elle est possible car la molécule de césium est une molécule lourde (voir Chapitre I.B.1.).

Si l'on étudie les états ${}^1\Sigma_u^+$ et ${}^3\Sigma_g^+$ dans le cadre du cas (a) de Hund, on voit que la désexcitation d'un niveau (v'_0, J'_0) de ${}^1\Sigma_u^+$ vers un niveau v'' de l'état ${}^3\Sigma_g^+$ est composée de quatre raies (Figure III-20). Dans le cadre du cas (c) de Hund, l'état ${}^1\Sigma_u^+$ devient l'état O_u^+ et l'état ${}^3\Sigma_g^+$ se décompose en deux états : un état O_g^- et un état 1_g . Les transitions $O^+ \leftrightarrow O^-$ sont interdites (Chapitre I.A.6.). Les transitions $O_u^+ \rightarrow 1_g$ sont semblables aux transitions ${}^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Pi_g$ décrites au §.C.3.a) : on retrouve alors des séries de triplets P, Q, R (cf. Figure III-20).



Dans le spectre de fluorescence induite par la raie 6471 Å du laser à Kr^+ on n'observe pas de triplets. Cela est tout à fait justifié par le fait que cette raie peuple l'état C et non l'état D. Les transitions C $1\Pi_u \rightarrow 3\Sigma_g^+$ sont différentes des transitions D $1\Sigma_u^+ \rightarrow 3\Sigma_g^+$. En notation du cas (c), il s'agit de transitions $1_u \rightarrow 1_g$ ou $1_u \rightarrow 0_g^+$. Les transitions $1_u \rightarrow 1_g$ font apparaître des séries de doublets car c'est une transition telle que $\Delta\Omega=0$ donc $\Delta J=0$ est défavorisé. Le dédoublement Λ (ou Ω dans le cas (c)) ne double pas le nombre de raies observables à cause des règles de sélection sur les parités totales (+) ou (-) des niveaux rovibrationnels. Les transitions $1_u \rightarrow 0_g^-$ font apparaître soit des séries de doublets, soit des séries de raies Q : si le niveau J'_0 peuplé par la raie laser est un niveau e, la désexcitation radiative vers 0_g^- qui n'a que des niveaux f, produit une série de raies Q ; s'il s'agit d'un niveau f, la désexcitation radiative produit une série de doublets P et R ; donc si l'excitation laser se fait suivant

une raie Q de la transition $X \ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow C \ ^1\Pi_u$, on observera des doublets et si l'excitation se fait suivant une raie P ou R, on observera des raies Q. Dans le spectre enregistré avec la raie à 6471 Å, il existe effectivement des séries de doublets qui ne correspondent pas à la désexcitation $\ ^1\Pi_u \rightarrow \ ^1\Sigma_g^+$ et dont les écarts vibrationnels $\Delta_{v+1/2} G(J)$ sont du même ordre de grandeur que les écarts vibrationnels mesurés dans les spectres de triplets : ils appartiendraient à l'état $\ ^1_g$. Il existe également de nombreuses autres raies non encore classées.

Dans les spectres de fluorescence induite par les raies laser à $6175,61 \text{ cm}^{-1}$ et $6000,33 \text{ cm}^{-1}$, on n'observe pas de triplets. Cela ne prouve pas que l'état peuplé par le laser n'est pas l'état $D \ ^1\Sigma_u^+$, cela peut signifier que la probabilité de transition vers la composante $\ ^1_g$ de l'état $\ ^3\Sigma_g^+$ est très insuffisante.

b) Résultats.

Quelques séries ont été classées. L'attribution des nombres quantiques de vibration des niveaux (v'' , J'') observés ne peut pas être faite avec certitude ; d'autres données sont nécessaires pour construire un potentiel R.K.R. et calculer les valeurs des facteurs de Franck et Condon en faisant varier la numérotation vibrationnelle.

Nous avons calculé par moindres carrés les premiers coefficients de Dunham de la composante $\ ^1_g$ de l'état $\ ^3\Sigma_g^+$. De même que dans l'étude de l'état $\ ^1\Pi_g$, nous n'avons pris en compte que les raies P et R, ce sont donc les constantes spectroscopiques de la composante $\ ^1_g$ de l'état $\ ^3\Sigma_g^+$ qui sont calculées. Ces constantes constituent une première approche des véritables coefficients Y_{ik} ; nous avons appliqué une attribution en nombre quantique vibrationnelle arbitraire pour les obtenir.

Les premiers résultats donnent les valeurs suivantes :

$$B_e = 8.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha_e = 0,3.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_e = 27,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_e x_e = 0,4.10^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

et, en appliquant l'équation III-8 : $R_e = 5,63 \text{ \AA}$.

La valeur de T_e ne peut être calculée actuellement puisque l'attribution en nombres quantiques vibrationnels des niveaux analysés n'est pas définitive.

Nous pourrions déterminer plus précisément les constantes spectroscopiques de l'état ${}^3\Sigma_g^+$ (composante 1_g) à l'aide de nouveaux spectres de fluorescence induite par de nouvelles longueurs d'onde laser entre 5000 et 6500 \AA . Ces spectres sont en cours d'interprétation.

Conclusion.

Notre étude a permis l'analyse de cinq états électroniques sur lesquels les données expérimentales étaient soit inexistantes, soit très incomplètes. En particulier, grâce à l'utilisation de la méthode de fluorescence induite par laser et de la spectroscopie dans l'infrarouge, nous avons pu caractériser pour la première fois plusieurs états de symétrie gérade. La Figure III-21 montre les transitions étudiées entre les différents états électroniques décrits dans ce chapitre.

L'étude de l'état $E \text{ } {}^1\Sigma_u^+$ est la première étude aussi étendue sur un état déjà haut en énergie pour la molécule de Cs_2 dont le spectre est dense.

L'étude des états (1) ${}^1\Pi_g$ et (2) ${}^1\Sigma_g^+$, qui est la première analyse expérimentale de ces états, a montré la grande valeur des études théoriques de Jeung et al. [24] sur Cs_2 à l'aide desquelles notre travail a pu commencer.

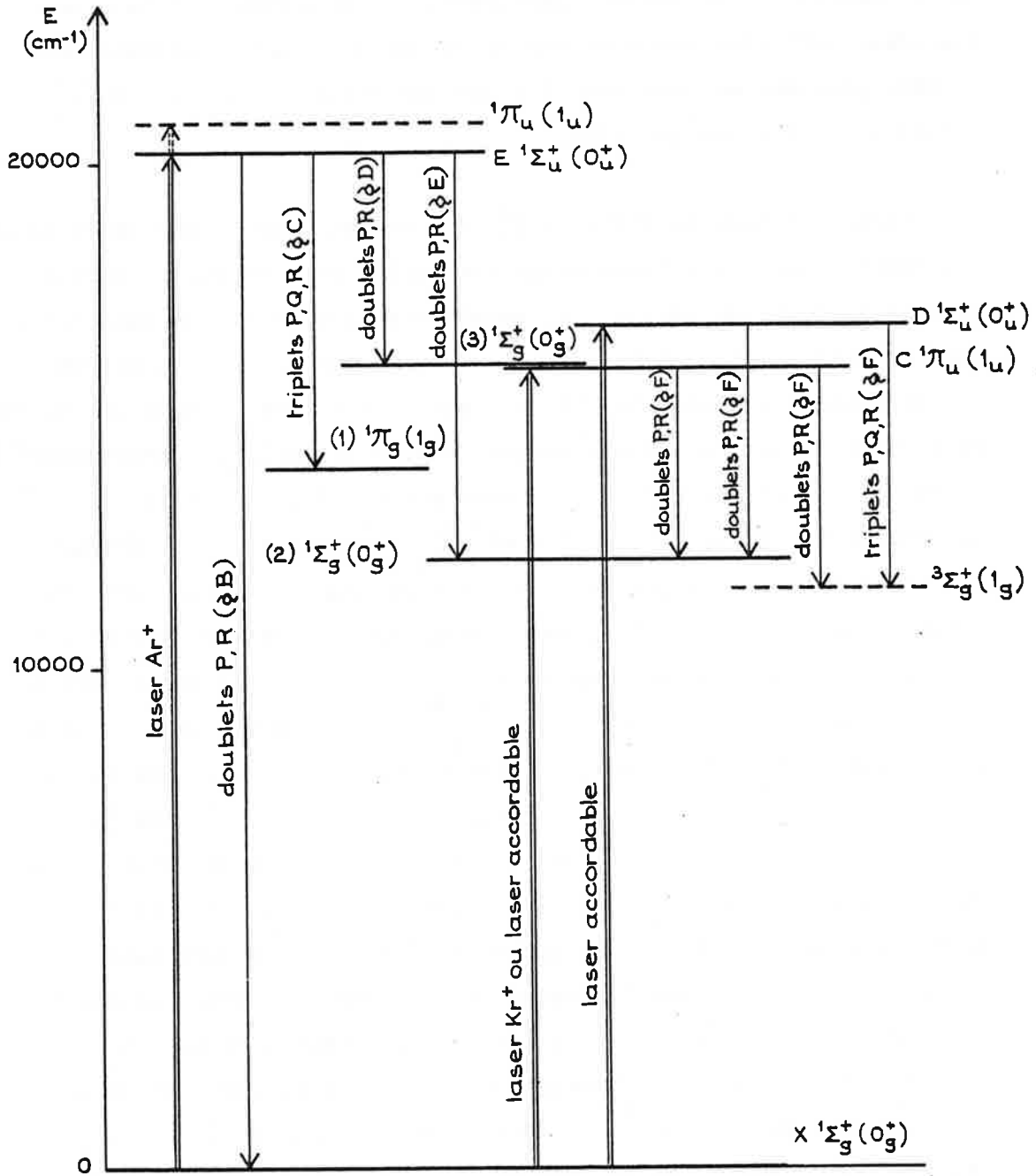


Figure III-21

Etats électroniques impliqués dans les transitions étudiées
(les états en pointillés sont en cours d'étude).

L'étude de l'état $(3) \ ^1\Sigma_g^+$, situé à une énergie de 16000 cm^{-1} , est limitée aux premiers niveaux vibrationnels mais elle montre que cette énergie, de nombreuses perturbations compliquent l'étude des spectres, perturbations dues aux croisements d'états électroniques. Le même problème se pose dans l'étude des états $C \ ^1\Pi_u$ et $D \ ^1\Sigma_u^+$ situés à la même énergie [19].

Enfin, l'étude de l'état $\ ^3\Sigma_g^+$ qui est en cours donne un résultat important : les transitions singulet-triplet ne sont pas interdites dans la molécule de césium. Il semble donc que le cas de Hund décrivant le plus exactement la molécule soit le cas (c). Cela ne remet pas en cause les résultats obtenus dans ce chapitre, puisque les autres états étudiés sont des états singulets pour lesquels la correspondance entre cas (a) et cas (c) se fait sans ambiguïté : les états $\ ^1\Sigma^+$ deviennent des états 0^+ et l'état $\ ^1\Pi_g$ s'écrit $\ 1_g$. L'écriture de ces états dans le cas (a) de Hund n'est pas justifiée pour des états comme l'état noté $(3) \ ^1\Sigma_g^+$, pour lequel nous ne pouvons actuellement s'il s'agit de la composante 0_g^+ d'un état qui serait triplet dans la notation (a) ou de l'état $\ ^1\Sigma_g^+$ (la même question se pose pour l'état noté $\ ^1\Pi_u$ d'énergie plus élevée que l'état E). En ce qui concerne l'état E, s'il se dissocie en $[Cs [7s \ ^2S_{1/2}] + Cs [6s \ ^2S_{1/2}]]$, la notation en cas (a) ou en cas (c) de Hund n'a que peu d'importance puisque seul l'état $\ ^1\Sigma_u^+$ peut correspondre à l'état 0_u^+ et réciproquement. Nous avons maintenu la notation du cas (a) de Hund dans toute cette étude principalement à cause des comparaisons avec les calculs théoriques de Jeung et al. [24] (justifiant l'écriture des états (1) $\ ^1\Pi_g$ et (2) $\ ^1\Sigma_g^+$). L'analyse complète des spectres de triplets (en particulier des raies Q) décrits dans la partie §.F. apportera des précisions sur cette composante $\ 1_g$ de l'état triplet et devrait montrer les différences avec l'état $\ ^3\Sigma_g^+$ tel qu'il serait décrit par le cas (a) de Hund, donnant ainsi des informations sur le cas intermédiaire entre cas (a) et cas (c) que constitue la molécule de césium diatomique.

Chapitre IV

SPECTROSCOPIE DE L'HYDRURE DE CESIUM : CsH .

L'étude spectroscopique de CsH dont les résultats sont décrits dans ce chapitre a pour but d'une part de déterminer la limite de dissociation de l'hydrure de césium qui fixe l'endoénergéticité de la réaction $\text{Cs} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ et, d'autre part, d'obtenir des données aussi précises que possible sur le système A-X choisi pour la détection optique du signal dans l'expérience de photochimie en faisceaux supersoniques croisés.

La première difficulté à surmonter est l'obtention d'hydrure de césium : la première partie (§.A.) décrit les diverses méthodes employées pour résoudre ce problème.

L'état fondamental $X \ ^1\Sigma^+$ est étudié à l'aide de spectres de fluorescence induite par laser enregistrés par spectrométrie de Fourier. L'observation de nombreux niveaux rotationnels et vibrationnels de cet état a conduit au calcul de constantes moléculaires précises concernant les niveaux profonds et à la détermination expérimentale de l'énergie

de dissociation (§.B.). Mais les spectres ainsi enregistrés ne permettent pas de caractériser l'état $A \ ^1\Sigma^+$. Les informations sur cet état sont données par des spectres d'absorption. L'enregistrement par T.F. de tels spectres s'est avérée impossible et il a fallu recourir à une autre technique d'analyse (§.C.). Les données alors obtenues sont peu nombreuses mais cependant très utiles à l'expérience de collisions réactives.

A - Obtention de l'hydrure de césium.

1. Méthode thermique.

Lorsque l'on place du césium et de l'hydrogène dans une cellule portée à une température assez élevée (400°C) à une pression de 20 Torr du mélange $H_2 + Cs$ au moins, on observe la formation d'hydrure de césium en faible quantité. Ce processus de formation n'est pas expliqué actuellement. La réaction $Cs + H_2 \rightarrow CsH + H(1)$ étant fortement endo-énergétique (2,7 eV), l'obtention thermique d'hydrure de césium semble nécessiter un grand nombre de collisions entre atomes et molécules et faire intervenir plusieurs mécanismes. Pour augmenter la formation de CsH, il faudrait élever la température. Si l'on utilise une cellule, la température est limitée expérimentalement à celle que peut supporter le verre Corning 1720 utilisé pour fabriquer les cellules (verre que n'attaque pas le césium), c'est-à-dire à 450°C et la quantité d'hydrure de césium est toujours faible. En particulier, elle n'est pas suffisante pour l'enregistrement par spectrométrie de Fourier de spectres d'absorption de CsH.

Pour pouvoir porter césium et hydrogène à une température plus élevée, Almy et Rassweiler [28], Ringström [55] utilisent de longs tubes en acier refroidis aux extrémités évitant le dépôt de césium sur les fenêtres. On peut également se servir d'un caloduc (cf. Chap. III.A.1.). Une nouvelle difficulté apparaît alors : le refroidissement provoque l'accumulation et la condensation de CsH en phase solide aux extrémités. L'hydrure de césium forme de petits cristaux qui obscurcissent rapidement le tube ou le heat-pipe, empêchant toute analyse de la lumière absorbée ou émise par la vapeur d'hydrure de césium. La durée d'émission du spectre est réduite ([28]) et ne permet pas d'effectuer un enregistrement à haute résolution par spectrométrie de Fourier.

L'étude de CsH nécessite des méthodes permettant soit une formation d'hydrure de césium en plus grande quantité, soit une détection optimale des molécules formées thermiquement (excitation ou désexcitation du plus grand nombre de molécules possibles). Ces deux problèmes peuvent être résolus grâce à l'utilisation du rayonnement laser.

2. Utilisation de l'excitation laser.

Plusieurs travaux ont montré que l'excitation du césium atomique de l'état fondamental $6s \ ^2S$ vers l'état $7p \ ^2P$ permet la formation de CsH en cellule en grande quantité. L'excitation du césium se fait par rayonnement laser ; elle comble l'endoénergéticité de la réaction (1) ; on observe dans la cellule contenant le césium et l'hydrogène la formation de particules solides de CsH sur le trajet du faisceau laser : c'est la "neige laser" [56][57].

Ce procédé efficace de formation d'hydrure de césium peut avoir un intérêt spectroscopique. L'hydrure de césium ainsi obtenu est excité à son tour par un rayonnement laser et la fluorescence induite par ce rayonnement est analysée. C'est le principe des expériences de Happer [30][32] et de Sze Chang Yang [26]. Nous avons utilisé cette méthode pour les études de spectroscopie par fluorescence induite par laser décrites dans la partie B..

Pour obtenir des raies d'absorption, nous éclairons par un rayonnement laser accordable en fréquence une cellule où CsH est formé thermiquement et nous détectons sur un photomultiplicateur la fluorescence induite totale. Les molécules d'hydrure de césium ne fluorescent que lorsqu'elles sont excitées par le rayonnement laser, c'est-à-dire lorsque le laser a une fréquence égale à celle d'une raie d'absorption de CsH. Malgré la faible quantité d'hydrure de césium dans la cellule, la fluorescence est tout à fait appréciable. Le rayonnement laser étant réglé sur la longueur d'onde d'une transition de CsH, il excite une

grande partie des molécules que son faisceau croise grâce à sa puissance, ce que ne pourrait faire la lumière blanche utilisée pour les spectres classiques d'absorption ; d'autre part, c'est la fluorescence totale, sans sélection étroite en longueur d'onde qui est recueillie sur le photomultiplicateur, donc un plus grand nombre de photons. Cette expérience sera décrite dans la partie C..

B - Etude de la fluorescence induite par laser à l'aide d'un laser à argon ionisé.

1. Dispositif expérimental.

Le montage est celui de la Figure III-3 où le caloduc contenant le césium est remplacé par une cellule en Corning 1720 contenant 1g de césium et de l'hydrogène à une pression de 20 Torr. Le four est porté à une température de 420°C ; la pression de vapeur de césium est alors de 20 Torr [47].

Le faisceau laser est issu d'un laser continu à argon ionisé (modèle 170-03 de Spectra-Physics). La longueur d'onde de la raie est de 4579,34 Å, ce qui correspond à un nombre d'ondes σ_0 de 21831,09 cm⁻¹. Les secondes raies de résonance du césium, transitions Cs (6s ²S_{1/2}) → Cs (7p ²P_{1/2}) et Cs (6s ²S_{1/2}) → Cs (7p ²P_{3/2}), ont pour longueurs d'ondes respectivement 4593 Å et 4555 Å ; ces raies étant fortement élargies par pression, le rayonnement laser peuple le niveau

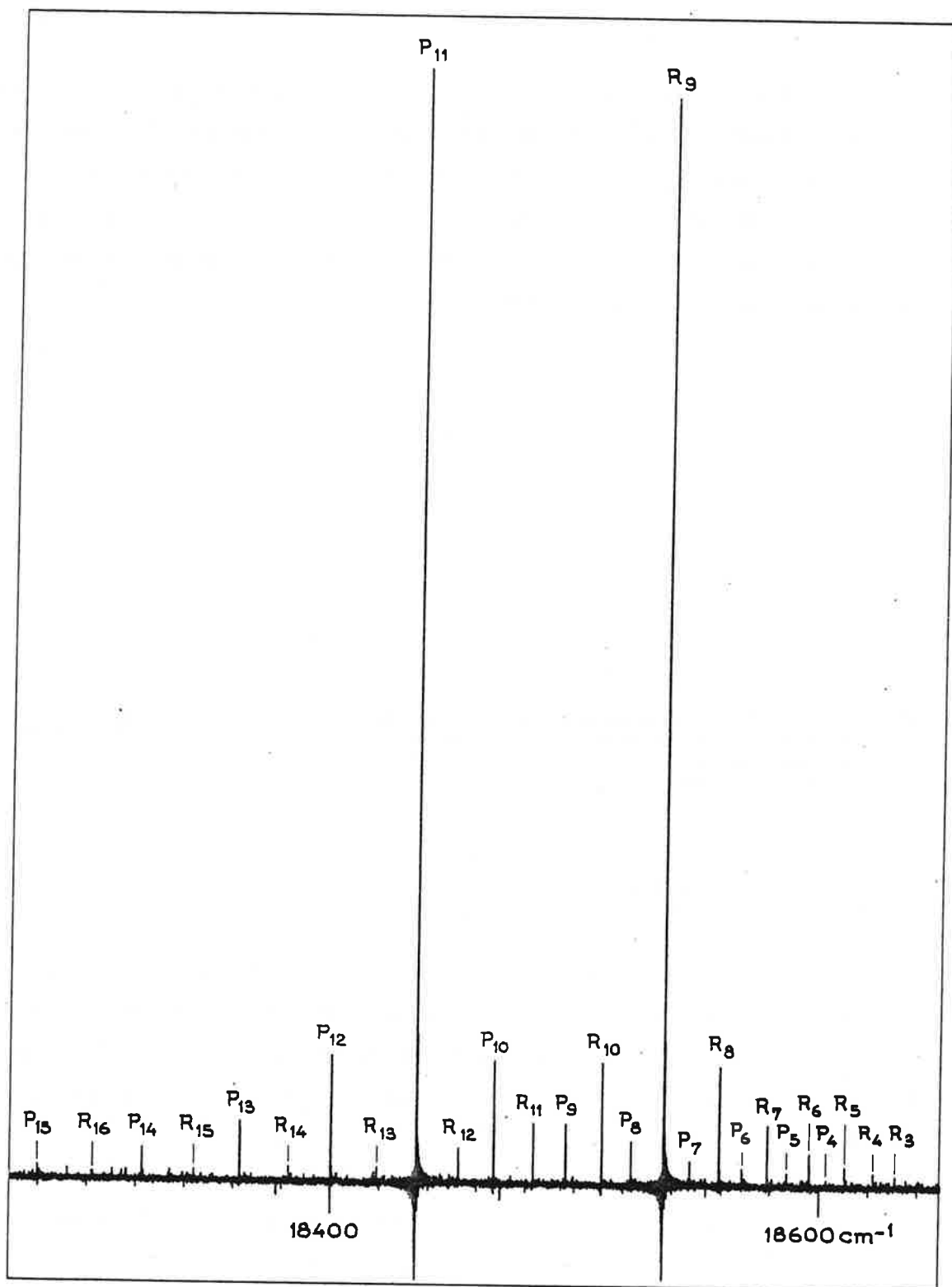


Figure IV-1

Doublet de fluorescence (avec relaxations) du niveau $v'=19$ vers $v''=3$.

7p et accélère ainsi la production d'hydrure de césium dans la cellule. D'autre part, les calculs de Tam et Happer [30], d'après les données de Almy [28] et Bartky [29] montrent que cette longueur d'onde de 4579,34 Å correspond à la transition $(v''=0, J''=9) [X \ ^1\Sigma^+] \rightarrow (v'=19, J'=10) [A \ ^1\Sigma^+]$ de la molécule CsH. Avec une seule raie excitatrice, on réalise l'excitation du césium et de l'hydrure de césium.

C'est la fluorescence de l'hydrure de césium à partir du niveau $(v'=19, J'=10)$ de l'état $A \ ^1\Sigma^+$ vers l'état fondamental qui est analysée. Cette expérience déjà décrite par Happer et al. [30],[32] est reprise ici en analysant à haute résolution la fluorescence émise sur une région spectrale plus étendue.

2. Description et analyse du spectre.

Le spectre étudié s'étend de 7600 cm^{-1} à 21000 cm^{-1} . Plusieurs enregistrements sont effectués en utilisant différents filtres avec une limite de résolution de 30 mK. L'enregistrement de la fluorescence dans la région spectrale visible a nécessité le remplacement des détecteurs au sulfure de plomb par un photomultiplicateur (voir Chap. III.B.1.).

Le spectre est constitué d'une seule série de doublets. La raie laser n'excite qu'un niveau rovibrationnel de l'état fondamental. La transition électronique étant une transition $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$, seules les transitions $\Delta J = \pm 1$ sont permises (Chap. III.B.3.b)) (raies P et R).

De nombreuses raies de relaxation rotationnelle sont observables autour des raies les plus intenses (Figure IV-1). La molécule CsH étant hétéronucléaire, il n'existe pas de règles de sélection pour les transitions entre niveaux rotationnels induites par collision. Les raies de relaxation sont des raies de fluorescence à partir des niveaux $(v'=19, J')$ de l'état $A \ ^1\Sigma^+$, J' pouvant aller de 4 à 17.

La série de doublets de fluorescence à partir du niveau peuplé par le laser ($v'_0=19, J'_0=10$) est facile à suivre du niveau $v''=1$ à $v''=21$. L'attribution en nombres quantiques rotationnels et vibrationnels des niveaux de l'état $X^1\Sigma^+$ peuplés par fluorescence jusqu'au niveau $v''=21$ se fait rapidement. Au-delà du niveau $v''=21$ pour lequel les raies de fluorescence ont des nombres d'ondes de l'ordre de 8600 cm^{-1} , nous observons des raies aux environs de 7700 cm^{-1} qui correspondent à un niveau $v''=V$ plus élevé. Le classement de ces raies n'est pas immédiat à cause du "gap" en énergie entre $v''=21$ et $v''=V$ (région où aucune raie n'est observable).

3. Résultats : étude des états $X^1\Sigma^+$ et $A^1\Sigma^+$ de CsH.

a) Etude des premiers niveaux vibrationnels de $X^1\Sigma^+$.

Nous avons analysé 104 raies de fluorescence des niveaux $(v'=19, J')$ [$A^1\Sigma^+$] vers le niveau (v'', J'') [$X^1\Sigma^+$], $v''=1$ à $v''=21$. A partir de ces mesures, nous calculons les écarts $\Delta_{v+1/2} G(J)$ et $\Delta_v F(J)$ définis au Chapitre II et nous pouvons déterminer les constantes spectroscopiques de l'état $X^1\Sigma^+$ par la méthode des moindres carrés (voir Chapitre III.C.3.b)). L'écart type σ dans ce calcul est de 60 mK : la détermination des constantes est incorrecte en raison de la forme particulière du potentiel de l'état $X^1\Sigma^+$ (cf. Chap. I.B.2.). Les courbes de potentiel diabatiques ioniques et covalentes de CsH dans les états de plus basses énergies se croisent, les courbes adiabatiques ont une forme anormale à cause du croisement évité. L'état $X^1\Sigma^+$ a un caractère ionique pour les petites valeurs de R ($R \leq 4 \text{ \AA}$) et covalent pour les grandes valeurs de R [24]. Il s'ensuit que les constantes spectroscopiques décrivant les bas niveaux vibrationnels de $X^1\Sigma^+$ ne peuvent être correctes pour les plus hauts niveaux, l'expression de Dunham de l'énergie de l'état (équation I-16) ne peut être utilisée pour décrire l'ensemble des niveaux analysés [cf. 26].

Nous avons tracé les courbes $\Delta_{v+1/2} G_P(10)$ et $\Delta_v F(10)$ en fonction de v'' (Figure IV-2). La pente de ces courbes change assez brutalement aux environs de $v''=19$ ce qui traduit l'anomalie de l'état $X^1\Sigma^+$. Les expériences de Sze Chang Yang [26] montrent également une même rupture de pente de ces courbes pour $v''\approx 19$.

Les constantes spectroscopiques calculées par moindres carrés ne s'appliquent qu'aux niveaux v'' inférieurs à 18. Un nouveau calcul n'incluant que les données expérimentales relatives aux 15 premiers niveaux donne un résultat satisfaisant ($\sigma = 6$ mK). Le Tableau IV-1 reproduit les constantes ainsi obtenues. Elles sont très voisines des constantes calculées par Tam et Happer [30]. Nos expériences ont complété et précisé leurs résultats.

Remarque : La relation de Kratzer est vérifiée par les constantes du

Tableau IV-1 : $\frac{4 B_e^3}{\omega_e^2} = 10,015 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ et dans le tableau $D_e = 9,932 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Cette relation était loin d'être vérifiée dans les calculs incluant les valeurs expérimentales relatives aux niveaux $v'' > 17$: la constante D_e obtenue était $8,61 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ et le calcul $\frac{4 B_e^3}{\omega_e^2}$ donnait $9,945 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$.

b) Etude des niveaux vibrationnels élevés. Limite de dissociation de l'état $X^1\Sigma^+$.

Les courbes de la Figure IV-2 montrent qu'une simple extrapolation des valeurs expérimentales sur les premiers niveaux vibrationnels conduirait à des conclusions fausses sur les niveaux élevés. En particulier, elle ne pourrait pas servir à déterminer la valeur $v''=V$ observée. Pour avoir l'allure des grandeurs $\Delta_{v+1/2} G_P(10)$ et $\Delta_v F(10)$ pour les grandes valeurs de v'' , il faut connaître V .

| $i \backslash k$ | 0 | 1 | 2 |
|------------------|--|--|----------------------------|
| 0 | | 2,70978(62) [2,709] | $9,931(88) \cdot 10^{-5}$ |
| 1 | 891,465(109) [891,0(4)] | $-6,153(54) \cdot 10^{-2}$ [$-5,79(9) \cdot 10^{-2}$] | $-6,24(169) \cdot 10^{-7}$ |
| 2 | -12,943(47) [-12,93(11)] | $5,21(171) \cdot 10^{-4}$ | |
| 3 | 0,1053(92) [0,105(13)] | $-4,88(241) \cdot 10^{-5}$ | |
| 4 | $-3,19(91) \cdot 10^{-3}$ [$-1,78(45) \cdot 10^{-3}$] | $4,42(156) \cdot 10^{-6}$ | |
| 5 | $1,81(44) \cdot 10^{-4}$ | $-1,56(38) \cdot 10^{-7}$ | |
| 6 | $-6,21(84) \cdot 10^{-6}$ | | |

Tableau IV-1

Constantes moléculaires Y_{ik} de l'état $X^1\Sigma^+$ de CsH (en cm^{-1})

(les nombres entre crochets ont été obtenus par les travaux de A. C. Tam et W. Happer [30]).

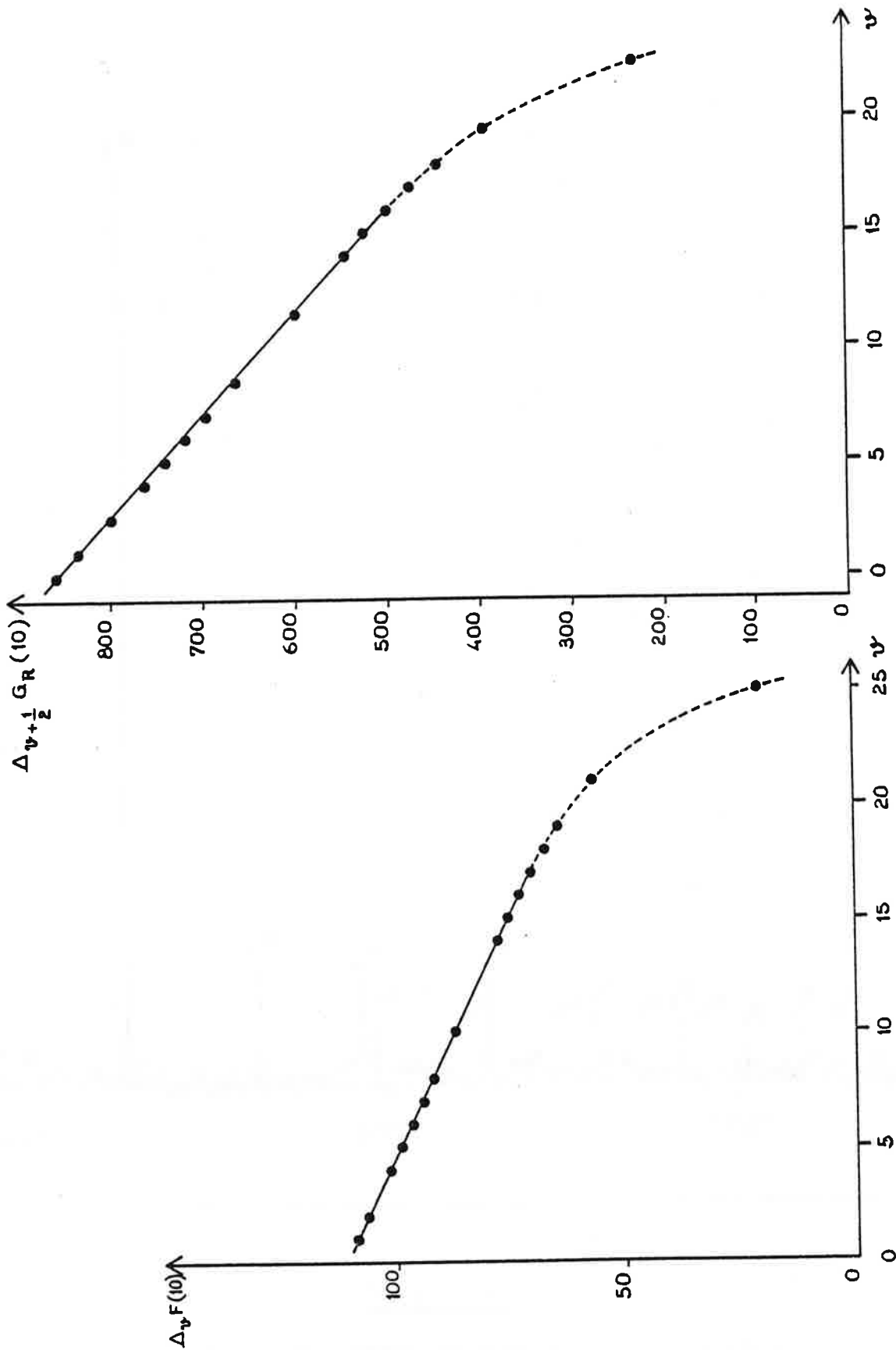


Figure IV-2 : Evolution des écarts rotationnels et vibrationnels pour $J=10$ en fonction du niveau vibrationnel.

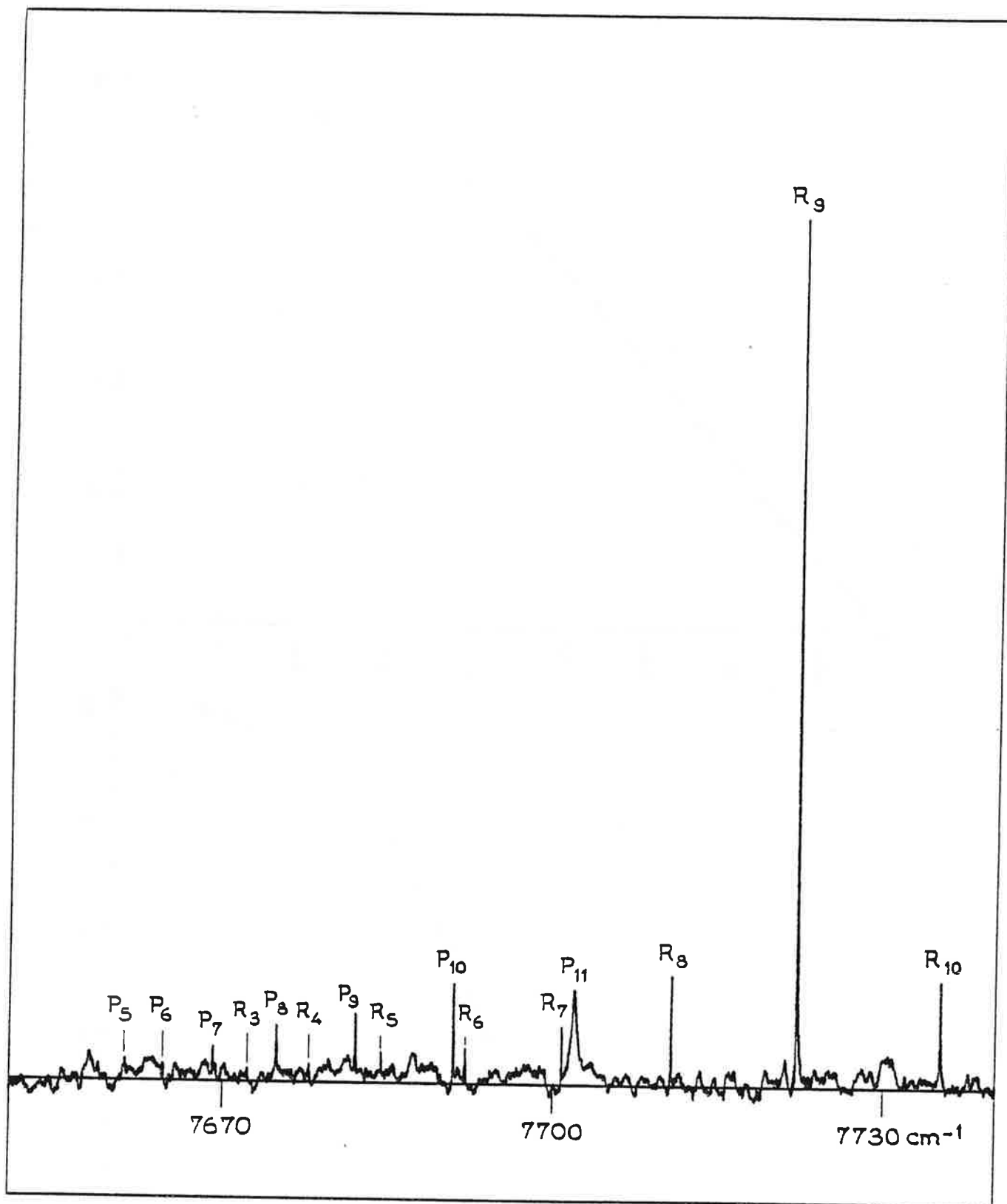


Figure IV-3

Fluorescence de CsH vers le niveau vibrationnel $v''=V$.

La Figure IV-3 montre la partie du spectre vers 7700 cm^{-1} . Les raies de fluorescence correspondent aux transitions $(v'=19, J'=10) \rightarrow (v''=V, J''=9 \text{ ou } 11)$ et aux relaxations. Les niveaux $(v'=19, J')$ d'origine sont distants d'énergies déterminées par l'observation de relaxations près des doublets intenses. Par exemple, l'écart $R(10) - P(10)$ pour $v''=4$ donne la valeur de $\Delta_{19} F'(10)$ de l'état $A^1 \Sigma^+$. Cet écart, qui vaut $44,190 \text{ cm}^{-1}$, se retrouve entre deux raies de la Figure IV-3 ; ces deux raies sont les raies $P(10)$ et $R(10)$ pour $v''=V$; d'autres raies ont pu être identifiées de la même façon. Les transitions non encore classées sont attribuées aux transitions permises non repérées par l'étude des relaxations, d'après les positions relatives des différentes raies de fluorescence. Nous pouvons alors calculer les valeurs de $\Delta_V F''(J)$ pour $J=4, 5, 6, 7, 8, 9$ et 10 (voir Tableau IV-2). Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que les écarts $\Delta_{21} F''(J)$ qui étaient de l'ordre de 50 cm^{-1} . Nos expériences sont en accord avec les observations de Ligare et al. [32] qui avaient enregistré un doublet de fluorescence vers 7700 cm^{-1} attribué à la transition $(v'=19, J'=10) [A^1 \Sigma^+] \rightarrow (v''=V, J''=9 \text{ et } 11) [X^1 \Sigma^+]$ et d'écart $\Delta_V F''(10) = 21,4 \pm 1,2 \text{ cm}^{-1}$. La valeur de V est calculée à partir des résultats obtenus par Sze Cheng Yang [26]. Cet auteur a observé expérimentalement de hauts niveaux vibrationnels de l'état X pour $J''=14$ et 16 jusqu'à $v''=24$. En extrapolant les valeurs des écarts vibrationnels et rotationnels de la réf. [26] à $J=10$ et jusqu'à $v=25$, on trouve que le niveau V observé doit être $V=25$ (S. C. Yang en discutant sur le résultat de Ligare et al. arrive à la même conclusion). La donnée supplémentaire sur $v''=25$ confirme un effondrement rapide des écarts $\Delta_{v+1/2} G_R(10)$ et $\Delta_V F(10)$ à partir de $v''=20$ (Figure IV-2).

La Figure IV-3 montre que la raie $P(11)$ est beaucoup moins intense que $R(9)$ et beaucoup plus large que les autres raies du spectre - elle a même surface que $R(9)$ ce qui constitue une justification supplémentaire de l'identification des raies - le niveau $(v''=25, J''=11)$ est le plus haut niveau de l'état $X^1 \Sigma^+$ mis en évidence dans ce spectre de fluorescence ; d'après la forme de la raie $P(11)$, le niveau

Tableau IV-2

| J | $\Delta_V F''(J)$ (cm ⁻¹) |
|----|---------------------------------------|
| 4 | 11,107 |
| 5 | 13,327 |
| 6 | 15,373 |
| 7 | 17,207 |
| 8 | 18,747 |
| 9 | 19,849 |
| 10 | 20,217 |

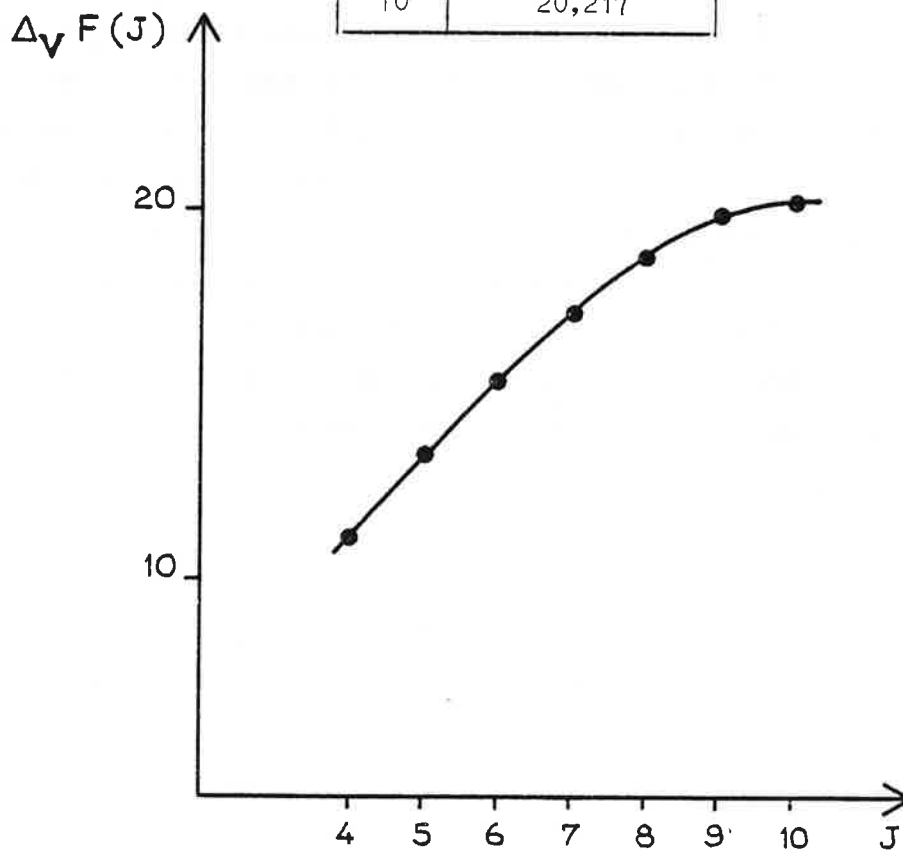


Figure IV-4

Ecarts rotationnels au voisinage de la dissociation.

($v''=25, J''=11$) doit être quasi-lié. Ce niveau a une énergie supérieure à l'énergie de dissociation de l'état $X^1\Sigma^+$: il y a prédissociation rotationnelle (voir Figure IV-5). Les raies P(10) et R(10) sont fines, dix fois moins intenses que la raie R(9), ce qui correspond au rapport d'intensité entre les raies de relaxations et la raie R(9) dans les autres régions du spectre, donc le niveau ($v''=25, J''=10$) n'est pas prédissocié. L'énergie de dissociation de l'état $X^1\Sigma^+$ est comprise entre l'énergie du niveau ($v''=25, J''=10$) et celle du niveau ($v''=25, J''=11$). Le niveau vibrationnel $v''=25$ est le dernier niveau lié ou quasi-lié pour $J=9, 10$ ou 11 (par extrapolation sur la courbe $\Delta_{v+1/2} G_R(10)$, la valeur de cet écart pour $v+1/2 = 25,5$ est 100 cm^{-1} , ce qui porte le niveau ($v''=26, J''=9$) très au-dessus de la limite de dissociation). C'est également la conclusion des calculs semi-empiriques de Yang et al. [58]. Il semble que le niveau ($v''=25, J''=12$) soit complètement dissocié ou très fortement prédissocié car sinon la raie de fluorescence à partir de ($v'=19, J'=11$) vers ce niveau devrait exister dans le spectre. La Figure IV-4 montre l'évolution non-linéaire de $\Delta F''(J)$ en fonction de J au voisinage de la dissociation de l'état $X^1\Sigma^+$.

Grâce à nos résultats, nous pouvons obtenir un encadrement de l'énergie de dissociation de l'état $X^1\Sigma^+$.

L'énergie du niveau ($v''=25, J''=9$) est

$$E(25,9) = \sigma_0 - R(9) (v''=25) + F_0(9) + E(v''=0, J''=0)$$

$$E(v''=0, J''=0) = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e + \frac{1}{8} \omega_e y_e + \dots = 442,39 \text{ cm}^{-1} \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$$

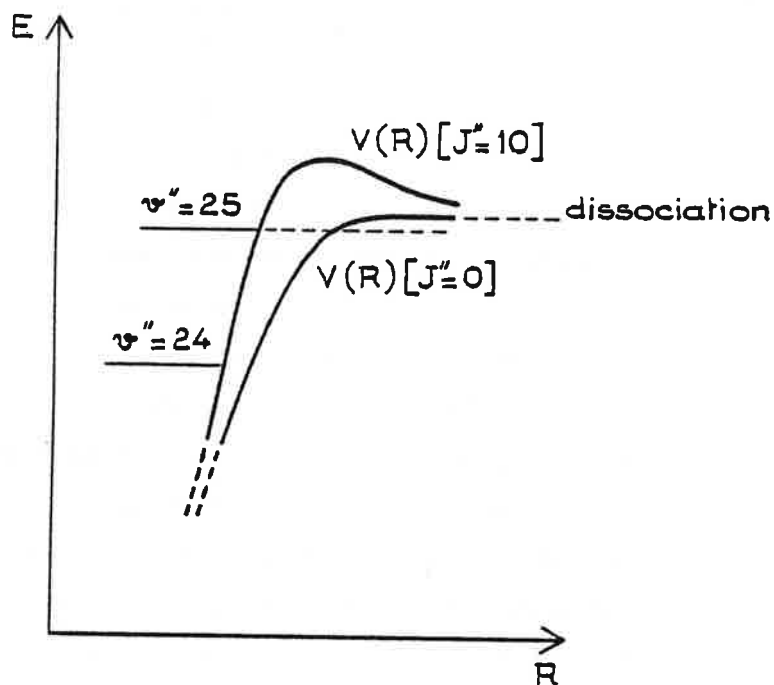
$$F_0(9) = B_e \times 90 - \frac{1}{2} \alpha_e \times 90 + (90)^2 D_e + \dots = 241,71 \text{ cm}^{-1} \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma_0 - R(9) (v''=25) = 14108,80 \text{ cm}^{-1} \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$$

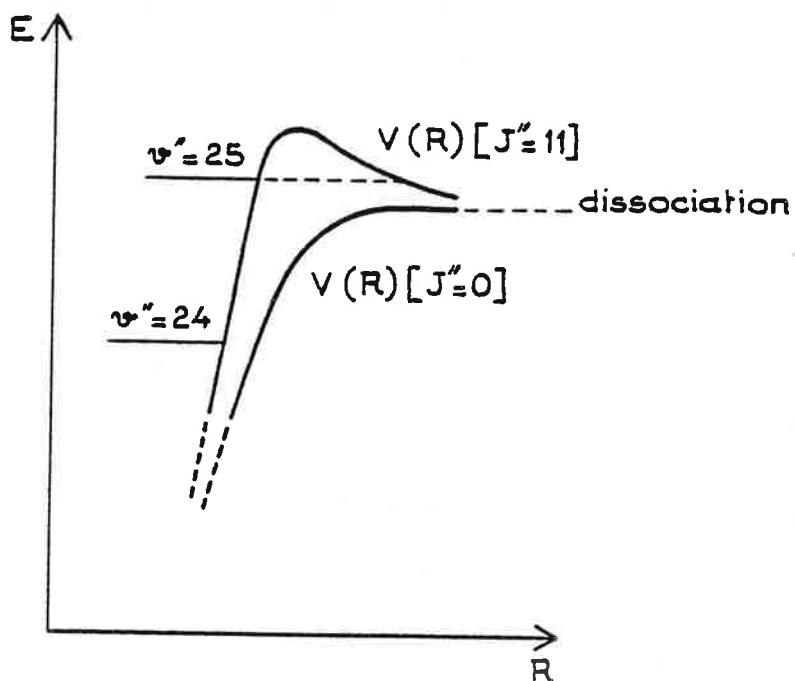
$$\text{d'où } E(v''=25, J''=9) = 14792,90 \text{ cm}^{-1} \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$$

Le niveau ($v''=25, J''=11$) est $20,22 \text{ cm}^{-1}$ plus haut que le niveau (25,9)

$$E(v''=25, J''=11) = 14813,12 \text{ cm}^{-1} \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$$



le niveau $(v''=25, J''=10)$ est lié.



le niveau $(v''=25, J''=11)$ est quasi-lié.

Figure IV-5 : Allure qualitative des courbes de potentiel à grande distance internucléaire pour $J''=0$, $J''=10$ et $J''=11$.

Le niveau (25,10) est $9,85 \text{ cm}^{-1}$ plus haut que le niveau (25,9). La valeur de $9,85 \text{ cm}^{-1}$ est calculée par l'écart entre $R(9) (v''=25)$ et $P(10)(v''=25)$ duquel est soustrait l'écart rotationnel entre $J'=9$ et $J'=10$ dans le niveau $v'=19$ de l'état A évalué à l'aide des constantes données au paragraphe suivant (c)), d'où :

$$E(v''=25, J''=10) = 14802,75 \text{ cm}^{-1} \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$14802,8 \text{ cm}^{-1} < D_e < 14813,1 \text{ cm}^{-1} .$$

Nos travaux précisent la valeur calculée récemment grâce à d'autres données spectroscopiques dans la référence [26] : $D_e = 14805 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$.

L'encadrement donné par nos études constitue la première évaluation expérimentale de l'énergie de dissociation de la molécule d'hydruure de césium.

c) Etude du niveau vibrationnel $v'=19$ de l'état $A \ ^1\Sigma^+$.

Grâce au nombre important de relaxations mises en évidence dans les spectres, nous avons des valeurs des écarts $\Delta_{19} F'(J)$ de $J=5$ à $J=14$. Par un calcul de moindres carrés à partir de l'expression :

$$\Delta_{19} F(J) = \sum_k Y'_k \left([(J+2)(J+1)]^k - [J(J-1)]^k \right) \quad (\text{IV-1})$$

et des résultats expérimentaux, nous obtenons les valeurs Y'_k ($Y'_k = \sum_i Y_{ik} (19,5)^i$) suivantes :

$$Y'_1 = B' = 1,06667(32) \text{ cm}^{-1}$$

$$Y'_2 = D' = 6,403(27) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} .$$

Ces résultats servent à calculer l'énergie rotationnelle $F'_{19}(J)$ dans le niveau $v''=19$ de l'état $A \ ^1\Sigma^+$ (voir b)).

Comme nous n'avons d'indications que sur un niveau vibrationnel, nous ne pouvons calculer les constantes vibrationnelles de l'état $A \ ^1\Sigma^+$ à partir de ce spectre de fluorescence.

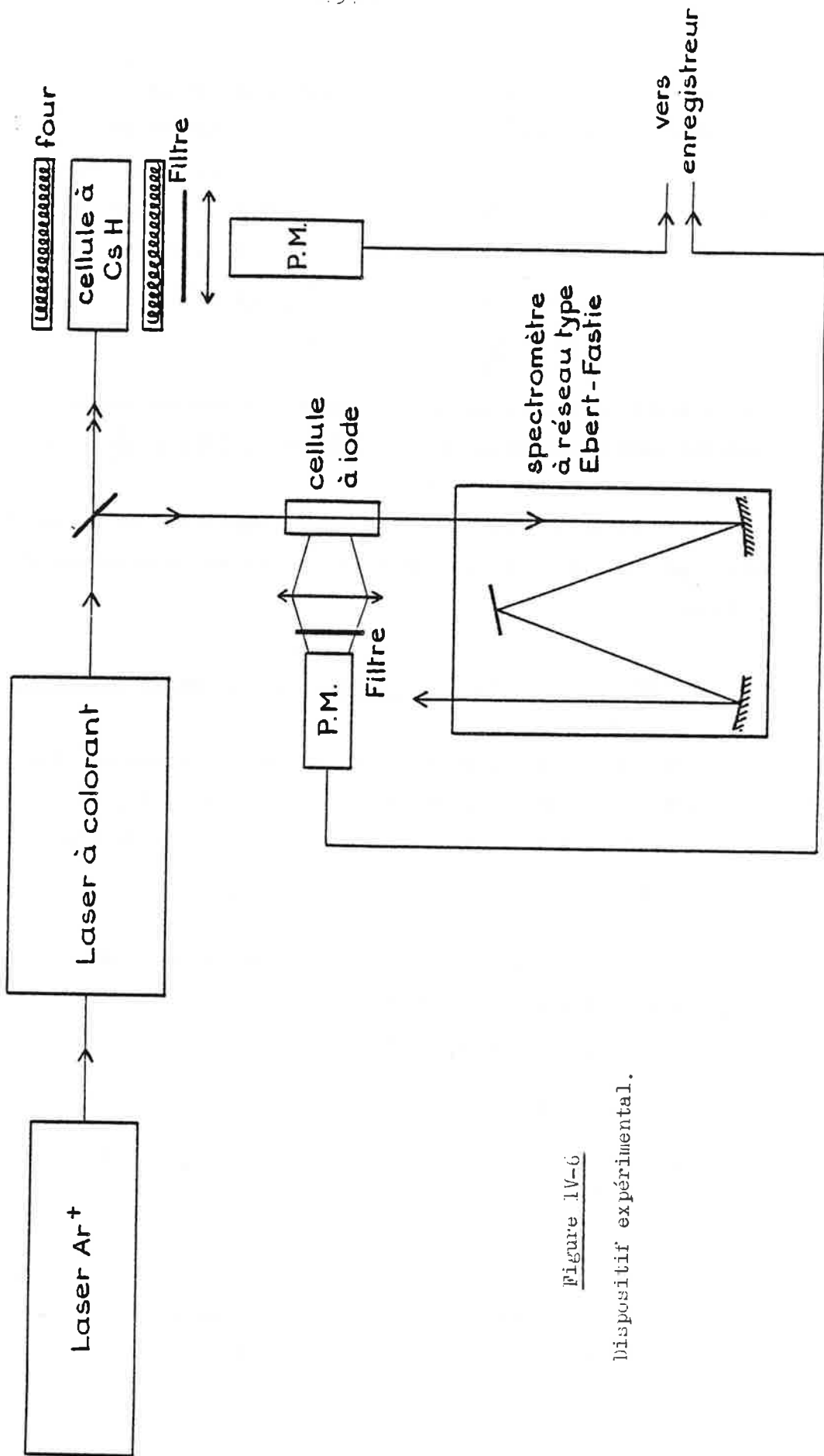


Figure IV-6

Dispositif expérimental.

C. Enregistrement de raies d'absorption de l'état $X^1\Sigma^+$ vers l'état $A^1\Sigma^+$.

1. Dispositif expérimental.

Le principe de l'expérience est décrit au paragraphe A.2.. La cellule utilisée est en Corning 1720. Elle est remplie avec 1 g de césium et de l'hydrogène à la pression de 20 Torr et chauffée à 350°C ; à cette température, la pression de vapeur de césium est de 3 Torr. Le laser accordable excitant les molécules de CsH dans la cellule est un laser en anneau à colorant (Rhodamine 110) qui a une puissance de 300 mW vers 5450 Å (Ring 380 de Spectra Physics) ; le colorant est excité par un laser à argon ionisé de puissance 6 W toutes raies. La longueur d'onde du rayonnement laser est mesurée grossièrement par un spectromètre à réseau et précisément par comparaison avec le spectre de l'iode [59] : une faible partie du faisceau laser est dirigée vers le spectromètre à travers une cellule à iode, la fluorescence totale de l'iode est détectée par un photomultiplicateur et envoyée sur un enregistreur qui trace en même temps le spectre de l'iode ainsi analysé (il correspond au spectre d'absorption) et le spectre de CsH lorsque l'on fait varier continuellement la fréquence du laser.

Le montage expérimental est représenté sur la Figure IV-6. Les filtres placés devant les deux photomultiplicateurs sont destinés à arrêter la lumière venant du faisceau laser.

2. Résultats.

- Raies d'absorption répertoriées.

Le colorant utilisé (Rhodamine 110) permet de faire varier la longueur d'onde du laser entre 5380 Å et 5500 Å. Dans un enregistrement, la fréquence du laser ne peut varier continuellement que sur 1 cm^{-1} ;

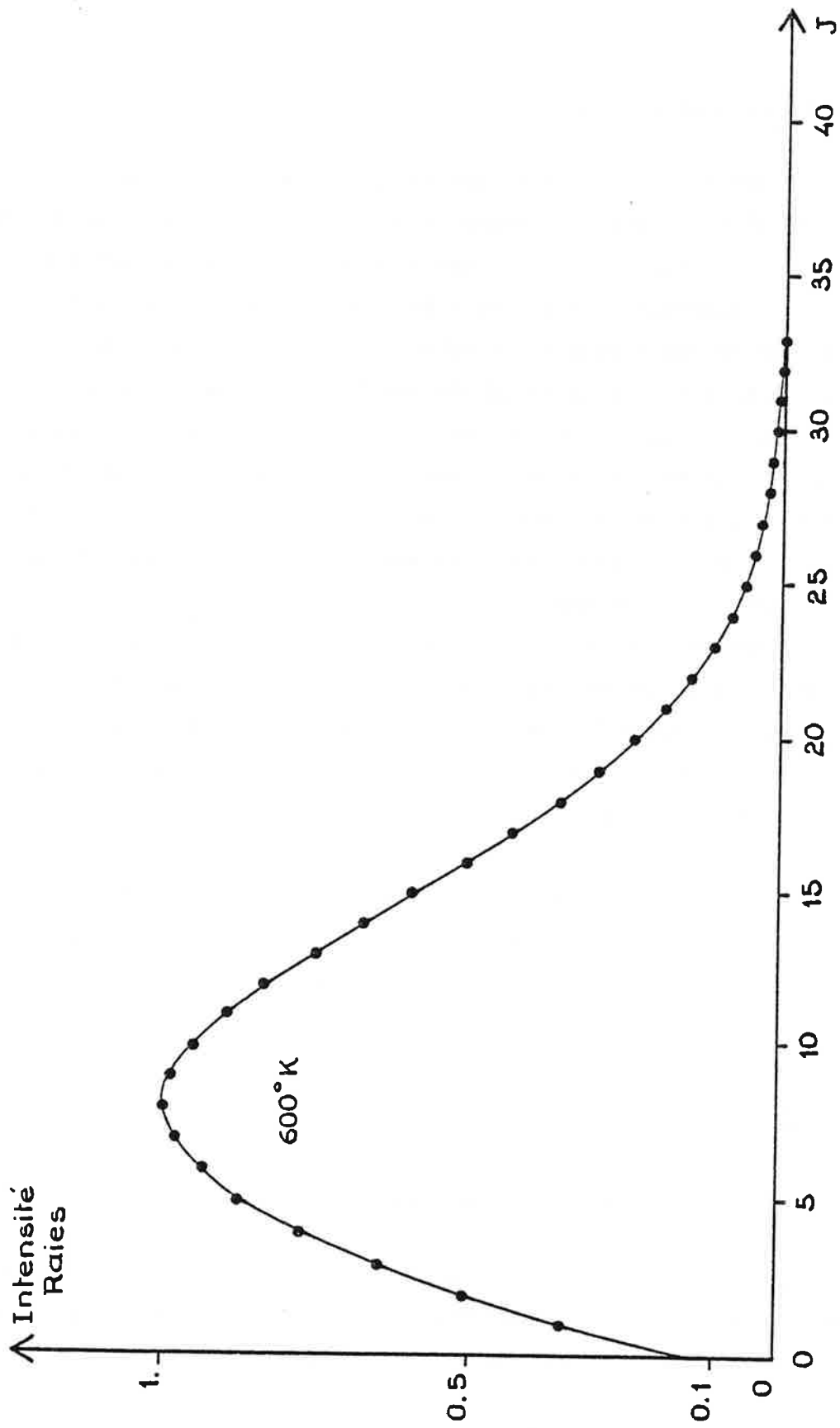


Figure IV-7 : Distribution thermique de la population de CSH dans les niveaux rotationnels de l'état $X^1\Sigma^+$ ($v''=0$) pour une température de 600°K.

l'enregistrement des nouvelles zones de fréquences nécessite à chaque fois un réglage du laser. C'est pourquoi il n'est pas possible par cette méthode d'avoir une vue d'ensemble du spectre et de repérer les bandes vibrationnelles d'absorption ($v'' \rightarrow v'$). Il faut connaître à l'avance la position approximative des raies d'absorption recherchées. Un calcul des nombres d'ondes de ces raies est préalablement fait à partir de l'énergie des niveaux vibrationnels des états A et X obtenue avec les constantes spectroscopiques données par Tam et Happer pour l'état X $^1\Sigma^+$ [30] et par Almy et Rassweiler [28] avec la numération vibrationnelle de Bartky [29] pour l'état A $^1\Sigma^+$.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la bande ($v'=5 \rightarrow v''=0$), le niveau vibrationnel $v''=0$ étant le plus peuplé thermiquement. Il est à noter qu'à 350°C, l'énergie vibrationnelle thermique est de l'ordre de 800 cm^{-1} , donc seuls les niveaux $v''=0$ et $v''=1$ ont une population thermique non négligeable (car $\omega_e = 891,4 \text{ cm}^{-1}$). La répartition de la population dans les niveaux rotationnels est donnée par la courbe de la Figure IV-7. Nous avons enregistré les raies d'absorption de la bande ($v'=5, v''=0$) pour des valeurs de J jusqu'à J=18. Nos mesures sont données dans le Tableau IV-3 où sont également répertoriées les valeurs calculées à l'aide des résultats des références [28], [29] et [30] ("anciens calculs"). L'écart entre les deux séries de nombres d'ondes peut dépasser 3 cm^{-1} , ce qui prouve que la précision des valeurs calculées était loin d'être suffisante pour la recherche rapide d'une raie d'absorption de CsH déterminée en faisant varier la longueur d'onde du laser à colorant ; dans un intervalle de plus de 3 cm^{-1} , il peut en effet exister plusieurs fréquences d'absorption de l'hydrure de césium et, sans données précises, il n'est pas possible de connaître à quelle fréquence se trouve la raie recherchée.

Grâce aux mesures de nombres d'ondes des quelques raies de la bande (5, 0), un calcul de moindres carrés donne les valeurs des principales constantes spectroscopiques caractéristiques de cette bande : σ_{05} , B'_5 , D'_5 , B''_0 , D''_0 , à travers l'expression de ces nombres d'ondes $\sigma(J', J'')$:

| J | Raie P | | | Raie R | | |
|----|-----------|-------------|-----------------|-----------|-------------|-----------------|
| | mesures | nos calculs | anciens calculs | mesures | nos calculs | anciens calculs |
| 0 | | | | | | |
| 1 | 18499,300 | 18499,300 | 18498,589 | 18506,971 | 18506,241 | 18506,260 |
| 2 | 18490,901 | 18490,902 | 18490,180 | 18506,243 | 18502,463 | 18505,521 |
| 3 | 18479,464 | 18479,465 | 18478,721 | 18495,636 | 18495,635 | 18501,727 |
| 4 | 18464,996 | 18464,993 | 18464,206 | 18485,756 | 18485,757 | 18494,872 |
| 5 | 18447,492 | 18447,489 | 18446,632 | 18472,826 | 18472,826 | 18484,949 |
| 6 | 18426,957 | 18426,955 | 18425,988 | 18456,843 | 18456,843 | 18471,947 |
| 7 | 18403,403 | 18403,396 | 18402,266 | 18437,804 | 18437,807 | 18455,854 |
| 8 | 18376,818 | 18376,816 | 18375,534 | 18415,719 | 18415,716 | 18436,656 |
| 9 | 18347,220 | 18347,217 | 18345,534 | | 18390,571 | 18414,337 |
| 10 | | 18314,606 | 18312,495 | 18362,371 | 18362,371 | 18388,879 |
| 11 | | 18278,985 | 18276,317 | 18331,116 | 18331,116 | 18360,262 |
| 12 | | 18240,360 | 18236,979 | 18296,809 | 18296,807 | 18328,463 |
| 13 | | 18198,736 | 18194,461 | 18259,434 | 18259,445 | 18293,459 |
| 14 | | 18154,117 | | 18219,027 | 18219,030 | 18255,224 |
| 15 | | 18106,509 | | 18175,561 | 18175,563 | |
| 16 | | 18055,919 | | 18129,065 | 18129,045 | |
| 17 | | 18002,350 | | 18079,478 | 18079,479 | |
| 18 | | 17945,811 | | 18026,867 | 18026,865 | |
| 19 | | 17886,306 | | | 17971,206 | |
| 20 | | 17823,845 | | | 17912,504 | |

Tableau IV-3 : Résultats sur les raies d'absorption de la bande ($v' = 5 - v'' = 0$).

$$\sigma(J', J'') = \sigma_{05} + B'_5 J'(J'+1) - D'_5 [J'(J'+1)]^2 - B''_0 J''(J''+1) + D''_0 [J''(J''+1)]^2 \quad (\text{IV-2})$$

$$\sigma_{05} = 18504,6570(8) \text{ cm}^{-1}$$

$$B'_5 = 1,157317(87) \text{ cm}^{-1}$$

$$D'_5 = 9,018(46) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

$$B''_0 = 2,678931(87) \text{ cm}^{-1}$$

$$D''_0 = 9,942(46) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

L'écart type σ est très faible : $\sigma = 3,2 \text{ mK}$.

Les valeurs de B''_0 et D''_0 ainsi calculées sont très proches de celles obtenues par les résultats du paragraphe B. :

$$B''_0 = B_e - \frac{1}{2} \alpha_e + \dots \quad B''_0 = 2,67913 \text{ cm}^{-1}$$

$$D''_0 = D_e - \frac{1}{2} \beta_e + \dots \quad D''_0 = 9,900 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

Les constantes permettent de calculer les valeurs non encore mesurées des nombres d'ondes $\sigma(J', J'')$ des raies P ou R d'absorption de la bande (5, 0) avec une précision de quelques mK (résultats donnés dans le Tableau IV-3).

Deux autres bandes vibrationnelles ont été étudiées de la même manière : il s'agit des bandes ($v'=8, v''=1$) et ($v'=9, v''=1$). Les nombres d'ondes des raies mesurées se trouvent dans le Tableau IV-4. Un calcul par la méthode des moindres carrés traite ensemble les mesures de ces deux bandes à partir d'expressions semblables à (IV-2) ; les constantes déterminées sont :

$$\sigma_{18} = 18345,7629(6) \text{ cm}^{-1} \quad \sigma_{19} = 18590,5361(34) \text{ cm}^{-1}$$

$$B'_8 = 1,16554(13) \text{ cm}^{-1} \quad B'_9 = 1,16328(4) \text{ cm}^{-1} \quad B''_1 = 2,61844(17) \text{ cm}^{-1}$$

$$D'_8 = 7,316(436) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \quad D'_9 = 7,596(12) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \quad D''_1 = 9,831(72) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

avec un écart type σ de 1,6 mK.

Les valeurs B''_1 et D''_1 peuvent être calculées à l'aide des résultats du §.B. :

| J | Raie P | | | Raie R | | |
|----|-----------|-------------|-----------------|-----------|-------------|-----------------|
| | mesures | nos calculs | anciens calculs | mesures | nos calculs | anciens calculs |
| 0 | | | | | | |
| 1 | 18340,527 | 18340,527 | 18340,536 | 18348,093 | 18348,094 | 18348,109 |
| 2 | 18332,387 | 18332,387 | 18332,379 | 18347,516 | 18347,517 | 18347,523 |
| 3 | | 18321,345 | 18321,316 | 18344,033 | 18344,032 | 18344,026 |
| 4 | | 18307,404 | 18307,352 | 18337,637 | 18337,638 | 18337,621 |
| 5 | | 18290,564 | 18290,497 | 18328,334 | 18328,334 | 18328,315 |
| 6 | | 18270,829 | 18270,764 | | 18316,119 | 18316,119 |
| 7 | | 18248,202 | 18248,167 | | 18300,993 | 18301,044 |
| 6 | | 18515,565 | 18515,497 | | 18282,956 | 18283,105 |
| 7 | | 18492,936 | 18492,869 | | 18545,639 | 18545,712 |
| 8 | | 18467,424 | 18467,390 | 18506,597 | 18527,573 | 18527,733 |
| 9 | 18439,037 | 18439,036 | 18439,076 | 18482,716 | 18506,598 | 18506,902 |
| 10 | 18407,777 | 18407,778 | 18407,952 | 18455,926 | 18482,715 | 18483,237 |
| 11 | 18373,656 | 18373,657 | 18374,039 | 18426,240 | 18455,927 | 18456,761 |
| 12 | 18336,682 | 18336,681 | 18337,366 | | 18426,239 | 18427,497 |
| 13 | | 18296,858 | 18297,960 | | 18393,654 | 18395,472 |
| 14 | | 18254,197 | 18255,852 | | 18358,177 | 18360,714 |
| 15 | | 18208,708 | 18211,077 | | 18319,812 | 18323,255 |
| | | | | | 18278,566 | 18283,129 |

Tableau IV-4 : Résultats sur les raies d'absorption à partir du niveau $v''=1$.

$$B_1'' = B_e - \left(1 + \frac{1}{2}\right) \alpha_e + \dots = 2,61851 \text{ cm}^{-1}$$
$$D_1'' = D_e - \left(1 + \frac{1}{2}\right) \beta_e + \dots = 9,838 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

Ces résultats sont cohérents avec les précédents.

Les nouvelles données expérimentales sur l'état $A \ ^1\Sigma^+$ ne sont pas assez nombreuses pour en déduire tous les niveaux vibrationnels et construire le potentiel R.K.R. de cet état. En revanche, grâce à la précision des nouvelles mesures, les raies d'absorption des bandes vibrationnelles étudiées ont des nombres d'ondes connus à quelques mK près, ce qui est essentiel à la conduite de l'expérience décrite dans la deuxième partie.

Deuxième partie

ETUDE DE LA COLLISION REACTIVE $\text{Cs}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$
EN FAISCEAUX SUPERSONIQUES CROISES

Chapitre V

La réaction chimique simple $\text{Cs}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ (I) a été étudiée dans un premier temps en cellule, le césium étant porté dans un niveau excité pour combler la forte endoénergéticité (2,7 eV). Mais les résultats de ces expériences ne sont pas facilement exploitables pour expliciter les processus de formation de l'hydrure de césium en raison des nombreux mécanismes pouvant avoir lieu dans les cellules où la pression est assez élevée. Nous décrirons rapidement dans la partie A ces expériences qui sont à l'origine de notre étude. Elles montrent en particulier que l'endoénergéticité peut être comblée par l'excitation du césium par rayonnement laser vers l'état $7p^2P$.

L'expérience mise en place au laboratoire a pour but d'étudier la réaction (I) dans des conditions expérimentales qui permettent de connaître l'état interne et externe des réactants et des produits de la réaction. Les résultats obtenus peuvent alors être comparés aux calculs théoriques menés parallèlement avec l'expérience par l'équipe de J. P. Malrieu à Toulouse. En effet, les calculs théoriques sur la collision réactive consistant en calculs de surfaces de potentiel et de dynamique de réaction, font appel à des configurations particulières du système $\text{Cs} + \text{H}_2$ et se rapportent à des niveaux d'énergie précis des réactants et des produits de la réaction. L'un des intérêts de l'étude de cette réaction vient du fait qu'elle est très endoénergétique, le défaut d'énergie étant comblé par excitation de Cs. La surface de potentiel du système $\text{Cs}(7p^2P) + \text{H}_2$ est très excitée (c'est au moins la 11ème surface de potentiel) et la surface du système $\text{CsH} + \text{H}$ est la surface fondamentale. Comment le système peut-il passer d'une nappe à l'autre, quel chemin doit-il prendre, tels sont les problèmes à résoudre. La situation est différente de celle d'une réaction exoénergétique dans l'état fondamental où l'un des réactants est excité électroniquement. En effet, dans ce dernier cas, la réaction peut se faire en suivant la même surface excitée et l'étude de ces réactions a des buts différents, par exemple connaître les barrières de potentiel

existant sur les divers niveaux excités ou bien les états de symétrie dans lesquels la réaction est favorisée. L'étude des réactions faiblement endoénergétiques est également différente de la nôtre car il s'agit des cas où l'endoénergéticité peut être comblée par apport d'énergie cinétique et la réaction peut avoir lieu sur une même surface de potentiel. Dans notre cas, le système constitué d'un atome de césium et de deux atomes d'hydrogène est obligé de traverser un nombre important de surfaces pour que la réaction se produise. Il faut donc étudier précisément l'évolution de l'énergie du système avec les distances Cs...H et H...H suivant les différentes configurations possibles dans les états fondamental et excités. Les premiers calculs (semi-classiques) de l'équipe de J. P. Malrieu seront décrits dans la partie B (ils sont exposés dans la référence [66]).

La troisième et dernière partie (§.C.) est consacrée à l'étude expérimentale de la réaction. Nous décrirons tout d'abord le dispositif expérimental mis en place pour l'étude fine de la collision. Il est composé essentiellement de deux faisceaux croisés d'hydrogène et de césium (actuellement seul le faisceau d'hydrogène est supersonique), de deux faisceaux laser, l'un excitant le césium et l'autre l'hydrure de césium et d'un système de détection par comptage de photons. D'une façon générale, l'utilisation des faisceaux croisés permet :

- d'observer les effets d'une collision unique dans une géométrie bien définie ;
- de faire intervenir des espèces réactantes avec des vitesses bien déterminées (le faisceau supersonique est monocinétique) et susceptibles d'être modifiées par changement de paramètres extérieurs tels que la température ;
- d'obtenir des réactants dans des états d'énergie interne également déterminés (états de plus basse énergie) : les molécules d'hydrogène sont dans le niveau vibrationnel $v''=0$ et les niveaux rotationnels les plus faibles de l'état fondamental $X \ ^1\Sigma_g^+$;
- de faire une étude de la distribution angulaire des produits de la réaction.

L'utilisation des faisceaux laser permet :

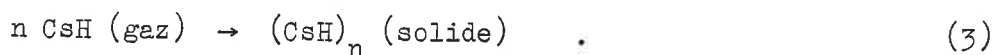
- de préparer le césium dans un niveau de structure fine et même hyperfine déterminé ;
- de disposer d'une détection extrêmement sensible du produit CsH formé : excitation d'un seul niveau rovibrationnel de la molécule et détection de l'hydrure de césium à sa formation dans le volume de collision.

A l'aide de ces techniques, nous connaissons l'état interne et externe des réactants, ayant la possibilité de changer l'un en sélectionnant divers états excités du césium et l'autre en modifiant la vitesse des particules dans les faisceaux, l'état d'énergie de l'un des produits formés par la détection optique de CsH, l'atome d'hydrogène étant formé dans l'état fondamental. L'expérience se prête donc à une comparaison avec des résultats théoriques. Ses premiers objectifs sont de savoir si CsH peut être formé en une seule collision, de déterminer la distribution rovibrationnelle du produit CsH, l'influence du niveau d'excitation du césium et en particulier l'influence de la structure fine sur le taux de réaction, l'influence de l'apport d'énergie sous forme d'énergie cinétique. Les premiers résultats seront exposés dans la partie C.. Bien que peu nombreux, ils constituent un point de départ essentiel à l'étude de la collision réactive.

A - Etudes en cellule.

1. Mise en évidence de la réaction $Cs^*(7P) + H_2 \rightarrow CsH + H$.

Les premières études sur la réaction $Cs + H_2 \rightarrow CsH + H$ avec apport d'énergie sous forme de rayonnement laser ont été menées par A. Tam, G. Moe et W. Happer [56]. Ces auteurs ont observé la formation de particules solides de la taille du micron dans une cellule contenant du césium et de l'hydrogène sous l'effet d'un rayonnement laser à 4545 Å ou 4579 Å provenant d'un laser continu multimode à argon ionisé de 200 mW de puissance : c'est le phénomène de neige laser. Il découle de leurs travaux que ces particules sont formées d'hydrure de césium. La cellule est portée à une température comprise entre 250 et 400°C, la pression intérieure est assez forte, de l'ordre de 10^{-1} atm si bien que les raies de résonance du césium : $6s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 7p \ ^2P_{1/2}$ (4593 Å) et $6s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 7p \ ^2P_{3/2}$ (4555 Å) sont assez larges pour que le césium soit excité dans ces états par le rayonnement laser à 4545 Å ou 4579 Å. La formation de neige laser est due à la succession des réactions :



Ces expériences en cellule ont été reprises par J. L. Picqué, J. Vergès et R. Vetter [57] à des pressions plus faibles (10 Torr), une puissance laser plus faible également (100 mW), mais avec un laser accordable en fréquence. La formation de neige laser a lieu lorsque la longueur d'onde incidente est 4555 Å ou 4579 Å, c'est-à-dire lorsque le césium atomique est excité dans l'état $7p \ ^2P$ (ce qui confirme le mécanisme des réactions (1) → (3)). Une excitation du césium vers les niveaux atomiques moins hauts en énergie

(niveaux $6p \ ^2P$) ne suffit pas pour produire de l'hydrure de césium [57]. Cela s'explique par une étude en énergie des réactants et des produits de la réaction $Cs + H_2 \rightarrow CsH + H$. L'endoénergéticité ΔE de cette réaction est égale à la différence d'énergie entre $H_2 (v''=0)$ et $CsH (v''=0)$, c'est-à-dire à $\mathcal{D}_0 (H_2 (v''=0)) - \mathcal{D}_0 (CsH (v''=0))$ (l'énergie \mathcal{D}_0 est définie par $\mathcal{D}_0 = \mathcal{D}_e - T_n (v''=0, J''=0)$), l'énergie de référence étant l'énergie des trois atomes séparés $Cs + H + H$.

$$\mathcal{D}_0 (H_2 (v''=0)) = 4,4780 \pm 0,0001 \text{ eV} \quad [23]$$

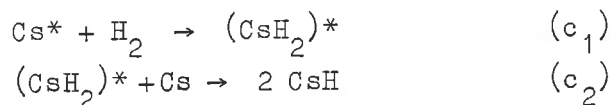
$$\mathcal{D}_0 (CsH (v''=0)) = 1,781 \text{ eV} (\pm 0,001 \text{ eV}) \quad (\text{d'après Chap.IV §.B.3.b})$$

d'où $\Delta E = 2,697 \text{ eV} (\pm 0,001 \text{ eV})$.

Pour combler cette endoénergéticité par excitation du césium atomique, il faut que le niveau atomique peuplé par excitation laser ait une énergie supérieure à $2,697 \text{ eV} (21750 \text{ cm}^{-1})$, donc que le césium soit porté au moins dans le niveau $7p \ ^2P_{1/2}$ du nombre d'ondes $21765,35 \text{ cm}^{-1}$.

Une autre preuve expérimentale de la réaction $Cs (7p \ ^2P) + H_2 \rightarrow CsH + H$ est apportée par les études de N. D. Bhaskar et al. [60] : ces auteurs ont mis en évidence la production d'atomes d'hydrogène libres dans une cellule contenant du césium et de l'hydrogène lorsque le césium est excité par rayonnement laser vers l'état $7p \ ^2P$. L'hydrure de césium est donc produit, du moins en partie, suivant la réaction $Cs (7p \ ^2P) + H_2 \rightarrow CsH + H$.

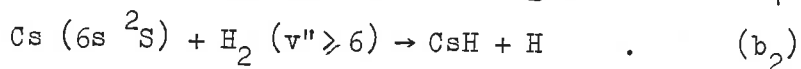
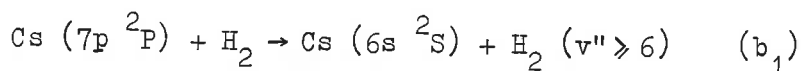
Remarque : L'hydrure de césium pourrait également être créé partiellement suivant le processus à deux collisions :



processus qui ne fait pas intervenir d'atomes d'hydrogène libres et qui suppose une durée de vie assez longue du complexe (CsH_2) pour qu'il puisse subir une collision.

2. Etude de la formation d'hydrure de césium en cellule.

Le problème consiste à connaître le processus élémentaire de la formation d'hydrure de césium à partir d'hydrogène et d'atomes de césium excités dans l'état $7p \ ^2P$ et, dans un premier temps, à savoir si CsH est formé en une ou deux collisions (question très importante pour notre expérience en faisceaux croisés). Le processus mis en remarque dans le paragraphe 1 par passage par un complexe $(CsH_2)^*$ excité met en jeu deux collisions : l'une avec un atome de césium excité et l'autre avec un atome de césium à l'état fondamental. La réaction (2) : $Cs (7p \ ^2P) + H_2 \rightarrow CsH + H$ peut également faire intervenir deux collisions, la première entre l'hydrogène et un atome de césium excité provoque un transfert d'énergie de l'énergie électronique du césium en énergie vibrationnelle de l'hydrogène et une deuxième entre cette molécule d'hydrogène vibrationnellement excitée et un atome de césium dans l'état fondamental formant l'hydrure de césium :



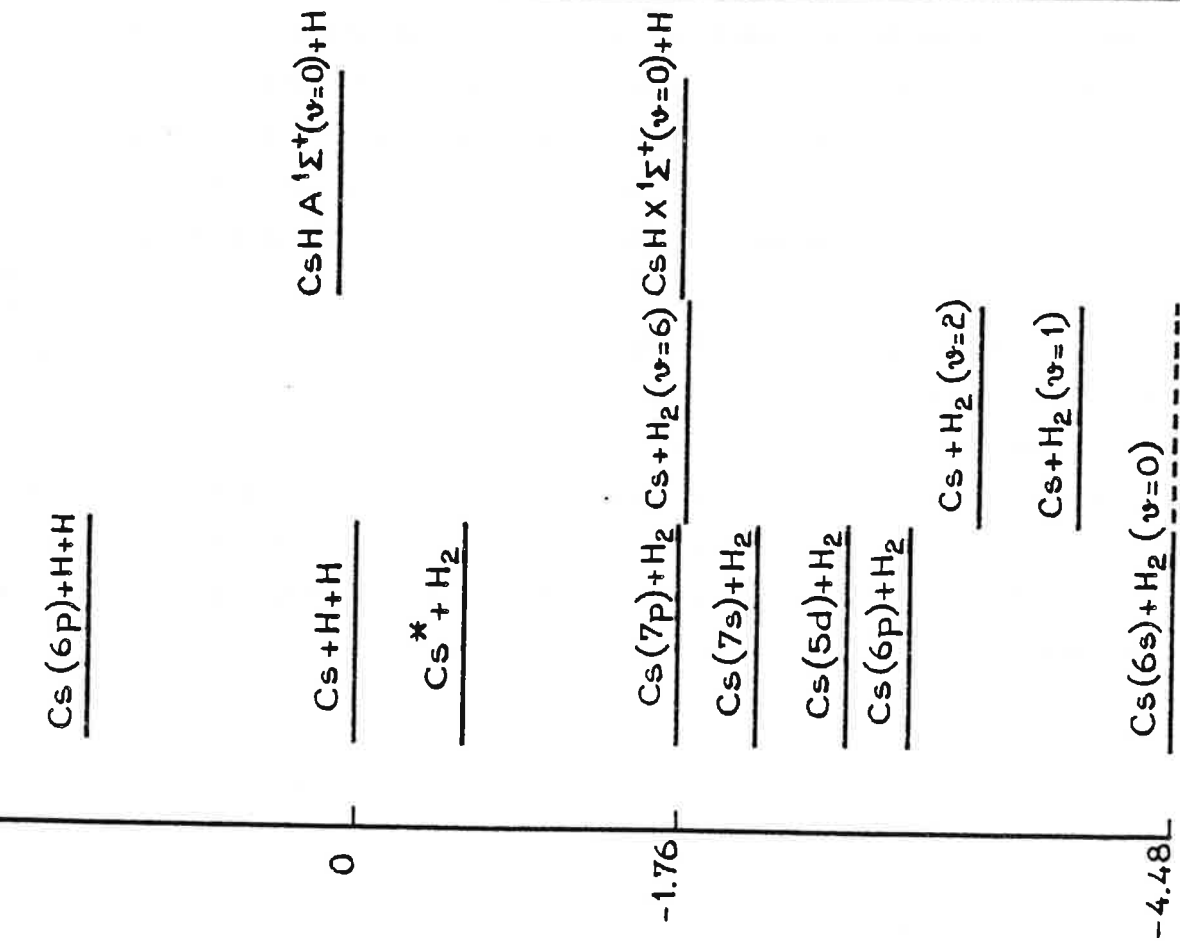
Le transfert énergie électronique - énergie vibrationnelle a été observé et étudié dans un cas très proche du nôtre, cas d'un atome de sodium excité dans l'état $3p \ ^2P$ par rayonnement laser et d'une molécule d'hydrogène [61-63]. Par analogie avec les résultats obtenus avec un atome de sodium, on peut conclure qu'un tel transfert est fort probable dans le cas $Cs^* + H_2$. L'excitation vibrationnelle de H_2 affaiblit la liaison $H \dots H$ car elle augmente la distance internucléaire dans la molécule : le passage de $Cs - H_2$ à $CsH - H$ est ainsi facilité lorsque l'énergie est apportée sous forme d'énergie vibrationnelle. C'est pourquoi le mécanisme à deux collisions pour la réaction (2) est une voie non négligeable de formation d'hydrure de césium en cellule.

Le mécanisme à une collision : $Cs (7p \ ^2P) + H_2 \rightarrow (CsH_2)^* \rightarrow CsH + H$ (a) est énergétiquement possible mais difficile à mettre en évidence en cellule.

Les études expérimentales de la réaction en cellule n'apportent pas de réponses claires au problème posé. B. Sayer et al. [64] ont trouvé une dépendance du nombre des molécules d'hydrure de césium formé, en fonction du nombre d'atomes de césium dans l'état $6s^2S$; ce résultat est en faveur du mécanisme à deux collisions, soit du type $(b_1)(b_2)$, soit du type $(c_1)(c_2)$. Toutefois, les travaux de J. P. Visticot et al. [65] sur le même genre d'expériences aboutissent aux conclusions que le mécanisme à une collision est vraisemblablement prépondérant et que les résultats de la référence [64] peuvent être également expliqués sans faire intervenir deux collisions ; par ailleurs ils prouvent expérimentalement l'existence du mécanisme $(b_1)(b_2)$ par transfert d'énergie en cellule.

En réalité, les phénomènes de collision en cellule sont extrêmement complexes. Nous avons vu au Chapitre IV que l'hydrure de césium pouvait être produit thermiquement en cellule par des processus multicollisionnels : quels sont ces processus ? L'excitation du césium par rayonnement laser augmente considérablement la proportion d'hydrure de césium formé, mais elle donne lieu à de nouvelles possibilités d'excitation des réactants : le césium excité dans le niveau $7p^2P$ peut à nouveau absorber un photon, ce qui produit du césium ionisé dans la cellule -les travaux de Bhaskar et al. [60] ont mis en évidence les électrons ainsi créés- ; par diverses cascades radiatives, tous les niveaux d'excitation du césium atomique peuvent être atteints ; les atomes de césium excités peuvent perdre leur énergie par collision entre eux ou par collision avec des molécules d'hydrogène donnant naissance à de l'hydrure de césium ou à des molécules d'hydrogène dans les états rovibrationnels plus élevés en énergie. Il existe, de plus, des collisions faisant intervenir les molécules de césium Cs_2 . Il n'est pas possible de séparer complètement les divers processus de formation d'hydrure de césium en cellule.

(A)

E
(eV)

(B)

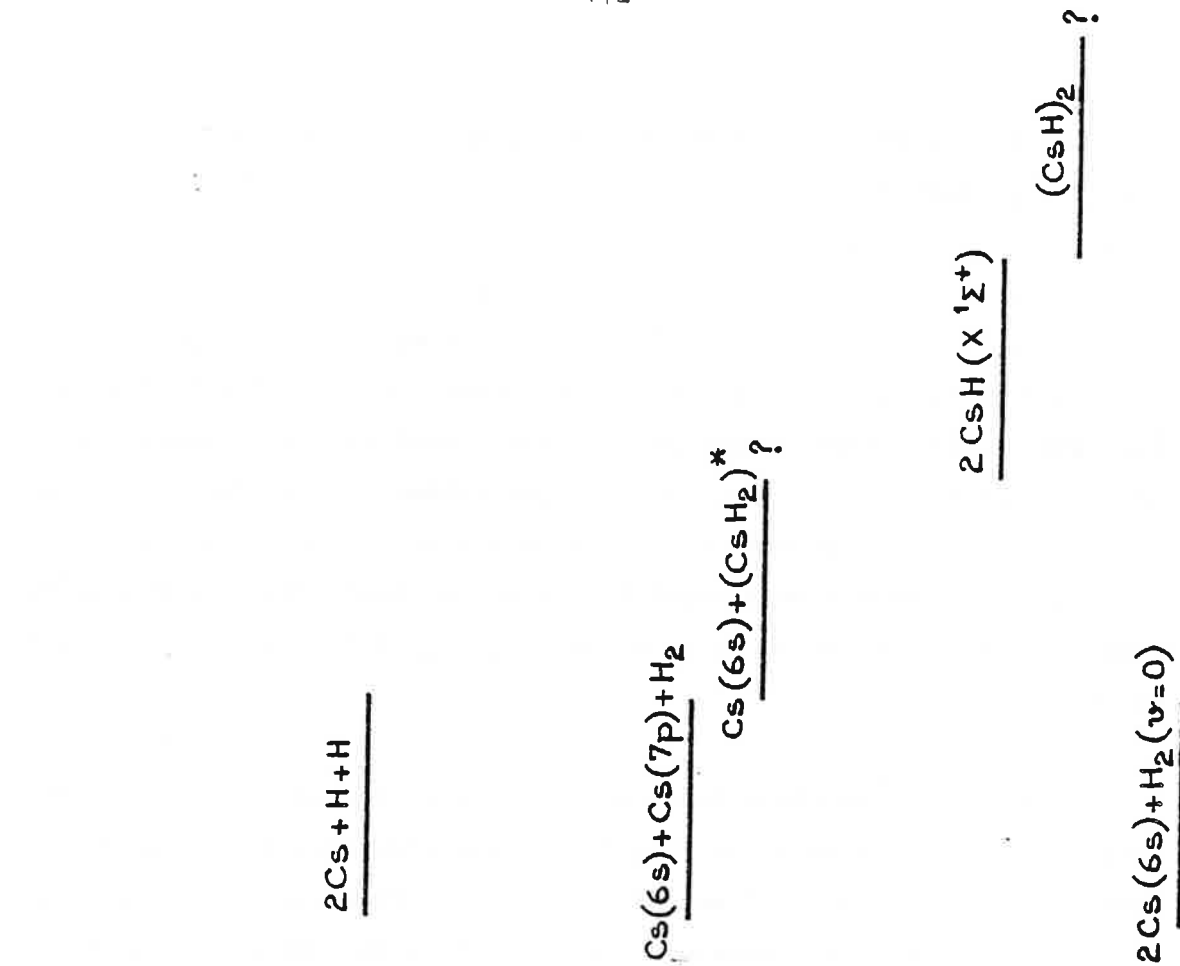


Figure V-1 : Energie des atomes et molécules intervenant dans les processus (a) ou (b₁)(b₂) [(A)] ou (c₁)(c₂) [(B)].

B - Premiers résultats théoriques.

1. Considérations énergétiques.

Nous avons vu que la réaction $\text{Cs} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ dans l'état fondamental est très endoénergétique : $2,697 \pm 0,001 \text{ eV}$
ou $21752,2 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$.

L'excès d'énergie dans la réaction (2) : $\text{Cs} (7p \ ^2P) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CsH} + \text{H}$ est de $0,0016 \text{ eV}$ si le césium est excité dans l'état $7p \ ^2P_{1/2}$ et de $0,024 \text{ eV}$ si le césium est excité dans l'état $7p \ ^2P_{3/2}$. L'énergie disponible est donc extrêmement faible. La Figure V-1 résume les énergies des différentes espèces intervenant dans la formation de l'hydrure de césium par les processus décrits dans la partie A.

Pour que l'hydrure de césium puisse être formé en une collision, il faut, d'une, part qu'il n'existe pas de barrière de potentiel sur la surface fondamentale du système $\text{CsH} + \text{H}$ supérieure à l'énergie disponible ($0,024 \text{ eV}$ pour une excitation du césium dans l'état $7p \ ^2P_{3/2}$) et, d'autre part, que le système $\text{Cs}^* + \text{H}_2$ hautement excité (sur la onzième nappe de potentiel au moins) puisse atteindre la nappe fondamentale ($\text{CsH} + \text{H}$) sans perdre plus de $0,024 \text{ eV}$ (ou $0,0016 \text{ eV}$!).

2. Etude de la barrière de potentiel.

Les premiers calculs théoriques concernent cette barrière de potentiel sur la surface énergétique fondamentale du système $\text{Cs} + \text{H}_2$. La hauteur de la barrière correspond à l'énergie d'activation de la réaction inverse $\text{CsH} + \text{H} \rightarrow \text{Cs} + \text{H}_2$.

Les calculs ont été menés sur la configuration colinéaire du système, c'est-à-dire les trois atomes $\text{Cs} - \text{H}_1 - \text{H}_2$ étant alignés dans

la collision. Cette configuration qui distingue le plus fortement les deux atomes d'hydrogène est la plus favorable à une réaction chimique, c'est pourquoi elle a été choisie pour les premiers calculs (par analogie avec les travaux sur $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ [68]).

Les calculs ab initio de X. F. Gadea et al. [66] montrent que la surface fondamentale du système en configuration colinéaire n'a pas de barrière de potentiel (voir Figure V-2) :

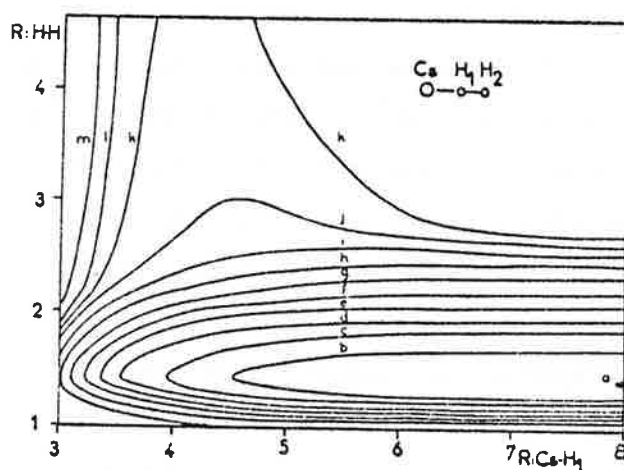


Figure V-2 (d'après [66]) : Surface de potentiel fondamentale pour une collision colinéaire.

Lorsque $R (Cs-H_1)$ diminue, la vallée de potentiel correspondant au système $Cs+H_2$ s'élève sans que la distance H_1-H_2 augmente jusqu'à ce que $R (Cs-H_1)$ atteigne la valeur de la liaison moléculaire $Cs-H$; la vallée correspondant au système $CsH+H$ s'ouvre alors. La surface ne présente qu'une vallée continue sans col et, au point tournant, les trois atomes sont à des distances $R (Cs-H_1)$ et $R (H_1-H_2)$ égales aux distances internucléaires dans les liaisons moléculaires CsH et H_2 respectivement.

L'absence de barrière de potentiel indique que les molécules d'hydrure de césium disparaissent dès qu'elles rencontrent un atome

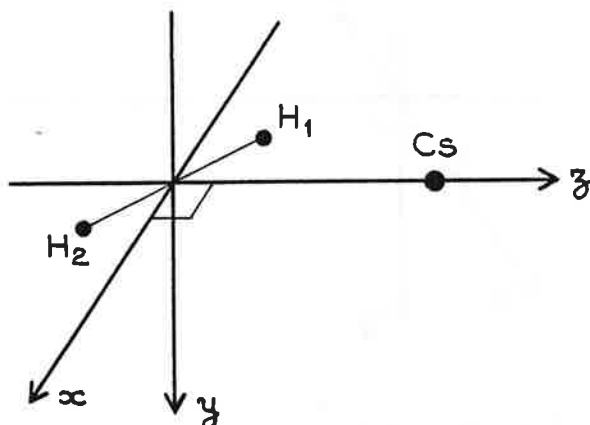
d'hydrogène, mais elle montre également que la réaction $\text{Cs} + \text{H}_2 (v \geq 6) \rightarrow \text{CsH} (v=0) + \text{H}$ est possible.

Remarque : D'après la Figure V-1, le niveau $\text{Cs} + \text{H}_2 (v=6)$ est à une énergie faiblement inférieure à celle de $\text{CsH} (v=0) + \text{H}$. Cela n'est le cas que pour une rotation $J=0$ ou $J=1$ de l'hydrogène ; pour $J \geq 2$, le système $\text{Cs} + \text{H}_2 (v=6)$ a une énergie supérieure à 2,697 eV (le niveau $\text{Cs} + \text{H}_2 (v=6, J=2)$ est à une énergie de 2,701 eV).

3. Etude de la désexcitation du système $\text{Cs} (7p^2P) + \text{H}_2$

- Symétrie du système $\text{Cs} + \text{H}_2$.

Le système $\text{Cs} + \text{H}_2$ se place dans le groupe de symétrie C_s des molécules polyatomiques correspondant aux systèmes ayant un plan de symétrie, ce plan étant le plan xOz contenant les trois noyaux Cs , H_1 et H_2 [67]. Dans ce groupe, les états symétriques par rapport au plan xOz sont notés A' et les états antisymétriques sont notés A'' .

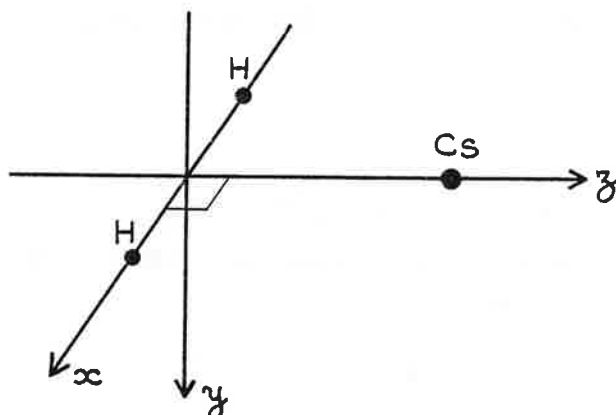


La molécule d'hydrogène étant dans l'état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$, la symétrie du système $\text{Cs} + \text{H}_2$ dépend de l'état électronique du césium. La surface de potentiel correspondant au césium dans un état s est une surface A' ; le césium étant dans un état p , les 3 surfaces de potentiel sont une surface A'' (Cs dans un état p_z)

et 2 surfaces A' (Cs dans un état p_x ou p_y) ; enfin, le césium étant dans un état d , les 5 surfaces de potentiel générées sont 3 surfaces de type A' (Cs dans un état d_z , $d_{x^2+y^2}$ ou d_{xz}) et 2 surfaces de type A'' (Cs dans un état d_{xy} ou d_{yz}). Donc le césium étant dans l'état $7p$, le système Cs^*+H_2 peut se trouver sur la huitième ou neuvième surface de type A' ou sur la quatrième de type A'' . Et le système $CsH+H$ est sur la première surface de potentiel (de type A'). Le problème est de passer de Cs^*+H_2 à $CsH+H$ en traversant au moins dix nappes de potentiel dont plusieurs de même symétrie sans perdre l'énergie disponible de la réaction. La désexcitation doit se faire dans le système $Cs+H_2$ car les niveaux excités du système $CsH+H$ ont des énergies trop élevées.

- Collision perpendiculaire.

Le système $Cs+H_2$ en collision perpendiculaire appartient au groupe de symétrie C_{2v} (2 plans de symétrie yOz et xOz et un axe de symétrie (Oz) [27])



Les états de symétrie différente dans le groupe C_{2v} sont au nombre de quatre notés A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , les états A étant symétriques par rapport à l'axe Oz et les états B étant antisymétriques par rapport au même axe ; les états (1) sont symétriques par rapport au plan yOz et les états (2) sont antisymétriques par rapport au même plan.

Les calculs menés par X. F. Gadéa et al. [66] concernent les états A_1 et B_2 du système $Cs + H_2 (X^1\Sigma^+)$, s'inspirant des résultats obtenus sur la collision $Na (3p) + H_2 (v=0) \rightarrow Na (3s) + H_2 (v \neq 0)$ [62][63].

Ces études montrent que l'état A_1 fondamental est fortement répulsif lorsque $R (Cs - H_2)$ diminue et que les états B_2 venant du système $Cs (p) + H_2$ (le césium est dans un état p_x) sont attractifs et croisent l'état fondamental. Les calculs sur la surface B_2 de $[Cs (6p^2P) + H_2]$ mettent en évidence un creux de potentiel et un croisement avec la surface A_1 de $[Cs (6s^2S) + H_2]$ qui lors d'une collision perpendiculaire déstabilisent la liaison $H-H$, car le puits de potentiel de la surface B_2 se situe à des distances $R (H-H)$ supérieures à la distance internucléaire à l'équilibre de l'hydrogène et $R (H-H)$ augmente dans la collision. La molécule d'hydrogène serait vibrationnellement excitée lors de la collision perpendiculaire.

La configuration ionique $[Cs^+ + H_2^-]$ joue un rôle similaire à la configuration ionique $Cs^+ + H^-$ dans les états électroniques de la molécule CsH . Elle intervient dans l'étude des surfaces de potentiel (croisements évités des surfaces adiabatiques) et, en particulier, elle "croise" la surface de $[Cs (7p^2P) + H_2]$ pour des distances $Cs - H_2$ assez grandes. Le système $Cs (7p^2P) + H_2$ lors de la collision peut passer sur la voie ionique pour des valeurs $R (Cs - H_2)$ grandes et se désexciter jusqu'à la surface fondamentale que la surface ionique croise pour de grandes valeurs de $R (H-H)$ - ou bien jusqu'à la surface B_2 du système $[Cs (6p^2P) + H_2]$ par une cascade de croisements évités et non évités -.

Le résultat global de cette collision perpendiculaire est une élongation de la distance $R (H-H)$ et donc l'excitation vibrationnelle de l'hydrogène.

4. Possibilité de formation d'hydrure de césium en une seule collision.

Les calculs décrits précédemment ne concernent que deux configurations particulières pour la collision césium - hydrogène : les configurations parallèles et perpendiculaires. Les conclusions sur ces calculs ne peuvent pas être absolues, mais le point important est qu'ils ne démontrent pas l'impossibilité de la formation d'hydrure de césium en une seule collision suivant le processus (a).

Le transfert de la onzième nappe de potentiel vers la nappe fondamentale peut se faire dans une collision perpendiculaire ; d'autre part il n'existe pas de barrière de potentiel sur la nappe fondamentale en collision parallèle. Une possibilité de formation de CsH en une seule collision consisterait dans le processus :

- approche perpendiculaire des réactants,
- réorientation des trois atomes dans la collision,
- collision colinéaire réactive.

Il peut exister des possibilités de formation d'hydrure de césium en une seule collision faisant intervenir des configurations intermédiaires entre ces deux cas limites, sur lesquelles aucune donnée théorique n'est connue pour l'instant.

Ces résultats théoriques expliquent le processus $(b_1)(b_2)$ avec excitation vibrationnelle de l'hydrogène : (b_1) en collision perpendiculaire et (b_2) en collision colinéaire. Mais ils ne peuvent donner un rapport de branchement entre les réactions (a) et (b_1) dans une collision césium-hydrogène, ni une évaluation de la section efficace de la collision réactive (a). L'expérience en faisceaux croisés devrait apporter des réponses à ces problèmes.

C - Etude en faisceaux supersoniques croisés.

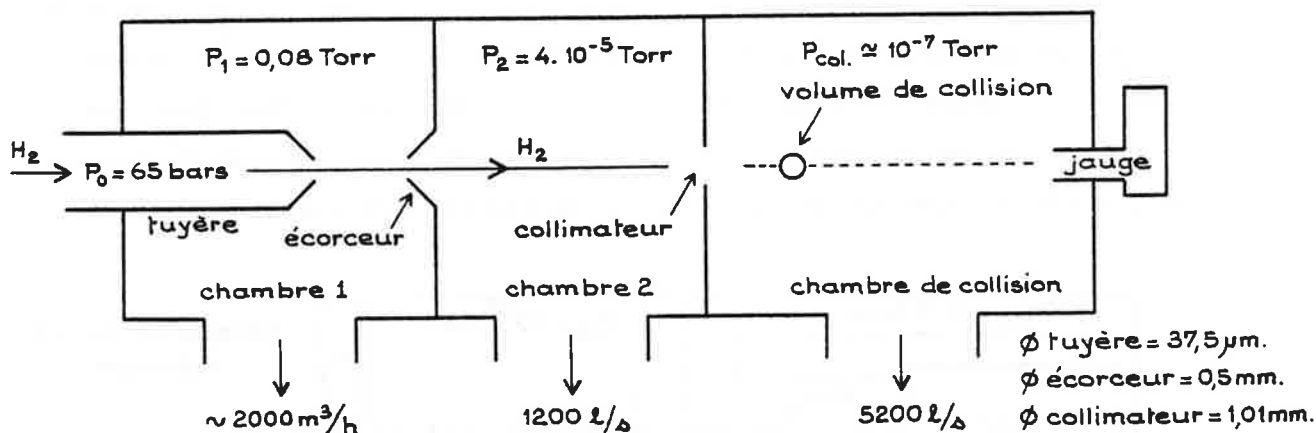
1. Montage expérimental.

Le dispositif expérimental est constitué essentiellement de deux faisceaux d'hydrogène et de césium se croisant à angle droit, deux lasers accordables, l'un pour exciter le césium dans l'état $7p^2P$ et l'autre pour exciter l'hydrure de césium formé, et d'un système de détection comprenant une chaîne de comptage de photons.

a) Faisceaux d'hydrogène et de césium.

- Faisceau d'hydrogène.

Le faisceau moléculaire d'hydrogène utilisé est un faisceau supersonique produit par une source mise au point au C.E.A. par R. Campargue [69], schématisé sur la Figure V-3. Ce type de faisceau fournit un jet d'hydrogène d'intensité de 10^{20} à 10^{21} molécules par stéradian et par seconde.



Le débit de pompage de la première chambre doit être important (de l'ordre de $2000 \text{ m}^3/\text{heure}$ à une pression de $0,25 \text{ Torr}$) ; il est assuré par des pompes Roots. Le pompage des chambres n° 2 et de collision est fait par des pompes secondaires à diffusion d'huile, reliées à des pompes primaires à palettes.

La jauge à ionisation placée dans la chambre de collision face au jet d'hydrogène sert à mesurer l'intensité de ce jet. Dans les conditions de fonctionnement actuelles, la densité est de $3 \cdot 10^{12}$ molécules H_2 par cm^3 dans le faisceau supersonique au niveau du volume de collision.

L'utilisation de ce faisceau permet d'avoir un jet monocinétique ($v_{H_2} \approx 2900$ m/s), très directif (au niveau de la jauge à ionisation, le diamètre du faisceau d'hydrogène à mi-hauteur est de 5 mm, diamètre mesuré par déplacement de la jauge) et d'obtenir des molécules H_2 dans un état interne bien défini. Dans le faisceau supersonique, les molécules sont gelées dans la détente et presque toute l'énergie se trouve sous forme d'énergie translationnelle : les molécules d'hydrogène sont dans le niveau vibrationnel $v''=0$ de l'état $X^1\Sigma^+$ et leur énergie rotationnelle est très faible.

- Faisceau de césium atomique.

Le faisceau atomique de césium est produit par un ensemble comportant essentiellement deux éléments : un four porté à une température de $560^\circ C$ où la pression de vapeur de césium est de 300 mm de Hg, relié à une tuyère surchauffée ($620^\circ C$) d'où sort de jet de césium. La température de la tuyère est plus élevée que la température du four pour que la proportion de polymères (Cs_2 , Cs_3 ...) dans le jet soit faible. Le système utilisé est schématisé sur la figure suivante :

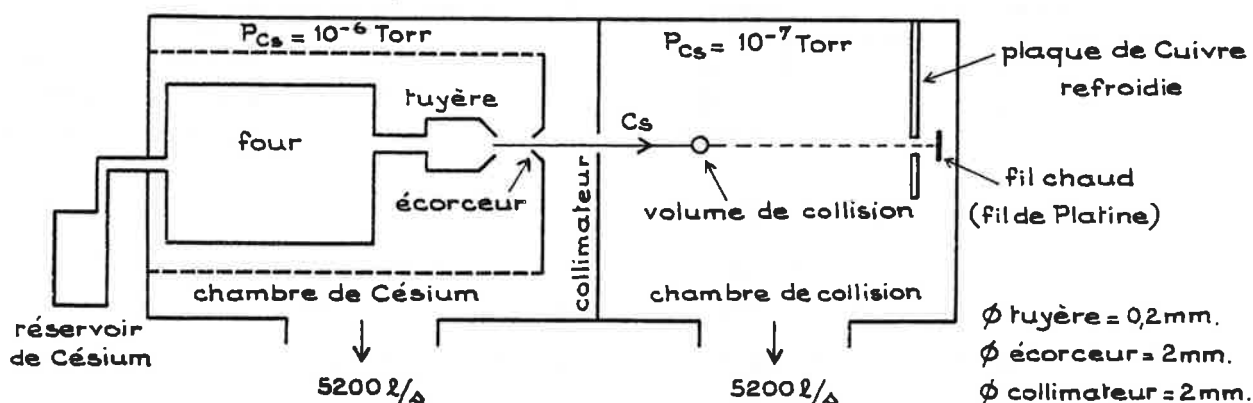


Figure V-4

Le réservoir qui contient 100 g de césium peut être rechargé à l'extérieur de la chambre de césium. Le césium, dont la température de liquéfaction à la pression atmosphérique est de 30°C, s'y trouve sous forme liquide ; il est poussé par une pression de gaz inerte (Argon) dans le four et peut revenir dans le réservoir par gravité. Ce système permet d'arrêter le jet et d'éviter une consommation inutile de césium. Le pompage de la chambre de césium est du même type que celui de la chambre de collision.

Actuellement, le faisceau de césium ne fonctionne pas en régime supersonique. L'écorceur joue un rôle de simple diaphragme. Quelques problèmes pratiques se posent : si l'écorceur est porté à une température élevée, le césium déposé sur sa surface est vaporisé et l'on observe dans la chambre de collision une émission non directive de césium provenant de l'écorceur ; s'il est refroidi, cette émission cesse, mais le césium se condense autour de l'écorceur et risque de l'obstruer ; la régimes idéal est difficile à atteindre (la forme du faisceau de césium dans la chambre de collision est visible grâce au laser I - voir b) - dont le rayonnement excite les atomes du jet qui fluorescent et cette fluorescence visible à l'oeil nu montre la forme du faisceau).

Dans la chambre de collision sont placés face au faisceau de césium une plaque de cuivre refroidie par contact avec de l'azote liquide afin de piéger le césium restant dans la chambre de collision et un détecteur à ionisation de surface (fil chaud) pour mesurer l'intensité du faisceau. L'intensité de courant créé par ionisation sur le fil chaud est proportionnelle au nombre d'atomes de césium arrivant sur sa surface par unité de temps. Le fil chaud pouvant être déplacé légèrement, il sert également à mesurer le diamètre du faisceau de césium. On mesure $2 \cdot 10^{11}$ at. Cs/s arrivant sur le fil chaud et un diamètre du faisceau à mi-hauteur de 6 mm au niveau de ce fil. Estimant la vitesse des atomes de césium à 400 m/s, on trouve une densité de l'ordre de $5 \cdot 10^7$ at/cm³ dans le faisceau de césium au niveau du fil de platine.

- Volume de collision.

Les faisceaux de césium atomique et d'hydrogène moléculaire situés dans un plan horizontal se croisent à angle droit dans la chambre de collision où règne une pression résiduelle très faible : 10^{-7} Torr (voir Figure V-5).

Au niveau du croisement des deux faisceaux, le faisceau d'hydrogène a un diamètre de 2 mm et une densité de $3 \cdot 10^{12}$ mol/cm³ et celui de césium un diamètre de 2 mm et une densité de l'ordre de 10^9 at/cm³ (à un facteur 10 près). Le volume de collision est de l'ordre de 10 mm³. Une boule de 2,5 mm de diamètre peut être amenée mécaniquement dans le volume de collision et permet de régler le croisement des deux faisceaux.

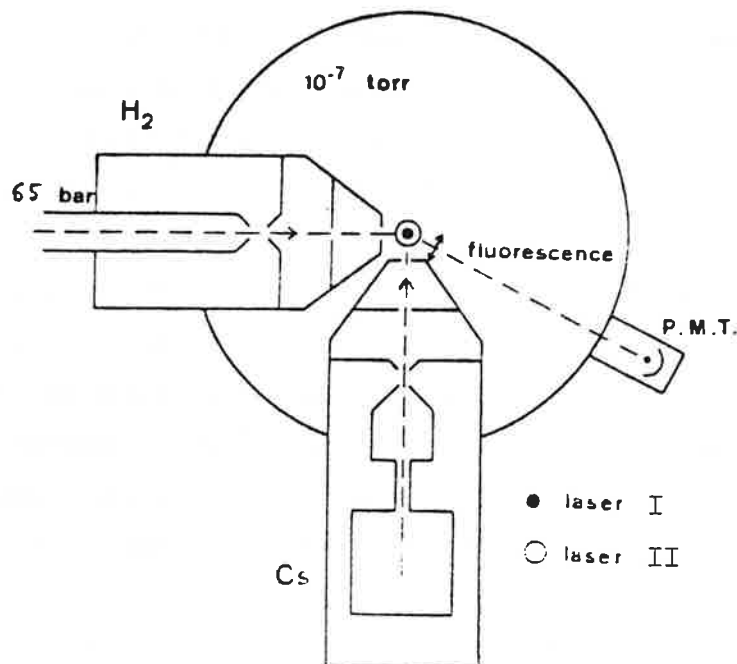


Figure V-5 : Schéma de la chambre de collision.

Le césium et l'hydrogène sont extrêmement réactifs avec l'oxygène ; c'est pourquoi la mise en place de l'expérience, et particulièrement du jet de césium, nécessite de nombreuses précautions. Un dispositif

électronique contrôle l'ouverture et la fermeture des vannes et permet d'isoler les différentes chambres à la moindre fuite, en cas d'arrêt d'eau (pour le refroidissement des pompes), d'air comprimé ou d'électricité. La recharge en césium du réservoir se fait sous atmosphère d'argon sec dans une boîte à gants.

b) Faisceaux laser.

- Laser I : excitation du césium.

Le césium est excité de l'état $6s^2S$ à l'état $7p^2P$ par un laser monomode accordable (599-21 Coherent) utilisant le stilbène comme colorant ; le stilbène est excité par les raies ultra-violettes d'un laser à krypton ionisé délivrant une puissance de 2,2 W (3000 K de Coherent). La longueur d'onde du laser peut être accordée sur 4555 \AA ou 4593 \AA suivant que l'on veut exciter le césium dans le niveau $7p^2P_{3/2}$ ou $7p^2P_{1/2}$ respectivement.

Le faisceau laser arrive verticalement dans la chambre de collision en croisant les deux faisceaux atomique et moléculaire. Sa puissance est d'une dizaine de mW et le diamètre du faisceau, adapté aux dimensions des faisceaux de césium et d'hydrogène, est de l'ordre de 2 mm au niveau du volume de collision. La largeur spectrale du faisceau laser I est de 30 MHz (10^{-3} cm^{-1}) environ, cela permet de séparer les transitions hyperfines du césium atomique, de spin nucléaire $7/2$, en l'absence d'effet Doppler, ce qui est le cas dans l'observation à angle droit de la fluorescence d'un faisceau très directif de césium. La Figure V-6 montre les niveaux hyperfins du césium dans les états $6s^2S$ et $7p^2P$. Les transitions hyperfines obéissent à la règle $\Delta F = 0, \pm 1$. Dans la transition $6s^2S_{1/2} \rightarrow 7p^2P_{3/2}$, il existe deux composantes pour lesquelles l'émission radiative du niveau excité ne peut se faire que sur une composante du niveau fondamental $6s^2S_{1/2}$: ce sont les composantes $F''=4 \rightarrow F'=5$ et $F''=3 \rightarrow F'=2$. Ce sont ces deux transitions qui permettent d'obtenir les populations les plus importantes dans le niveau excité

$F'=5$ ou $F'=2$ (dans la théorie de l'atome à deux niveaux, la population de l'état F' est de $\frac{1}{2} \frac{2F''_j + 1}{\sum_i (2F''_i + 1)}$ du nombre total d'atomes - F''_j ou $F''_i = 3$ ou 4 -, soit $\frac{9}{32}$ pour l'état $F'=5$ et $\frac{7}{32}$ pour l'état $F'=2$)

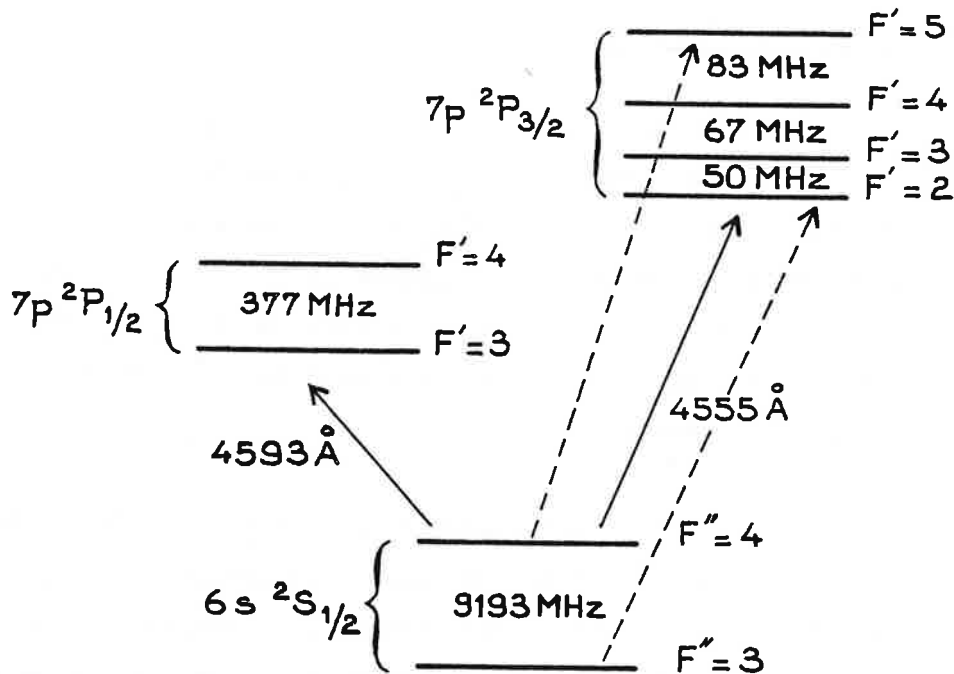


Figure V-6 : Niveaux hyperfins des états $6s \ ^2S$ et $7p \ ^2P$ de Cs .

Lorsque l'on fait varier continuellement la fréquence du laser I autour de la fréquence de la transition $6s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 7p \ ^2P_{3/2}$, on observe effectivement deux régions de fluorescence bien séparées correspondant à la structure hyperfine du niveau $6s \ ^2S_{1/2}$, et une zone de fluorescence maximale dans chacune des deux régions correspondant aux composantes $F''=4 \rightarrow F'=5$ et $F''=3 \rightarrow F'=2$. Cette fluorescence est plus importante que celle observée lorsque le laser I a sa fréquence accordée sur l'autre transition $6s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 7p \ ^2P_{1/2}$.

Un photomultiplicateur XP 2008 collecte la lumière provenant du volume de collision (P.M.I.). Un filtre ne laissant passer que les longueurs d'onde de 4000 Å à 5000 Å est placé devant la cathode. Le signal détecté par ce photomultiplicateur est dû à la fluorescence du faisceau de césium. Il est renvoyé sur l'alimentation du laser I et sert à son asservissement. La fluorescence est visible à l'œil nu ; elle permet de visualiser la largeur du faisceau de césium dans le volume de collisions.

- Laser II : excitation de l'hydrure de césium.

L'hydrure de césium formé dans la collision réactive est détecté par la méthode de fluorescence induite par laser. La longueur d'onde du laser II qui excite les molécules de l'état $X \ ^1\Sigma^+$ vers l'état $A \ ^1\Sigma^+$ doit correspondre à la longueur d'onde d'une raie rovibrationnelle d'absorption de CsH partant des niveaux vibrationnels v'' les plus bas vers les niveaux v' tels que les facteurs de Franck-Condon ne soient pas trop faibles (v' de l'ordre de 6). Les longueurs d'onde de ces transitions $(v'', J'') \rightarrow (v', J')$ se situent dans le vert. Le laser II est un laser monomode accordable en anneau (Ring 380 Spectra Physics) à colorant ; le colorant utilisé est la Rhodamine 110 ; il est excité par un laser à argon ionisé (164-03 Spectra Physics) de puissance 5 W toutes raies.

Ce faisceau laser a une puissance de 200 à 300 mW. Il est confondu avec le faisceau laser I dans la chambre de collision et a une largeur également adaptée aux dimensions du volume de collision (2 mm de diamètre) (Voir Figure V-5). Après traversée de la chambre de collision, le rayonnement laser excite des molécules d'hydrure de césium formées thermiquement en cellule (voir Chapitre IV.A.2.). Le système décrit au Chapitre IV.§.C. est utilisé pour déterminer la longueur d'onde du laser II (spectromètre + cellule à iode) et le signal de fluorescence totale de CsH en cellule détecté par un photomultiplicateur sert à l'asservissement en fréquence du laser II.

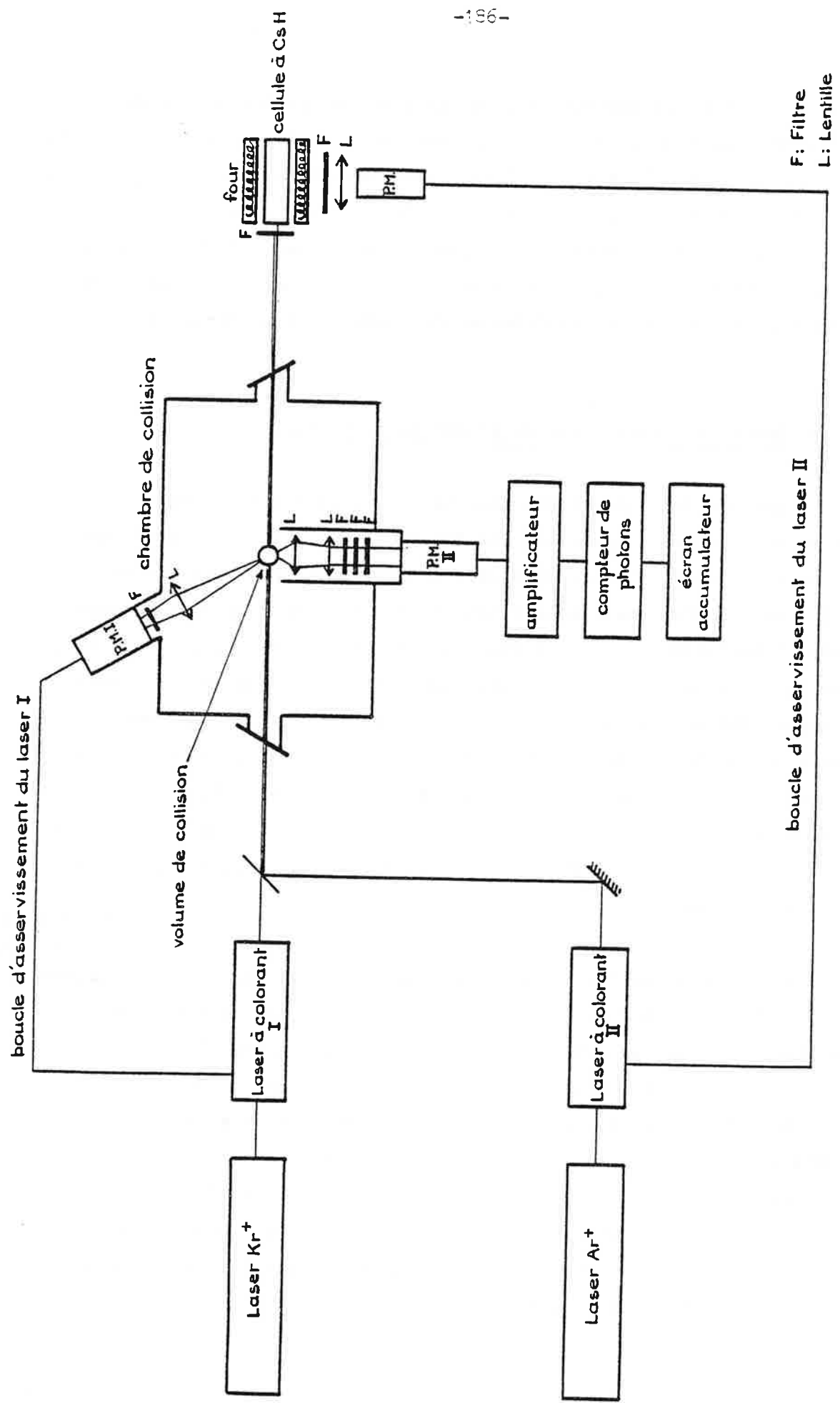


Figure V-7 : Ensemble du dispositif optique.

Nous pouvons ainsi fixer la fréquence du laser II sur une transition rovibrationnelle de CsH (connue grâce aux travaux décrits au Chapitre IV) pendant le temps nécessaire à l'expérience.

L'ensemble du dispositif optique est représenté sur la Figure V-7.

c) Détection de la formation d'hydrure de césium.

Le signal cherché prouvant la formation d'hydrure de césium dans le volume de collision vient de la détection de la fluorescence totale de CsH excité par le laser II. Ce signal étant très faible, il faut que le système optique collecte le plus grand nombre de photons de fluorescence possible.

En particulier, il faut pouvoir observer la lumière de fluorescence dans un angle solide assez grand. Cet angle solide est limité par l'espace disponible pour l'installation du système optique dans la chambre de collision et par les grossissements possibles des lentilles. Actuellement, l'angle solide sous lequel sont collectés les photons de fluorescence est de $d\Omega = \frac{4}{100} 4\pi = \frac{4}{25} \pi$.

Ces photons sont collectés sur la cathode d'un photomultiplicateur à bruit de fond très faible : RCA 31034 C (photomultiplicateur II). Pour obtenir un bruit de fond minimal, on refroidit le photomultiplicateur à -20°C ; le refroidissement est effectué en plaçant le P.M. dans un gaz (argon), lui-même refroidi par contact avec un réservoir à azote liquide. Le bruit de fond est alors de 0,5 coups/s en moyenne.

Il faut également éliminer tout photon ne provenant pas de la fluorescence de CsH : photons de fluorescence de Cs et photons de diffusion des lasers I et II. Des filtres sont placés à cet effet devant la cathode du photomultiplicateur. Cela limite la bande passante d'observation : vers les courtes longueurs d'onde, ce sont les longueurs d'onde des faisceaux laser d'excitation du césium et de

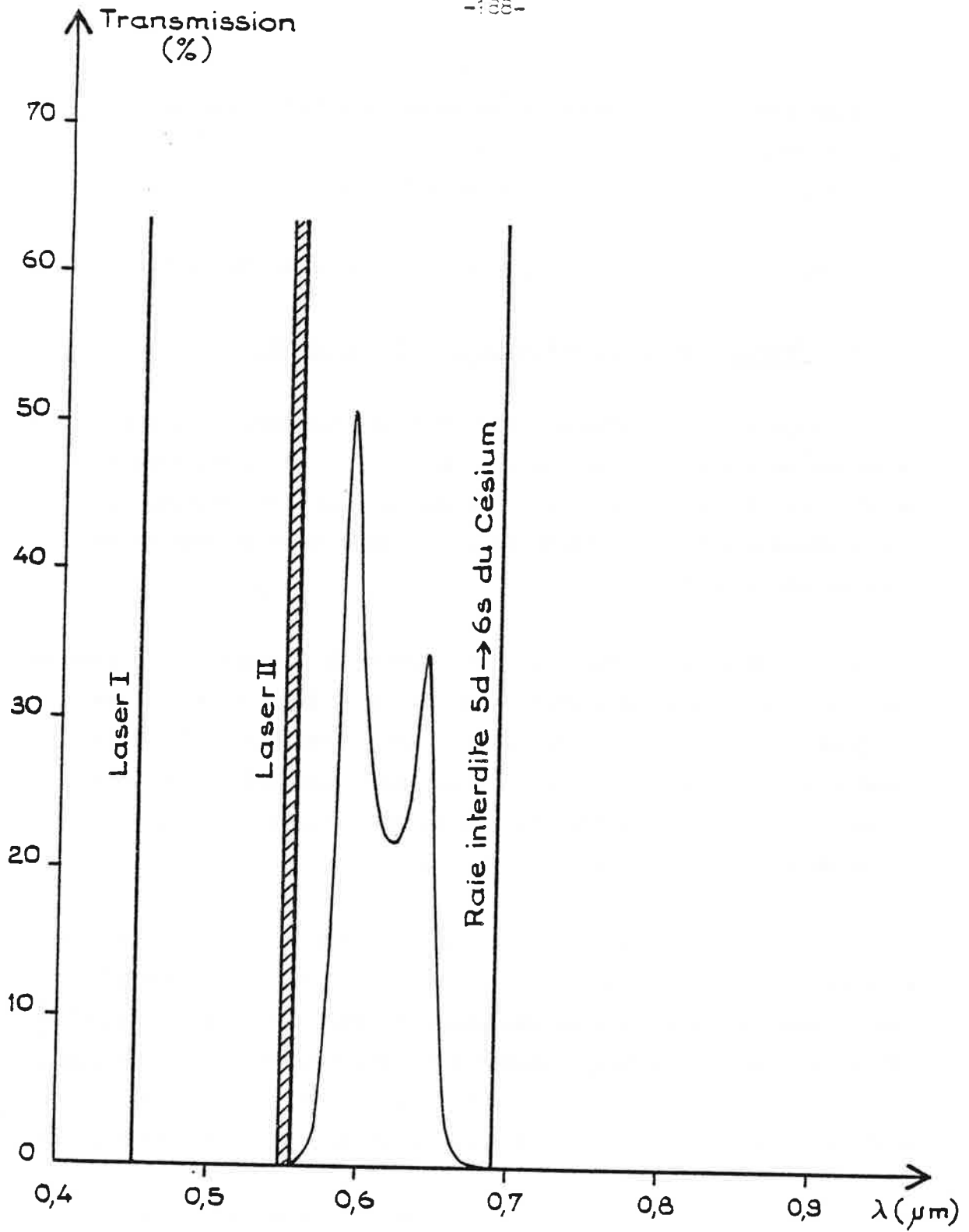


Figure V-8

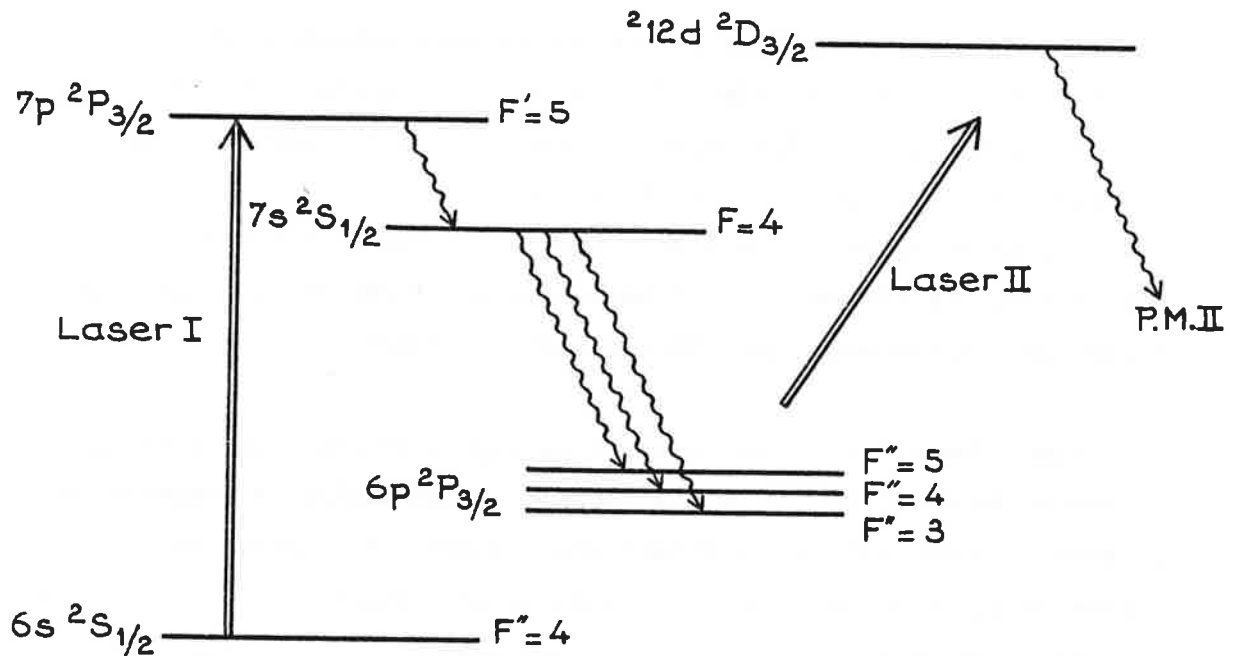
Bande passante de l'ensemble des filtres placés devant le photomultiplicateur II.

détection qu'il faut arrêter ; vers les grandes longueurs d'onde, la limitation est due à la raie $5d \ ^2D \rightarrow 6s \ ^2S$ du système atomique du césium - avant d'être filtrée, cette raie "interdite" apportait plus de 10^5 coups/s sur le photomultiplicateur -. L'ensemble des filtres utilisés donne la bande passante en longueurs d'onde représentée sur la Figure V-8. En l'absence de fluorescence de l'hydrure de césium, le nombre de coups/s reçus peut être réduit à 1 coup/s.

Etant donné l'ordre de grandeur du signal attendu, le photomultiplicateur de détection II doit être relié à une chaîne de comptage de photons et à un système permettant d'accumuler les signaux (voir Figure V-7). Le signal est envoyé dans un préamplificateur à la sortie du P.M. II, puis dans un discriminateur qui permet de déterminer un seuil de détection et ainsi d'éliminer le bruit propre des appareils, puis dans un compteur d'impulsions. La chaîne de comptage est une chaîne Ortec et l'accumulation des données se fait sur un analyseur multicanal Numelec.

- Première détection d'un signal.

Au cours des premiers essais de jets croisés, nous avons détecté un signal de 10^4 photons sur la chaîne de comptage lorsque la fréquence du laser II variait entre 18464 et 18465 cm^{-1} . Ce signal composé de trois raies très fines existe même en l'absence de faisceau d'hydrogène dans la chambre de collision. En revanche, il n'existe qu'en présence des deux faisceaux laser et du faisceau de césium fonctionnant simultanément. La mesure du nombre d'ondes du rayonnement laser II lorsqu'apparaissent ces raies indique qu'il s'agit de l'excitation du niveau $6p \ ^2P_{3/2}$ du césium vers le niveau $12d \ ^2D_{3/2}$ ($18464,498 \text{ cm}^{-1}$). Les écarts entre les trois raies correspondent aux distances entre les sous-niveaux hyperfins $F''=3, 4, 5$ de l'état $6p \ ^2P_{3/2}$ peuplés par cascades radiatives à partir du niveau $F'=5$ de l'état $7p \ ^2P_{3/2}$ excité par le rayonnement du laser I :



Remarque : Seule la cascade passant par l'état $7s\ ^2S_{1/2}$ est représentée, mais il peut y avoir cascade également par l'état $5d\ ^2D_{3/2}$ ou $5/2$.

Si la composante $F'=5$ de l'état $7p\ ^2P_{3/2}$ est excitée, seules les trois composantes $F''=3, 4$ et 5 de l'état $6p\ ^2P_{3/2}$ peuvent être peuplées.

La même structure (3 raies très fines) apparaît lorsque l'on a réglé le laser II sur la fréquence de la transition $6p\ ^2P_{3/2} \rightarrow 11d\ ^2D_{3/2}$ ou $6p\ ^2P_{3/2} \rightarrow 12d\ ^2D_{5/2}$, ce qui confirme que ces trois raies correspondent à la structure hyperfine de l'état $6p\ ^2P_{3/2}$ du césium. Ces raies ont une largeur de l'ordre de 1 mK, ce qui est la largeur de la raie laser II, supérieure ou égale à la largeur des raies atomiques dans le faisceau.

Ce signal nous a permis d'optimiser la détection.

2. Premiers résultats : fluorescence de l'hydrure de césium.

a) Conditions expérimentales.

Pour pouvoir détecter au mieux la fluorescence de l'hydrure de césium formé dans le volume de collision, le laser II est asservi sur le sommet d'une raie d'absorption de CsH pendant plusieurs minutes. L'accumulation de photons se fait sur plusieurs intervalles de temps de 100 s, en alternant les enregistrements avec et sans détection d'hydrure de césium. Le laser I est asservi sur une transition hyperfine $6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 7p\ ^2P_{3/2}$ ou $7p\ ^2P_{1/2}$ du césium.

Lorsque le signal n'est pas détecté, le nombre de coups enregistrés sur le comptage de photons varie entre 3 et 10 coups par seconde (cp/s) suivant les conditions expérimentales (alignement et intensités des faisceaux laser). Sur ces quelques coups, 0,5 cp/s proviennent du bruit propre du photomultiplicateur. De nombreux essais de comptage de photons montrent que le nombre de photons venant de la diffusion du faisceau laser II est faible (0,5 cp/s) et que la majorité des photons reçus par le photomultiplicateur provient du faisceau laser I par la diffusion de ce faisceau et, surtout, par la fluorescence du césium excité par le laser I dans le volume de collision.

Il est important d'alterner les enregistrements avec et sans signal pour vérifier que le "bruit" (nombre de photons accumulés lorsque le faisceau d'hydrogène est coupé) reste constant. Une évolution de ce bruit pourrait se produire, traduisant une modification de l'intensité du faisceau de césium, un léger désaccord de la fréquence du faisceau laser I ou de son intensité ou un réchauffement du photomultiplicateur de détection (P.M.II). L'alternance des enregistrements permet d'éliminer les effets des dérives lentes des signaux détectés.

b) Description des premiers résultats.

Nous avons fait plusieurs essais en excitant le césium soit vers l'état $7p \ ^2P_{3/2}$, soit vers l'état $7p \ ^2P_{1/2}$ et en fixant la fréquence du laser II sur diverses transitions de l'hydrure de césium étudiées au Chapitre IV.C..

Pour obtenir des enregistrements sans détection de CsH, le faisceau d'hydrogène est arrêté, soit en fermant la vanne entre la chambre II et la chambre de collision, soit en fermant l'arrivée d'hydrogène dans la chambre I, soit en plaçant un écran devant la vanne dans la chambre de collision. Nous avons également compté les photons sur le P.M.II lorsque le laser II était accordé sur une raie d'absorption de CsH ou hors de résonance. La différence de nombre de photons par seconde enregistrés est identique à celle obtenue entre les expériences avec et sans hydrogène. Cette différence étant non nulle, de l'hydrure de césium est formé dans le volume de collision. Lors des enregistrements, la fréquence du laser II est fixée par rapport au sommet de la raie d'absorption de CsH en cellule (Figure V-7). Il est possible de décaler cette fréquence de quelques millièmes de cm^{-1} (3 à 5 mK) en se plaçant sur le flanc de la raie d'absorption en cellule qui a une largeur de 30 mK (largeur Doppler). Le signal dû à la fluorescence de CsH dans la chambre de collision est alors nul. La largeur de la raie d'absorption de CsH formé dans la chambre de collision est donc de l'ordre du mK : cela prouve que la vitesse de l'hydrure de césium détecté possède une composante très faible dans la direction verticale. L'hydrure de césium présent dans le volume de collision est effectivement produit par collision entre les particules des deux faisceaux de césium et d'hydrogène.

- Excitation du césium vers le niveau $7p \ ^2P_{3/2}$.

La fréquence du laser I est fixée sur la fréquence de la transition hyperfine $6s \ ^2S_{1/2} (F''=4) \rightarrow 7p \ ^2P_{3/2} (F''=5)$ du césium qui induit

la plus forte fluorescence dans le faisceau (c'est la raison pour laquelle cette fréquence a été choisie pour les premiers essais).

La fréquence du laser II est fixée successivement sur la fréquence de différentes raies d'absorption de CsH de la bande ($v'=5, v''=0$). Huit valeurs du nombre rotationnel J'' ont été prises. Les résultats sont décrits dans le Tableau V-1 ci-contre. Pour chaque valeur de J'' , un signal de fluorescence provenant de l'hydrure de césium a été enregistré.

Il est actuellement difficile de comparer les résultats sur les différents niveaux de CsH étudiés à cause des problèmes de reproductibilité des expériences : d'un enregistrement à l'autre, les caractéristiques des faisceaux laser (directions au niveau du volume de collision et intensités), l'intensité du faisceau de césium, et donc la géométrie du volume de collision peuvent être différentes. Pour pallier ces défauts, nous avons choisi une raie de référence (la raie R_6 de la bande (5,0)) : les résultats obtenus sur une raie d'absorption sont comparés aux résultats obtenus sur cette raie dans des conditions expérimentales voisines.

Deux raies d'absorption de CsH partant du niveau $v''=1$ ont également été testées (raies R_4 de la bande ($v'=8, v''=1$) et P_7 de ($v'=9, v''=1$) et aucun photon de fluorescence venant de CsH n'a été détecté. Ces expériences avaient pourtant fait suite, dans les mêmes conditions expérimentales, à des essais sur la raie de référence sur laquelle un signal avait été enregistré.

Remarque : Le filtre placé devant le P.M.II laisse uniquement passer les photons provenant de certaines bandes vibrationnelles. Lorsque le faisceau laser excite le niveau $v'=5$, seules interviennent les bandes (5,1) (5,2) (5,3) ainsi que la bande (5,4) pour des niveaux rotationnels $J' \ll 13$. Le facteur de Franck-Condon $|\langle v'=5 | v''=4 \rangle|^2$ étant plus de

| raie d'absorption de CsH | bruit (cp/s) | signal (cp/s) | puissance de sortie du laser II (mW) |
|--------------------------------|-----------------|------------------|--|
| R ₆ | 3,40 ± 0,15 | 0,80 ± 0,20 | 180 |
| P ₂ | 3,30 ± 0,10 | 0,40 ± 0,15 | 250 |
| R ₉ | 2,87 ± 0,15 | 0,7 ± 0,15 | 230 |
| R ₆ | 1,46 ± 0,10 | 0,40 ± 0,15 | 210 |
| P ₄ | 1,45 ± 0,10 | 0,30 ± 0,15 | 160 |
| R ₆ | 3,10 ± 0,10 | 0,75 ± 0,15 | 230 |
| P ₇ | 2,5 ± 0,15 | 0,40 ± 0,15 | 230 |
| R ₁ | 2,35 ± 0,10 | 0,1 ± 0,15 | 160 |
| R ₁₃ | 2,55 ± 0,2 | 0,45 ± 0,2 | 140 |
| P ₅ | 5,01 ± 0,1 | 0,65 ± 0,2 | 140 |

Tableau V-1

Signal obtenu avec excitation du césium dans le niveau $7p \ ^2P_{3/2}$

| raie d'absorption de CsH | bruit (cp/s) | signal (cp/s) | puissance de sortie du laser II (mW) |
|--------------------------------|-----------------|------------------|--|
| R ₆ | 3,2 ± 0,2 | 2,5 ± 0,4 | 180 |
| R ₆ [*] | 3,0 ± 0,1 | 0,75 ± 0,2 | 180 |
| (Cs $7p \ ^2P_{3/2}$) | | | |
| R ₁₃ | 2,2 ± 0,1 | 1,2 ± 0,3 | 180 |
| R ₆ | 10,0 ± 1,0 | 4,5 ± 1,0 | 80 |
| P ₉ | 7,5 ± 0,5 | 5,0 ± 0,8 | 75 |
| R ₆ | 10,5 ± 0,5 | 6,0 ± 1,5 | 140 |
| P ₂ | 6,6 ± 0,2 | 2,2 ± 0,3 | 140 |
| R ₉ | 8,6 ± 0,6 | 5,5 ± 0,8 | 170 |
| R ₁₁ | 8,35 ± 0,6 | 5,3 ± 0,8 | 165 |

Tableau V-2

Signal obtenu avec excitation du césium dans le niveau $7p \ ^2P_{1/2}$

(les traits horizontaux séparent les résultats obtenus dans les conditions expérimentales différentes).

*signal obtenu avec excitation du césium dans le niveau $7p \ ^2P_{3/2}$ dans des conditions expérimentales comparables à celles des résultats de la même série).

trois cents fois plus faible que les F.F.C. des trois autres transitions, les photons provenant de la bande (5,4) ne représentent qu'une partie infime de nos mesures, la comparaison entre les enregistrements effectués avec le laser II asservi sur différentes raies de la même bande (5,0) est donc justifiée. Lorsque le faisceau laser excite les transitions des bandes (8,1) ou (9,1), ce sont les raies vers les niveaux $v''=2$ à $v''=5$ qui sont détectées. Les F.F.C. de ces transitions sont deux à trois fois plus faibles que ceux des bandes (5,1) (5,2) ou (5,3) et pour une même population du niveau excité ($v'=5$ ou $v'=8$ ou 9), le signal est plus faible dans le même rapport.

- Excitation du césium vers le niveau $7p \ ^2P_{1/2}$.

La fréquence du laser I est fixée sur celle de la transition hyperfine donnant la plus forte fluorescence du césium pour la structure $7p \ ^2P_{1/2} : 6s \ ^2S_{1/2} (F''=4) \rightarrow 7p \ ^2P_{1/2} (F'=4)$. Le signal de fluorescence du faisceau de césium est alors deux fois plus faible que celui mesuré dans les expériences précédentes lorsque le césium est porté dans le niveau $7p \ ^2P_{3/2}$.

Les premiers essais ont porté sur l'enregistrement d'un signal lorsque le laser II était réglé sur les raies d'absorption de CsH de la bande ($v'=5, v''=0$) . Les résultats sont donnés dans le Tableau V-2. La raie R_6 a également servi de référence. Pour chaque raie J'' choisie, le signal de fluorescence de l'hydrure de césium dans le volume de collision est plus important que dans les expériences précédentes. Il semblerait avoir les mêmes variations avec le nombre J'' que le signal enregistré lorsque le césium est excité dans l'état $7p \ ^2P_{3/2}$. Les expériences avec un décalage de 3 à 5 mK du nombre d'ondes du laser II ont été reprises et ont donné les mêmes résultats : c'est une confirmation plus fiable étant donné que le signal de fluorescence est plus important.

Nous avons également effectué des comptages avec la fréquence du laser II fixée sur celle des raies R_4 de la bande ($v'=8, v''=1$) et P_7 de la bande ($v'=9, v''=1$) et aucun photon provenant de CsH n'a été détecté.

c) Discussion.

Deux points importants résultent de ces premières expériences :

- de l'hydrure de césium est formé par collision(s) entre atome de césium excité dans l'état $7p \ ^2P$ et molécules d'hydrogène en faisceaux croisés ;

- le nombre de molécules d'hydrure de césium ainsi formées est plus important lorsque le césium se trouve dans l'état $7p \ ^2P_{1/2}$ que dans l'état $7p \ ^2P_{3/2}$.

D'autre part, l'ensemble des résultats obtenus semblerait indiquer que l'hydrure de césium est formé en une seule collision.

- Bilan énergétique.

Dans le cas d'une collision unique entre réactants ayant des énergies connues, il est possible de déterminer l'énergie disponible totale dans la réaction. Le système constitué d'un atome de césium excité dans le niveau $7p \ ^2P_{3/2}$ ou $7p \ ^2P_{1/2}$ et une molécule d'hydrogène dans son état fondamental ($v''=0, J''=0$) dispose d'une énergie de 0,024 eV ou 0,0016 eV respectivement (calculée au §.B.1.) à laquelle s'ajoute l'énergie cinétique du système dans le repère du centre de masse. Un rapide calcul montre que l'on peut prendre comme énergie cinétique l'énergie translationnelle de la molécule d'hydrogène dans le faisceau supersonique. La distribution des vitesses dans le faisceau est étroite ($\frac{\Delta v}{v} = 0,1$) et la vitesse la plus probable est $v = 2950$ m/s. L'énergie cinétique est alors de $0,09 \pm 0,009$ eV (ce qui correspond en cm^{-1} à $730 \pm 73 \text{ cm}^{-1}$). L'énergie des produits de la réaction ne peut pas être supérieure à cette énergie disponible :

0,114 ± 0,010 eV si le césium est excité vers le niveau $7p \ ^2P_{3/2}$
 0,092 ± 0,010 eV si le césium est excité vers le niveau $7p \ ^2P_{1/2}$.

La Figure V-9 montre comment se placent ces énergies par rapport aux niveaux rotationnels et vibrationnels de l'hydrure de césium. Dans l'hypothèse de la collision unique, il ne peut y avoir formation d'hydrure de césium dans les niveaux rovibrationnels supérieurs aux limites imposées par l'énergie disponible. Le fait de ne pas avoir vu de signal dans les expériences sur le niveau $v''=1$ confirmerait cette hypothèse. De nouvelles mesures précises, principalement sur les hauts niveaux rotationnels du niveau $v''=0$, devraient apporter une réponse au problème de la collision unique. Nous pouvons seulement conclure que les premiers résultats peuvent être interprétés dans le cadre de la collision unique.

L'énergie disponible venant de l'excitation électronique du césium vers l'état $7p \ ^2P_{1/2}$ étant presque nulle (0,0016 eV), les résultats de nos expériences montreraient - toujours dans l'hypothèse de la collision unique - que l'énergie apportée sous forme translationnelle joue un rôle essentiel puisque c'est la seule dont dispose le système $Cs (7p \ ^2P_{1/2}) + H_2 (v''=J''=0)$ pour que la collision soit réactive.

- Section efficace de réaction.

A partir des premiers résultats, nous pouvons donner un ordre de grandeur de section efficace totale dans le cadre d'une collision unique, de la réaction chimique d'état à état : le césium dans un état hyperfin déterminé, la molécule d'hydrogène dans l'état $v''=0, J''=0$ ($X \ ^1\Sigma_g^+$), l'hydrure de césium dans un niveau rovibrationnel déterminé et l'atome d'hydrogène dans l'état fondamental.

Prenons le résultat des expériences où le laser II est accordé sur la raie d'absorption R_6 de CsH et le césium dans le niveau ($F'=5$) $7p \ ^2P_{3/2}$.

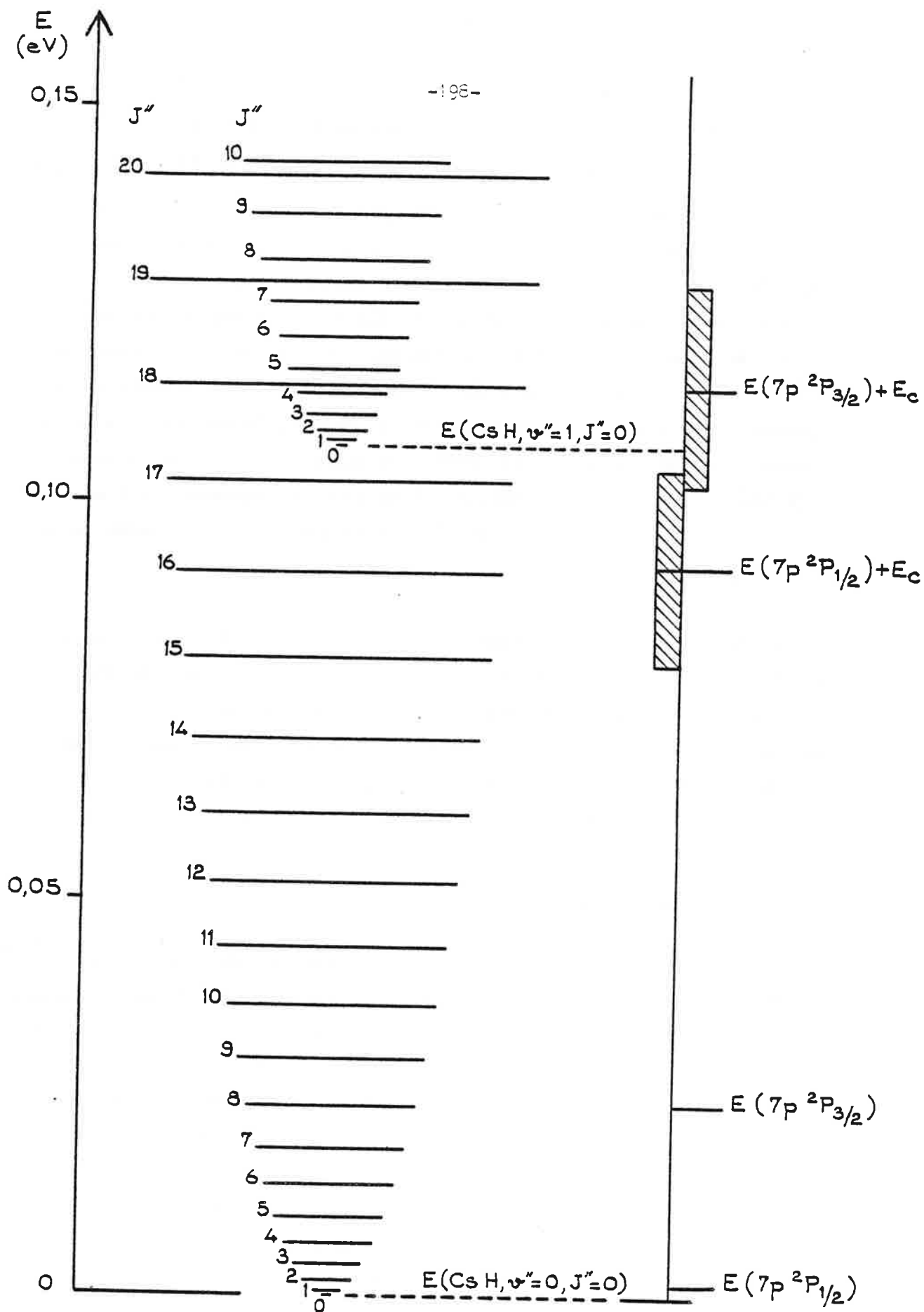


Figure V-9 : Energies des premiers niveaux rovibrationnels de CsH comparées à l'énergie disponible dans la réaction (la grandeur en abscisse est proportionnelle à la dégénérescence $2J''+1$ du niveau).

Le nombre de photons collectés sur le photomultiplicateur est limité par l'efficacité du P.M.II, la transmission des filtres et du système optique, le taux d'excitation de CsH, l'angle solide de détection par rapport au nombre de molécules formées dans l'état $v''=0, J''=6$.

$$N_{\text{ph/s}} = N_{\text{CsH/s}} \times \underset{\substack{\downarrow \\ \text{transmission des filtres,} \\ \text{des lentilles}}}{5 \cdot 10^{-4} \times 0,3} \times \underset{\substack{\uparrow \\ \text{angle solide}}}{0,7} \times \underset{\substack{\downarrow \\ \text{Rapport de fluo-} \\ \text{rescence détectée}}}{\frac{4}{100}} \times \underset{\substack{\uparrow \\ \text{efficacité du P.M.II}}}{0,2} \times 0,2$$

d'où $N_{\text{CsH/s}} \approx 6 \cdot 10^{+6} N_{\text{ph/s}}$

$$N_{\text{ph/s}} \approx 1 \text{ ph/s}$$

La densité d'hydrure de césium formé est $n_{\text{CsH/s}} = \frac{N_{\text{CsH/s}}}{V}$ avec $V \approx 10 \text{ mm}^3$.

La section efficace totale est $\sigma = \frac{n_{\text{CsH/s}}}{n_{\text{H}_2} n_{\text{Cs}^*} v_{\text{rel}}}$

$$n_{\text{CsH/s}} \approx 6 \cdot 10^8 \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{s}$$

$$n_{\text{H}_2} \approx 3 \cdot 10^{12} \text{ mol/cm}^3$$

$$n_{\text{Cs}} \approx 10^9 \text{ at/cm}^3$$

$$n_{\text{Cs}^*} \approx \frac{9}{32} \times \frac{1}{4} \times n_{\text{Cs}} \quad \text{pour une puissance du rayonnement laser I de 5 mW.}$$

$$n_{\text{Cs}^*} \approx 7 \cdot 10^7 \text{ at/cm}^3$$

v_{rel} est la vitesse relative entre les molécules H_2 et les atomes de césium.

$$v_{\text{rel}} \approx 3 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$$

L'ordre de grandeur de σ est de 10^{-17} cm^2 . Il faut tenir compte des grandes incertitudes sur les mesures (mesure de n_{Cs^*} en particulier); ce calcul ne représente qu'une toute première évaluation de la section efficace. Cette valeur σ est une section efficace de la réaction d'état à état et donc la section efficace globale de réaction est plus importante. Le résultat obtenu peut effectivement correspondre au cas d'une collision unique. D'autre part, pour obtenir un même nombre de

photons détectés à partir d'un processus à deux collisions, il faudrait que chacune des deux sections efficaces ait une valeur très élevée et peu réaliste.

- Influence de la structure fine du césium.

Nos résultats montrent que le signal de fluorescence de l'hydrure de césium est trois à quatre fois plus important lorsque le césium est porté dans l'état $7p\ ^2P_{1/2}$ que lorsqu'il est excité vers l'état $7p\ ^2P_{3/2}$. Ce résultat est surprenant puisque non seulement l'énergie du niveau $7p\ ^2P_{1/2}$ est inférieure à celle du niveau de composante $3/2$ et l'énergie disponible dans la réaction est plus faible, mais en outre, le nombre d'atomes de césium excité est plus faible : la fluorescence du faisceau dans le volume de collision est deux fois moins intense. Donc, la section efficace est six à huit fois plus grande dans le cas de l'excitation du césium dans le niveau $7p\ ^2P_{1/2}$ - les mesures sur le même niveau rovibrationnel de CsH : $v''=0, J''=6$ effectuées dans les mêmes conditions expérimentales donnent un rapport de section efficace de l'ordre de 7 -.

Des premières hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène. La nappe de potentiel partant de $Cs(7p\ ^2P_{1/2}) + H_2$ est moins excitée que celle partant de $Cs(7p\ ^2P_{3/2}) + H_2$, donc le système des réactants a moins de surfaces à "traverser" dans le premier cas pour arriver sur la nappe fondamentale et moins de possibilités pour se désexciter sur une autre voie que la voie réactive. D'autre part, les états $7p\ ^2P_{3/2}$ et $7p\ ^2P_{1/2}$ du césium n'ont pas la même symétrie et, en particulier, le couplage avec la voie ionique $Cs^+ + H_2^-$ est différent dans les deux cas. Le système $Cs(7p\ ^2P_{1/2}) + H_2$ a même symétrie A' que le système à l'état fondamental $Cs(6s\ ^2S) + H_2$, le couplage avec la forme ionique peut être plus fort que pour le système $Cs(7p\ ^2P_{3/2}) + H_2$; le passage par la voie ionique (§.B.) pour la désexcitation du système réactif pourrait alors expliquer que l'excitation du césium dans l'état $7p\ ^2P_{1/2}$ soit plus favorable à la réaction.

Unité arbitraire

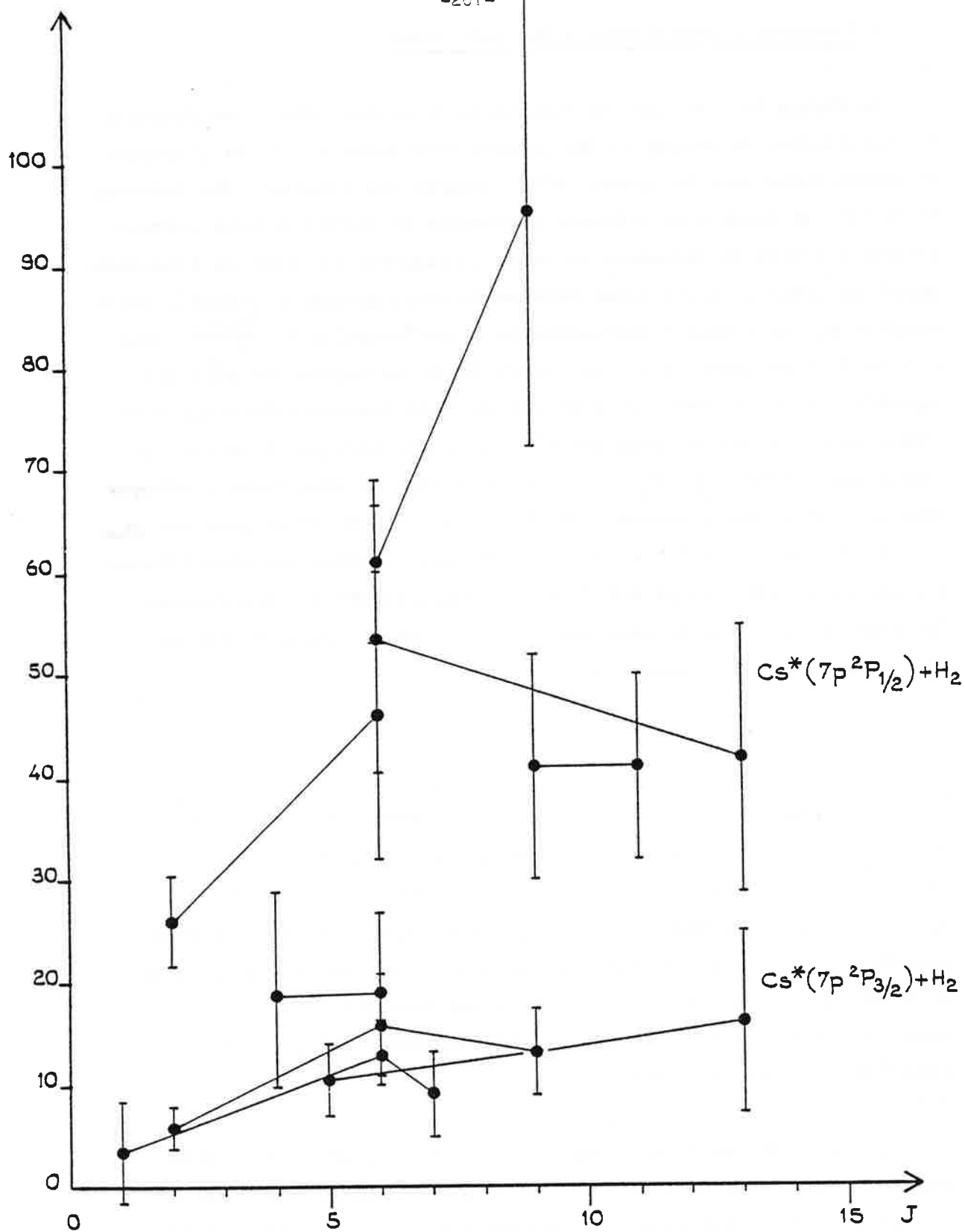


Figure V-10 : Comparaisons entre les résultats (avec les barres d'incertitude) sur différents niveaux rotationnels de $\text{CsH} (v''=0)$ (les traits relient les mesures effectuées dans des conditions expérimentales voisines)

- Répartition rotationnelle de CsH formé.

La Figure V-10 montre les variations du signal détecté en fonction de l'excitation du césium et des nombres rotationnels J'' de l'hydrure de césium formé dans le niveau $v''=0$ d'après les résultats des Tableaux V-1 et V-2. La quantité en ordonnée représente le signal détecté correspondant à 100 mW de puissance du laser II rapporté au bruit dû essentiellement au laser I (bruit total diminué du bruit propre du P.M.II), cette quantité est en première approximation proportionnelle à $\frac{n_{\text{CsH/s}}}{n_{\text{Cs}^*}}$ donc à la section efficace σ . Ces résultats préliminaires montrent une augmentation de σ avec J pour les premiers nombres rotationnels et l'existence d'un signal très net à $J=13$, même lorsque le césium est excité vers l'état $7p^2P_{1/2}$ où l'énergie restant sous forme cinétique dans le système des produits $\text{CsH} (v''=0, J''=13) + \text{H}$ n'est plus que de 0,03 eV (dans le cas d'une seule collision). A cause des incertitudes sur les mesures et des problèmes de reproductibilité des expériences, la forme de la courbe représentant la distribution rotationnelle de CsH ne peut pas être esquissée.

Les premières expériences tendraient à prouver que la formation de CsH peut se faire en une seule collision. Les premiers résultats indiquent essentiellement qu'une réaction fortement endoénergétique dont le défaut d'énergie est comblé par excitation électronique d'un des réactants peut se produire même lorsque l'énergie disponible pour la réaction est très faible et n'existe que sous forme d'énergie cinétique et que la symétrie du système des réactants peut jouer un rôle important au cours de la réaction.

Il faut attendre de nouveaux essais pour obtenir des résultats meilleurs (meilleure reproductibilité et moins grandes incertitudes). En particulier, il est essentiel de corriger les fluctuations en fréquence du laser de détection - un décalage de quelques mK sur la longueur d'onde excitatrice de CsH suffit pour annuler le signal-. La

fréquence de ce laser sera contrôlée par un sigmamètre [70] dans les prochaines expériences. La distribution rotationnelle et vibrationnelle de l'hydrure de césium formé dans la collision sera alors précisément étudiée.

La connaissance de cette distribution pourra montrer comment l'énergie disponible se transforme dans la réaction et permettra de savoir si la formation de CsH est due à l'effet d'une collision comme cela est très probable.

CONCLUSION

Les études spectroscopiques des molécules de césium et d'hydrure de césium ont donné de nombreux résultats qui permettent de poursuivre ce travail dans des voies mieux définies.

La connaissance spectroscopique de Cs_2 est maintenant plus complète et peut être comparée aux spectres des autres dimères d'alcalins mieux connus. Le nombre d'états électroniques observés et étudiés expérimentalement a beaucoup augmenté, en particulier par notre analyse de quatre états de symétrie gérade. En complément à nos études, il reste un travail important concernant l'état ${}^3\Sigma_g^+$ (caractérisation des composantes " 1_g^+ " et " 1_g^- ") et l'état ${}^1\Pi_u$ plus élevé en énergie que l'état E dont seule l'observation a été décrite. La connaissance plus précise de cet état donnera des informations sur les états notés (2) ${}^1\Sigma_g^+$ et surtout (3) ${}^1\Sigma_g^+$ sur lesquels il se désexcite. Il serait intéressant en particulier de pouvoir caractériser des niveaux vibrationnels plus élevés de l'état (3) ${}^1\Sigma_g^+$ grâce aux transitions ${}^1\Pi_u \rightarrow (3) {}^1\Sigma_g^+$.

De nouvelles expériences de fluorescence induite par d'autres raies laser pourront compléter ces premières études par l'observation de niveaux plus élevés des états caractérisés dans notre travail (si possible jusqu'aux limites de dissociation).

Le potentiel de l'état fondamental $X \ ^1\Sigma^+$ de CsH a été exploré depuis le fond du puits jusqu'à sa limite de dissociation. De nouveaux spectres de fluorescence induite par d'autres raies laser (nécessitant l'utilisation de deux lasers, l'un pour exciter Cs et l'autre CsH) vont être enregistrés ; cela permettra d'étudier les niveaux vibrationnels entre $v''=20$ et $v''=25$ et d'obtenir ainsi une analyse plus complète du potentiel de l'état $X \ ^1\Sigma^+$ et en particulier de la région du croisement évité et de la dissociation. L'étude du spectre d'absorption se poursuit ; il serait souhaitable d'obtenir un spectre d'absorption complet que notre connaissance de l'état fondamental pourrait aider considérablement à interpréter et qui aboutirait à la caractérisation de l'état $A \ ^1\Sigma^+$. Outre l'intérêt de la connaissance de cet état pour la conduite de l'expérience sur la collision réactive $Cs^* + H_2 \rightarrow CsH + H$, l'étude complète de l'état $A \ ^1\Sigma^+$ donnerait des informations expérimentales utiles au problème théorique des interactions entre courbes ioniques et covalentes dans les hydrures d'alcalins.

Les premières expériences sur la collision réactive $Cs^* + H_2 \rightarrow CsH + H$ ont déjà donné des résultats très prometteurs. Tout d'abord, elles prouvent que l'hydruve de césium est bien créé dans la collision des deux faisceaux croisés. Deuxièmement, le taux de réaction est plus fort lorsque le césium est excité dans le niveau $7p \ ^2P_{1/2}$, au seuil de l'endoénergéticité de la réaction, que dans le niveau $7p \ ^2P_{3/2}$, bien que ce dernier soit à une énergie potentielle plus élevée.

La méthode de détection optique de CsH, qui sera optimisée prochainement, devrait permettre l'analyse précise des états dans lesquels sont formés les produits de la réaction et, ainsi, mettre en évidence

un seuil de réaction ; ce dernier résultat devrait confirmer le fait que la réaction se produit bien lors d'une collision unique. Par la suite, le césium pourra être excité dans divers états électroniques de symétries différentes, jusqu'aux états de Rydberg, pour étudier le rôle de l'énergie électronique et des symétries de ces états dans la réaction chimique.

Enfin, avec les différentes possibilités d'excitation électronique du césium, d'excitation vibrationnelle de l'hydrogène, de variation des vitesses des réactants, il sera possible de comparer l'efficacité d'un type d'apport d'énergie sur le taux de réaction.

REFERENCES

- [1] J. Baudon, Ecole d'Eté des Houches, Juin 1979.
- [2] G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules", ed. Van Nostrand Reinhold Co, New York, 1945, 1950.
- [3] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, "Mécanique Quantique", ed. Herman, Paris, 1973.
- [4] J. L. Dunham, Phys. Rev. 41, 721 (1932).
- [5] J. M. Brown, J. T. Hougen, K. P. Huber, J. N. C. Johus , I. Kopp, H. Lefebvre-Brion, A. J. Merer, D. A. Ramsay, J. Rostas, R. N. Zare, J. Mol. Spectrosc. 55, 500 (1975).
- [6] G. York, A. Gallagher, J.I.L.A. Report 114, University of Colorado, Boulder, CO, 1974.
- [7] F. W. Loomis, P. Kush, Phys. Rev. 46, 292 (1934).
- [8] D. S. Bayley, E. G. Eberlin, J. H. Simpson, J. Chem. Phys. 49, 2863L (1968).
- [9] R. P. Benedict, D. L. Drummond, L. A. Schlie, J. Chem. Phys. 66, 4600 (1977).
- [10] P. P. Sorokin, J. R. Lankard, J. Chem. Phys. 55, 3810 (1971).
- [11] R. Gupta, W. Happer, J. Wagner, E. Wenmyr , J. Chem. Phys. 68, 799 (1978).
- [12] E. Zouboulis, N. D. Bhaskar, A. Vasilakis, W. Happer, J. Chem. Phys. 72, 2356 (1980).
- [13] M. McClintock, L. C. Balling, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 9, 1209 (1969).
- [14] H. Katô, K. Yoshihara, J. Chem. Phys. 71, 1585 (1979).

- [15] J. Tellinghuisen, M. B. Moeller, Chem. Phys. 50, 301 (1980).
- [16] J. Tellinghuisen, G. Pichler, W. L. Snow, M. E. Hillard, R. J. Exton, Chem. Phys. 50, 313 (1980).
- [17] M. Raab, G. Höning, R. Castell, W. Demtröder, Chem. Phys. Letters, 66, 307 (1979).
- [18] G. Höning, M. Czajkowski, M. Stock, W. Demtröder, J. Chem. Phys. 71, 2138 (1979).
- [19] M. Raab, G. Höning, W. Demtröder, C. R. Vidal, J. Chem. Phys. 76, 4370 (1982).
- [20] M. Raab, H. Weickenmeir, W. Demtröder, Chem. Phys. Letters 88, 377 (1982).
- [21] N. D. Bhaskar, E. Zouboulis, R. Novak, W. Happer, Chem. Phys. Letters 63, 555 (1979).
- [22] Z. Wu, M. Ligare, W. Happer, Phys. Letters 89A, 7 (1982).
- [23] K. P. Huber, G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure", vol. IV (Princeton : Van Nostrand), 1979.
- [24] G. H. Jeung, F. Spiegelmann, J. P. Daudey, J. P. Malrieu, J. Phys. B 16, 2659 (1983).
- [25] A. Adelman, D. R. Herschbach, Mol. Phys. 33, 793 (1977).
- [26] Sze Cheng Yang, J. Chem. Phys. 77, 2884 (1982).
- [27] S. C. Yang, D. D. Nelson, Jr., W. C. Stwalley, J. Chem. Phys. 78, 4541 (1983).
- [28] G. M. Almy, M. Rassweiler, en références dans Phys. Rev. 53, 890 (1938).
- [29] I. R. Bartky, J. Mol. Spectrosc. 21, 25 (1966).
- [30] A. C. Tam, W. Happer, J. Chem. Phys. 64, 2456 (1976).
- [31] Y. K. Hsieh, S. C. Yang, A. C. Tam, W. C. Stwalley, J. Chem. Phys. 68, 1448 (1978).
- [32] M. Ligare, Z. Wu, N. D. Bhaskar, W. Happer, J. Chem. Phys. 76, 3480 (1982).
- [33] A. M. Karo, M. A. Gardner, J. R. Hiskes, J. Chem. Phys. 68, 1942 (1978).
- [34] B. Laskowski, J. R. Stallcop, J. Chem. Phys. 74, 4883 (1981).
- [35] B. Laskowski, S. P. Walch, P. A. Christiansen, J. Chem. Phys. 78, 6824 (1983).

- [36] J. Connes, *J. Physique* 19, 197 (1958).
- [37] M. Woodward, "Probability and Information Theory", Pergamon Press, London, 1955, p.21.
- [38] C. Shannon, S. Weaver, "The Mathematical Theory of Communication", University Illinois Press, 1949, p. 53.
- [39] J. Connes, Thèse, Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, N° 4451, Faculté des Sciences, Paris (1960).
- [40] P. Fellgett *J. Physique* 19, 187 (1958).
- [41] P. Jacquinet, *J. Physique* 19, 223 (1958).
- [42] J. Connes, Aspen International Conference (1970).
- [43] H. Delouis, Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences, CNRS N° 1088, Orsay (1973).
- [44] J. Connes, H. Delouis, P. Connes, G. Guelachvili, J. P. Maillard, G. Michel, *Nouv. Rev. d'Optique Appliquée* 1, 3 (1970).
- [45] C. R. Vidal, J. Cooper, *J. Appl. Phys.* 40, 3370 (1969).
- [46] R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon, "The Identification of Molecular Spectra", Chapman and Hall, London, 3rd ed., 1965.
- [47] A. N. Nesmeyanov, "Vapor Pressure of the Chemical Elements", Editor Elsevier, 1963.
- [48] R. de L. Kronig, *Z. Physik* 50, 347 (1928).
- [49] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* 33, 467 (1929).
- [50] R. S. Mulliken, A. Christy, *Phys. Rev.* 38, 87 (1936).
- [51] R. Rydberg, *Z. Physik* 73, 376 (1932).
O. Klein, *Z. Physik* 76, 226 (1932).
A. L. G. Rees, *Proc. Phys. Soc. London* 59, 998 (1947).
- [52] A. J. Kotlar, R. W. Field, J. I. Steinfeld, J. A. Coxon, *J. Mol. Spectrosc.* 80, 86 (1980).
- [53] J. Franck, *Trans. Faraday Soc.* 21, 536 (1925).
- [54] M. Lapp, L. P. Harris, *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer* 6, 169 (1966).
- [55] U. Ringström, *J. of Mol. Spectrosc.* 36, 232 (1970).
- [56] A. Tam, G. Moe, W. Happer, *Phys. Rev. Lett.* 35, 1630 (1975).
- [57] J. L. Picqué, J. Vergès, R. Vetter, *J. Physique Lettres* 41, 305 (1980).

- [58] S. C. Yang, Y. K. Hsieh, A. C. Tam, W. T. Zenke, K. K. Verma, W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* 75, 3679 (1981).
- [59] S. Gerstenkorn, P. Luc, "Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode, 14800 - 20000 cm^{-1} ", Editions du CNRS, 1978.
- [60] N. D. Bhaskar, J. Camparo, M. Ligare, W. Happer, *Phys. Rev. Lett.* 46, 1387 (1981).
- [61] I. V. Hertel, H. Hofmann, K. A. Rost, *J. Chem. Phys.* 71, 674 (1979).
- [62] P. McGuire, J. C. Bellum, *J. Chem. Phys.* 71, 1975 (1979).
- [63] P. Botschwina, W. Meyer, I. V. Hertel, W. Reiland, *J. Chem. Phys.* 75, 5438 (1981).
- [64] B. Sayer, M. Ferray, J. Lozingot, I. Berlande, *J. Chem. Phys.* 75, 3894 (1981).
- [65] J. P. Visticot, M. Ferray, J. Lozingot, B. Sayer, *J. Chem. Phys.* 79, 2839 (1983).
- [66] X. F. Gadea, G. H. Jeung, M. Pelissier, J. P. Malrieu, J. L. Picqué, G. Rahmat, J. Vergès, R. Vetter, *Laser Chemistry* 2, 361 (1983).
- [67] G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra", ed. Van Nostrand-Reinhold Co, New York, 1945.
- [68] R. B. Bernstein, "Atom-Molecule Collision Theory", Columbia University, New York, 1979.
- [69] R. Campargue, Thèse d'Etat, Paris, 1970.
- [70] P. Juncar, Thèse d'Etat, Orsay, 1982.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Aimé Cotton et je remercie S. Liberman de m'y avoir accueillie pour effectuer une Thèse de Troisième Cycle. Je suis d'autre part reconnaissante envers l'Ecole Normale Supérieure de Sèvres qui m'a permis de conduire ces recherches dans des conditions très favorables, en particulier en m'accordant une année d'études supplémentaires.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait J. C. Lehmann, Directeur Scientifique au C.N.R.S., qui a accepté d'être le Président du Jury de cette thèse. J'exprime également ma gratitude à J. P. Malrieu, dont les travaux ont été très utiles à nos recherches, et à F. Legay, pour leur participation à ce jury.

Je tiens à remercier très vivement tous ceux grâce à qui ce travail a pu être mené à bien :

J. Vergès qui dirigé cette thèse et a soutenu quotidiennement mes efforts avec beaucoup de patience et de cordialité ;

toute l'équipe "PV₂": R. Vetter dont j'ai apprécié l'enthousiasme et le dynamisme, G. Rahmat pour sa participation sympathique et très efficace, J. L. Picqué pour s'être intéressé à cette thèse avec attention, Madame D. Garcès en compagnie de qui j'ai eu grand plaisir à travailler, tout en profitant de sa compétence ;

C. Amiot pour son aide précieuse et sa très active collaboration dans les études spectroscopiques.

J'adresse enfin mes remerciements à tous les membres du laboratoire pour leur accueil amical et leur aide permanente et, en particulier, à Madame J. Chevillard qui a contribué à l'obtention des spectres étudiés, à S. Roizen qui a participé à la mise en place de l'expérience sur les collisions réactives, à H. Calvignac et B. Demarets qui ont réalisé les différents graphiques de cette thèse, à Madame G. Fontaine qui a assuré avec une grande gentillesse la dactylographie de ce mémoire.

