

ORSAY

N° D'ORDRE :

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

THESE

présentée pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR en SCIENCES
de l'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

par

Marie-Laure ALMAZOR

SUJET : ETUDES THÉORIQUES SUR LA SPECTROSCOPIE DE DIMÈRES ALCALINS

Soutenue le 25 juin 1998 devant la commission d'examen

Madame Monique AUBERT-FRECON

Rapporteur

Monsieur Alberto BESWICK

Rapporteur

Monsieur Olivier DULIEU

Monsieur Claude LE SECH

Madame Françoise MASNOU-SEEUWS

Monsieur Eberhard TIEMANN

Que Madame M. Aubert-Frécon et Monsieur A. Beswick trouvent ici mes plus sincères remerciements pour avoir accepté de rapporter sur ce travail de thèse.

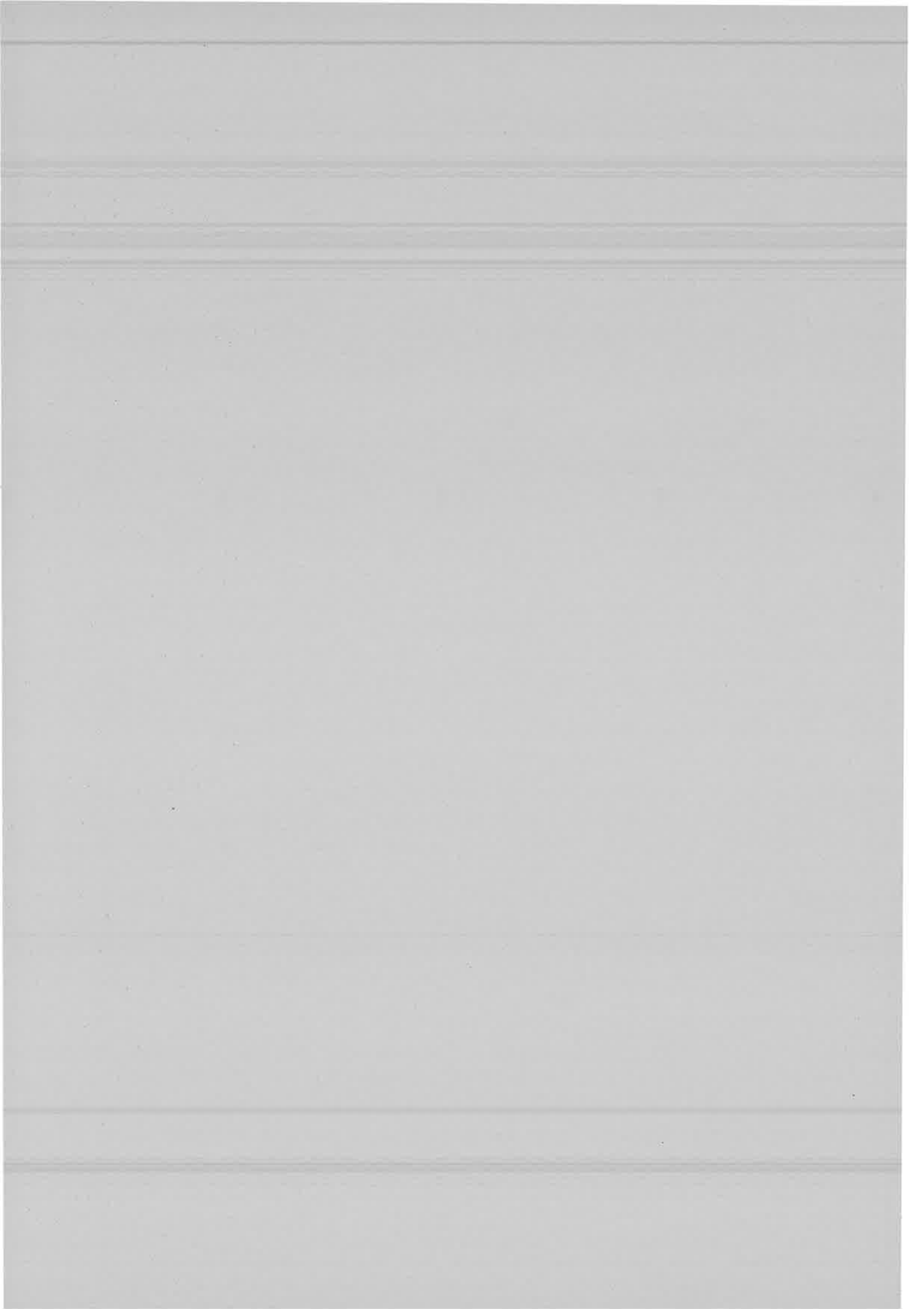
Je tiens à remercier Monsieur C. Lesech et Monsieur E. Tiemann d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Je suis particulièrement reconnaissante à Madame C. Brechignac puis à C. Colliex de m'avoir accueillie au laboratoire A. Cotton et de m'avoir fait bénéficier d'excellentes conditions de travail.

Je remercie chaleureusement Françoise Masnou et Olivier Dulieu de m'avoir transmis leurs méthodes de travail et leurs connaissances. Merci de m'avoir soutenue dans la période de fin de thèse.

J'aimerais aussi remercier C. Amiot et J. Vergès pour les discussions instructives sur les molécules de rubidium ainsi que F. Masnou, O. Dulieu et E. Tiemann de m'avoir fait participer au projet commun entre la France et l'Allemagne sur les molécules à grande distance.

Merci au groupe de Midi pour les longues discussions et les fous rires.



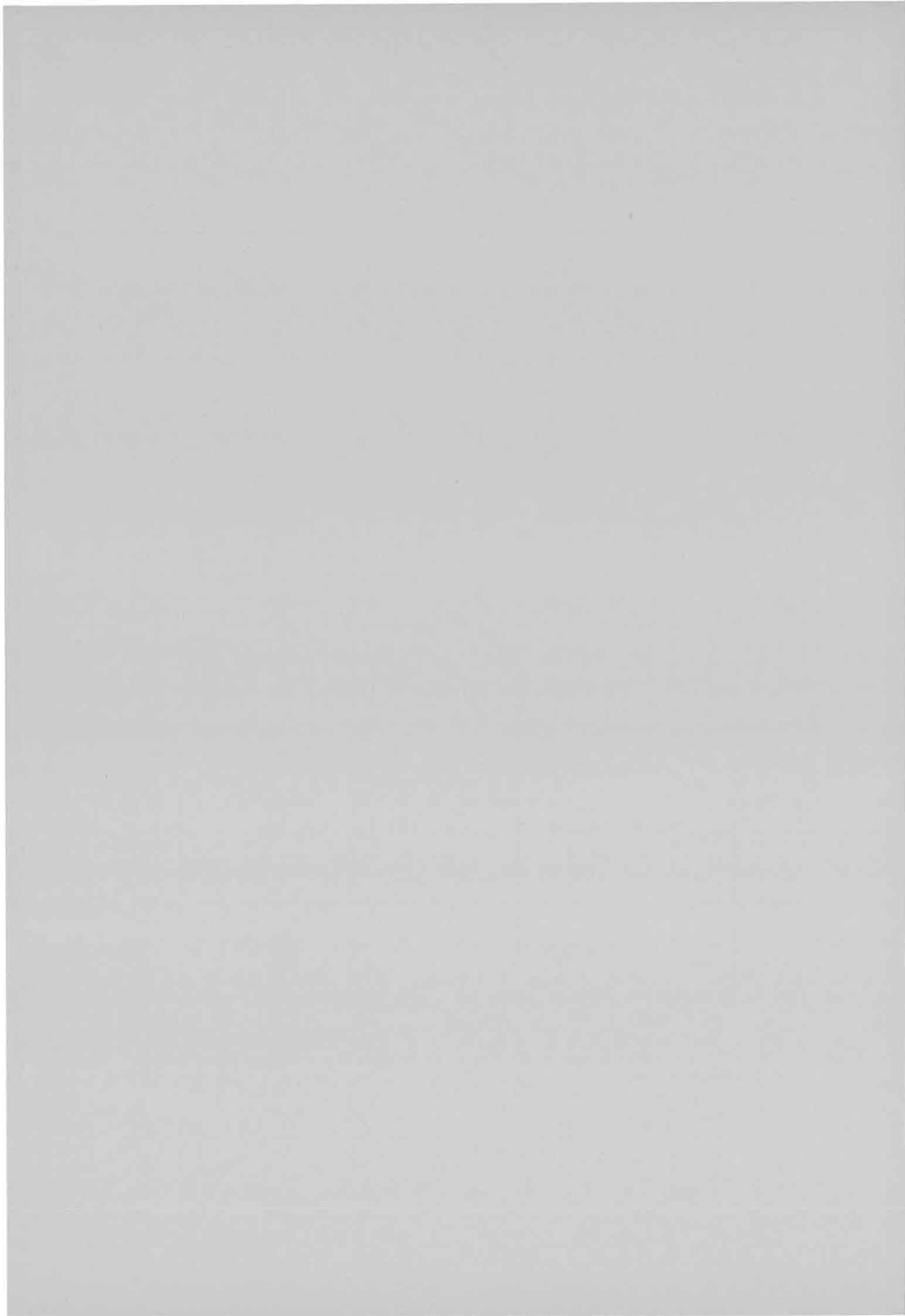
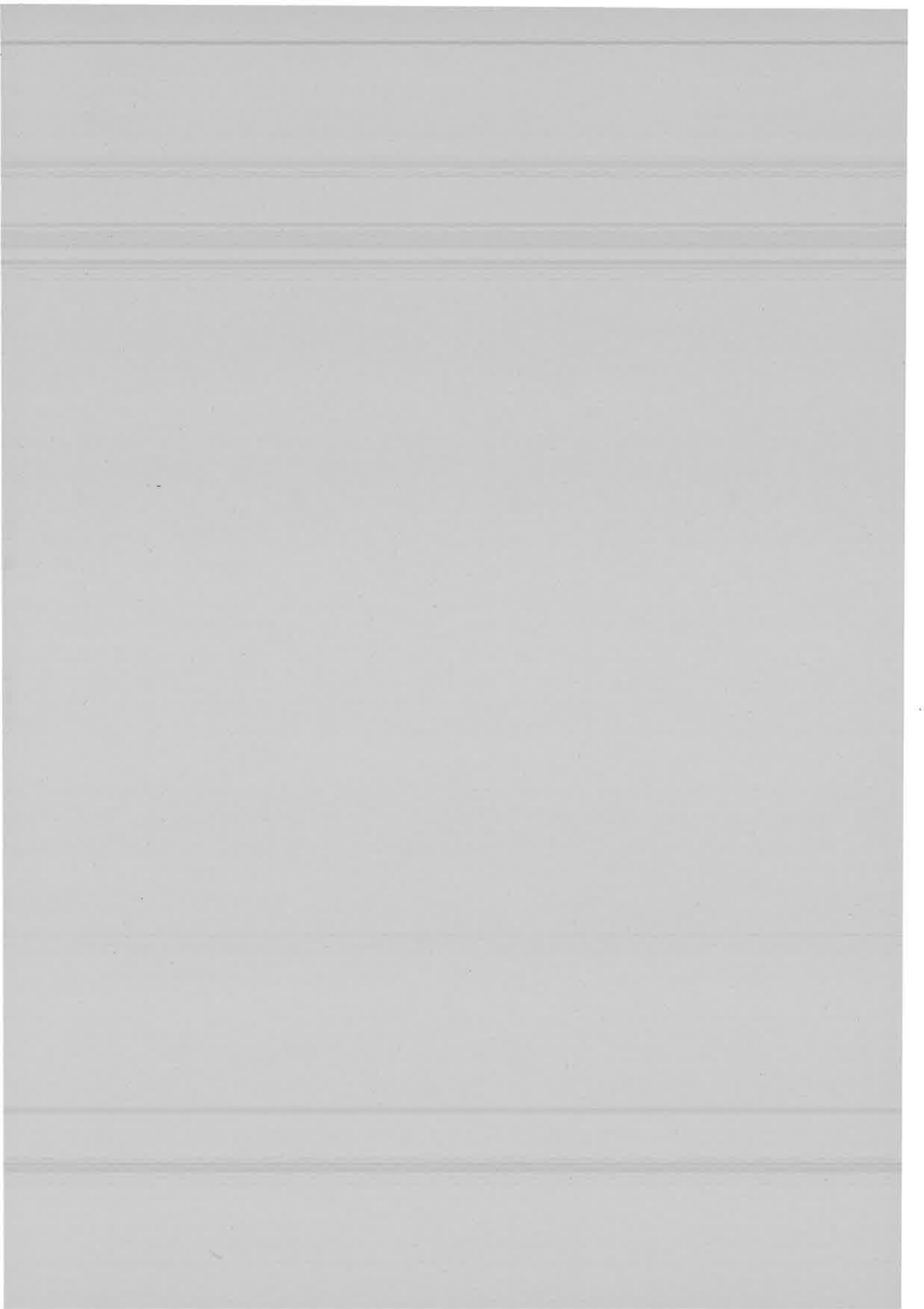


Table des matières

1	Introduction	3
2	Généralités	9
2.1	Equation de Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer	11
2.1.1	Description quantique de dimères alcalins et de leurs cations	11
2.1.2	Expression de l'hamiltonien total dans le repère à orientation fixe (x', y', z').	12
2.1.3	Expression de l'hamiltonien total dans le repère tournant (xyz) moléculaire.	18
2.1.4	Résolution de l'équation de Schrödinger	21
2.2	Méthodes numériques	26
2.2.1	Méthode itérative de Numérov	27
2.2.2	Méthode de représentation de l'hamiltonien sur une grille de Fourier .	28
2.2.3	Perspectives	39
3	Etude de la transition $(1)^2\Pi_u \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ de la molécule Na_2^+	41
3.1	Article: 'Spectroscopy and lifetimes of the $(1)^2\Pi_u$ state of Na_2^+ : a new comparison between theory and experiment'	43
3.2	Calcul des niveaux et fonctions d'onde des états électroniques $B^2\Pi_u$ et $X^2\Sigma_g^+$	44
3.3	Obtention des constantes spectroscopiques à partir de niveaux d'énergie . . .	46
3.3.1	Coefficients de Dunham	46
3.3.2	Méthode de fit	48
3.3.3	Spectroscopie de l'état $X^2\Sigma_g^+$	50
3.4	Probabilité d'émission spontanée entre deux niveaux liés	51
3.4.1	Calcul de la probabilité d'émission spontanée entre deux niveaux liés	51
3.4.2	Choix d'une convention pour la définition de l'opérateur moment dipolaire électronique	59
3.4.3	Passage à la limite des atomes séparés	61
4	Etude du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ de la molécule Na_2	63
4.1	Etude du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ de la molécule Na_2	68
4.1.1	Article: 'How to get access to long range states of a Rydberg molecule'	68
4.1.2	Pourquoi ne pas avoir tenu compte de la rotation et de la structure fine?	69
4.1.3	Vérification des conventions choisies pour la définition de l'opérateur moment dipolaire	71

4.1.4	Probabilité d'émission spontanée à partir de niveaux peuplés de manière non statistique	74
4.1.5	Convolution d'un spectre théorique par une fonction de détection	76
4.1.6	Prédissociation des niveaux vibrationnels de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$	77
4.2	Comparaison des méthodes itérative de Numérov et par transformée de Fourier utilisées pour le calcul des niveaux et états propres	86
4.2.1	Courbes de potentiel des états électroniques $A^1\Sigma_u^+$ et $(6)^1\Sigma_g^+$	86
4.2.2	Calcul des niveaux du puits de potentiel de l'état électronique $A^1\Sigma_u^+$	89
4.2.3	Calcul des niveaux du double puits de l'état électronique $(6)^1\Sigma_g^+$	92
4.2.4	Discussion et comparaison des deux méthodes numériques	95
4.2.5	Conclusion	107
4.3	Test du programme calculant les durées de vie	107
4.4	Calcul de spectres lie-libre et de durées de vie	109
4.4.1	Description d'une transition lié-libre	110
4.4.2	Calcul par la méthode de transformée de Fourier sur une grille de points numériques	115
4.4.3	Conclusion	129
5	Transitions lié-libre impliquant l'état électronique $B^1\Pi_u(1_u)$ de la molécule Rb_2	131
5.1	Courbes de potentiel des états électroniques $B^1\Pi_u(1_u)$ et $(2)^1\Pi_g$	133
5.1.1	Etat $B^1\Pi_u(1_u)$	133
5.1.2	Etat $(2)^1\Pi_g$	136
5.1.3	Moment dipolaire et probabilité de transition	139
5.2	Spectre de réflexion et spectre d'interférences: détermination de la nature d'un spectre d'après le modèle de Mulliken	139
5.2.1	Définition et interprétation classique de la courbe de Mulliken	140
5.2.2	Interprétation semi-classique	140
5.2.3	Application à notre étude: prédiction de l'allure du spectre de fluorescence d'un niveau vibrationnel de l'état initial $(2)^1\Pi_g$	151
5.3	Calcul et interprétation d'un spectre théorique	153
5.3.1	Effet isotopique	159
5.3.2	Influence des niveaux rotationnels	159
5.3.3	Influence du niveau vibrationnel de l'état initial	162
5.3.4	Conclusion	164
5.4	Confrontation des spectres théoriques et expérimentaux	164
6	Formation de molécules translationnellement froides dans l'état $(1)^3\Sigma_u^+$ de la molécule Rb_2	175
6.1	Courbes de potentiel	177
6.2	Détermination du moment dipolaire de transition électronique	181
6.3	Prédiction de spectres d'émission spontanée des niveaux vibrationnels de l'état 0_g^+ vers les niveaux vibrationnels de l'état $(1)^3\Sigma_u^+$ de Rb_2	182
7	Conclusion	185





Chapitre 1

Introduction

Les molécules de dimères alcalins ont beaucoup été étudiées d'un point de vue expérimental et théorique. Grâce au développement technique des trente dernières années, la largeur spectrale du rayonnement laser est maintenant suffisamment faible pour exciter une molécule dans un niveau rovibrationnel bien précis d'un état électronique donné. En outre, on peut maintenant observer des états électroniques de plus en plus excités ou des niveaux vibrationnels proches de la limite de dissociation dans lesquels le mouvement de vibration des noyaux s'effectue à de grandes distances internucléaires. On en déduit les courbes de potentiel moléculaires jusqu'à des distances internucléaires qui peuvent être de l'ordre de $100ua$.

Les méthodes traditionnelles de spectroscopie d'états excités partent de la molécule dans son état fondamental à température ambiante et permettent d'obtenir des spectres où la position des raies est déterminée à $10^{-2}cm^{-1}$ près, la résolution étant limitée par l'effet Doppler. Un exemple de spectre de fluorescence obtenu par C. Amiot et J. Vergès [1] dans le cas de la molécule Rb_2 est présenté figure 1.1. Les raies fines et les oscillations correspondent respectivement à la désexcitation d'un niveau lié de l'état $(2)^1\Pi_g$ vers un niveau lié et les états du continuum de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$.

La spectroscopie à un seul photon fournit le moyen d'explorer les courbes de potentiel des états électroniques excités dans un domaine de distances internucléaires R proche du minimum du puits de l'état fondamental. Par la spectroscopie à plusieurs photons, on peut atteindre des niveaux vibrationnels très excités et des puits secondaires. Ainsi, l'équipe du Pr. Tiemann à Hanovre parvient à peupler les niveaux vibrationnels du puits secondaire de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ de la molécule Na_2 , situé dans un domaine de distances internucléaires compris entre 20 et $50ua$ (voir article du chapitre 4). Tout d'abord, on transfère la population des niveaux vibrationnels $v_X = 0$ de l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ vers un niveau vibrationnel $v_A = 17$ de l'état $A^1\Sigma_u^+$ par pompage optique. Le procédé consiste à utiliser la désexcitation par émission spontanée de $v_A = 17$ vers un niveau $v'_X = 31 > v_X = 0$, et à absorber un photon de fréquence différente pour peupler des niveaux $v'_A > v_A$ ($90 < v'_A < 120$) pour lesquels le mouvement de vibration s'effectue jusqu'à $100ua$. On recommence ainsi un grand nombre de cycles d'absorption. Le schéma d'excitation à plusieurs photons est montré sur le diagramme des potentiels 1.2.

Il est alors possible de transférer la population du niveau v'_A vers un niveau de l'état plus

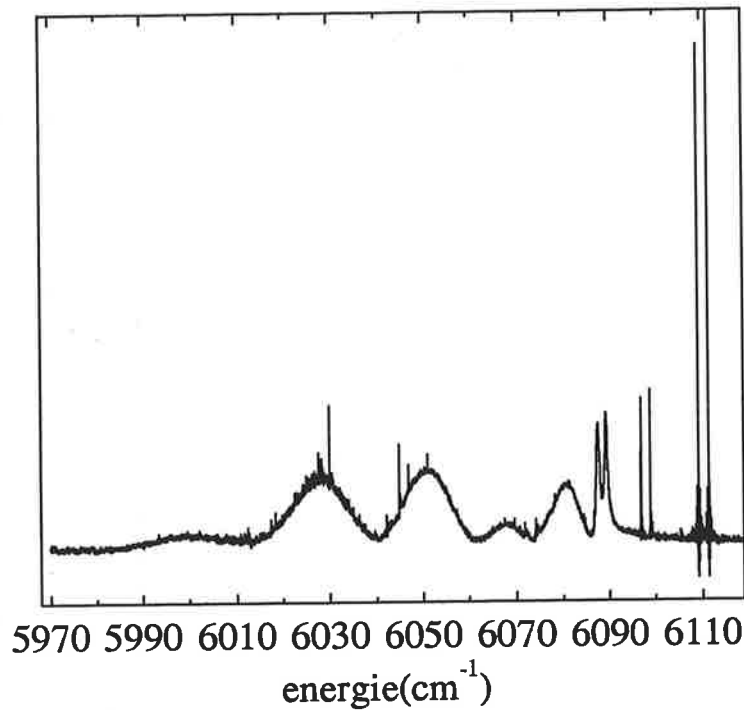


FIG. 1.1 – Spectre de fluorescence d'un niveau lié de l'état $(2)^1\Pi_g$ vers les niveaux liés (raies) et les états du continuum (oscillations) de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ de la molécule $^{85}\text{Rb}^{87}\text{Rb}$ [1].

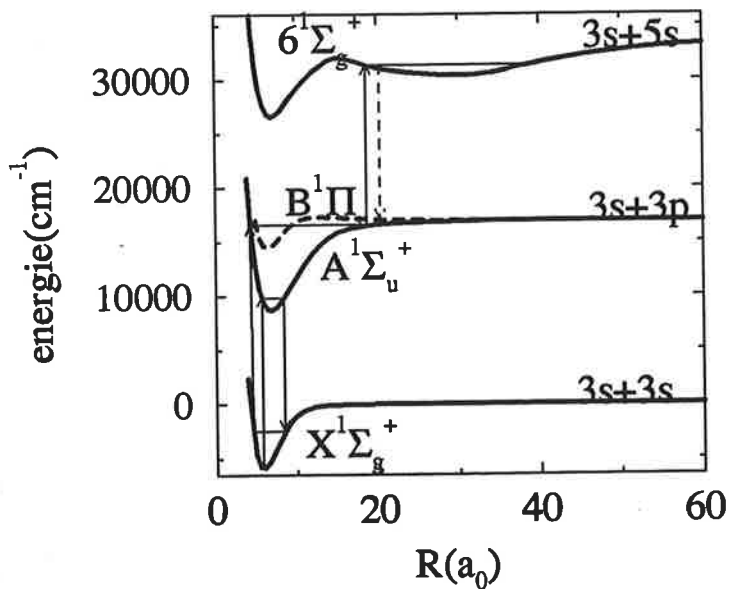


FIG. 1.2 – Population des niveaux du puits à grande distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ de la molécule Na_2 par un schéma d'excitation à deux photons (flèches en trait plein). Désexcitation d'un niveau du puits secondaire de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ par émission spontanée vers les états $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$.

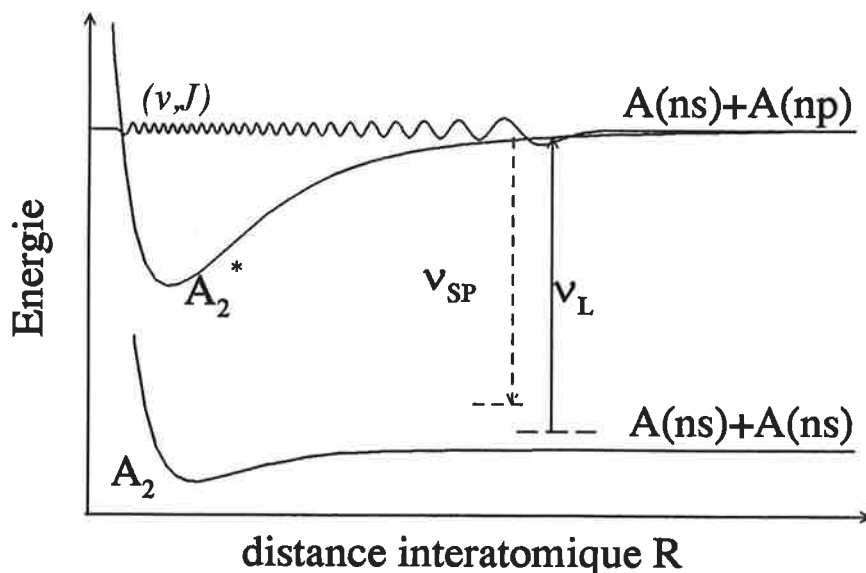
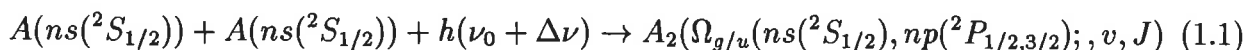


FIG. 1.3 – Principe de la photoassociation d'atomes froids et peuplement d'un niveau rovibrationnel (v, J) proche de la limite de dissociation d'une courbe électronique excitée.

excité $(6)^1\Sigma_g^+$, comme nous le montrerons dans la thèse.

Des progrès techniques ont aussi permis la réalisation d'une nouvelle forme de spectroscopie laser haute résolution, la spectroscopie de photoassociation dans un milieu d'atomes froids proposée par Thorsheim et coll [2]. Celle-ci est observée depuis plusieurs années pour les dimères Li_2 , Na_2 , K_2 , Rb_2 [3] et plus récemment pour Cs_2 [4]. On commence par refroidir par laser des atomes neutres alcalins et par les stocker dans un piège magnéto-optique. Au cours de la collision, deux atomes interagissent et forment une quasi-molécule dans un niveau du continuum de vibration situé juste au-dessus de la limite de dissociation. Comme leur énergie cinétique moyenne est de l'ordre du $mK = 10^{-7} eV = 7 cm^{-1}$, l'effet Doppler est largement atténué et le niveau du continuum est défini à $10^{-4} cm^{-1} = 2.99 MHz$ près [5]. On peut alors, par absorption d'un photon légèrement décalé vers le rouge par rapport à la fréquence ν_0 de la raie de résonance, exciter un niveau rovibrationnel (v, J) proche de la limite de dissociation d'une courbe électronique excitée $\Omega_{g/u}$, selon:



Le principe de la photoassociation est montré sur le diagramme des potentiels 1.3.

Parmi les schémas proposés [2, 6, 7, 8], le processus de photoassociation s'est révélé particulièrement efficace pour la formation de molécules translationnellement froides dans l'état fondamental, ainsi que l'a montré le groupe 'atomes froids' au laboratoire Aimé Cotton [4]. Le principe repose sur l'émission spontanée d'un photon à partir de l'état excité par photoassociation (l'état 0_g^- ou l'état $1_u(6s^2S_{1/2} + 6s^2P_{3/2})$ dans le cas de Cs_2); sa fonction d'onde présente un recouvrement important avec celle de l'état fondamental. Le principe est montré sur la figure 1.4.

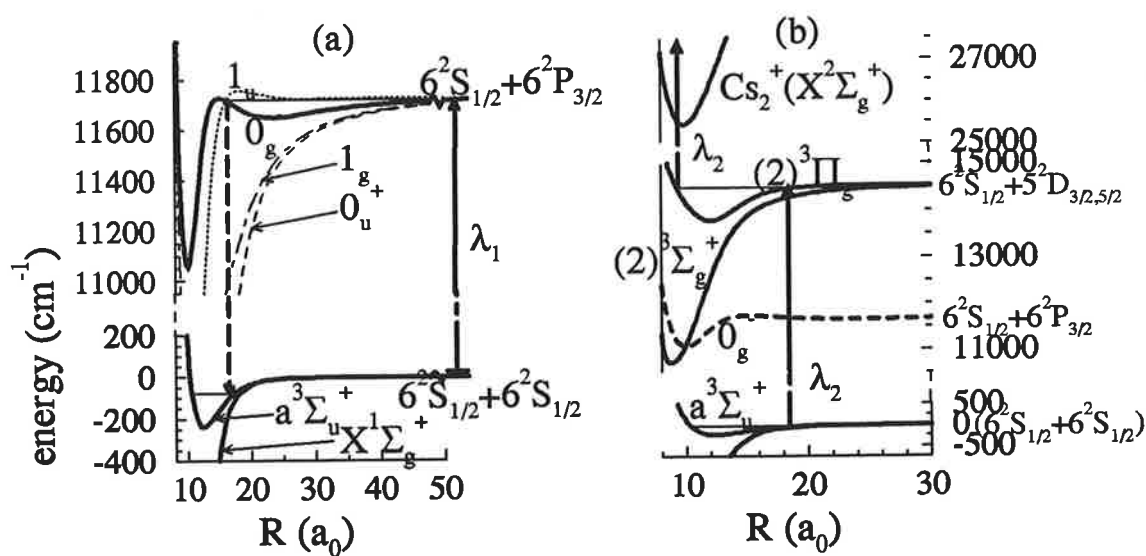


FIG. 1.4 – Principe de photoassociation d'atomes Cs froids et du refroidissement translationnel de molécules réalisé au laboratoire Aimé Cotton. Etape A: photoassociation d'atomes froids dans l'état fondamental, puis peuplement d'un niveau du puits secondaire de l'état 0_g^- à moyenne distance internucléaire par le laser de longueur d'onde λ_1 . Comme le recouvrement des fonctions d'onde est favorable, ce niveau se désexcite spontanément vers un niveau lié de l'état $a^3\Sigma_u^+$. Etape B: photoionisation des molécules translationnellement froides de Cs_2 , puis détection des ions moléculaires Cs_2^+ [9].

Cette situation favorable provient de la présence d'un point de Condon à des distances internucléaires intermédiaires ($R \simeq 15 - 20ua$), du à la forme du double puits de l'état 0_g^- . La mise au point de schémas pour exciter des états électroniques à grande distance ou pour former des molécules translationnellement froides nécessite des études théoriques impliquant des calculs très précis de courbe de potentiel, des énergies des niveaux rovibrationnels associés et des probabilités de transition.

D'un point de vue théorique, un dimère alcalin est modélisé par deux coeurs polarisables autour desquels gravitent deux électrons externes de valence. Chaque coeur est constitué du noyau et des électrons des couches fermées. Les courbes de potentiel électroniques, correspondant à l'énergie potentielle des coeurs dans le champ des deux électrons de valence, ont été calculées par la méthode du potentiel modèle et la méthode du pseudo-potentiel [10]. Dans sa thèse [11], S. Magnier a calculé les courbes de potentiel électroniques et les moments dipolaires de transition électronique du système Na_2^+ jusqu'à la limite de dissociation $Na^+ + Na(7i)$ [12], les courbes de potentiel électroniques et les moments dipolaires de transition du système Na_2 entre 5 et $30ua$ jusqu'à la huitième limite de dissociation $Na(3s) + Na(4f)$ [13] et les courbes de potentiel électroniques du système K_2 jusqu'à la limite de dissociation $K(4s) + K(6s)$ [14]. Les courbes de potentiel électroniques du système Rb_2 ont été calculées entre 6 et $20ua$ jusqu'à la limite de dissociation $Rb(5p) + Rb(7s)$ [15]. Ces courbes de potentiel sont les plus précises existant actuellement sur ces systèmes.

Des courbes de potentiel électroniques théoriques étant disponibles, ce travail de thèse consiste à calculer les niveaux de vibration et de rotation dans certains états électroniques et à en déduire des grandeurs directement comparables à l'expérience, telles que les probabilités de transition et les durées de vie des niveaux. Un premier objectif est d'analyser la qualité de l'accord entre la théorie et l'expérience. La confrontation de spectres théoriques et expérimentaux permettra éventuellement de réajuster les courbes de potentiel. Un autre objectif est de prédire de nouveaux schémas expérimentaux permettant d'exciter des états à longue distance et de former des molécules translationnellement froides.

Dans le chapitre 2, nous rappellerons les bases de la physique moléculaire et nous décrirons le principe des méthodes numériques utilisées pour le calcul des niveaux et fonctions d'onde d'un état électronique.

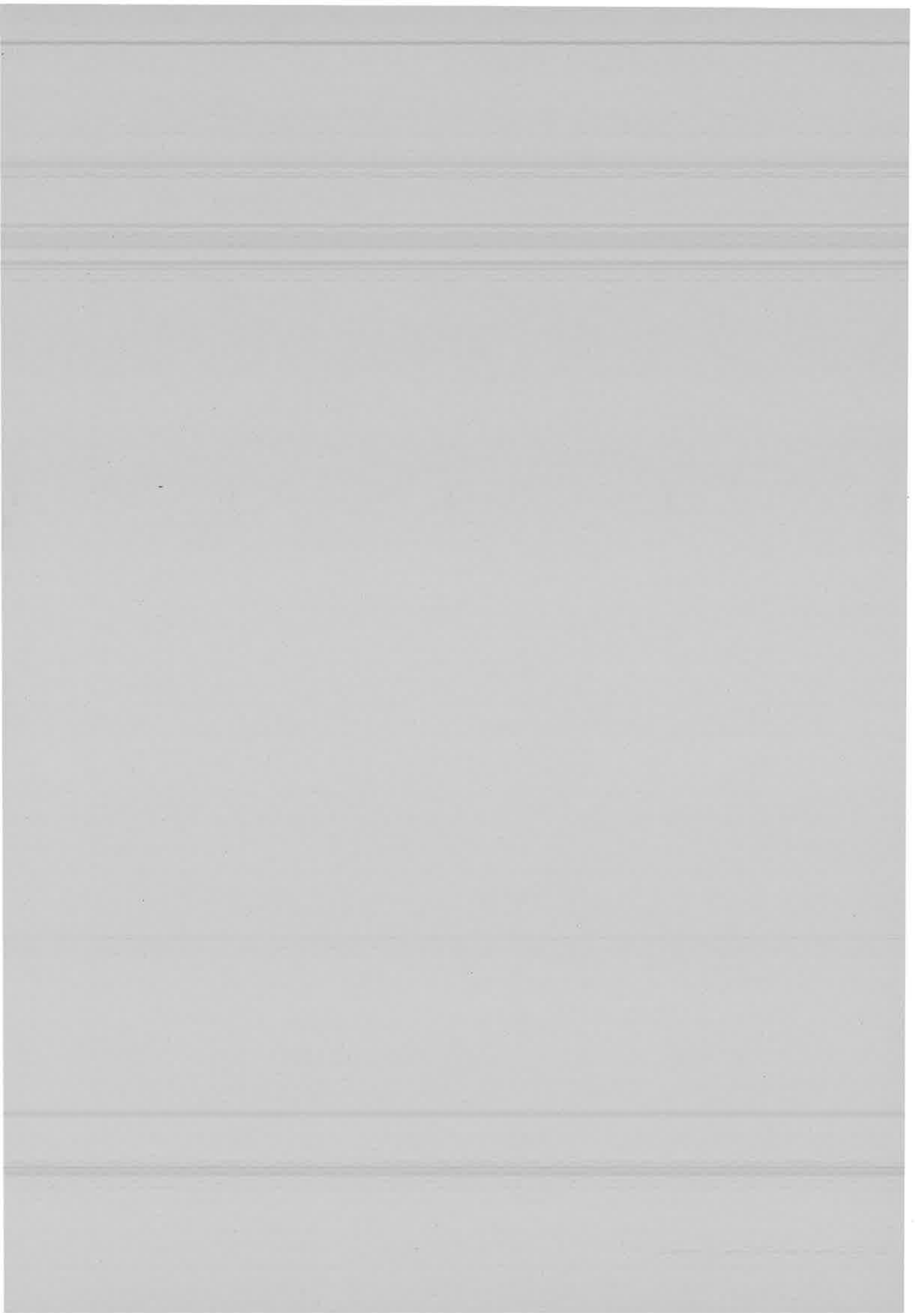
Dans le chapitre 3, nous mènerons l'étude spectroscopique des puits de potentiel de symétrie $X^2\Sigma_g^+$ et $B^2\Pi_u$ du système Na_2^+ et nous calculerons les durées de vie des niveaux rovibrationnels de l'état $B^2\Pi_u$. Puis, il s'agira de tester la précision des courbes de potentiel du système Na_2^+ , en comparant les durées de vie et les constantes spectroscopiques calculées aux résultats expérimentaux de M. Grosser (thèse). Il faut s'assurer de la précision des courbes de potentiel du système Na_2 qui dépend de celle des courbes de potentiel du système Na_2^+ .

Dans le chapitre 4, nous avons réalisé des calculs prédictifs à propos de la population des niveaux du puits secondaire à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ de la molécule Na_2 et du schéma de détection de ces niveaux. Ce travail fait l'objet d'une collaboration avec l'équipe expérimentale du Pr. Tiemann à Hanovre (Allemagne). Les moments dipolaires de transition entre niveaux vibrationnels du puits électronique de symétrie $A^1\Sigma_u^+$ et du puits à longue distance de symétrie $(6)^1\Sigma_g^+$ seront calculés afin de déterminer les niveaux vibrationnels du puits de potentiel de l'état $A^1\Sigma_u^+$ à partir desquels on peut peupler de manière efficace

les niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$. Puis, les spectres de fluorescence des niveaux vibrationnels du puits secondaire à longue distance de symétrie $(6)^1\Sigma_g^+$ et le taux de prédissociation de ces niveaux vers le continuum de l'état $(5)^1\Sigma_g^+$ seront calculés afin de prévoir le schéma de détection le plus efficace.

Le but du chapitre 5 est d'interpréter les spectres de fluorescence de la molécule Rb_2 observés par le groupe de C. Amiot et J. Vergès au laboratoire Aimé Cotton (Orsay): ils présentent des oscillations dues à l'émission d'un photon d'un niveau rovibrationnel de l'état électronique $(2)^1\Pi_g$ vers les niveaux liés et les états du continuum de l'état 1_u . Pour calculer les spectres théoriques, nous utiliserons une courbe expérimentale pour l'état 1_u (C. Amiot) et une courbe ab initio calculée par Foucrault, P. Millié et Daudey pour l'état $(2)^1\Pi_g$.

Enfin, le chapitre 6 sera l'objet de calculs prédictifs concernant une expérience de refroidissement de molécules. Celle-ci consisterait à peupler les niveaux de l'état 0_g^+ par photoassociation d'atomes de rubidium froids dans l'état fondamental et à enregistrer le spectre de fluorescence de ces niveaux vers l'état $a^3\Sigma_u^+$. Il s'agira de savoir s'il est possible d'atteindre le domaine d'énergie autour du seuil de dissociation de l'état $a^3\Sigma_u^+$, ce qui permettrait de déterminer le dernier niveau de vibration et d'en déduire la longueur de diffusion qui caractérise la diffusion à énergie nulle pour deux atomes ultra-froids. Le signe de ce paramètre contrôle la possibilité de réaliser des condensats de Bose-Einstein.





Chapitre 2

Généralités

L'essentiel de ce travail théorique consistera en l'interprétation ou la prédiction de spectres expérimentaux de dimères alcalins M_2 et leurs cations.

De manière générale, un spectre présente une structure en pics. La position de chaque pic correspond à la fréquence de transition entre un niveau initial et un niveau final. L'élargissement du pic est essentiellement dû à la durée de vie finie des niveaux et à l'effet Doppler. L'intensité lumineuse de chaque pic est proportionnelle à l'élément de matrice du moment dipolaire de transition entre l'état initial et l'état final. Sa valeur permet de tester la validité de l'attribution des nombres quantiques aux niveaux observés. Pour illustrer ces propos, nous présentons sur la figure 2.1 un spectre expérimental obtenu par M. Grosser dans l'équipe de G. Gerber [16].

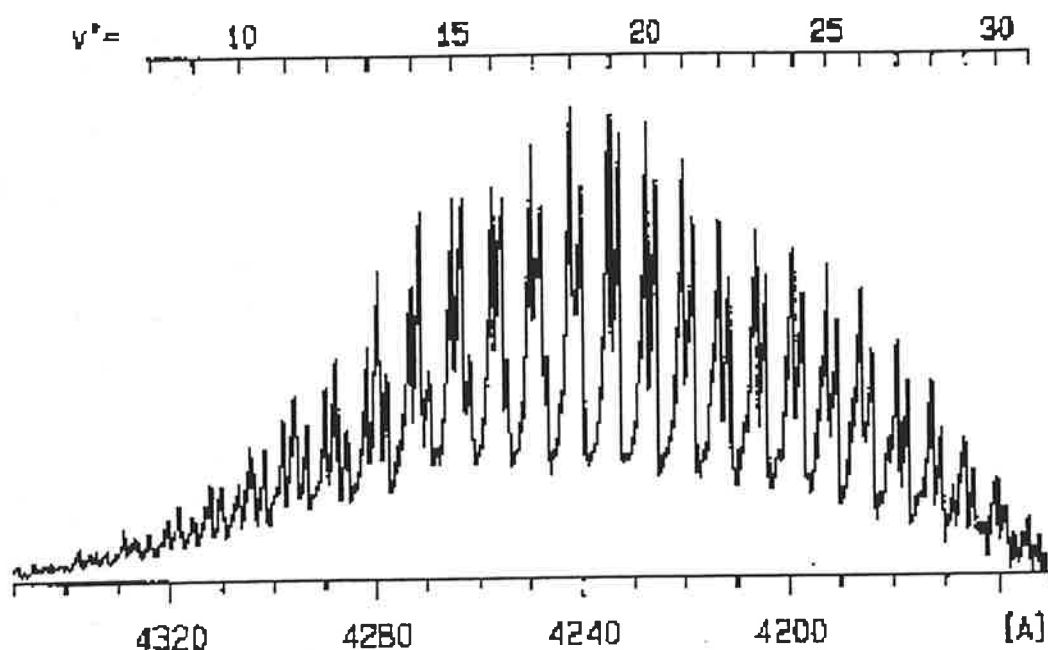


FIG. 2.1 - Spectre de fluorescence de la transition $B^2\Pi_u \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ de l'ion moléculaire Na_2^+ [16].

Il s'agit de transitions rovibrationnelles entre l'état électronique initial $B^2\Pi_u$ ($v = 0, 1, 2$ et $N = 8$ à 31) et l'état électronique final $X^2\Sigma_g^+$ ($v = 0$ à 30 et $J = 1.5$ à 13.5) de l'ion moléculaire Na_2^+ . La multiplicité des raies correspond à la levée de dégénérescence des raies par structure fine.

Les observables que l'on peut obtenir à partir des spectres sont

- la différence d'énergie entre le niveau initial et le niveau final. Eventuellement, il est possible d'en extraire la position des points tournants du mouvement de vibration, et donc la courbe de potentiel 'point par point' (méthode RKR).

- les intensités des raies, qui donnent des informations sur les fonctions d'onde Ψ_i de l'état initial et Ψ_f de l'état final.

Dans un calcul théorique, on peut déterminer:

- les énergies E et les fonctions propres Ψ du système dans l'état initial et final. Ces observables sont respectivement valeur et vecteur propre de l'équation de Schrödinger:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.1)$$

- les éléments de matrice de l'opérateur dipolaire électrique $\vec{\mu}\vec{e}^*$ entre l'état initial $|\Psi_i\rangle$ et l'état final $|\Psi_f\rangle$:

$$\langle \Psi_i | \vec{\mu}\vec{e}^* | \Psi_f \rangle \quad (2.2)$$

Dans la première partie, nous rappellerons quelques notions de base de la physique moléculaire et écrirons l'équation de Schrödinger en nous aidant du cours de DEA lasers et matière d'Alberto Beswick et du livre d'Hélène Lefebvre-Brion et R. W. Field [17]; les conventions choisies pour les changements de repère et l'écriture des moments cinétiques sont celles de Varshalovich et coll [18]. Dans la seconde partie, nous décrirons les deux méthodes numériques dont nous disposons pour résoudre l'équation de Schrödinger.

2.1 Equation de Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer

2.1.1 Description quantique de dimères alcalins et de leurs cations

Une molécule diatomique est constituée de deux noyaux et par exemple de 21 électrons pour l'ion moléculaire Na_2^+ et 37 électrons pour la molécule Rb_2 . La symétrie de ce système est celle d'une toupie symétrique dont l'axe de symétrie principal est l'axe internucléaire. En théorie des groupes, ce système appartient au groupe de symétrie $D_{\infty h}$. Il contient les opérations suivantes:

- l'identité
- une infinité de rotations autour de l'axe principal
- une réflexion dans le plan σ_h orthogonal à l'axe principal
- une infinité de réflexions σ_v dans les plans contenant l'axe internucléaire.

Le centre de masse de la molécule se déplace dans l'espace par rapport au repère fixe (x_0, y_0, z_0) . On définit le repère à orientation fixe attaché au centre de masse (x', y', z') . Comme le mouvement de translation du centre de masse ne contribue pas aux observables et introduit un simple facteur de phase dans la fonction d'onde totale du système, on peut considérer que les mesures expérimentales sont effectuées dans le repère du centre de masse (x', y', z') , appelé aussi repère du laboratoire. Il est donc nécessaire de décrire la molécule diatomique dans ce repère à orientation fixe (x', y', z') .

D'autre part, l'axe internucléaire effectue un mouvement de rotation par rapport au repère du laboratoire. On peut alors voir la molécule comme un nuage électronique évoluant autour de l'axe internucléaire en rotation. Il faut décrire le mouvement des électrons et des noyaux dans le repère tournant, aussi appelé repère moléculaire.

Nous avons besoin de deux repères pour effectuer les calculs:

- le repère à orientation fixe (x', y', z') dont l'origine est le centre de masse du système. L'axe $[Oz']$ est choisi comme axe de quantification du système car cela simplifie les calculs.

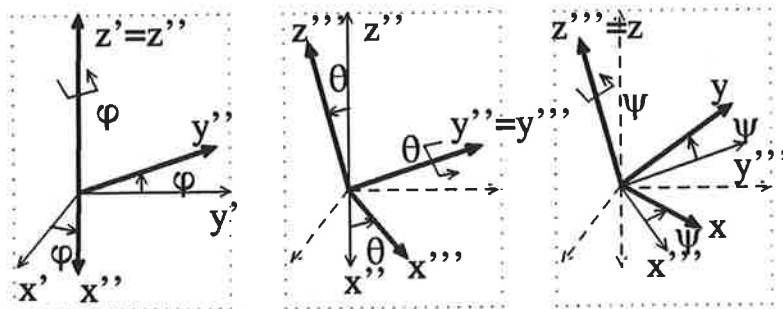


FIG. 2.2 – Passage du repère à orientation fixe (x', y', z') au repère tournant (x, y, z) par les trois rotations selon les angles d'Euler (φ, θ, Ψ) .

- le repère à orientation tournante (x, y, z) lié à l'axe internucléaire. L'axe de quantification (Oz) est l'axe internucléaire.

Le passage du repère à orientation fixe (x', y', z') au repère tournant (x, y, z) s'effectue de manière passive en faisant tourner le système de coordonnées, sans faire tourner le système physique. Il peut être décrit par les trois rotations suivantes selon les angles d'Euler (ϕ, θ, Ψ) et montrées sur la figure 2.2:

$$(x', y', z') \xrightarrow{\phi'(Oz')} (x'', y'', z'') \xrightarrow{\theta'(Oy'')} (x''', y''' = y'', z''') \xrightarrow{\Psi'(Oz)=0} (x, y, z = z''') \quad (2.3)$$

1)- on effectue une rotation d'angle ϕ autour de l'axe z' de quantification du repère à orientation fixe (x', y', z') : cela introduit un simple facteur de phase

2)- on effectue une rotation d'angle θ autour de l'axe $y'' = y'''$: cela mélange les états de base

3)- on effectue une rotation d'angle Ψ autour de l'axe $z''' = z$ de quantification du repère tournant (x, y, z) : cela introduit un simple facteur de phase

Nous allons maintenant décrire les équations du mouvement dans ces deux repères.

2.1.2 Expression de l'hamiltonien total dans le repère à orientation fixe (x', y', z') .

Dans le repère fixe (x_0, y_0, z_0) , l'hamiltonien total de la molécule s'écrit comme la somme de l'énergie cinétique des noyaux \hat{T}_N , de l'énergie cinétique des électrons \hat{T}_e et du potentiel d'interaction entre particules \hat{V} :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V} \quad (2.4)$$

avec

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^2 \frac{1}{M_\alpha} \hat{\nabla}_{R_\alpha^0}^2 \quad (2.5)$$

et

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \hat{\nabla}_{r_i^0}^2 \quad (2.6)$$

où M_α et m_e sont respectivement la masse du noyau α et de l'électron et où R_α^0 et r_i^0 sont respectivement les coordonnées du noyau α et de l'électron i dans le repère fixe (x_0, y_0, z_0) .

Le potentiel d'interaction entre particules V s'écrit :

$$V(\{\vec{r}_i^0\}, R) = V_{NN}(R) + V_{Ne}(\{\vec{r}_i^0\}, R) + V_{ee}(\{\vec{r}_i^0\}) \quad (2.7)$$

où $V_{NN}(R)$ est le potentiel d'interaction entre noyaux, $V_{Ne}(\{\vec{r}_i^0\}, R)$ est le potentiel d'interaction entre électrons et noyaux, $V_{ee}(\{\vec{r}_i^0\})$ entre électrons.

Dans ce travail de thèse, les états étudiés vérifient l'approximation de Born-Oppenheimer qui repose sur le fait que la masse des électrons est très faible devant celle des noyaux. Comme toutes ces particules sont soumises aux mêmes forces, la vitesse des électrons est beaucoup plus rapide que celle des noyaux. On peut donc traiter le problème comme si le mouvement des électrons était indépendant de celui des noyaux. L'équation de Schrödinger s'écrit comme la somme d'un hamiltonien nucléaire et d'un hamiltonien électronique.

Le but de cette partie est d'écrire l'hamiltonien total dans le repère moléculaire (x, y, z) . Nous procéderons en trois étapes:

1)- nous considérerons d'abord le mouvement des deux noyaux et écrirons l'hamiltonien des noyaux dans le repère à orientation fixe (x', y', z') du centre de masse (repère du centre de masse).

2)- nous écrirons l'hamiltonien total dans le repère à orientation fixe (x', y', z') du centre de masse (repère du centre de masse).

3)- nous écrirons l'hamiltonien total dans le repère moléculaire (x, y, z) .

Expression de l'hamiltonien des noyaux dans le repère à orientation fixe (x', y', z') du centre de masse

Le centre de masse de la molécule se déplace dans l'espace par rapport au repère fixe (x_0, y_0, z_0) . Il faut donc décrire la molécule dans le repère (x', y', z') attaché au centre de masse de la molécule. Le centre de masse est défini par:

$$\vec{R}_{CM} = \frac{M_1 \vec{R}_1^0 + M_2 \vec{R}_2^0}{M_1 + M_2} \quad (2.8)$$

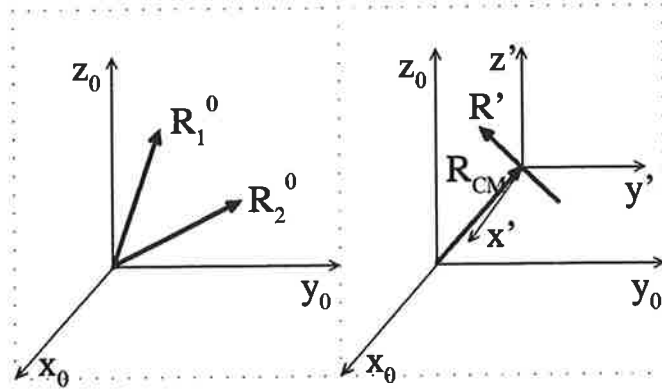


FIG. 2.3 – *Changement passif de repère sur les coordonnées des noyaux.*

Pour que les deux noyaux soient totalement décrits, il faut une autre coordonnée, la coordonnée interne. Elle correspond à la position relative \vec{R}' des deux noyaux.

$$\vec{R}' = \vec{R}_1^0 - \vec{R}_2^0 \quad (2.9)$$

Nous effectuons donc le changement de variables pour les noyaux noté dans la table 2.1.2 et montré dans la figure 2.3:

Repère fixe (x_0, y_0, z_0)	Repère à orientation fixe (x', y', z')
\vec{R}_1^0, \vec{R}_2^0	$\vec{R}_{CM}, \vec{R}'(X', Y', Z')$

TAB. 2.1 – *Changement passif de repère sur les coordonnées des noyaux.*

Les dérivées premières dans le repère fixe (x_0, y_0, z_0) s'expriment en fonction de celles dans le repère à orientation fixe (x', y', z') :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial X_1^0} = \frac{M_1}{M} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} + \frac{\partial}{\partial X'} \\ \frac{\partial}{\partial X_2^0} = \frac{M_2}{M} \frac{\partial}{\partial X_{CM}} - \frac{\partial}{\partial X'} \end{cases} \quad (2.10)$$

où M est la somme de la masse des deux noyaux. Les expressions de $\frac{\partial}{\partial Y_0^0}$ et $\frac{\partial}{\partial Z_0^0}$ sont de la même forme.

L'expression de l'énergie cinétique des noyaux devient donc:

$$T_N = T_{CM} + T'_N \quad (2.11)$$

Une partie de l'énergie cinétique des noyaux ne dépend que des coordonnées du centre de masse \vec{R}_{CM} :

$$T_{CM} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}_{CM}}^2 \quad (2.12)$$

et l'autre partie ne dépend que de la coordonnée interne $\vec{R}'(X', Y', Z')$:

$$T'_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial X'^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z'^2} \right) \quad (2.13)$$

Comme le potentiel d'interaction entre noyaux V_{NN} ne dépend que de la position relative \vec{R}' des noyaux, son expression demeure la même lors du changement de repère.

Dans ce travail, nous faisons l'hypothèse que le couplage entre le mouvement du centre de masse des noyaux et le mouvement relatif des noyaux est négligeable [19]. Nous pouvons donc séparer le mouvement du centre de masse du mouvement relatif des noyaux. L'hamiltonien H_N des noyaux exprimé dans le repère à orientation fixe (x', y', z') du centre de masse s'écrit donc comme la somme de l'hamiltonien du centre de masse et de l'hamiltonien du mouvement relatif H' :

$$H_N = T_{CM} + H' \quad (2.14)$$

$$H' = T'_N + V \quad (2.15)$$

La fonction d'onde des noyaux dans le repère à orientation fixe (x', y', z') du centre de masse s'écrit comme le produit de la fonction d'onde du centre de masse et de la fonction d'onde du mouvement relatif:

$$\Psi(\vec{R}_{CM}, \vec{R}') = \psi(\vec{R}_{CM}) \cdot \Psi(\vec{R}') \quad (2.16)$$

La fonction d'onde $\Psi(\vec{R}_{CM})$ du centre de masse est solution de l'équation suivante:

$$T_{CM}\psi(\vec{R}_{CM}) = E_{CM}\psi(\vec{R}_{CM}) = (E_N - E')\psi(\vec{R}_{CM}) \quad (2.17)$$

La fonction d'onde $\Psi(\vec{R}')$ du mouvement relatif est solution de l'équation suivante:

$$H'\Psi(\vec{R}') = E'\Psi(\vec{R}') \quad (2.18)$$

La fonction d'onde $\Psi(\vec{R}_{CM})$ du centre de masse introduit un facteur de phase global dans la fonction d'onde totale des noyaux. L'énergie totale des noyaux est égale à l'énergie E' du mouvement relatif des noyaux à l'énergie du centre de masse E_{CM} près. On peut donc considérer que les mesures du mouvement relatif sont effectuées dans le repère à orientation fixe (x', y', z') que nous appellerons désormais repère du laboratoire.

Expression de l'hamiltonien total dans le repère à orientation fixe (x', y', z') du centre de masse

L'hamiltonien total du système s'écrit dans le repère fixe (x_0, y_0, z_0) :

$$H = T_N + T_e + V \quad (2.19)$$

T_N : énergie cinétique des noyaux exprimée dans le repère à orientation fixe (x', y', z') du centre de masse, donnée par l'équation 2.11.

T_e : énergie cinétique des électrons exprimée dans le repère fixe du laboratoire (x_0, y_0, z_0) , donnée par l'équation 2.6.

V : potentiel d'interaction entre particules exprimé dans le repère à orientation fixe (x', y', z') du centre de masse et donné par l'équation 2.7.

Il s'agit maintenant d'écrire l'hamiltonien total du système dans le repère (x', y', z') du laboratoire. Le vecteur repérant l'électron numéro i exprimé dans le repère (x', y', z') s'écrit:

$$\vec{r}'_i = \vec{r}_i^0 - \vec{R}_{CM} \quad (2.20)$$

Nous effectuons donc le changement de variables décrit par la table 2.2 et montré dans la figure 2.4.

Repère fixe (x_0, y_0, z_0)	Repère à orientation fixe (x', y', z')
\vec{r}_i^0	\vec{r}'_i

TAB. 2.2 – *Changement passif de repère sur les coordonnées des électrons.*

Les dérivées premières dans le repère fixe (x_0, y_0, z_0) s'expriment en fonction de celles dans le repère à orientation fixe (x', y', z')

$$\frac{\partial}{\partial X_{CM}} = \frac{\partial}{\partial X'_{CM}} - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial x'_i} \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i^0} = \frac{\partial}{\partial x'_i} \quad (2.22)$$

L'expression de l'énergie cinétique totale T du système dans le repère à orientation fixe (x', y', z') devient:

$$T = T_{CM} + T'_N + T'_e + T_{couplage} \quad (2.23)$$

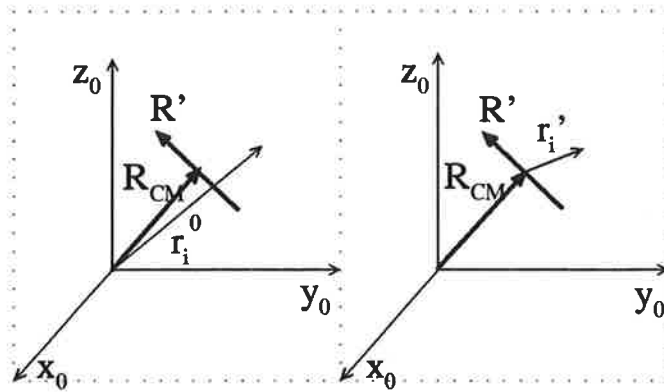


FIG. 2.4 – *Changement passif de repère sur les coordonnées des électrons.*

L'opérateur énergie cinétique du centre de masse T_{CM} et l'opérateur énergie cinétique relative de deux noyaux T'_N sont donnés par les équations 2.12 et 2.13.

L'opérateur énergie cinétique des électrons s'écrit

$$T'_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad (2.24)$$

Comme le centre de masse du système n'est pas le centre de masse des noyaux, il apparaît des termes de couplage cinétique $T_{couplage}$ entre les électrons et les noyaux ainsi qu'entre électrons. L'opérateur de couplage cinétique s'écrit

$$T_{couplage} = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i=1}^n \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i,j \neq i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x'_i \partial x'_j} + \frac{\partial^2}{\partial y'_i \partial y'_j} + \frac{\partial^2}{\partial z'_i \partial z'_j} \right) - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2}{\partial X_{CM} \partial x'_i} + \frac{\partial^2}{\partial Y_{CM} \partial y'_i} + \frac{\partial^2}{\partial Z_{CM} \partial z'_i} \right). \quad (2.25)$$

Dans notre cas, nous considérons que le centre de masse de la molécule est celui des noyaux car les couplages cinétiques sont négligeables [19]. Un travail plus approfondi tient compte de ces couplages [20, 21].

Nous pouvons alors séparer le mouvement du centre de masse des mouvement nucléaires et électronique. Le mouvement du centre de masse est décrit par la fonction d'onde $\Psi(R_{CM})$ solution de l'équation 2.17. Le mouvement interne de la molécule est décrit par la fonction d'onde $\Psi(\{\vec{r}'_i\}, \vec{R}')$ solution de l'équation de Schrödinger suivante:

$$H'\Psi(\{\vec{r}'_i\}, \vec{R}') = E'\Psi(\{\vec{r}'_i\}, \vec{R}') \quad (2.26)$$

avec

$$H' = T'_N + T'_e + V \quad (2.27)$$

Le potentiel d'interaction V dépend uniquement de la position relative \vec{R} des deux noyaux et de la position des électrons \vec{r}'_i . Le mouvement des électrons et des noyaux a été décrit dans le repère à orientation fixe (x', y', z') . Il s'agit maintenant de décrire la molécule en rotation.

2.1.3 Expression de l'hamiltonien total dans le repère tournant (xyz) moléculaire.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la molécule est modélisée par un nuage électronique évoluant indépendamment autour de l'axe internucléaire en rotation par rapport au repère à orientation fixe (x', y', z') . Tout d'abord, nous allons décrire le mouvement de rotation de l'axe internucléaire.

Les coordonnées des noyaux sont exprimées non plus en coordonnées cartésiennes (X', Y', Z') , mais en coordonnées sphériques (R', θ', ϕ') toujours dans le repère à orientation fixe $(x'y'z')$ du centre de masse, comme noté dans la table 2.1.3 et montré dans la figure 2.5.

Coordonnées cartésiennes	Coordonnées sphériques
$(X'Y'Z')$	$(R'; \theta' \phi' \Psi' = 0)$

TAB. 2.3 – Passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques pour les noyaux.

L'expression de l'énergie cinétique des noyaux dans le repère du laboratoire (x', y', z') est donnée par la formule 2.13. Par le changement de coordonnées, elle devient:

$$T'_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu R'^2} \frac{\partial}{\partial R'} R'^2 \frac{\partial}{\partial R'} + \frac{\hat{O}'^2}{2\mu R'^2} \quad (2.28)$$

où \hat{O}' est l'opérateur de rotation des noyaux dans le repère du laboratoire

$$\hat{O}'^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta'} \frac{\partial}{\partial \theta'} \sin \theta' \frac{\partial}{\partial \theta'} + \frac{1}{\sin^2 \theta'} \frac{\partial^2}{\partial \phi'^2} \right) \quad (2.29)$$

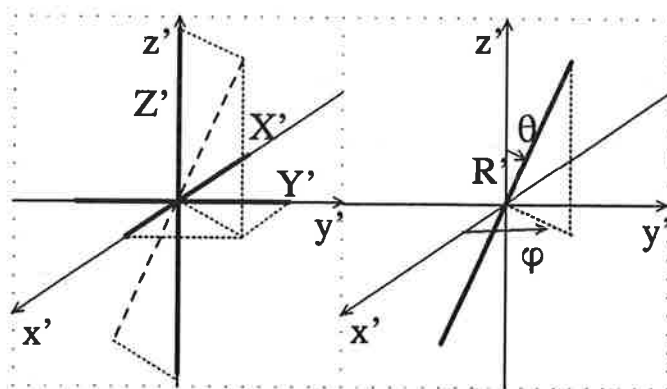


FIG. 2.5 – Passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques pour les noyaux.

Le mouvement des électrons doit être décrit dans le repère moléculaire (x, y, z) attaché à l'axe internucléaire en rotation car les électrons gravitent autour des noyaux. Nous exprimons les coordonnées des électrons non plus dans le repère à orientation fixe (x', y', z') du centre de masse, mais dans le repère tournant (x, y, z) attaché à l'axe internucléaire.

Le passage du repère à orientation fixe (x', y', z') , lié au centre de masse, au repère tournant (x, y, z) , lié à l'axe internucléaire (Oz), est rappelé dans la table 2.4 et montré dans la figure 2.6. $R(\varphi'\theta'\psi')$ est la représentation matricielle associée à la transformation géométrique correspondante.

Repère à orientation fixe $(x'y'z')$	Repère tournant (xyz)
$\vec{R}' = (R'\theta'\phi'), \vec{r}'_i = (x'_iy'_iz'_i)$	$\vec{R} = (R00), \vec{r}_i = (x_iy_iz_i) = R(\varphi'\theta'\psi')(x'_iy'_iz'_i)$

TAB. 2.4 – Rotation du référentiel.

Comme l'axe internucléaire est confondu avec l'axe (Oz), les angles d'Euler (φ', θ') utilisés pour le changement de repère sont égaux aux coordonnées sphériques (φ, θ) qui repèrent les noyaux par rapport au repère fixe (x', y', z') .

Les dérivées premières dans le repère tournant (x, y, z) s'expriment en fonction de celles dans le repère à orientation fixe (x', y', z') .

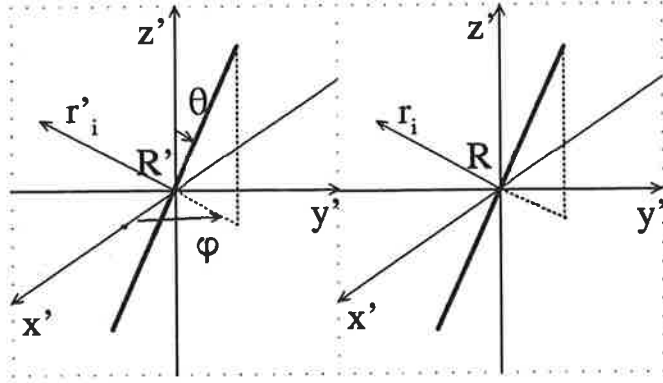


FIG. 2.6 – Rotation du référentiel.

$$\frac{\partial}{\partial R'} = \frac{\partial}{\partial R} \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta'} = \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{i}{\hbar} [\cos \psi L_y + \sin \psi L_x] \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial}{\partial \phi'} = \frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{i}{\hbar} [\cos \theta L_y - \sin \theta (\cos \psi L_x - \sin \psi L_y)] \quad (2.32)$$

avec L_x , L_y et L_z composantes du moment cinétique électronique \vec{L} dans le repère tournant (x, y, z) . Dans le formalisme vectoriel, il s'écrit

$$\vec{L} = \frac{\hbar}{i} \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \wedge \nabla_{\vec{r}_i} \quad (2.33)$$

Dans le repère tournant (x, y, z) , l'expression 2.13 de l'énergie cinétique des noyaux en coordonnées sphériques devient:

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\hat{O}^2}{2\mu R^2} \quad (2.34)$$

où \hat{O} est le moment de rotation des noyaux exprimé dans le repère moléculaire. L'expression de l'énergie cinétique 2.24 des électrons devient:

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad (2.35)$$

L'expression 2.27 du potentiel d'interaction V entre particules ne dépend que des coordonnées électroniques et de la distance internucléaire R , nous le noterons $V(\vec{r}_i, R)$.

Dans le cas le plus simple où le spin de la molécule est spectateur, le moment angulaire total s'écrit [17]

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{O} \quad (2.36)$$

où \hat{L} est l'opérateur moment cinétique des électrons.
L'opérateur \hat{O}^2 s'écrit alors

$$\hat{O}^2 = \hat{J}^2 + \hat{L}^2 - 2\hat{L}\hat{J} \quad (2.37)$$

Dans le cadre de notre hypothèse négligeant la masse des électrons devant celle des noyaux, on peut considérer que le centre de gravité est celui des noyaux. L'hamiltonien d'une molécule diatomique dans le repère tournant moléculaire (x, y, z) s'écrit donc:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\hat{J}^2}{2\mu R^2} + H_c - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V(\vec{r}_i, R) \quad (2.38)$$

avec

$$H_c = \frac{\hat{L}^2 - 2\hat{L}\hat{J}}{2\mu R^2} \quad (2.39)$$

D'après les expressions des moments cinétiques \hat{L} , \hat{J} et \hat{O}^2 dans le formalisme vectoriel [17],

- dans le repère à orientation fixe $(x'y'z')$, O^2 n'est fonction que des variables angulaires θ et ϕ décrivant le mouvement des noyaux.

- dans le repère tournant (xyz) , O^2 est fonction des variables angulaires θ et ϕ décrivant le mouvement des noyaux, ainsi que des coordonnées électroniques $(x_i y_i z_i)$.

J^2 ne dépend que des variables angulaires θ et ϕ . Ainsi, H_c dépend des variables angulaires des noyaux et des variables électroniques. H_c est le couplage angulaire de Coriolis entre le mouvement de rotation des noyaux et le mouvement électronique. Il est dû aux forces centrifuges s'exerçant sur le système physique lors de la rotation.

2.1.4 Résolution de l'équation de Schrödinger

Nous cherchons à résoudre l'équation de Schrödinger 2.38 décrite précédemment:

$$H\Psi(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}) \quad (2.40)$$

L'hamiltonien total peut s'écrire comme la somme de l'hamiltonien électronique H_e et l'hamiltonien des noyaux H_N . Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on peut séparer l'équation différentielle électronique de l'équation différentielle nucléaire.

Les fonctions d'onde électroniques $\Phi_\Lambda^n(\{\vec{r}_i\}, R)$ de Born-Oppenheimer sont solutions de l'équation de Schrödinger électronique suivante:

$$H_e \Phi_\Lambda^n(\{\vec{r}_i\}, R) = E_\Lambda^n(R) \Phi_\Lambda^n(\{\vec{r}_i\}, R) \quad (2.41)$$

avec

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V(\{\vec{r}_i\}, R) \quad (2.42)$$

Comme le moment orbital électronique projeté sur l'axe de quantification du repère tournant $L_z = J_z$ commute avec l'hamiltonien électronique H_e et l'hamiltonien total H , les fonctions d'onde électroniques de Born-Oppenheimer sont aussi fonctions propres de cet opérateur:

$$L_z \Phi_\Lambda^n(\{\vec{r}_i\}, R) = \hbar \Lambda \Phi_\Lambda^n(\{\vec{r}_i\}, R) \quad (2.43)$$

avec

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial \phi_i} \quad (2.44)$$

La fonction d'onde électronique $\Phi_\Lambda^n(\vec{r}_i, R)$ de Born-Oppenheimer est donc identifiée par le nombre quantique Λ .

Lorsqu'on n'est pas dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les mouvements électroniques et nucléaires sont couplés. En revanche, on peut toujours écrire la fonction d'onde totale comme un développement sur les fonctions d'onde électroniques $\Phi_\Lambda^n(\vec{r}_i, R)$ de Born-Oppenheimer, qui forment une base complète pour le mouvement électronique selon

$$\Psi_\beta^n(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}) = \sum_{\Lambda'} \Phi_{\Lambda'}^n(\{\vec{r}_i\}, R) F_{\beta\Lambda'}^n(R, \theta, \phi) \quad (2.45)$$

Les coefficients du développement de Born-Oppenheimer $F_{\beta\Lambda'}^n(R, \theta, \phi)$ décrivent le mouvement des noyaux.

En posant

$$F_{\beta\Lambda'}^n(R, \theta, \phi) = \frac{c_{\beta\Lambda'}^n(R, \theta, \phi)}{R} \quad (2.46)$$

l'équation 2.38 de Schrödinger globale s'écrit plus simplement

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{J^2}{2\mu R^2} + H_c - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V(\{\vec{r}_i\}, R) - E_\beta^n \right] \sum_{\Lambda'} \Phi_{\Lambda'}^n(\{\vec{r}_i\}, R) c_{\beta\Lambda'}^n(R, \theta, \phi) = 0 \quad (2.47)$$

En multipliant cette équation à gauche par la fonction d'onde électronique $\Phi_{\Lambda'}^{*n}(\vec{r}_i, R)$ et en l'intégrant sur les coordonnées électroniques, on obtient l'équation de Schrödinger des noyaux moyennée sur les coordonnées électroniques. Le mouvement des noyaux est décrit par la fonction d'onde $c_{\beta\Lambda'}(R, \theta, \phi)$, solution de l'équation suivante

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\langle \Phi_{\Lambda'}^n | J^2 | \Phi_{\Lambda'}^n \rangle}{2\mu R^2} + E_{\Lambda'}^n(R) + \langle \Phi_{\Lambda'}^n | H_c | \Phi_{\Lambda'}^n \rangle - E_\beta^n \right] c_{\beta\Lambda'}^n(R, \theta, \phi) = \sum_{\Lambda'} \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \tau_{\Lambda\Lambda'}^{(2)} + \frac{\hbar^2}{\mu} \tau_{\Lambda\Lambda'}^{(1)} \frac{\partial}{\partial R} - \langle \Phi_{\Lambda'}^n | H_c | \Phi_{\Lambda'}^n \rangle \right) c_{\beta\Lambda'}^n(R, \theta, \phi) \quad (2.48)$$

où $\tau_{\Lambda\Lambda'}^{(1)}$ est le couplage cinétique d'ordre 1 et s'écrit

$$\tau_{\Lambda\Lambda'}^{(1)} = \langle \Phi_{\Lambda} | \frac{\partial \Phi_{\Lambda'}}{\partial R} \rangle \quad (2.49)$$

et $\tau_{\Lambda\Lambda'}^{(2)}$ est le couplage cinétique d'ordre 2 et s'écrit

$$\tau_{\Lambda\Lambda'}^{(2)} = \langle \Phi_{\Lambda} | \frac{\partial^2 \Phi_{\Lambda'}}{\partial R^2} \rangle \quad (2.50)$$

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, aucun état électronique $|\Lambda\rangle$ n'est couplé à un autre état électronique $|\Lambda'\rangle$. Dans la suite de ce travail, nous nous plaçons dans le cas (a) de Hund où Λ est un bon nombre quantique. On néglige:

- le couplage angulaire de Coriolis décrit précédemment

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\Lambda}^n | H_c | \Phi_{\Lambda'}^n \rangle &= \frac{1}{2\mu R^2} \left[2i\hbar (\sin \Psi \langle \Phi_{\Lambda}^n | L_x | \Phi_{\Lambda'}^n \rangle + \cos \Psi \langle \Phi_{\Lambda}^n | L_y | \Phi_{\Lambda'}^n \rangle) \frac{\partial}{\partial \theta} \right. \\ &\quad \left. - \frac{2i\hbar}{\sin \theta} (\cos \Psi \langle \Phi_{\Lambda}^n | L_x | \Phi_{\Lambda'}^n \rangle - \sin \Psi \langle \Phi_{\Lambda}^n | L_y | \Phi_{\Lambda'}^n \rangle) \frac{\partial}{\partial \phi} \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\Lambda''} 2 \cot \theta (\cos \Psi \langle \Phi_{\Lambda}^n | L_x | \Phi_{\Lambda''}^n \rangle - \sin \Psi \langle \Phi_{\Lambda}^n | L_y | \Phi_{\Lambda''}^n \rangle) \langle \Phi_{\Lambda''}^n | L_z | \Phi_{\Lambda'}^n \rangle \right] \end{aligned} \quad (2.51)$$

En comparant sa valeur à celle de l'écart d'énergie entre les deux courbes de potentiel électronique, à celle de l'écart d'énergie vibrationnel et à celle du couplage de spin-orbite, on pourrait déterminer le cas de Hund décrivant de la manière la plus appropriée les couplages entre moments de la molécule [17].

Dans ce travail, nous nous placerons dans le cas (a) de Hund qui est valable lorsque l'écart d'énergie entre deux courbes de potentiel électronique est beaucoup plus grand que l'énergie de rotation. Le couplage de Coriolis entre le mouvement des noyaux et des électrons est donc négligeable. Selon l'image classique, le spin et le moment angulaire des électrons sont couplés individuellement à l'axe internucléaire. Les bons nombres quantiques sont l'énergie E , le moment angulaire total J , la projection du moment angulaire des électrons sur l'axe internucléaire Λ , la projection du moment de spin des électrons sur l'axe internucléaire Σ , la projection du moment total des électrons $L + S$ sur l'axe internucléaire Ω et le spin des électrons S .

- le couplage cinétique d'ordre 1 $\tau_{\Lambda\Lambda'}^{(1)}$, entre le mouvement des électrons et le mouvement de vibration des noyaux. Lorsque les éléments de matrice non diagonaux de ce couplage est faible, il est traité comme une perturbation et la représentation adiabatique des courbes de potentiel électronique demeure valable.

- les couplages cinétiques d'ordre 2 $\tau_{\Lambda\Lambda'}^{(2)}$, entre le mouvement des électrons et le mouvement de vibration des noyaux.

Toutefois, si les éléments de matrice non diagonaux en Λ sont faibles devant les éléments de matrice diagonaux en Λ , on peut ajouter les éléments de matrice diagonaux comme des termes correctifs aux courbes de potentiel E_Λ de Born-Oppenheimer. Ces termes correctifs diagonaux sont

- le couplage angulaire de Coriolis

$$\begin{aligned} \langle \Phi_\Lambda^n | H_c | \Phi_\Lambda^n \rangle &= \frac{1}{2\mu R^2} \left[\langle \Phi_\Lambda^n | L^2 | \Phi_\Lambda^n \rangle - 2 \langle \Phi_\Lambda^n | L_z^2 | \Phi_\Lambda^n \rangle \right] \\ &= \frac{1}{2\mu R^2} \left[\langle \Phi_\Lambda^n | L^2 | \Phi_\Lambda^n \rangle - 2\hbar^2 \Lambda^2 \right] \end{aligned} \quad (2.52)$$

- le couplage cinétique d'ordre 1 qui est nul pour $\Lambda = \Lambda'$

- le couplage cinétique d'ordre 2

$$\tau_{\Lambda\Lambda}^{(2)} = \langle \Phi_\Lambda^n | \frac{\partial^2 \Phi_\Lambda^n}{\partial R^2} \rangle \quad (2.53)$$

Le mouvement des noyaux est alors décrit par la fonction d'onde $c_\Lambda^n(R, \theta, \phi)$ solution de l'équation 2.48 diagonale ($\Lambda = \Lambda'$)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\langle \Phi_\Lambda^n | J^2 | \Phi_\Lambda^n \rangle}{2\mu R^2} + V_\Lambda(R) - E \right] c_\Lambda^n(R, \theta, \phi) = 0 \quad (2.54)$$

où l'énergie adiabatique $V_\Lambda(R)$ a pour expression

$$V_\Lambda^n(R) = E_\Lambda^n(R) + \langle \Phi_\Lambda^n | H_c | \Phi_\Lambda^n \rangle - \frac{\hbar^2}{2\mu} \tau_{\Lambda\Lambda}^{(2)} \quad (2.55)$$

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde totale s'écrit

$$\Psi_{n\beta\Lambda}(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}) = \Phi_{\Lambda}^n(\{\vec{r}_i\}, R) \frac{c_{\beta\Lambda}^n(R, \theta, \phi)}{R} \quad (2.56)$$

De plus, l'opérateur moment angulaire total \hat{J} moyenné sur l'état électronique $|\Lambda\rangle$ s'écrit

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\Lambda}^n | \hat{J}^2 | \Phi_{\Lambda}^n \rangle = & -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\langle \Phi_{\Lambda}^n | J_z^2 | \Phi_{\Lambda}^n \rangle}{\sin^2 \theta} \\ & - 2\hbar\Lambda \frac{\cot \theta}{\sin \theta} \langle \Phi_{\Lambda}^n | J_z | \Phi_{\Lambda}^n \rangle + \frac{\hbar^2 \Lambda^2}{\sin^2 \theta} \end{aligned} \quad (2.57)$$

C'est un terme qui ne dépend que des coordonnées angulaires des noyaux θ et ϕ . On peut donc séparer le mouvement vibrationnel (radial) du mouvement rotationnel (angulaire) des noyaux. L'équation de Schrödinger des noyaux 2.54 s'écrit comme la somme d'une équation angulaire et radiale.

Le mouvement rotationnel est décrit par la fonction d'onde $R_{M\Lambda}^{nJ}(\phi, \theta)$ solution de l'équation angulaire suivante

$$\langle \Phi_{\Lambda}^n | \hat{J}^2 | \Phi_{\Lambda}^n \rangle R_{M\Lambda}^{nJ}(\phi, \theta) = \hbar^2 J(J+1) R_{M\Lambda}^{nJ}(\phi, \theta) \quad (2.58)$$

J est le nombre quantique associé à l'opérateur moment angulaire total \hat{J} . Nous ne décrivons pas la résolution de cette équation [18]. La fonction d'onde de rotation est finalement

$$R_{M\Lambda}^{nJ}(\phi, \theta) = \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} D_{M\Lambda}^{J*}(\phi, \theta, \Psi=0) \quad (2.59)$$

où $D_{M\Lambda}^{J*}(\phi, \theta, \Psi=0)$ est la fonction de Wigner.

Le mouvement vibrationnel est décrit par la fonction d'onde $\chi_{vJ}^n(R)$ solution de l'équation 2.54

$$[T(R) + V_{J\Lambda}(R) - E_{vJ}] \chi_{vJ}^n(R) \quad (2.60)$$

où $T(R)$ est l'énergie cinétique radiale des noyaux

$$T(R) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \quad (2.61)$$

et où $V_{J\Lambda}(R)$ est la somme de l'énergie potentielle des noyaux $V_{\Lambda}(R)$ dans le champ des électrons donnée par l'équation 2.55 et du potentiel centrifuge effectif ressenti par les noyaux en vibration

$$V_{J\Lambda}(R) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V_{\Lambda}(R) \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V_{\Lambda}(R) \quad (2.62)$$

La fonction d'onde totale s'écrit finalement

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}) = \Phi_{\Lambda}^n(\{\vec{r}_i\}, R) R_{M\Lambda}^{nJ}(\phi, \theta) \frac{\chi_{vJ}^n(R)}{R} \quad (2.63)$$

Pour aller au-delà de ces approximations, il faut par exemple consulter les articles suivants [20, 21].

2.2 Méthodes numériques

Pour les systèmes que nous étudierons, nous nous plaçons dans l'approximation de Born-Oppenheimer: il n'y a pas de couplage angulaire ou radial entre courbes de potentiel électronique.

Nous allons mener l'étude théorique des transitions radiatives de la molécule diatomique. Cela nécessite le calcul:

- des niveaux rovibrationnels E_{vJ}

- des fonctions d'onde rovibrationnelles $\Psi_{nvJ\Lambda}(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}) = \frac{\chi_{nvJ}^n(R)}{R} \frac{2J+1}{4\pi} D_{M\Lambda}^{J*}(\phi, \theta, \Psi)$.

La partie rotationnelle de la fonction d'onde $D_{M\Omega}^J(\varphi, \theta, \Psi = 0)$ est la fonction analytique de Wigner, solution de l'équation différentielle angulaire de Schrödinger, et mentionnée au paragraphe 2.1.4. La partie vibrationnelle de la fonction d'onde $\frac{\chi_{nvJ}^n(R)}{R}$ nécessite la résolution numérique de l'équation différentielle radiale de Schrödinger:

$$[T(R) + V_{J\Lambda}(R) - E_{vJ}] \chi_{vJ}(R) = 0 \quad (2.64)$$

où T est l'énergie cinétique et $V_{J\Lambda}(R)$ est la somme du potentiel centrifuge effectif ressenti par les noyaux en vibration et du potentiel électronique.

La méthode itérative de Numérov-Cooley est utilisable lorsque l'écart d'énergie entre niveaux consécutifs varie de manière continue, c'est à dire lorsque la courbe de potentiel est un simple puits sans accident. C'est une méthode puissante qui permet de calculer des fonctions d'onde précises en termes de distance internucléaire. La méthode de représentation de l'hamiltonien sur une grille de Fourier est utilisable lorsque l'écart d'énergie entre niveaux consécutifs varie de manière discontinue. Cela se produit lorsque la courbe de potentiel comporte un double puits, un épaulement ou des potentiels couplés. La méthode de représentation de l'hamiltonien sur une grille de Fourier est très souple puisqu'elle permet de traiter tous ces cas.

D'autre part, nous calculerons des niveaux dans des puits s'étendant à grande distance internucléaire. Plus l'extension spatiale de la fonction d'onde est grande, plus le nombre de points nécessaire pour la décrire est important, sachant que cela prend un grand espace mémoire de calcul et de stockage. La méthode de représentation de l'hamiltonien sur une grille de Fourier présente alors un grand intérêt puisqu'elle demande une densité de points moins grande que la méthode de Numérov et fournit une bonne représentation globale des fonctions d'onde.

Enfin, nous serons amenés à calculer les niveaux du continuum d'états électroniques. Il est possible de les obtenir par la méthode de Numérov-Cooley mais cela nécessite une

modification importante du programme pour l'évaluation de l'énergie d'essai. La méthode de représentation de l'hamiltonien sur une grille de Fourier utilise l'espace réciproque et détermine d'elle même le pas en énergie entre niveaux du continuum.

Dans cette partie, il ne s'agit pas d'étudier les deux méthodes numériques mais de les caractériser afin de savoir laquelle des deux est la mieux adaptée à chaque type de transition.

2.2.1 Méthode itérative de Numérov

La méthode de Numérov-Cooley [22, 23, 24] est maintenant largement utilisée, elle sera décrite rapidement. C'est une méthode numérique d'intégration sur une grille de points qui permet de calculer les valeurs E et fonctions propres $\Psi(R)$ de l'équation radiale de Schrödinger suivante

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + Q(R) \right] \Psi(R) = 0 \quad (2.65)$$

avec

$$Q(R) = \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(R)) \quad (2.66)$$

L'espace des coordonnées radiales R est divisé en $N + 1$ points de grille également espacés de R_0 à R_N . Les points extrêmes R_0 et R_N sont localisés dans la région classiquement interdite de part et d'autre de la région classiquement permise. Une énergie d'essai E est choisie en ajoutant une correction à l'énergie de l'oscillateur harmonique et l'équation de Schrödinger radiale est intégrée numériquement selon

$$(1 - T_{n+1})\Psi_{n+1} - (2 + 10T_n)\Psi_n + (1 - T_{n-1})\Psi_{n-1} = 0 \quad (2.67)$$

avec

$$\Psi_n = \Psi(R_n) \quad (2.68)$$

et

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{12} Q(R_n) \quad (2.69)$$

L'intégration est effectuée en deux étapes. Elle est tout d'abord effectuée vers l'extérieur à partir de R_0 , puis vers l'intérieur à partir de R_N . Le point de rencontre des deux intégrations R_M est situé dans la zone classiquement permise. La partie interne et externe de la fonction d'onde sont renormalisées à $\Psi(R_M)$ et la différence de pente en R_M est utilisée pour générer une correction ΔE , qui est ajoutée à l'énergie d'essai E afin d'obtenir une meilleure estimation

de la valeur propre. Ce processus est répété jusqu'à ce que le calcul converge à la valeur propre E_n la plus proche de la valeur d'essai initial. La convergence est généralement rapide et quadratique.

Pour isoler une valeur propre E_n avec un nombre de noeuds donné à l'intérieur d'un petit intervalle d'énergie défini par deux énergies connues E_l et E_h telles que

$$E_l < E_n < E_h \quad (2.70)$$

on coupe l'intervalle en deux selon

$$E = 0.5(E_l + E_h) \quad (2.71)$$

On fait l'intégration interne et externe et on compte le nombre de noeuds n_E de la fonction d'onde d'essai. Si le nombre de noeuds comptés n_E est plus grand que n , $E_h = E$; s'il est plus faible, $E_l = E$. Si $n_E = n$, il est impossible de dire si E est situé au-dessus ou au-dessous de E_n par le comptage des noeuds. Dans ce cas, il faut calculer la correction ΔE au second ordre. Le signe de la correction est correct même si son amplitude est grande. Si ΔE est négatif, alors $E_h = E$; s'il est positif, $E_l = E$. Cette procédure converge linéairement et est répétée jusqu'à ce que E soit suffisamment proche de E_n : la méthode de convergence quadratique peut alors être utilisée.

Dans ce travail, nous utiliserons le programme construit par Christian Jüngen au laboratoire Aimé Cotton.

2.2.2 Méthode de représentation de l'hamiltonien sur une grille de Fourier

Le but de cette partie est de décrire une nouvelle méthode numérique développée à la suite des travaux de R. Kosloff [25] et la thèse de M. Monnerville [26]. Cette méthode permet de calculer les niveaux et fonctions propres vibrationnels solutions de l'équation de Schrödinger radiale dans le cas d'un simple puits de potentiel, d'un double puits de potentiel ou de deux potentiels couplés. Nous utiliserons le programme mis au point par O. Dulieu et P. Julienne [27].

Représentation d'une fonction d'onde sur une grille de points

Afin de calculer les niveaux et fonctions propres du système, il faut tout d'abord définir le domaine d'évolution du mouvement moléculaire, défini dans l'espace des phases. La molécule étant constituée de deux atomes, le mouvement de vibration est décrit par la coordonnée relative R . Il présente un seul degré de liberté. Nous calculerons les niveaux et fonctions d'onde vibrationnels d'états électroniques, dont les courbes de potentiel s'étendent jusqu'à 100ua. Il faudra calculer des niveaux liés situés dans des puits dont la profondeur n'excède pas 3000cm^{-1} et des niveaux du continuum situés tout au plus 2000cm^{-1} au dessus de l'asymptote.

L'étude de l'évolution temporelle n'étant pas abordée, l'espace des phases temps-énergie ne nous est pas utile. Le volume de l'espace des phases contenant les deux atomes se réduit donc à l'espace des phases moment-position $\{p, q\}$ à une dimension; il est défini par p et q , respectivement l'impulsion relative radiale et la position relative radiale des deux atomes. En mécanique classique, le volume de l'espace des phases est décrit par l'ensemble continu et infini des positions q et des impulsions p relatives des deux atomes. Le volume des phases utile V_{pq} est celui exploré par le mouvement classique de la particule fictive piégée dans un puits de potentiel, il a été décrit ci-dessus. En mécanique quantique, le volume de l'espace des phases est représenté par un pavage discret en position q et impulsion p . Il est décrit de manière globale: chaque unité d'espace des phases doit être inférieure ou égale à h (h a la dimension d'une action, par exemple $J.s$) à cause de la relation d'incertitude d'Heisenberg:

$$\Delta p \cdot \Delta q \leq \hbar \quad (2.72)$$

En mécanique statistique, le volume de l'espace des phases est décrivable par un échantillon approprié de points. Comme le calcul des niveaux et fonctions d'onde est effectué dans l'approximation semi-classique, le nombre de points d'échantillonnage N_g est obtenu en divisant le volume utile V_{pq} de l'espace des phases par h :

$$N_g \simeq \frac{V_{pq}}{h} = \frac{(p_{max} - p_{min}) \cdot L}{h} \quad (2.73)$$

où L est l'extension radiale de la grille et $(p_{max} - p_{min})$ le domaine d'impulsion exploré par le système.

Décrire les fonctions d'onde sur cet échantillon de points est équivalent à les représenter sur une grille de points. Les méthodes de grille peuvent atteindre une efficacité d'échantillonnage très proche de h par unité d'espace des phases occupé [25]. Dans un problème à une dimension, l'effet de volume vide (zones perdues de l'espace des phases) influe peu sur la capacité de la grille de points à simuler le problème.

Il est possible d'écrire l'équation de Schrödinger en utilisant les méthodes d'algèbre linéaire. En effet, la représentation d'une fonction d'onde sur une grille de points est équivalente à une représentation discrète et finie d'un vecteur dans l'espace de Hilbert. L'espace de Hilbert est un espace vectoriel défini sur un domaine fonctionnel avec des conditions aux limites. Ses éléments sont un ensemble fini de vecteurs de base définis sur ce domaine fonctionnel. Les opérateurs transforment les vecteurs en de nouveaux vecteurs dans le même domaine fonctionnel. L'état d'un système $|\Psi\rangle$ s'écrit alors comme un développement fonctionnel fini et discret:

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=1}^{N_g} a_n |g_n\rangle \quad (2.74)$$

Les vecteurs de base $|g_n\rangle$ vérifient les propriétés énoncées ci-dessus. Les coefficients a_n du développement sont les valeurs de la fonction d'onde prises aux points d'échantillonnage: ils constituent la représentation de la fonction $|\Psi\rangle$ sur les fonctions de base $|g_n\rangle$.

Méthode de collocation

La fonction d'onde réelle est obtenue à partir de la fonction d'onde sur grille en l'interpolant à l'espace des phases tout entier. Cette interpolation est effectuée différemment selon le but recherché.

- Dans le cas d'une interpolation locale, les fonctions de base sont des fonctions continues par morceaux et sont choisies spécialement pour une interpolation locale entre les points d'échantillonnage. Il faut que les dérivées soient définies aux points d'échantillonnage. L'interpolation locale est la base de la méthode des différences finies qui ne sera pas utilisée dans ce travail.

- Dans le cas d'une interpolation globale, les fonctions de base s'étendent sur tout l'espace échantillonné et vérifient des conditions aux limites: ces fonctions satisfont aux propriétés des fonctions de base de l'espace de Hilbert. La méthode de collocation est l'approximation de la fonction d'onde par un développement fini sur les fonctions de base $|g_n\rangle$ globales. L'interpolation globale est la base de la méthode de collocation. Les points d'échantillonnage de la représentation sont appelés points de collocation. Nous utiliserons la méthode de collocation car elle permet d'obtenir une bonne précision avec peu de points et de décrire le caractère global d'une fonction d'onde.

La méthode de collocation est utilisée en choisissant la représentation, c'est à dire les fonctions de base $|g_n\rangle$, dans laquelle le calcul de l'action des opérateurs sur la fonction $|\Psi\rangle$ est local et simplifié. Les opérateurs qui nous intéressent sont les suivants:

- $\hat{O} = \hat{T} + \hat{V}$, la somme des opérateurs énergie cinétique et potentiel

- $-\hat{H} = \hat{O} - E$ qui est l'équation aux dérivées partielles de Schrödinger, où E l'énergie est une constante.

DVR: 'représentation sur des variables discrètes' Dans la DVR, la base choisie est un échantillon de l'espace des coordonnées $\{q\}$ et est constituée de N_g fonctions de base $|\bar{q}_i\rangle$.

La base de l'espace des coordonnées vérifie la relation de fermeture suivante:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dq \cdot |q\rangle\langle q| = 1 \quad (2.75)$$

Lorsque l'espace des coordonnées est représenté par un échantillon de N_g points de grille, la relation de fermeture est discrétisée, elle devient:

$$\sum_{i=0}^{N_g-1} \sum_{j=0}^{N_g-1} |q_i\rangle \Delta_{ij}^{-1} \langle q_j| = 1 \quad (2.76)$$

où $\Delta_{ij} = \langle q_i|q_j\rangle$ est le recouvrement entre deux points d'échantillonnage q_i et q_j . Si le recouvrement entre deux points d'échantillonnage vérifie $\langle q_i|q_j\rangle = \delta_{ij}$, il n'y a pas surreprésentation de l'espace et cela évite l'apparition de singularités dans l'inversion de certaines matrices. La relation de fermeture devient alors:

$$\sum_{i=0}^{N_g-1} |q_i \rangle \Delta_{ii}^{-1} \langle q_i| = 1 \quad (2.77)$$

La base choisie pour représenter la fonction d'onde dans la DVR vérifie finalement la relation de fermeture suivante:

$$\sum_{i=0}^{N_g-1} |\bar{q}_i \rangle \langle \bar{q}_i| = 1 \quad (2.78)$$

En comparant la relation de fermeture de l'espace échantillonné 2.77 et 2.78, les fonctions de base $|\bar{q}_i \rangle$ dans la DVR et les fonctions de base $|q_i \rangle$ de l'espace des coordonnées échantillonné sont reliées de la manière suivante:

$$|\bar{q}_i \rangle = \sqrt{\Omega_i} |q_i \rangle \quad (2.79)$$

où $\Omega_i = \Delta_{ii}^{-1}$. Dans la suite du travail, la matrice Δ sera toujours diagonale.

La fonction d'onde $|\Psi \rangle$ est définie par la donnée de ses N_g valeurs Ψ_i aux points de grille q_i de l'espace échantillonné des coordonnées. La fonction d'onde réelle est donc approchée par l'expression suivante dans la DVR:

$$|\Psi \rangle = \sum_{i=0}^{N_g-1} \Psi_i |\bar{q}_i \rangle \quad (2.80)$$

avec $\Psi_i = \langle \bar{q}_i | \Psi \rangle$.

Cette représentation permet de calculer l'action d'opérateurs locaux dans l'espace des coordonnées sur les fonctions d'onde du système. Un opérateur local a une valeur définie en un point de l'espace des coordonnées, qui est indépendante des autres points: c'est un opérateur multiplicatif pour la fonction d'onde exprimée dans le repère des coordonnées. L'opérateur potentiel électronique \hat{V} s'exprime simplement dans cette représentation:

$$\langle \bar{q}_i | \hat{V} | \Psi \rangle = \sum_j \langle \bar{q}_i | \hat{V} | \bar{q}_j \rangle \langle \bar{q}_j | \Psi \rangle \quad (2.81)$$

$$\langle \bar{q}_i | \hat{V} | \Psi \rangle = \sum_j V_{ij} \Psi_j = \sum_j V_i \delta_{ij} \Psi_j = V_i \Psi_i \quad (2.82)$$

FBR: 'représentation sur une base finie' Dans la FBR, la base choisie est finie, discrète, normée et complète; elle est constituée des N_b vecteurs de Hilbert $|g_n \rangle$. Les relations de normalisation et de fermeture s'écrivent:

$$S_{nm} = \langle g_n | g_m \rangle \quad (2.83)$$

$$\sum_{n=0}^{N_b-1} \sum_{m=0}^{N_b-1} |g_n \rangle S_{nm}^{-1} \langle g_m| = 1 \quad (2.84)$$

Si les vecteurs de base choisis sont orthonormés, les relations de normalisation et de fermeture deviennent:

$$\langle g_n | g_m \rangle = \delta_{nm} \quad (2.85)$$

$$\sum_{n=0}^{N_b-1} |g_n\rangle \langle g_n| = 1 \quad (2.86)$$

La méthode de collocation est alors appelée méthode pseudo-spectrale.

La fonction d'onde réelle est approchée par l'expression suivante dans la FBR:

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{N_b-1} a_n |g_n\rangle \quad (2.87)$$

Les coefficients du développement $a_n = \langle \Psi | g_n \rangle$ sont les transformées fonctionnelles discrètes de la fonction $|\Psi\rangle$.

Cette représentation permet d'écrire un opérateur qui est non local dans l'espace des coordonnées. Un opérateur non local a une valeur définie en un point de l'espace des coordonnées, qui est dépendante des autres points. Il s'agit de choisir une base $\{|g_n\rangle\}$ dans laquelle l'opérateur s'exprime localement. Par exemple, l'opérateur énergie cinétique \hat{T} est un opérateur différentiel dans la base des coordonnées (DVR), il devient local dans la base des moments (FBR).

L'état $|\Psi\rangle$, développé sur la base des vecteurs $|g_n\rangle$, peut être projeté dans l'espace des coordonnées $\{q\}$:

$$\Psi(q) = \sum_{n=0}^{N_b-1} a_n g_n(q) \quad (2.88)$$

Il est alors possible d'écrire un opérateur non local dans la DVR en fonction de son expression dans la FBR en effectuant un changement de base. Le nombre N_g de points de grille $\{|q_i\rangle\}$ dans la DVR est choisi égal au nombre N_b de fonctions de base $\{|g_n\rangle\}$ dans la FBR: le passage d'une base à l'autre est ainsi plus simple à calculer. Le passage de la DVR à la FBR est simple lorsqu'on utilise un algorithme de transformée de Fourier rapide.

Ecriture de l'équation de Schrödinger sur une grille de points

Le but de ce paragraphe est d'écrire l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}|\Psi\rangle = (\hat{O} - E)|\Psi\rangle = 0 \quad (2.89)$$

sur une grille de points dans la représentation discrétisée des coordonnées. E est l'énergie du niveau propre solution de l'équation et $\hat{O} = \hat{T} + \hat{V}$ est la somme des opérateurs énergie cinétique et potentielle. Nous utilisons le formalisme matriciel.

Il s'agit de choisir la représentation la mieux adaptée à l'action des opérateurs \hat{T} et \hat{V} sur la fonction $|\Psi\rangle$, puis de calculer l'action de l'opérateur \hat{O} sur la fonction d'onde $|\Psi\rangle$ dans les deux représentations.

Action de l'opérateur \hat{T} L'opérateur énergie cinétique \hat{T} est non local dans la représentation des coordonnées. En revanche, l'énergie cinétique s'écrit:

$$T = -\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (2.90)$$

Cet opérateur est donc local dans la représentation des moments (FBR). La base des vecteurs $|g_n\rangle$ est choisie de telle manière que les éléments de matrice de l'opérateur énergie cinétique soient diagonaux:

$$T_{nn} = \langle g_n | \hat{T} | g_n \rangle \delta_{nm} = -\frac{\hbar^2 k_{nm}^2}{2\mu} \delta_{nm} \quad (2.91)$$

L'état $|\Psi\rangle$ est développé sur les vecteurs de base $|g_n\rangle$, puis projeté dans l'espace des coordonnées $\{q\}$:

$$\Psi(q) = \sum_{n=0}^{N-1} a_n g_n(q) \quad (2.92)$$

Dans la représentation discrétisée des coordonnées (DVR), l'expression de la fonction d'onde devient:

$$\Psi(\bar{q}_i) = \sum_{n=0}^{N-1} a_n g_n(\bar{q}_i) \quad (2.93)$$

Sous la forme matricielle, elle s'écrit:

$$\underline{\Psi} = G A \quad (2.94)$$

où

- Le vecteur $\underline{\Psi}$ correspond à l'état $|\Psi\rangle$ projeté dans la DVR. Sa composante est $\Psi_i = \Psi(\bar{q}_i) = \sqrt{\Omega_i} \psi(q_i)$.

- Le vecteur A correspond à la projection de l'état $|\Psi\rangle$ dans la FBR. Sa composante est a_n .

- G est la matrice de collocation qui permet de passer de la DVR à la FBR. Ses éléments sont $G_{in} = g_n(\bar{q}_i) = \sqrt{\Omega_i} g_n(q_i)$.

Connaissant la matrice G et le vecteur $\underline{\Psi}$, on en déduit les composantes de l'état $|\Psi\rangle$ dans la FBR par la relation suivante:

$$A = G^{-1} \underline{\Psi} \quad (2.95)$$

Il s'agit maintenant de calculer l'action de l'opérateur \hat{T} dans la DVR. La méthode est la suivante:

1)- changement de représentation $DVR \rightarrow FBR$ par la détermination de la fonction Ψ dans la FBR:

$$A = G^{-1} \Psi \quad (2.96)$$

2)- calcul de l'action de l'opérateur \hat{T} sur l'état $|\Psi\rangle$ exprimé dans la FBR:

$$A' = T_{FBR} A \quad (2.97)$$

où T est la matrice énergie cinétique dans la FBR et l'opérateur \hat{T} est local.

3)- retour à la DVR par la transformation $FBR \rightarrow DVR$

L'action de l'opérateur \hat{T} sur l'état $|\Psi\rangle$ dans la DVR s'écrit finalement:

$$\overline{\Psi^{(T)}} = T_{DVR} \overline{\Psi} = GT_{FBR}G^{-1}\overline{\Psi} \quad (2.98)$$

Action de l'opérateur \hat{O} L'action de l'opérateur \hat{O} sur l'état $|\Psi\rangle$ dans la DVR s'écrit comme la somme de l'action des opérateurs \hat{T} et \hat{V} sur l'état $|\Psi\rangle$ dans la DVR:

$$\overline{\Psi^{(O)}} = O_{DVR} \overline{\Psi} = (GT_{FBR}G^{-1} + V_{DVR})\overline{\Psi} \quad (2.99)$$

où V_{DVR} est la matrice du potentiel exprimée dans la DVR; l'opérateur \hat{V} étant local dans la DVR, la matrice associée est diagonale:

$$V_{ij} = \langle \overline{q}_i | \hat{V} | \overline{q}_j \rangle = V(q_i) \delta_{ij} \quad (2.100)$$

L'action de l'opérateur \hat{O} sur l'état $|\Psi\rangle$ dans la DVR s'écrit aussi comme:

$$\overline{\Psi^{(O)}} = O_{DVR}GA = (GT_{FBR}G^{-1} + V_{DVR})GA \quad (2.101)$$

L'action de l'opérateur \hat{O} sur l'état $|\Psi\rangle$ dans la FBR s'écrit donc:

$$A = G^{-1}\overline{\Psi} \quad (2.102)$$

$$A^O = OG^{-1} \cdot GA = OA \quad (2.103)$$

$$A^O = (T_{FBR} + G^{-1}V_{DVR}G)A \quad (2.104)$$

Résolution de l'équation de Schrödinger $\hat{H}|\Psi\rangle = 0$ sur l'intervalle $[a;b]$ Dans la représentation des coordonnées (DVR), l'équation de Schrödinger $\hat{H}|\Psi\rangle = 0$ s'écrit:

$$\langle \bar{q}_i | \hat{H} | \Psi \rangle = 0 \quad \forall i \quad (2.105)$$

Dans le formalisme matriciel, elle devient:

$$[GT_{FBR}G^{-1} + V_{DVR} - E] \bar{\Psi} = 0 \quad (2.106)$$

$$[GT_{FBR} + (V_{DVR} - E)G] G^{-1} \bar{\Psi} = 0 \quad (2.107)$$

Cette dernière équation sera utilisée dans l'algorithme du programme qui résoudra l'équation de Schrödinger.

Dans la DVR, le vecteur A de composante a_n vérifie la relation suivante:

$$[GT_{FBR} + (V_{DVR} - E)G] A = 0 \quad (2.108)$$

Dans la FBR, l'équation de Schrödinger $\hat{H}|\Psi\rangle = 0$ s'écrit de la manière suivante dans le formalisme matriciel:

$$[T_{FBR} + G^{-1}V_{DVR}G - E] A = 0 \quad (2.109)$$

Erreur numérique Dans un tel schéma de collocation, l'erreur sur le calcul numérique provient uniquement de l'approximation des éléments de matrice du potentiel V dans la FBR. Dans la FBR, cet élément de matrice est approché par l'expression suivante:

$$\langle g_n | \hat{V} | g_m \rangle = [G^{-1}V_{DVR}G]_{nm} = \sum_i \sum_j G_{ni}^{-1} V_{ij} G_{jm} \quad (2.110)$$

Comme l'opérateur \hat{V} est diagonal lorsqu'il est représenté dans la DVR, l'élément de matrice de \hat{V} dans la FBR devient:

$$\langle g_n | \hat{V} | g_m \rangle = \sum_i G_{ni}^{-1} V_{ii} G_{im} \quad (2.111)$$

Comme la matrice G du changement de représentation est unitaire, on peut écrire:

$$G_{ni}^{-1} = G_{ni}^\dagger = G_{ni}^* = g_n(\bar{q}_i) = \sqrt{\Omega_i} g_n^*(q_i) \quad (2.112)$$

L'élément de matrice de \hat{V} dans la FBR est finalement approché par l'expression:

$$\langle g_n | \hat{V} | g_m \rangle \simeq \sum_i g_n^*(q_i) \Omega_i V(q_i) g_m(q_i) \quad (2.113)$$

Or, l'expression exacte de l'élément de matrice de V dans l'espace des coordonnées $\{q\}$ est l'intégrale continue suivante:

$$\langle g_n | \hat{V} | g_m \rangle = \int dq g_n^*(q) V(q) g_m(q) \quad (2.114)$$

$\Omega_i = \Delta q$ où Δq est l'écart entre deux points d'échantillonnage $\{q_i\}$ de la grille. L'erreur commise dans le calcul des éléments de matrice de \hat{V} dans la FBR dépend de la méthode choisie pour calculer une intégrale. Par exemple, si on choisit la méthode des trapèzes, cette erreur sera faible si la grille de points q_i de la DVR est dense, c'est à dire si le nombre de fonctions de base $|g_n\rangle$ dans la FBR est important (car $N_g = N_b = N$).

D'après M. Monnerville [26], la valeur optimale de Ω_i est atteinte quand la technique d'intégration est celle des quadratures de Gauss. Elle permet une évaluation quasi-exacte de ces éléments de matrice. Cette technique consiste à approcher une intégrale par la somme discrète suivante:

$$\int_a^b dq W(q) f(q) \simeq \sum_{i=0}^{N-1} w_i f(q_i) \quad (2.115)$$

où les points q_i sont les zéros de polynômes $P_N(q)$ et w_i les poids associés. Les polynômes $P_N(q)$ vérifient la relation suivante:

$$\int_a^b dq P_n(q) W(q) P_m(q) = \delta_{nm} \quad (2.116)$$

Cela est conforme à la propriété d'orthogonalité des fonctions de base $g_n(q)$ dans la FBR.

Les polynômes $P_N(q)$ sont choisis en fonction du problème traité. Cette technique de calcul permet de calculer les éléments de matrice de \hat{V} dans la FBR si on pose $g_n(q) = \sqrt{W(q)} P_N(q)$, où $P_N(q)$ est un polynôme orthogonal par rapport à la fonction de poids $W(q)$. L'élément de matrice de \hat{V} dans la FBR s'écrit alors:

$$\langle g_n | \hat{V} | g_m \rangle = \int dq g_n^*(q) V(q) g_m(q) = \int dq W(q) g_n^*(q) V(q) g_m(q) \cdot W^{-1}(q) \quad (2.117)$$

$$\langle g_n | \hat{V} | g_m \rangle = \sum_i g_n^*(q_i) V_i g_m(q_i) w_i W^{-1}(q_i) \quad (2.118)$$

En posant $\Omega_i = w_i W^{-1}(q_i)$, on obtient la meilleure approximation possible pour le calcul des éléments de matrice de \hat{V} dans la FBR. Ainsi, si des polynômes orthogonaux sont choisis comme fonctions de base de la FBR et si les points de quadrature correspondent aux points de grille dans la DVR, le calcul des éléments de matrice de \hat{V} dans la FBR sera excellent.

Méthode de Fourier sur grille à une dimension

Définition La méthode de Fourier sur grille est un cas particulier de la méthode de collocation orthogonale, dite pseudo-spectrale. Les fonctions de base orthogonales $g_n(q)$ choisies pour la FBR et projetées dans la DVR sont les ondes planes définies par:

$$g_n(q) = e^{i2\pi \frac{nq}{L}} \quad \text{avec } n = -\left(\frac{N_g}{2} - 1\right), \dots, 0, \dots, \frac{N_g}{2} \quad (2.119)$$

Pour la DVR, on choisit une grille de N_g points également espacés de Δq . Leur position est définie par:

$$q_i = (i - 1)\Delta q \quad \text{avec } i = 1, 2, \dots, N_g \quad (2.120)$$

avec $\Delta q = L/N_g$ où L est l'extension spatiale de la grille de points.

Les fonctions de base de la DVR $\{|q_i\rangle\}$ vérifient la relation d'orthonormalisation suivante:

$$\langle q_i | q_j \rangle = \sum_{n=-\left(\frac{N_g}{2}-1\right)}^{\frac{N_g}{2}} \langle q_i | g_n \rangle \langle g_n | q_j \rangle \quad (2.121)$$

$$\langle q_i | q_j \rangle = \sum_{n=-\left(\frac{N_g}{2}-1\right)}^{\frac{N_g}{2}-1} g_n(q_i) g_n^*(q_j) \quad (2.122)$$

$$\langle q_i | q_j \rangle = e^{\frac{-i2\pi(n-m)}{N_g}} \frac{1 - e^{i2\pi(i-j)}}{1 - e^{i2\pi \frac{(i-j)}{N_g}}} \quad (2.123)$$

$$\langle q_i | q_j \rangle = \delta_{ij} N_g \quad (2.124)$$

Les fonctions de base $|g_n\rangle$ vérifient la relation d'orthonormalisation suivante [25]:

$$\begin{aligned} \langle g_n | g_m \rangle &= \int_0^L dq \langle g_n | q \rangle \langle q | g_m \rangle \\ \langle g_n | g_m \rangle &= \int_0^L dq g_n^*(q) g_m(q) \\ \langle g_n | g_m \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i(m-n)q'} \\ \langle g_n | g_m \rangle &= L \delta_{nm} \end{aligned} \quad (2.125)$$

avec $q' = \pi \left(\frac{q}{L} - 1\right)$. Le domaine D a donc des conditions aux limites périodiques (changement de variables). La symétrie entre les indices i et n mène à la version discrète de cette relation:

$$\begin{aligned} \langle g_n | g_m \rangle &= \sum_{i=1}^{N_g} g_n^*(q_i) g_m(q_i) \\ \langle g_n | g_m \rangle &= \delta_{nm} N_g \quad \text{avec } |n - i| < N_g \end{aligned} \quad (2.126)$$

La fonction d'onde réelle est approchée par le développement de l'état $|\psi\rangle$ sur la base des fonctions $|g_n\rangle$ et projeté dans l'espace des coordonnées q :

$$\Psi(q) \simeq \frac{1}{\sqrt{N_g}} \sum_{n=-\frac{N_g}{2}-1}^{\frac{N_g}{2}} a_n e^{i2\pi \frac{nq}{L}} \quad (2.127)$$

Les composantes de $|\psi\rangle$ dans la FBR sont les coefficients du développement a_n discret de Fourier et s'écrivent:

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{N_g}} \sum_{i=1}^{N_g} \Psi(q_i) e^{-i2\pi \frac{nq_i}{L}} \quad (2.128)$$

En mécanique quantique, les coefficients de développement discrets a_n ont une interprétation importante car ils représentent l'amplitude de la fonction d'onde dans l'espace des moments (FBR).

Particularités de la méthode de Fourier L'expression de la fonction d'onde dans l'espace des coordonnées $\Psi(q_i)$ et dans l'espace des moments a_n sont analogues à celles de la transformée de Fourier, qui permet de passer de la représentation d'espace (directe) à celle des moments (réciproque):

$$\Psi(q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk a_n e^{ikq} \quad (2.129)$$

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dq \Psi(q) e^{-ikq} \quad (2.130)$$

où le nombre d'onde k est égal à $k = \frac{p}{\hbar}$.

La première conséquence est que l'espace des moments est lui aussi discrétisé, les points de la grille des moments sont également espacés de Δp :

$$\Delta p = \frac{2\pi}{L} \quad (2.131)$$

La seconde conséquence est que le volume d'espace des phases couvert par la représentation de Fourier est de forme rectangulaire. Son expression, mentionnée précédemment, est:

$$V_{pq} = 2Lp_{max} = N_g h \quad (2.132)$$

où L est l'extension spatiale de l'espace direct (DVR) et $2p_{max}$ l'extension de l'espace des moments (FBR) (car p est compris dans l'intervalle $[-p_{max}; +p_{max}]$). Comme $L = N_g \Delta q$ et $p = \hbar k$, l'écart entre deux points de l'espace direct (DVR) en fonction de k_{max} s'écrit:

$$\Delta q = \frac{\pi}{|k_{max}|} \quad (2.133)$$

La troisième conséquence est que les éléments de matrice de l'opérateur énergie cinétique dans la DVR ont une forme analytique connue. En effet, comme les ondes planes sont fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique, le calcul des dérivées secondes est obtenu directement de manière analytique:

$$T_{ii} = \frac{\hbar^2}{4\mu L^2} \frac{N^2 + 2}{6} \quad (2.134)$$

$$T_{ij} = (-1)^{i-j} \frac{\hbar^2}{4\mu L^2} \frac{1}{\sin^2[(i-j)\pi/N_g]} \quad \text{avec } i \neq j \quad (2.135)$$

où μ est la masse réduite du système, L l'extension spatiale de la grille de points dans l'espace des coordonnées et N_g le nombre de points de cette grille. Contrairement au cas utilisant les techniques du calcul matriciel, l'erreur sur le calcul des éléments de matrice du potentiel est donc nulle.

Finalement, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger dans la DVR pour les $N = N_g$ points de grille. Je rentre en données la courbe de potentiel, correspondant aux éléments de matrice V_{DVR} de l'opérateur énergie potentielle \hat{V} dans la DVR. Le programme calcule les éléments de matrice des opérateurs énergie cinétique \hat{T} dans la DVR selon la méthode décrite ci-dessus. Après diagonalisation de la matrice L associée à l'opérateur \hat{H} dans la DVR, le programme fournit $N = N_b$ énergies et fonctions propres.

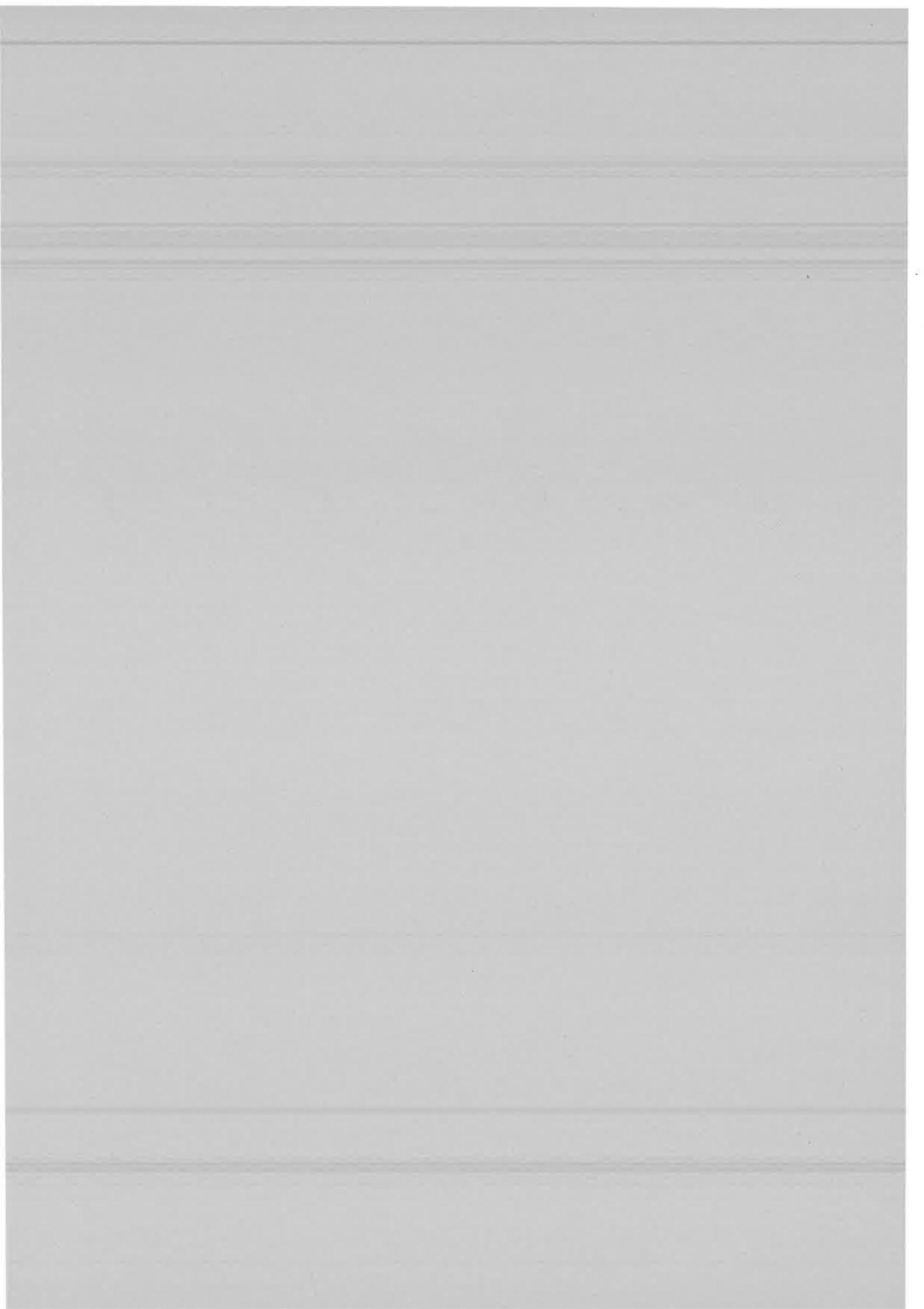
Dans la technique du calcul matriciel, l'effort numérique est de la forme N_g^2 . Comme le changement de représentation $DVR \rightarrow FBR$ s'effectue par la transformée de Fourier, l'algorithme utilise une transformée de Fourier rapide et pas la technique du calcul matriciel. Dans la méthode de transformée de Fourier, l'effort numérique est de la forme $N_g \log N_g$.

2.2.3 Perspectives

Il est encore possible de gagner de l'espace mémoire et du temps de calcul en optimisant le volume utile V_{pq} de l'espace des phases. En effet, dans le cas des fonctions d'onde dont les niveaux sont situés sous l'asymptote, la partie courte distance oscille beaucoup plus vite que la partie longue distance. Il suffit d'une faible densité de points pour décrire la première portion alors qu'il faut une forte densité de points pour décrire la seconde. Une manière de gagner de l'espace mémoire et du temps de calcul est d'échantillonner l'espace

des coordonnées de manière non uniforme, c'est à dire de corréler la position q et le moment p . Il s'agit de considérer une transformation simple supplémentaire entre une grille uniforme et une grille de travail non uniforme de l'espace des coordonnées. Ce travail est l'objet de la thèse de V. Kokoouline (en cours).

Les algorithmes des deux méthodes numériques décrites précédemment sont conçus pour des machines à un processeur. Il est possible de modifier ces algorithmes afin d'effectuer des calculs parallèles sur des machines à plusieurs processeurs. Cela permettrait d'obtenir un gain de temps très important.





Chapitre 3

Etude de la transition $(1)^2\Pi_u \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ de la molécule Na_2^+

Les expériences de spectroscopie classique haute résolution ou de spectroscopie par photoassociation d'atomes froids fournissent des spectres dont la résolution en énergie est respectivement de l'ordre de 10^{-2} et 10^{-4} cm^{-1} . Dans la suite de ce travail, nous serons amenés à calculer des spectres d'émission de la molécule Na_2 . Le calcul des raies, et donc des niveaux d'énergie des états électroniques concernés par la transition, doit être suffisamment précis pour reproduire les résultats expérimentaux. Il faut que les courbes de potentiel électroniques, calculées par la méthode du potentiel modèle, soient suffisamment exactes.

Le but de ce chapitre est d'évaluer la qualité des courbes de potentiel de l'ion Na_2^+ calculées par la méthode du potentiel modèle [12] car la détermination précise des courbes de potentiel de la molécule Na_2 en dépend. En effet, un atome alcalin est constitué d'un coeur polarisable à couches fermées et d'un électron externe faiblement lié, appelé électron de valence. Un ion moléculaire AB^+ est un système composé de deux coeurs ioniques polarisables A^+ et B^+ à couches fermées et d'un électron de valence dont la probabilité de présence proche des centres est faible. Dans la molécule de dimère alcalin AB , les électrons de coeur sont plus rapides que les électrons de valence. D'autre part, on considère le cas où les deux coeurs sont suffisamment éloignés l'un de l'autre pour ne pas tenir compte de l'échange des deux électrons de valence. La molécule AB est donc modélisée par deux électrons externes évoluant indépendamment dans le champ de deux coeurs ioniques. La molécule Na_2 étant assimilable à deux systèmes Na_2^+ , les états moléculaires de symétrie $^{2S+1}\Lambda_{g,u}$ résultent de la diagonalisation de la matrice hamiltonienne développée sur les produits antisymétrisés de deux orbitales monoélectroniques de l'ion Na_2^+ .

Les courbes de potentiel théoriques de l'ion moléculaire Na_2^+ obtenues par les méthodes de potentiel effectif, à savoir la méthode du potentiel modèle et la méthode du pseudo-potentiel, sont en bon accord général [12]. Cependant, de petites divergences subsistent concernant les états $X^2\Sigma_g^+$ et $B^2\Pi_u$. Une étude comparative approfondie est d'autant plus intéressante dans le cas de l'état $B^2\Pi_u$ que la courbe de potentiel a été ajustée sur l'énergie de l'état des atomes séparés par un petit nombre de paramètres et que l'interaction coeur-coeur est correcte dans ce domaine de distances internucléaires. Cette étude repose sur des grandeurs observables par l'expérimentateur:

- les constantes spectroscopiques, issues de l'ajustement des niveaux d'énergie des états $X^2\Sigma_g^+$ et $B^2\Pi_u$
 - les durées de vie des niveaux de l'état $B^2\Pi_u$ se désexcitant vers l'état fondamental $X^2\Sigma_g^+$.
- L'ensemble de cette étude fait l'objet d'un article présenté en première partie. Certains points techniques seront détaillés dans la suite de ce chapitre. Tout d'abord, les conditions de calcul des niveaux des états $X^2\Sigma_g^+$ et $B^2\Pi_u$ par la méthode de Numérov seront décrites dans le cas de l'ion moléculaire Na_2^+ . Puis, nous rappellerons la définition des coefficients de Dunham et la méthode utilisée pour les extraire des niveaux d'énergie. Enfin, le calcul de la probabilité d'émission spontanée entre deux niveaux liés sera développé.

3.1 Article: 'Spectroscopy and lifetimes of the $(1)^2\Pi_u$ state of Na_2^+ : a new comparison between theory and experiment'

Les principaux résultats sont exposés dans l'article présenté ci-après et accepté pour publication dans 'Journal of Molecular Spectroscopy'.

3.2 Calcul des niveaux et fonctions d'onde des états électroniques $B^2\Pi_u$ et $X^2\Sigma_g^+$

Le but de ce paragraphe est de décrire les conditions de calcul des niveaux vibrationnels des états $X^2\Sigma_g^+$ et $B^2\Pi_u$ de l'ion moléculaire Na_2^+ . Le programme utilisé nous a été transmis par Christian Jungen (Laboratoire Aimé Cotton à Orsay), il contient la procédure 'schro' reposant sur la méthode itérative de Numérov-Cooley décrite au paragraphe 2.2.1. Il s'agit donc de résoudre l'équation de Schrödinger radiale suivante:

$$[T(R) + V_{JA}(R) - E_{vJ}] \chi_{vJ}(R) = 0 \quad (3.1)$$

où $T(R)$ est l'énergie cinétique et $V_{JA}(R)$ est la somme du potentiel électronique et du potentiel centrifuge. Les courbes de potentiel électronique V_A utilisées dans les calculs ont été calculées par la méthode de potentiel modèle [12]. Les états électroniques $X^2\Sigma_g^+$ et $B^2\Pi_u$ sont corrélés respectivement à l'état des atomes séparés $Na^+ + Na(3s)$ et $Na^+ + Na(3p)$. Leurs courbes de potentiel sont repérées par rapport à l'énergie de l'état des atomes séparés $Na^+ + Na(3s)$. Elles sont tracées pour $J = 0$ dans la figure 3.1.

La courbe de potentiel de l'état $X^2\Sigma_g^+$ ne présente aucune structure particulière. La borne maximale de la grille de points est choisie afin de ne pas tronquer la courbe de potentiel de l'état $X^2\Sigma_g^+$ trop en dessous de l'asymptote $Na^+ + Na(3s)$:

$$3.57 \leq R \leq 34ua \quad (3.2)$$

Les niveaux d'énergie liés de l'état $X^2\Sigma_g^+$ seront calculés correctement dans le domaine d'énergie compris entre le fond du puits de potentiel et la valeur du potentiel en la borne maximale de la grille, soit $6.77cm^{-1}$ en dessous de l'asymptote pour $J = 0$ et $1.06cm^{-1}$ pour $J = 35$. En revanche, la courbe de potentiel de l'état $B^2\Pi_u$ comporte une bosse naturelle dont la position et l'énergie sont données dans la table 3.2 pour $J = 0$ et $J = 35$.

J	R(ua)	V($cm^{-1}/Na^+ + Na(3p)$)
0	30.05 ± 0.01	25.2539 ± 0.0001
35	28.59 ± 0.01	32.9212 ± 0.0001

Dans le domaine d'énergie compris entre le seuil de dissociation et le sommet de la bosse, il existe les niveaux liés du puits interne et les niveaux du continuum de vibration. Dans ce chapitre, nous utilisons la méthode de Numérov-Cooley pour calculer les niveaux et fonctions d'onde des états $X^2\Sigma_g^+$ et $B^2\Pi_u$. Or, cette méthode étant itérative (cf paragraphe 2.2.1), elle ne peut traiter qu'un seul puits de potentiel: l'algorithme est conçu de telle sorte que le calcul des niveaux liés cesse lorsque l'énergie d'essai est strictement supérieure à l'énergie asymptotique. Par cette méthode, seuls les niveaux liés situés en dessous de l'asymptote sont obtenus.

Les conditions de calcul sont les suivantes. Le processus itératif du calcul d'un niveau cesse lorsqu'il est déterminé à $2 \cdot 10^{-5} cm^{-1}$ près. Le calcul des niveaux liés des états $X^2\Sigma_g^+$

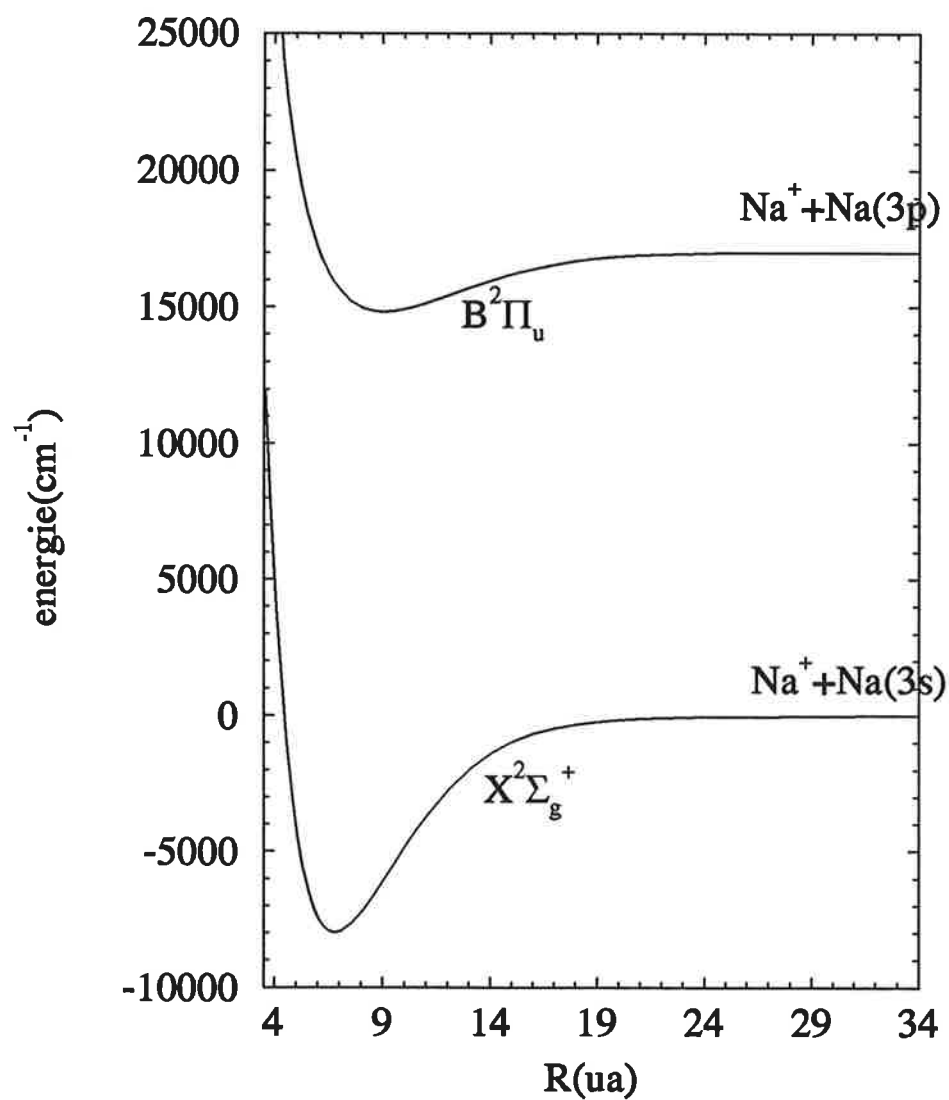


FIG. 3.1 – Courbes de potentiel théoriques des états électroniques de symétrie $X^2\Sigma_g^+$ et $B^2\Pi_u$ de la molécule Na_2 .

et $B^2\Pi_u$ est convergé à 0.1cm^{-1} près lorsque la grille comprend 2800 points. La densité de points de grille est égale à 92points/ua . Les niveaux et fonctions d'onde liés calculés par cette méthode numérique doivent vérifier les conditions suivantes:

- l'énergie d'un niveau lié repéré par rapport à l'asymptote de l'état considéré et l'écart entre deux niveaux vibrationnels successifs doivent diminuer lorsque le nombre quantique vibrationnel v augmente

- les fonctions d'onde ne doivent pas diverger dans le domaine de distances internucléaires classiquement interdit

- le nombre de noeuds de la fonction d'onde vibrationnelle doit être égal au nombre quantique vibrationnel v

- les fonctions d'onde doivent vérifier la relation d'orthonormalisation à 10^{-3} près.

Dans ces conditions, nous obtenons les résultats suivants. Le puits de potentiel de l'état $(1)^2\Pi_u$ contient 65 niveaux liés situés en dessous de l'asymptote pour $J = 0$ et 62 niveaux liés situés en dessous de l'asymptote pour $J = 35$. Sur cette grille de points, le puits de potentiel de l'état $X^2\Sigma_g^+$ contient 120 niveaux liés pour $J = 0$ et 118 niveaux liés pour $J = 35$.

Dans l'article, nous comparons les niveaux obtenus à partir des courbes de potentiel calculées par la méthode du potentiel modèle à des niveaux obtenus à partir des courbes de potentiel calculées par d'autres méthodes ou directement à des niveaux expérimentaux. Dans le cas de l'état $X^2\Sigma_g^+$, nous disposons des 11 premiers niveaux expérimentaux à $J = 0$ avec une précision de 0.1cm^{-1} [28] et de la courbe de potentiel RKR correspondante entre 5.703 et 8.496 ua. En choisissant une grille dont la densité de points est la même que précédemment, nous vérifions que la méthode de Numérov permet de reproduire les niveaux expérimentaux avec la même précision numérique.

3.3 Obtention des constantes spectroscopiques à partir de niveaux d'énergie

L'information sur une courbe de potentiel est contenue dans la totalité de ses niveaux liés et des points tournants correspondants: cela représente un grand nombre de données peu éloquentes. Cette information peut être présentée de manière synthétique par un ensemble de paramètres extraits de ces niveaux et appelés coefficients de Dunham.

3.3.1 Coefficients de Dunham

Le but de ce paragraphe est de rappeler la définition des coefficients de Dunham [29]. Le potentiel effectif (cf ch2) ressenti par les noyaux en vibration est la somme du potentiel électronique $V_\Lambda(R)$ et du potentiel centrifuge:

$$V_{J\Lambda}(R) = V_\Lambda(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \quad (3.3)$$

Si le puits de potentiel électronique n'est pas trop fortement anharmonique, il peut s'écrire comme un potentiel harmonique perturbé, dont le fond est situé à la distance internucléaire R_e , sous la forme d'un développement en puissance de $x = \frac{R-R_e}{R_e}$:

$$V_{\Lambda}(x) = hca_0x^2(1 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots) \quad (3.4)$$

$V_{\Lambda}(x)$ est exprimé en Joules. $a_0 = \omega_e^2/4B_e$ où ω_e est la fréquence classique au fond du puits de potentiel et $B_e = h/(8\pi^2\mu R_e^2c)$ est la constante rotationnelle au fond du puits de potentiel exprimées en cm^{-1} . D'après la convention de Dunham, l'énergie des niveaux rovibrationnels s'écrit comme un développement en puissance de $(v + \frac{1}{2})$ et $J(J + 1)$:

$$T_{v,J} - T_e = \sum_{lm} Y_{lm} (v + \frac{1}{2})^l (J(J + 1))^m \quad (3.5)$$

T_e est l'énergie du fond du puits de potentiel permettant un repérage absolu des niveaux rovibrationnels $T_{v,J}$. Les coefficients Y_{lm} sont les coefficients de Dunham, ils s'expriment en fonction des coefficients a_i . Ils sont analogues à des paramètres d'ajustement des niveaux rovibrationnels sur ce développement en puissance de $(v + \frac{1}{2})$ et $J(J + 1)$. Lorsque le potentiel n'est pas trop fortement anharmonique, ces coefficients ont un sens physique et sont reliés aux constantes spectroscopiques de bande ordinaires. L'énergie des niveaux rovibrationnels au second ordre en $J(J + 1)$ s'écrit alors:

$$T_{v,J} - T_e = Y_{00} + G_v + B_v J(J + 1) - D_v (J^2(J + 1)^2) \quad (3.6)$$

Y_{00} est un terme correctif permettant de rendre le fond du puits anharmonique:

$$Y_{00} = \frac{Y_{01}}{4} + \frac{Y_{11}Y_{10}}{12Y_{01} + \frac{Y_{11}^2 Y_{10}^2}{144Y_{01}^3} - Y_{20}} \quad (3.7)$$

G_v est l'énergie purement vibrationnelle de la molécule non tournante:

$$G_v = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \dots \quad (3.8)$$

où ω_e , $\omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$ sont les fréquences harmonique et anharmoniques au fond du puits de potentiel. $B_v J(J + 1)$ est l'énergie rotationnelle du rotateur rigide; la constante rotationnelle B_v s'exprime en fonction des autres constantes spectroscopiques:

$$B_v = B_e + \alpha_e(v + 1/2) + \gamma_{e1}(v + 1/2)^2 - \gamma_{e2}(v + 1/2)^3 + \dots \quad (3.9)$$

où B_e est la constante rotationnelle au fond du puits de potentiel; l'anisotropie du mouvement de rotation est exprimé par les constantes spectroscopiques suivantes α_e , γ_{e1} et γ_{e2} .

A grande distance internucléaire, l'écart entre niveaux vibrationnels d'une même bande rotationnelle diminue considérablement. De même, deux séries vibrationnelles se chevauchent pour les grandes valeurs du nombre quantique rotationnel J ($J > 20$ dans le cas des états

électroniques $X^2\Sigma_g^+$ et $B^2\Pi_u$ de Na_2^+). Des couplages entre niveaux appartenant à deux bandes rotationnelles ou à deux séries vibrationnelles peuvent alors apparaître. Dans la suite du travail, l'écart entre niveaux vibrationnels d'une même bande rotationnelle est au moins un ordre de grandeur plus grand que l'écart entre niveaux rotationnels d'une même série vibrationnelle. Les termes d'ordre supérieur (D_v, \dots) sont donc négligés car ils correspondent à l'énergie résultant du couplage entre le mouvement de rotation et de vibration. Ainsi, nous aurons seulement besoin des niveaux vibrationnels G_v issus de la résolution de l'équation de Schrödinger, à partir de la courbe de potentiel électronique sans potentiel centrifuge ($J = 0$), et des constantes rotationnelles correspondantes B_v . La constante rotationnelle est définie comme le potentiel centrifuge moyenné sur l'état vibrationnel $|v \rangle$:

$$B_v = \langle v | \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} | v \rangle \quad (3.10)$$

Les constantes rotationnelles sont des intégrales, elles sont calculées par la méthode des trapèzes.

3.3.2 Méthode de fit

Le but de ce paragraphe est de décrire la méthode utilisée dans l'article pour extraire les coefficients de Dunham à partir des niveaux vibrationnels G_v et des constantes rotationnelles B_v d'un puits de potentiel[30]. Le problème revient à ajuster les niveaux d'énergie G_v et les constantes rotationnelles B_v à un développement en puissance de $(v + \frac{1}{2})$ et de $J(J+1)$ respectivement.

La procédure d'ajustement doit fournir:

- les paramètres d'ajustement $a_j (j = 1, M)$, correspondant aux coefficients de Dunham dans notre cas.

- l'estimation des erreurs sur les paramètres d'ajustement

- une mesure statistique de la qualité de l'ajustement par une fonction de mérite

La procédure consiste à ajuster N données y_i à un développement en puissance de x_i qui comporte M paramètres ajustables ($M < N$):

$$y(x_i) = \sum_{k=1}^M a_k X_k(x_i) \quad (3.11)$$

où $X_k(x) = x^{k-1}$. On cherche à minimiser la somme des écarts entre la donnée y_i et la valeur recalculée $y(x_i)$ avec le jeu de paramètres d'ajustement a_j . De plus, il faut tenir compte de l'erreur de mesure Δy , sur chaque donnée y_i , indépendamment aléatoire et distribuée de manière gaussienne autour de y_i avec une déviation standard σ_i . La probabilité P d'obtenir le jeu de données est:

$$P = \prod_{i=1}^N e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{y_i - y(x_i)}{\sigma_i} \right)^2} \Delta y \quad (3.12)$$

Cette probabilité est maximale si l'opposé de son logarithme est minimal:

$$\sum_{i=1}^N \frac{(y_i - y(x_i))^2}{2\sigma_i^2} - N \log(\Delta y) \quad (3.13)$$

Comme le nombre de données N et l'erreur Δy sur y_i sont des constantes, on cherche finalement à minimiser la fonction de mérite χ^2 suivante:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - y(x_i; a_1, \dots, a_M)}{\sigma_i} \right)^2 \quad (3.14)$$

La fonction de mérite χ^2 est la mesure statistique de la qualité de l'ajustement. Un ajustement est correct si la fonction de mérite χ^2 est égale à $N - M$, N étant le nombre de données et M le nombre de paramètres d'ajustement. Quelle que soit la distribution des erreurs, la quantité χ^2 est une somme de N carrés de quantités normalement distribuées, chacune normalisée à une variance σ_i^2 unitaire.

Minimiser la fonction de mérite χ^2 revient à résoudre les M équations couplées:

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - \sum_{j=1}^M a_j X_j(x_i)}{\sigma_i} \right)^2 X_k(x_i) \quad (3.15)$$

On obtient ainsi les paramètres d'ajustement a_j ($j=1, M$) solutions de ces équations.

En utilisant le formalisme matriciel[30], on obtient la matrice de covariance. Les éléments diagonaux sont les variances (incertitudes au carré) des paramètres d'ajustement a_j , les éléments non diagonaux sont les covariances entre deux paramètres a_j et a_k .

Contrairement aux données issues de mesures expérimentales, nous ne disposons pas d'une distribution des erreurs sur les données, que sont les énergies vibrationnelles G_v et les constantes rotationnelles B_v . On choisit d'assimiler les déviations standard σ_i , correspondant à la largeur à mi-hauteur de la courbe gaussienne représentant la distribution des erreurs, aux erreurs elles-mêmes. C'est un moyen de renforcer la contrainte sur l'ajustement.

La méthode utilisée dans l'article est la suivante:

1)- Un premier fit est réalisé pour chaque ordre selon la méthode des moindres carrés, selon laquelle la déviation standard σ_i est choisie identique pour toutes les données y_i et arbitraire: $\sigma = 10 \text{ cm}^{-1}$. La fonction de mérite obtenue est petite car la courbe des valeurs recalculées passe facilement à l'intérieur de la barre d'erreur $\sigma = 10 \text{ cm}^{-1}$. D'autre part, on vérifie que les paramètres a_i sont indépendants de σ lorsqu'il est identique pour toutes les données. De plus, les valeurs recalculées à partir des paramètres a_i sont identiques quelle que soit la déviation standard σ choisie.

2)- Un second fit est effectué pour chaque ordre selon la méthode du χ^2 ou méthode des moindres carrés pondérés. Dans ce cas, la déviation standard σ_i est différente pour chaque donnée, elle est choisie égale à l'écart entre la donnée y_i et la valeur recalculée à partir des paramètres d'ajustement du fit précédent. Les erreurs sur les paramètres de fit diminuent d'environ 10% car la contrainte imposée sur la précision des paramètres d'ajustement est

plus forte. D'autre part, la valeur du χ^2 augmente. En effet, la déviation standard moyenne issue du fit par la méthode du χ^2 est plus faible que la déviation standard utilisée pour le fit précédent par la méthode des moindres carrés. La courbe des valeurs recalculées à partir des paramètres d'ajustement du second fit passe donc plus difficilement à l'intérieur des barres d'erreur σ_i .

Plusieurs ajustements à différents ordres M peuvent présenter une fonction de mérite χ^2 équivalente. Les critères permettant de choisir un jeu de paramètres d'ajustement sont les suivants:

- les paramètres d'ajustement qui représentent la courbe de potentiel ne doivent pas être redondants. Autrement dit, les paramètres d'ajustement a_j doivent être peu dépendants les uns des autres: les éléments non diagonaux de la matrice de covariance entre deux paramètres d'ajustement doivent être faibles.

- l'intérêt de l'ajustement est de représenter un ensemble de N niveaux et constantes rotationnelles par un petit nombre de paramètres: l'ordre M de l'ajustement doit être raisonnablement faible.

Lorsqu'il s'agit d'ajuster des données expérimentales, tous les paramètres d'ajustement a_j sont libres. Dans le cas d'un calcul théorique, la profondeur du puits D_e et la constante rotationnelle à l'équilibre B_e , déduite de la distance internucléaire au fond du puits R_e , sont données par la courbe de potentiel. Les paramètres correspondant à l'ordre 0 du développement ajusté sur les niveaux d'énergie et les constantes rotationnelles sont fixés.

3.3.3 Spectroscopie de l'état $X^2\Sigma_g^+$

L'étude spectroscopique de l'état $X^2\Sigma_g^+$ est déjà connue mais a permis de corriger la distance internucléaire à l'équilibre R_e du fond du puits de potentiel théorique, calculé par la méthode effective du potentiel modèle. Les onze premiers niveaux et constantes rotationnelles de l'état $X^2\Sigma_g^+$ ont été observés et ont permis d'obtenir les constantes spectroscopiques regroupées dans la table 3.3.3. Elles sont en bon accord général avec celles issues du fit des onze premiers niveaux et constantes rotationnelles calculés à partir de la courbe de potentiel théorique (colonne 1). Cependant, les constantes rotationnelles à l'équilibre B_e expérimentale et théorique diffèrent de 0.002cm^{-1} . L'ajustement sur la totalité des niveaux et constantes rotationnelles théoriques confirme cette différence. Le fond du puits de potentiel théorique est situé à $R_e = 6.7363344051\text{ua}$. La valeur expérimentale correspondante est déduite de la constante rotationnelle B_e à l'équilibre par l'expression suivante:

$$R_e = \left(\frac{\hbar^2}{2\mu B_e}\right)^{1/2} \quad (3.16)$$

Le fond du puits de potentiel expérimental est donc situé à $R_e = 6.80777995\text{ua}$. La position R_e de la courbe théorique est calée sur celle de la courbe expérimentale. Dans la procédure de fit de la constante rotationnelle théorique, le paramètre à l'ordre 0, correspondant à la constante rotationnelle à l'équilibre B_e , est fixé et égal à la valeur expérimentale. Comme on peut le voir dans la colonne 2 de la table, l'accord général est effectivement amélioré.

	Théorie (1)	Théorie (2)	Expérience Bordas
$R_e(\text{bohr})$	6.7363344051	6.80777995	6.80777995
D_e	7976.9	7976.9	7975 ± 2
ω_e	120.51 ± 0.01	120.84 ± 0.002	120.8 ± 0.5
$\omega_e x_e$	0.405 ± 0.002	0.4291 ± 0.0003	0.46 ± 0.1
B_e	0.1154096	0.113025	0.113 ± 0.002
α_e	$(6.2888 \pm 0.0002) 10^{-4}$	$(6.1925 \pm 0.0004) 10^{-4}$	$(7 \pm 2) 10^{-4}$

L'écart entre la valeur expérimentale et théorique sur la position du fond du puits s'explique de la manière suivante. La sous-estimation du rayon de coupure ajusté sur la limite de dissociation expérimentale de l'état $X^2\Sigma_g^+$ est seulement déterminée à $10^{-6} eV = 8.06 10^{-3} cm^{-1}$ près. Cette précision est insuffisante pour calculer R_e avec la même précision relative (1%).

3.4 Probabilité d'émission spontanée entre deux niveaux liés

Le but de ce paragraphe est d'établir l'expression de la probabilité d'émission spontanée utilisée dans l'article pour le calcul des spectres. Nous utiliserons les conventions décrites par Whiting et al [31] pour la définition de l'opérateur dipolaire électronique. Ce point est extrêmement important car une utilisation de conventions non cohérentes dans la définition de l'opérateur moment dipolaire électronique et des facteurs de transition purement rotationnels de Hönl-London, décrits dans le chapitre 2, peut introduire un facteur 2 dans la probabilité de transition.

3.4.1 Calcul de la probabilité d'émission spontanée entre deux niveaux liés

La structure élémentaire d'un spectre moléculaire est la raie rotationnelle [31]. Elle est la structure spectrale la plus simple et le point de départ naturel pour définir l'opérateur moment dipolaire électronique et les facteurs de Hönl-London. Il n'est pas utile de développer la raie rotationnelle sur des raies composites, comme les transitions entre niveaux de structure hyperfine. Une seule raie rotationnelle est la résultante des transitions permises entre sous-niveaux magnétiques du niveau rotationnel du bas et du niveau rotationnel du haut, associés respectivement aux états $|n''J''M''\Lambda''v''\rangle$ et $|n'J'M'\Lambda'v'\rangle$. n'' et n' correspondent à la configuration électronique des états du bas et du haut. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer (cf ch2), le mouvement des électrons est découplé du mouvement des noyaux. Le découplage du mouvement des électrons du mouvement de rotation des noyaux correspond au cas (a) de Hund. Le moment angulaire total J s'écrit dans le repère moléculaire:

$$J = L + S + O \quad (3.17)$$

où L est le moment orbital des électrons, S le spin des électrons et O est le moment angulaire de rotation des noyaux. De plus, nous considérons que le spin des électrons est découplé de l'axe internucléaire: il est seulement spectateur. Dans cette approximation, l'expression du moment angulaire total se réduit donc à:

$$J = L + O \quad (3.18)$$

M est défini comme étant la projection du moment angulaire total J sur l'axe z' du repère du laboratoire et assigne le sous-niveau magnétique. Λ est défini comme étant la valeur absolue de la projection du moment orbital des électrons sur l'axe internucléaire z du repère moléculaire. Il est aussi la valeur absolue de la projection du moment angulaire total J sur l'axe z du repère moléculaire car la projection du moment angulaire O de rotation des noyaux sur l'axe internucléaire z est nulle. Il assigne l'état électronique. v est le nombre quantique de vibration des noyaux.

De même, la structure élémentaire d'un spectre atomique est la raie atomique correspondant à la transition entre deux niveaux atomiques j , où j le moment angulaire total électronique. La définition d'une raie atomique et rotationnelle sont analogues. La définition de la raie atomique par Condon et Shortley est donc valable pour la raie rotationnelle.

L'émission spontanée est un processus au cours duquel la lumière émise est isotrope. Si les molécules ne sont pas polarisées, les sous-niveaux magnétiques M sont indifféremment peuplés et la lumière émise n'est donc pas polarisée. La force de raie rotationnelle est moyennée sur M' , c'est à dire sur les $(2J'+1)$ sous-niveaux magnétiques du haut associés aux états $|n'J'M'\Lambda'v' \rangle$, et sommée sur M'' , c'est à dire sur les $(2J''+1)$ sous-niveaux magnétiques du bas associés aux états $|n''J''M''\Lambda''v'' \rangle$. La force de raie rotationnelle, correspondant à l'émission spontanée d'un photon au cours de la transition d'un niveau rotationnel initial $E_{n'J'\Lambda'v'}$ vers un niveau rotationnel d'arrivée $E_{n''J''\Lambda''v''}$, est [17]:

$$S_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} = \sum_{M'M''} \frac{1}{2J'+1} |D_{n'J'M'\Lambda'v' \rightarrow n''J''M''\Lambda''v''}|^2 \quad (3.19)$$

où $|D_{J'M'\Lambda'v' \rightarrow J''M''\Lambda''v''}| = | \langle J'M'\Lambda'v' | \hat{D} | J''M''\Lambda''v'' \rangle |$ est le moment de transition moléculaire et \hat{D} est l'opérateur dipolaire électrique. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer et en considérant que le spin est découplé de l'axe internucléaire, l'état $|nJM\Lambda v \rangle$ s'écrit:

$$|nJM\Lambda v \rangle = |n\Lambda \rangle |nvJ \rangle |JM\Lambda \rangle \quad (3.20)$$

$|n\Lambda \rangle$ est la contribution électronique, $|nvJ \rangle$ est la contribution vibrationnelle et $|JM\Lambda \rangle$ est la contribution rotationnelle à l'état $|nJM\Lambda v \rangle$.

La fonction d'onde d'un état $|nJM\Lambda v\rangle$, projetée dans la représentation d'espace, est celle qui a été obtenue dans le chapitre 2:

$$\Psi_{nJM\Lambda v}(\{\vec{r}_i\}, R) = \Phi_{\Lambda}^n(\{\vec{r}_i\}, R) \frac{\chi_{vJ}^n(R)}{R} R_{JM\Lambda}(\theta, \varphi) \quad (3.21)$$

où

- $\Phi_{\Lambda}^n(\{\vec{r}_i\}, R)$ est la projection dans l'espace des coordonnées du ket $|n\Lambda\rangle$
- $\frac{\chi_{vJ}^n(R)}{R}$ est la projection dans l'espace des coordonnées du ket $|nvJ\rangle$
- $R_{JM\Lambda}(\varphi, \theta) = \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} D_{M\Lambda}^{J*}(\varphi, \theta, \Psi = 0)$ est la projection dans l'espace des coordonnées du ket $|JM\Lambda\rangle$, où $D_{M\Lambda}^{J*}(\varphi, \theta, \Psi = 0)$ est la fonction de Wigner décrite au chapitre 2.

Nous effectuons le calcul de la force de raie en utilisant le formalisme des tenseurs irréductibles [18]. Tout d'abord, il s'agit d'écrire l'opérateur dipolaire électrique \hat{D} dans ce formalisme. Cet opérateur s'écrit sous forme vectorielle:

$$\hat{D} = \vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon}^* \quad (3.22)$$

$\vec{\mu}$ est le vecteur moment dipolaire électronique et $\vec{\epsilon}$ est le vecteur de polarisation du photon émis spontanément. Tout vecteur \vec{A} est un tenseur irréductible de rang 1: $A^{(1)}$. Un tenseur irréductible de rang 1 peut être développé sur la base complète constituée d'un seul tenseur irréductible de rang 1: $\mathbf{e}^{(1)}$. Les composantes sphériques du vecteur \vec{A} peuvent être traitées comme les composantes du tenseur irréductible $A^{(1)}$ de rang 1. Ce tenseur s'écrit alors:

$$A^{(1)} = A_0^{(1)} \mathbf{e}_0^{(1)*} + A_{+1}^{(1)} \mathbf{e}_{+1}^{(1)*} + A_{-1}^{(1)} \mathbf{e}_{-1}^{(1)*} \quad (3.23)$$

Les composantes du tenseur irréductible de rang 1 $\mathbf{e}^{(1)}$ vérifient la condition d'orthonormalisation suivante:

$$\mathbf{e}_p^{(1)} \mathbf{e}_{p'}^{(1)*} = \delta_{pp'} \quad (3.24)$$

avec $\mathbf{e}_p^{(1)*} = (-1)^p \mathbf{e}_{-p}^{(1)}$, p indique la nature de la composante du tenseur irréductible $\mathbf{e}^{(1)}$. Les composantes du tenseur irréductible $\mathbf{e}^{(1)}$ vérifient donc la relation suivante:

$$\sum_p |\mathbf{e}_p^{(1)}|^2 = \sum_p (-1)^p \mathbf{e}_p^{(1)} \mathbf{e}_{-p}^{(1)} = 3 \quad (3.25)$$

Le détecteur de fluorescence étant attaché au repère du laboratoire, le vecteur de polarisation $\vec{\epsilon}$ s'exprime dans le repère du laboratoire ($x'y'z'$), décrit au chapitre 2. Dans le formalisme tensoriel décrit ci-dessus, il s'écrit:

$$\begin{aligned}\epsilon^{(1)} &= \epsilon_1^{(1)} \mathbf{e}_{+1}^{(1)*} + \epsilon_{-1}^{(1)} \mathbf{e}_{-1}^{(1)*} + \epsilon_0^{(1)} \mathbf{e}_0^{(1)*} \\ \epsilon^{(1)*} &= \sum_p (-1)^p \epsilon_{-p}^{(1)} \mathbf{e}_p^{(1)}\end{aligned}\quad (3.26)$$

p indique la nature de la composante du tenseur irréductible dans la base du repère du laboratoire.

Le vecteur moment dipolaire électronique $\vec{\mu}$ s'exprime dans le repère moléculaire (xyz), décrit au chapitre 2. Dans le formalisme tensoriel décrit ci-dessus, il s'écrit:

$$\begin{aligned}\mu^{(1)} &= \mu_1^{(1)} \mathbf{e}_{+1}^{(1)*} + \mu_{-1}^{(1)} \mathbf{e}_{-1}^{(1)*} + \mu_0^{(1)} \mathbf{e}_0^{(1)*} \\ \mu^{(1)} &= \sum_q \mu_q^{(1)} \mathbf{e}_q^{(1)*}\end{aligned}\quad (3.27)$$

q indique la nature de la composante du tenseur irréductible dans la base du repère moléculaire. Dans le formalisme tensoriel, la correspondance entre les composantes sphériques et cartésiennes du tenseur moment dipolaire électronique est la suivante:

$$\begin{aligned}\mu_{\pm 1}^{(1)} &= \frac{\mu_x \pm i\mu_y}{\sqrt{2}} \\ \mu_0^{(1)} &= \mu_z\end{aligned}\quad (3.28)$$

Ces expressions sont en accord avec les conventions choisies par Whiting et al[31].

La détection de la lumière est effectuée dans le laboratoire, il faut donc exprimer l'opérateur dipolaire électrique dans le repère du laboratoire ($x'y'z'$). Afin de calculer cet opérateur, le moment dipolaire électrique doit être écrit dans ce même repère. Le changement de repère, décrit dans le chapitre 2, est effectué par changement de base en utilisant le formalisme matriciel (interprétation passive). La matrice de rotation $D_{pq}^{(1)*}(\phi, \theta, \psi)$, appelée fonction de Wigner, a été décrite au chapitre 2. Elle transforme les composantes $\mathbf{e}_p^{(1)*}$ du tenseur irréductible de rang 1, équivalentes aux vecteurs de base du repère du laboratoire, en les composantes $\mathbf{e}_q^{(1)*}$ du tenseur irréductible de rang 1, équivalente aux vecteurs de base du repère moléculaire selon:

$$\mathbf{e}_q^{(1)*} = \sum_p D_{pq}^{(1)*} \mathbf{e}_p^{(1)*}\quad (3.29)$$

Dans le repère du laboratoire, l'expression du moment dipolaire électronique est finalement:

$$\vec{\mu} = \sum_p \sum_q \mathbf{e}_p^{(1)*} D_{pq}^{(1)*}(\phi, \theta, \Psi = 0) \mu_q^{(1)}\quad (3.30)$$

L'opérateur dipolaire électrique s'écrit dans le repère du laboratoire ($x'y'z'$):

$$\vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon}^* = \sum_p \sum_q (-1)^p \epsilon_{-p}^{(1)} D_{pq}^{(1)*}(\phi, \theta, \Psi = 0) \mu_q^{(1)} \quad (3.31)$$

Comme nous disposons maintenant de l'expression de l'opérateur moment dipolaire électronique, le calcul de la force de raie peut être poursuivi. Le terme de polarisation $\epsilon_{-p}^{(1)}$ du photon émis spontanément ne dépend pas des coordonnées électroniques ou nucléaires, on peut donc le sortir du bra-ket:

$$S_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} = \sum_{M'M''} \frac{1}{2J'+1} \left| \sum_p \sum_q (-1)^p \epsilon_{-p} \langle n'J'M'\Lambda'v' | D_{pq}^{(1)*}(\phi, \theta, \Psi = 0) \mu_q^{(1)} | n''J''M''\Lambda''v'' \rangle \right|^2 \quad (3.32)$$

On considère la transition d'un état électronique $|n'\Lambda' \rangle$ vers un état électronique $|n''\Lambda'' \rangle$, où n désigne l'ensemble des nombres quantiques autres que Λ . Le moment dipolaire de transition électronique $n'\Lambda' \rightarrow n''\Lambda''$ est défini par:

$$\mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''} = \langle n'\Lambda' | \mu_q^{(1)} | n''\Lambda'' \rangle \quad (3.33)$$

Comme les fonctions d'onde électroniques dépendent explicitement des coordonnées électroniques et paramétriquement de la distance internucléaire, le moment dipolaire de transition électronique dépend de la distance internucléaire. Dans la représentation d'espace, son expression devient:

$$\mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''}(R) = \int \Phi_{\Lambda'}^{*n'}(\{\vec{r}_i\}, R) \mu_q^{(1)}(\{\vec{r}_i\}) \Phi_{\Lambda''}^{n''}(\{\vec{r}_i\}, R) d^3\vec{r}_i \quad (3.34)$$

La fonction d'onde est celle de Born-Oppenheimer, décrite dans le chapitre 2. De plus, la matrice de rotation ne dépend que des coordonnées angulaires et la composante $\mu_q^{(1)}(R)$ du moment dipolaire de transition électronique ne dépend que de la distance internucléaire. On peut alors séparer la partie rotationnelle de la partie vibronique. L'expression de la force de raie devient:

$$S_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} = \sum_{M'M''} \frac{1}{2J'+1} \left| \sum_p \sum_q (-1)^p \epsilon_{-p} \langle n'J'v' | \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''} | n''J''v'' \rangle \times \langle J'M'\Lambda' | D_{pq}^{(1)*}(\phi, \theta, \Psi = 0) | J''M''\Lambda'' \rangle \right|^2 \quad (3.35)$$

Il s'agit maintenant de calculer la partie rotationnelle A de la force de raie en la projetant dans le sous-espace des coordonnées angulaires:

$$A = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \left| D_{M'\Lambda'}^J(\phi, \theta, \Psi = 0) D_{pq}^{(1)*}(\phi, \theta, \Psi = 0) D_{M''\Lambda''}^{J''}(\phi, \theta, \Psi = 0) \right|^2 \quad (3.36)$$

En prenant les conventions de Varshalovich rappelées au chapitre 2, la fonction de Wigner s'écrit dans le cas général:

$$D_{MM'}^J(\phi, \theta, \Psi) = e^{-iM\phi} d_{MM'}^J(\theta) e^{-iM'\Psi} \quad (3.37)$$

où M et M' sont respectivement les projections du moment angulaire J sur les axes z du repère du laboratoire et z' du repère moléculaire. ϕ , θ et Ψ sont les angles d'Euler permettant de passer d'un repère à l'autre. Ψ définit la rotation de la molécule diatomique autour de son axe internucléaire. Il n'introduit qu'un facteur de phase global dans la fonction d'onde totale. Nous choisissons de le fixer à $\Psi = 0$. La forme des fonctions de Wigner permet d'écrire l'intégrale A comme le produit d'une intégrale A_ϕ sur ϕ et d'une intégrale A_θ sur θ .

$$A_\phi = \int_0^{2\pi} d\phi e^{-iM'\phi} e^{ip\phi} e^{-iM''\phi} = 2\pi \quad (3.38)$$

L'intégrale A_ϕ est non nulle si $\Delta M = M' - M'' = p$

$$A_\theta = \int_{-1}^1 d(\cos\theta) d_{M'\Lambda'}^{J'}(\theta) d_{pq}^{(1)*}(\theta) d_{M''\Lambda''}^{(J'')*}(\theta) \quad (3.39)$$

D'après les conventions de Varshalovich:

$$A_\theta = 2 \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -M' & p & M'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Lambda' & q & \Lambda'' \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

Les coefficients de Clebsh-Gordon sont non nuls si:

$$\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1 \quad (3.41)$$

$$\Delta M = M' - M'' = p \quad (3.42)$$

$$\Delta \Lambda = \Lambda' - \Lambda'' = q \quad (3.43)$$

avec $p = 0, \pm 1$ et $q = 0, \pm 1$. On obtient ainsi les règles de transition dipolaires électriques. La règle $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$ prédit que seules des raies P, Q, R pourront être observées dans un spectre d'émission de fluorescence. La transition $J' = 0 \rightarrow J'' = 0$ est interdite.

L'expression de la force de raie rotationnelle devient:

$$S_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} = \sum_{M'M''} \frac{1}{2J'+1} \left| \sum_p \sum_q (-1)^p \epsilon_{-p} \langle n'v'J' | \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''} | n''v''J'' \rangle \right. \\ \left. \times (2J'+1)^{1/2} (2J''+1)^{1/2} \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -M' & p & M'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Lambda' & q & \Lambda'' \end{pmatrix} \right|^2 \quad (3.44)$$

L'extension en énergie des spectres expérimentaux est telle qu'une seule transition électronique est observée: $\Delta\Lambda = q$ est donc fixé. L'expression de la force de raie rotationnelle devient donc:

$$S_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} = \frac{1}{2J'+1}(2J'+1)(2J''+1) \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Lambda' & q & \Lambda'' \end{pmatrix}^2 \times |\langle n'v'J' | \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''} | n''v''J'' \rangle|^2 \times \sum_{M'M''} \sum_{pp'} (-1)^{p+p'} \epsilon_{-p}^{(1)} \epsilon_{-p'}^{(1)*} \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -M' & p & M'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -M' & p' & M'' \end{pmatrix} \quad (3.45)$$

Comme les sous-niveaux magnétiques sont peuplés statistiquement, on conserve la somme sur les sous-niveaux magnétiques M' et M'' . La lumière émise n'est donc pas polarisée. De plus, on se place dans le cas où le détecteur n'analyse pas la polarisation de la lumière émise. La somme sur la polarisation p du photon est conservée. En permutant les sommes sur M' et M'' avec celles sur p et p' dans l'expression de la force de raie, on peut isoler l'expression suivante et la simplifier:

$$\sum_{M'M''} \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -M' & p & M'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -M' & p' & M'' \end{pmatrix} = \frac{\delta_{pp'}}{3} \quad (3.46)$$

L'expression de la force de raie devient:

$$S_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} = \frac{1}{2J'+1}(2J'+1)(2J''+1) \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Lambda' & q & \Lambda'' \end{pmatrix}^2 \times |\langle n'v'J' | \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''} | n''v''J'' \rangle|^2 \sum_{pp'} (-1)^{p+p'} \epsilon_{-p}^{(1)} \epsilon_{-p'}^{(1)*} \frac{\delta_{pp'}}{3} \quad (3.47)$$

La condition d'orthonormalisation sur les composantes du tenseur irréductible de rang 1 $e^{(1)}$ implique la relation 3.25:

$$\sum_p |\epsilon_{-p}|^2 = \sum_p (-1)^p \epsilon_p \epsilon_{-p} = 3 \quad (3.48)$$

En effet, la probabilité d'émission de fluorescence est trois fois plus grande lorsque les photons polarisés π , σ^+ et σ^- sont détectés. L'expression de la force de raie rotationnelle devient:

$$S_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} = \frac{1}{2J'+1}(2J'+1)(2J''+1) \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Lambda' & q & \Lambda'' \end{pmatrix}^2 \times |\langle n'v'J' | \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''} | n''J''v'' \rangle|^2 \quad (3.49)$$

Le facteur d'intensité purement rotationnel est appelé facteur de Hönl-London et s'écrit:

$$S_{J'\Lambda' \rightarrow J''\Lambda''} = (2J' + 1)(2J'' + 1) \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Lambda' & q & \Lambda'' \end{pmatrix}^2 \quad (3.50)$$

La règle des sommes sur les facteurs rotationnels de Hönl-London dans le cas d'un spin spectateur vérifie la relation suivante:

$$\sum_{J''} S_{J'\Lambda' \rightarrow J''\Lambda''} = (2J' + 1)(2 - \delta_{\Lambda'0}\delta_{\Lambda''0}) \quad (3.51)$$

Le facteur statistique $(2 - \delta_{\Lambda'0}\delta_{\Lambda''0})$ traduit la sommation sur les deux composantes $\pm\Lambda$ de l'état électronique de symétrie Λ . Lorsqu'il s'agit d'une transition $\Sigma - \Sigma$, ce facteur statistique vaut 1. L'intérêt de cette convention est qu'elle est générale. En effet, la définition de l'opérateur moment dipolaire électronique est indépendante de la transition électronique considérée. La transition électronique considérée est tenu en compte lors de la sommation sur les états $\pm\Lambda$ des facteurs de Hönl-London.

La force de raie rotationnelle entre deux niveaux associés respectivement aux états $|n'J'\Lambda'v'\rangle$ et $|n''J''\Lambda''v''\rangle$ d'une molécule diatomique s'écrit finalement:

$$S_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} = \frac{1}{2J' + 1} S_{J'\Lambda' \rightarrow J''\Lambda''} |\langle n'v'J' | \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''} | n''v''J'' \rangle|^2 \quad (3.52)$$

La relation entre l'intensité de la raie rotationnelle $S_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''}$ et la probabilité d'émission spontanée d'Einstein par seconde $A_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''}$ est:

$$A_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{64\pi^4}{3h} \bar{\nu}_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''}^{-3} S_{J'\Lambda'v' \rightarrow J''\Lambda''v''} \quad (3.53)$$

où $\bar{\nu}_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''}^{-1}$ est le nombre d'onde de la transition entre les deux niveaux concernés.

Les grandeurs impliquées dans cette formule sont exprimées dans le système international d'unités. Le programme calculant les énergies et fonctions d'onde fournit les énergies en nombre d'onde $\bar{\nu}_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''}^{-1}$, exprimé en cm^{-1} . Le moment dipolaire électronique calculé par S. Magnier est exprimé en De. La probabilité d'émission spontanée en s^{-1} s'écrit alors:

$$A_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} = 3.136812 \cdot 10^{-7} \bar{\nu}_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''}^{-3} \times \frac{1}{2J' + 1} S_{J'\Lambda' \rightarrow J''\Lambda''} \left| \int \chi_{v'J'}^{n'}(R) \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''}(R) \chi_{v''J''}^{n''}(R) dR \right|^2 \quad (3.54)$$

où $1cm^{-1} = 1.98648 \cdot 10^{-23} J$ et $1De = 8.478 \cdot 10^{-30} C.m$. Nous avons aussi besoin de la probabilité d'émission spontanée dans le cas où le nombre d'onde $\bar{\nu}_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''}^{-1}$ et le moment dipolaire électronique sont exprimés en ua . Son expression est la suivante:

$$A_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} = 2.142462 \cdot 10^{10} \overline{\nu}_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''}^{-3} \times \frac{1}{2J'+1} S_{J'\Lambda' \rightarrow J''\Lambda''} \left| \int \chi_{v'J'}^{n'}(R) \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''}(R) \chi_{v''J''}^{n''}(R) dR \right|^2 \quad (3.55)$$

où $1ua = 219474.63068cm^{-1}$ et $1De = 0.393426947ua$. Cette définition est cohérente avec celles de Herzberg, H. Lefebvre et A. Beswick.

Le calcul de la probabilité de transition nécessite:

- les énergies et fonctions d'onde rovibrationnelles des états électroniques de départ et d'arrivée: ce point a été décrit précédemment au paragraphe 3.2
- le moment de transition dipolaire électrique: nous utiliserons celui calculé par S. Magnier. Cependant, il faut vérifier que les conventions choisies par S. Magnier pour la définition de l'opérateur moment dipolaire électrique sont identiques à celles de Whiting, utilisées dans ce travail.

3.4.2 Choix d'une convention pour la définition de l'opérateur moment dipolaire électronique

L'ion moléculaire Na_2^+ est modélisé par deux coeurs polarisables autour desquels gravite un seul électron de valence. L'opérateur moment dipolaire électronique $\vec{\mu}$ s'écrit:

$$\vec{\mu} = e\vec{r} \quad (3.56)$$

où e est la charge de l'électron et \vec{r} le vecteur position repérant l'électron de valence par rapport au centre de masse des noyaux. On notera que l'expression 3.56 est la même que celle du moment dipolaire atomique. L'expression du tenseur moment dipolaire électronique $\mu^{(1)}$ dans le repère moléculaire (xyz) est donnée par la formule 3.30 dans le paragraphe précédent:

$$\mu^{(1)} = \mu_1^{(1)} e_{+1}^{(1)*} + \mu_{-1}^{(1)} e_{-1}^{(1)*} + \mu_0^{(1)} e_0^{(1)*} \quad (3.57)$$

Dans le formalisme tensoriel, la correspondance entre composantes sphériques et cartésiennes du tenseur moment dipolaire est donnée dans le paragraphe précédent par la formule 3.28:

$$\mu_{\pm 1}^{(1)} = \frac{\mu_x \pm i\mu_y}{\sqrt{2}} \quad (3.58)$$

$$\mu_0^{(1)} = \mu_z \quad (3.59)$$

Cette convention sur l'opérateur moment dipolaire électronique, définie par Whiting et al, est celle que nous adoptons pour nos calculs. Elle se démontre aisément. A partir des relations entre coordonnées cartésiennes et sphériques d'un vecteur \vec{r} :

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (3.60)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (3.61)$$

$$z = r \cos \theta \quad (3.62)$$

on déduit les composantes sphériques de l'opérateur moment dipolaire électronique en fonction des coordonnées cartésiennes et sphériques:

$$\mu_{\pm 1}^{(1)} = \mp e \frac{x \pm iy}{\sqrt{2}} = \mp e \frac{r \sin \theta}{\sqrt{2}} e^{\pm i\phi} \quad (3.63)$$

$$\mu_0^{(1)} = ez = er \cos \theta \quad (3.64)$$

On vérifie bien que:

$$|r_1^{(1)}|^2 + |r_{-1}^{(1)}|^2 + |r_0^{(1)}|^2 = r^2 \quad (3.65)$$

dans les bases sphérique et cartésienne.

Il existe une autre convention pour définir l'opérateur moment dipolaire électronique. Sa composante parallèle à l'axe internucléaire est identique à celle de la convention précédente, mais il ne possède qu'une seule composante orthogonale à l'axe internucléaire:

$$\mu_{\perp} = |\mu_{\pm 1}^{(1)}| = e \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{\sqrt{2}} = e \frac{r \sin \theta}{\sqrt{2}} \quad (3.66)$$

$$\mu_{\parallel} = \mu_0^{(1)} = ez = er \cos \theta \quad (3.67)$$

On vérifie que:

$$2|r_{\perp}|^2 + |r_{\parallel}|^2 = r^2 \quad (3.68)$$

en prenant garde de compter deux fois la composante orthogonale puisqu'elle correspond aux polarisations σ_+ et σ_- moyennées dans le plan orthogonal à l'axe internucléaire.

Il existe enfin une troisième convention pour définir la composante orthogonale de l'opérateur moment dipolaire électronique. En effet, au cours de l'étude du système Na_2^+ dans sa thèse d'état et article, Anne Henriët a utilisé la convention suivante:

$$\mu_{\perp} = e \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{\sqrt{2}} = er \sin \theta \quad (3.69)$$

$$\mu_{\parallel} = \mu_0^{(1)} = ez = er \cos \theta \quad (3.70)$$

Dans ce cas, on a:

$$|r_{\perp}|^2 + |r_{\parallel}|^2 = r^2 \quad (3.71)$$

En revanche, il faut être prudent lors de son utilisation. La composante orthogonale de l'opérateur moment dipolaire électronique correspond à la contribution des deux polarisations σ_+ et σ_- . Il y a effectivement un facteur $\sqrt{2}$ entre les deux conventions précédentes et celle-ci.

Dans sa thèse (Traitement théorique des états excités de Na_2 , application à l'ionisation associative entre atomes Na excités, 1988), A. Henriot a calculé le moment dipolaire électronique associé à la transition moléculaire $X^2\Sigma_g^+ - (1)^2\Pi_u$ entre états électroniques de l'ion moléculaire Na_2^+ : il vaut 3.268 ua à $R = 10ua$. Nous calculons sa valeur asymptotique en projetant l'opérateur moment dipolaire électronique, défini selon les conventions de Whiting et al, sur les états moléculaires développés sur les états des atomes séparés. Comme les états moléculaires de symétrie $X^2\Sigma_g^+$ et $B^2\Pi_u$ tendent respectivement asymptotiquement vers l'état des atomes séparés $Na^+ + Na(3s)$ et $Na^+ + Na(3p)$, on vérifie que la valeur asymptotique est égale à la valeur du moment dipolaire atomique correspondant à la transition $3s - 3p$, soit 2.52ua. La convention choisie par A. Henriot produit une différence d'un facteur $\sqrt{2}$ sur la composante orthogonale du moment dipolaire électrique. De même, S. Magnier avait utilisé la même convention dans ce cas particulier. Comme nous utilisons les conventions de Whiting et al, nous avons besoin du moment dipolaire électronique pour une transition électronique donnée (par exemple, $\Sigma \rightarrow \Sigma$, $\Pi(-1) \rightarrow \Sigma$ et $\Pi(+1) \rightarrow \Sigma$). La valeur de la composante orthogonale du moment dipolaire électronique calculées par S. Magnier doit donc être divisée par $\sqrt{2}$ avant d'être utilisée dans les calculs effectués avec les conventions de Whiting et al.

3.4.3 Passage à la limite des atomes séparés

Le but de ce paragraphe est de prouver la cohérence de la convention de Whiting et al, choisie pour le calcul moléculaire, en montrant que la probabilité de désexcitation du niveau atomique $3p$, comprenant trois sous-niveaux $m_l = 0, \pm 1$, vers le niveau atomique $3s$ ($m_l = 0$) est égale à la probabilité de désexcitation de l'ensemble des niveaux rovibrationnels de l'état moléculaire $B^2\Pi_u$, comprenant deux composantes $\Lambda' = \pm 1$, et de l'état moléculaire $(1)^2\Sigma_u^+$ ($\Lambda = 0$) vers l'état $X^2\Sigma_g^+$ à l'infini dans le cas de l'ion moléculaire Na_2^+ . Dans le cas atomique, la probabilité de transition $3p \rightarrow 3s$ est :

$$A_{3p \rightarrow 3s} = \frac{1}{3} (A_{3p\pi(m_l=+1)-3s\sigma} + A_{3p\pi(m_l=-1)-3s\sigma} + A_{3p\sigma-3s\sigma}) \quad (3.72)$$

$$(3.73)$$

Les trois sous-niveaux $m_l = 0, \pm 1$ sont dégénérés et les trois composantes du moment dipolaire électronique sont égales car l'atome est un système isotrope, d'où :

$$A_{3p\pi(m_l=+1)-3s\sigma} = A_{3p\pi(m_l=-1)-3s\sigma} = A_{3p\sigma-3s\sigma} = 21.42 \mu_{3p \rightarrow 3s}^2 \lambda_{3p \rightarrow 3s}^{-3} \quad (3.74)$$

La probabilité de transition $3p \rightarrow 3s$ devient :

$$A_{3p \rightarrow 3s} = 21.42 \mu_{3p \rightarrow 3s}^2 \lambda_{3p \rightarrow 3s}^{-3} \quad (3.75)$$

Dans le cas moléculaire, la probabilité de désexcitation de l'ensemble des niveaux rovibrationnels des deux états moléculaires $B^2\Pi_u$ et $(1)^2\Sigma_g^+$ s'écrit en utilisant la convention décrite par Whiting et al:

$$A_{mol} = \sum_{J'} \frac{1}{3} ((2 - \delta_{00}\delta_{00})A_{n'\Sigma J'v' \rightarrow n''\Sigma J''v''} + (2 - \delta_{01}\delta_{00})A_{n'\Pi J'v' \rightarrow n''\Sigma J''v''}) \quad (3.76)$$

A l'infini, les niveaux rovibrationnels des états électroniques $(1)^2\Sigma_u^+$ et $B^2\Pi_u$ sont dégénérés en énergie. De même, les niveaux rovibrationnels de l'état $X^2\Sigma_g^+$ sont dégénérés en énergie. L'écart d'énergie entre niveaux rovibrationnels des états $B^2\Pi_u$ et $X^2\Sigma_g^+$ est donc identique à l'écart d'énergie entre niveaux rovibrationnels des états $(1)^2\Sigma_u^+$ et $X^2\Sigma_g^+$. Ces écarts d'énergie sont égaux à l'écart d'énergie entre niveaux atomiques 3s et 3p. D'autre part, on calcule le moment dipolaire électronique moléculaire sans considérer l'échange des électrons. Les états de l'ion moléculaire sont développés sur les états des atomes séparés $Na^+ + Na(nl)$, l'opérateur moment dipolaire électronique dans le cas moléculaire est égal à la somme des opérateurs moment dipolaire électronique atomiques. Comme l'ion moléculaire Na_2^+ n'a qu'un électron de valence, l'opérateur moment dipolaire électronique dans le cas moléculaire est égal à l'opérateur atomique. Les moments de transition dipolaire électrique orthogonal et parallèle sont identiques dans ce cas particulier et égaux au moment dipolaire atomique $\mu_{3p \rightarrow 3s}$. La probabilité de désexcitation correspondant à la transition d'un niveau rovibrationnel à l'autre devient:

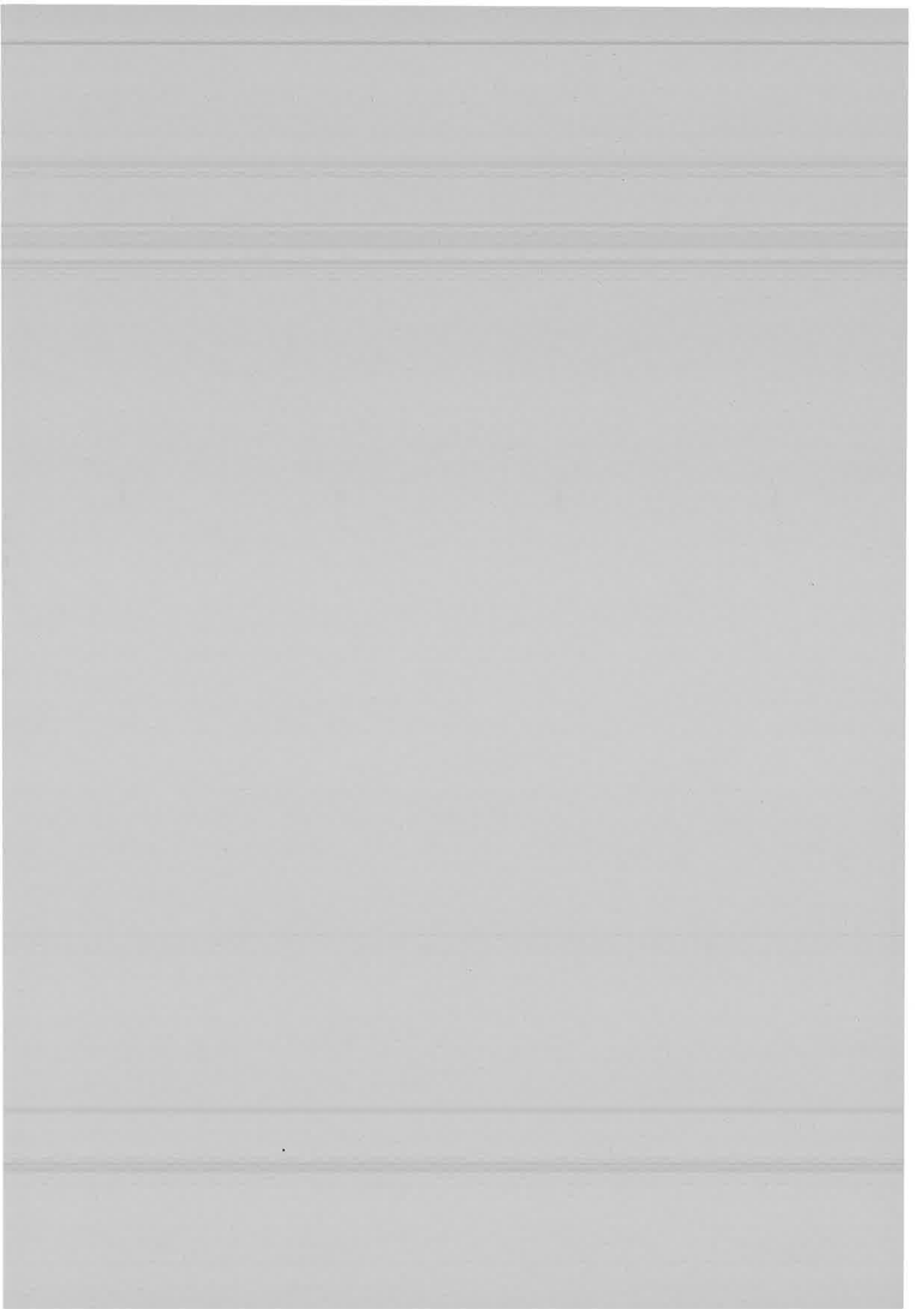
$$A_{n'(1)^2\Sigma_u^+ J'v' \rightarrow n''X^2\Sigma_g^+ J''v''} = 21.42 \mu_{3p \rightarrow 3s}^2 \lambda_{3p \rightarrow 3s}^{-3} \frac{1}{2J' + 1} S_{J'(1)^2\Sigma_u^+ \rightarrow J''X^2\Sigma_g^+} \quad (3.77)$$

$$A_{n'(1)^2\Pi_u J'v' \rightarrow n''X^2\Sigma_g^+ J''v''} = 21.42 \mu_{3p \rightarrow 3s}^2 \lambda_{3p \rightarrow 3s}^{-3} \frac{1}{2J' + 1} S_{J'(1)^2\Pi_u \rightarrow J''X^2\Sigma_g^+} \quad (3.78)$$

$S_{J'(1)^2\Sigma_u^+ \rightarrow J''X^2\Sigma_g^+}$ et $S_{J'(1)^2\Pi_u \rightarrow J''X^2\Sigma_g^+}$ sont les facteurs de Hönl-London et leur somme sur J'' vaut $(2J' + 1)$. La probabilité de désexcitation de l'ensemble des deux états moléculaires $B^2\Pi_u$ et $(1)^2\Sigma_g^+$ à l'infini devient:

$$A_{mol} = 21.42 \mu_{3p \rightarrow 3s}^2 \lambda_{3p \rightarrow 3s}^{-3} \quad (3.79)$$

En utilisant la convention de Whiting pour définir l'opérateur moment dipolaire électronique et les facteurs de Hönl-London, on vérifie que la probabilité de désexcitation du niveau atomique 3p vers l'état atomique 3s est égale à la probabilité de désexcitation de l'ensemble des deux états moléculaires $(1)^2\Pi_u$ et $(1)^2\Sigma_u^+$ vers l'état fondamental à l'infini.





Chapitre 4

Etude de la transition impliquant le puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ de la molécule Na_2

Le but de ce travail est de prédire la possibilité de peupler les niveaux d'un puits à grande distance et d'en observer la fluorescence. S. Magnier, P. Millié, O. Dulieu et F. Masnou ont calculé les courbes de potentiel théoriques de la molécule Na_2 selon la méthode du potentiel modèle et du pseudo-potentiel décrites au chapitre 2. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont en très bon accord. S. Magnier a montré dans sa thèse que, dans la représentation diabatique, la courbe de potentiel ionique $Na^+ + Na(^1S_0)$ croise à moyenne et longue distance les courbes de potentiel covalentes de symétrie $^1\Sigma_g^+$. Dans la représentation adiabatique, les courbes de potentiel moléculaires (3), (4), (5) et $(6)^1\Sigma_g^+$ présentent des structures à moyenne et longue distance, comme des croisements évités, des épaulements ou des puits secondaires, comme le montre la figure 4.1.

L'épaulement de la courbe de potentiel $(4)^1\Sigma_g^+$ et les croisements évités avec les courbes de potentiel $(3)^1\Sigma_g^+$ et $(5)^1\Sigma_g^+$ avaient déjà été observés [32]. Stwalley a récemment analysés ces dernières structures et exploré la partie longue distance du puits de potentiel, jusqu'alors jamais atteinte, grâce à une méthode de double résonance optique-optique. L'état $(6)^1\Sigma_g^+$ de la molécule Na_2 n'a jamais été exploré auparavant et apparaît particulièrement intéressant. En effet, la courbe de potentiel théorique présente un puits secondaires à grande distance ($R \simeq 30.5ua$) et un croisement évité avec la courbe de potentiel $(5)^1\Sigma_g^+$ à $R = 33.21ua$ et $(7)^1\Sigma_g^+$ à $R = 14ua$. Comme l'état excité $(6)^1\Sigma_g^+$ et l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ sont de même symétrie, il faudrait trouver un schéma d'excitation judicieux permettant d'accéder aux niveaux du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$. Il serait alors possible d'observer le cas exotique d'une molécule diatomique vibrant uniquement à grande distance internucléaire. Le groupe expérimental dirigé par le Professeur Tiemann à Hanovre cherche à mettre en évidence l'existence des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de cet état.

Des résultats expérimentaux précis permettraient tout d'abord de tester les calculs théoriques de courbes de potentiel dans ce domaine de distances internucléaires où les forces d'interaction sont de nature diverse et variée. De plus, la connaissance précise de cet état permettrait de peupler des niveaux appartenant à des états électroniques encore plus exci-

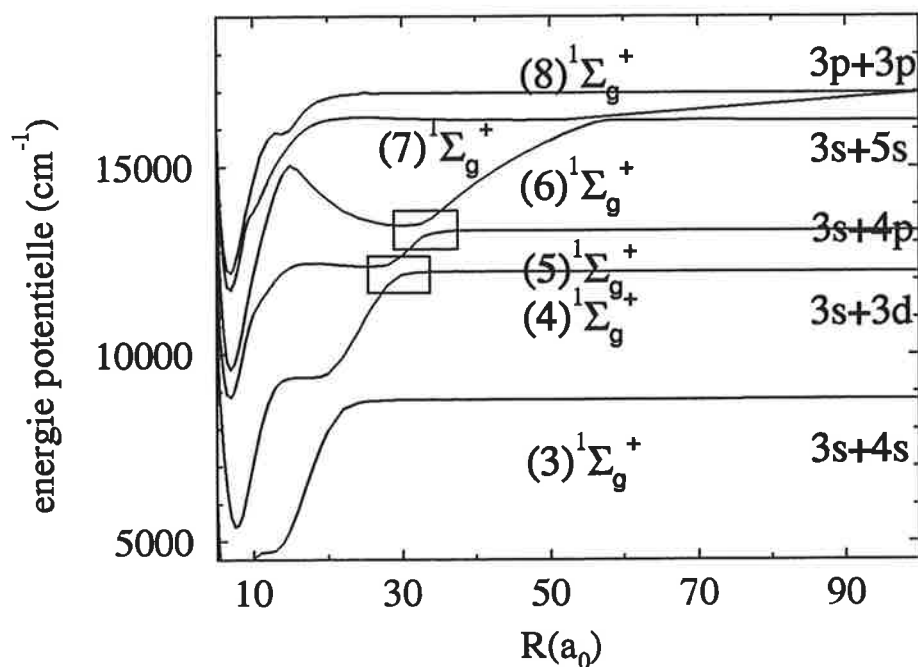


FIG. 4.1 – Croisements évités entre courbes de potentiel *ab initio*, calculées dans le domaine de distances internucléaires compris entre 5 et 100 a_0 , de symétrie $^1\Sigma_g^+$. La trace de l'état ionique diabatique $Na^+ + Na(^1S_0)$ est clairement visible. L'origine des énergies est l'asymptote $Na(3s) + Na(3p)$.

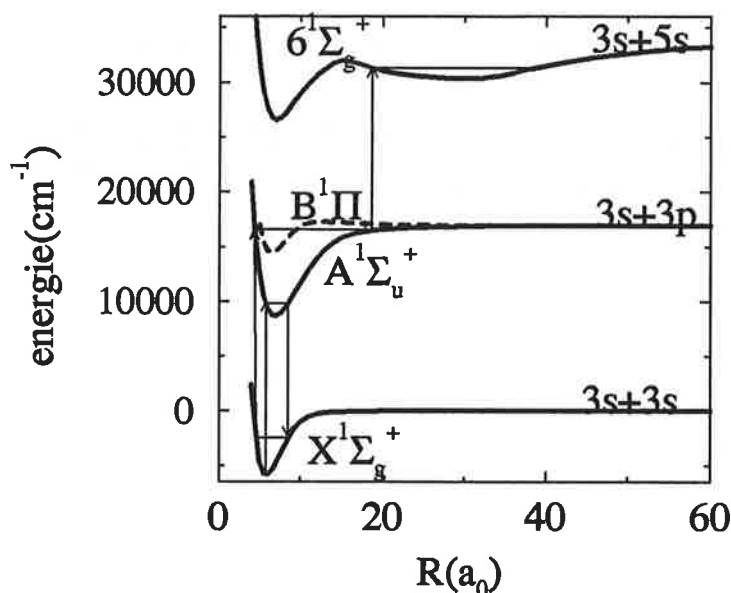


FIG. 4.2 – Population des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ et désexcitation de ces niveaux par le processus de fluorescence vers les états $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$.

tés et de mieux comprendre les processus dynamiques dans lesquels il est impliqué, comme le processus d'energy pooling'. D'autre part, l'état ionique $Na^+ + Na(^1S_0)$ correspond à une configuration électronique différente de l'état covalent. Comme le croisement entre les courbes de potentiel de l'état ionique et de l'état covalent est localisé en distance internucléaire, la fonction électronique de l'état moléculaire adiabatique, et donc les propriétés qui en découlent, changent très rapidement dans ce domaine. Par exemple, la variation brutale du moment dipolaire électronique devrait produire des effets intéressants sur les spectres d'émission de fluorescence des niveaux situés autour du point de croisement. Enfin, la connaissance de ce type de puits permet de prévoir des schémas pour manipuler ou refroidir des molécules.

Le groupe expérimental de Hanovre a déjà effectué des calculs prédictifs permettant de choisir un schéma d'excitation comportant deux phases pour peupler les niveaux de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ à partir des niveaux de l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$. La première phase est d'atteindre un niveau vibrationnel relais $v_A = 90$ à 126 , situé suffisamment haut dans le puits de potentiel de l'état $A^1\Sigma_u^+$, pour que l'extension de la fonction d'onde associée corresponde au domaine de distance internucléaire du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$. Pour cela, un premier laser excite le niveau vibrationnel $v_X = 0$ de l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ vers le niveau vibrationnel $v_A = 17$ de l'état $A^1\Sigma_u^+$. Ce niveau a été choisi car il peuple des niveaux d'énergie plus élevée de l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ par le processus d'émission spontanée. Un second laser excite le niveau vibrationnel $v_X = 31$ en son point tournant interne vers le niveau relais $v_A = 90$ à 126 de l'état $A^1\Sigma_u^+$. La seconde phase consiste à exciter le niveau relais de l'état $A^1\Sigma_u^+$ en son point tournant externe vers un niveau vibrationnel du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ par un troisième laser. Ce schéma d'excitation est montré sur la figure 4.2.

Il s'agit maintenant de prévoir la manière la plus adaptée et la plus efficace de mettre en

évidence l'existence des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$. En calculant des spectres d'émission de fluorescence, on pourra choisir le type de spectroscopie parmi ceux proposés par le groupe expérimental de Hanovre:

- spectres d'émission de fluorescence des niveaux vibrationnels du puits à longue distance vers les niveaux vibrationnels d'états électroniques de symétrie permise ($^1\Sigma_u^+$ ou $^1\Pi_u$). Les courbes de potentiel de ces états sont représentées dans la figure 4.3.

- spectres de perte de fluorescence des niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$ utilisés pour le peuplement des niveaux vibrationnels de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$

- spectres d'émission de fluorescence dans un domaine de fréquence situé autour de la transition atomique $3p \rightarrow 3s$. Cela permettrait d'observer la désexcitation des niveaux d'énergie situés de part et d'autre du seuil de dissociation de l'état $A^1\Sigma_u^+$, associés aux états liés et libres, vers l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$. Cela mettrait en évidence de manière indirecte la fluorescence des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ vers la partie grande distance de l'état $A^1\Sigma_u^+$.

Deux méthodes numériques permettent actuellement de calculer les énergies et états propres dans un puits de potentiel.

Le résultat de ce travail fait l'objet d'un article présenté en première partie, auquel sont ajoutés quelques compléments sur les conventions choisies pour l'opérateur moment dipolaire électronique, sur les raisons de négliger la rotation et la structure fine dans les calculs et sur le processus de prédissociation d'une partie des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$.

Nous disposons actuellement de deux méthodes numériques permettant de calculer les niveaux et fonctions propres d'un état ou de plusieurs états couplés. La méthode itérative de Numérov et la méthode par transformée de Fourier sur une grille de points numérique, récemment développée, seront comparées dans la seconde partie. Les critères sont la précision et la convergence des calculs, la rapidité d'exécution et la place mémoire utilisée sur la machine par le programme. Des tests seront effectués dans le cas simple d'une courbe de potentiel isolée et régulière (état $A^1\Sigma_u^+$), puis dans le cas plus complexe d'une courbe de potentiel présentant un double puits (état $(6)^1\Sigma_g^+$).

Le programme utilisé pour le calcul des spectres d'émission de fluorescence et les durées de vie sera testé dans la troisième partie. Les durées de vie de l'état $A^1\Sigma_u^+$ se désexcitant vers l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ calculées par le programme seront comparées à celles obtenues par la méthode du champ auto-consistant multi-configurations.

Comme les niveaux vibrationnels du puits à grande distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ ne se désexcitent pas seulement vers les niveaux liés des états électroniques d'énergie inférieure, mais aussi vers le continuum de ces états, il faut calculer les spectres d'émission lié-libre. La quatrième partie consistera donc à rappeler la définition d'un continuum et des grandeurs observables attachées aux transitions lié-libre, puis à décrire les critères nécessaires afin de représenter correctement un continuum selon la méthode numérique par transformée de Fourier.

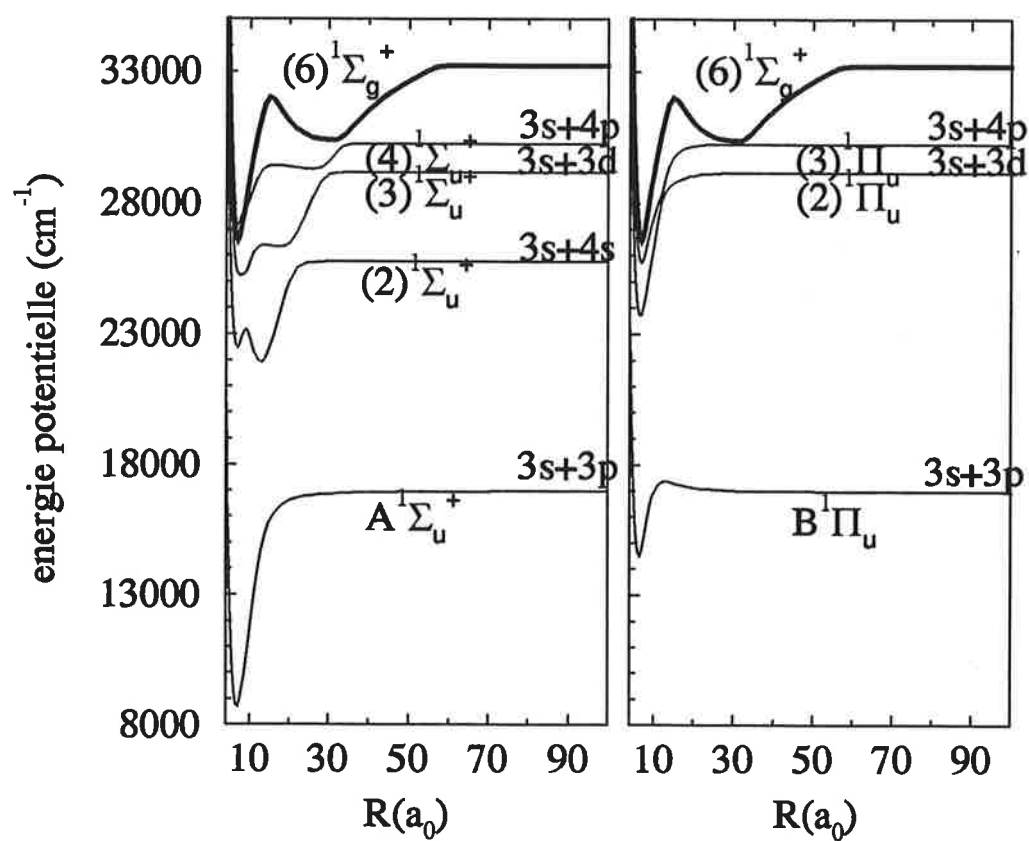


FIG. 4.3 – Courbes de potentiel de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ et des états vers de symétrie permise par les règles de transition dipolaire électrique $^1\Sigma_u^+$ et $^1\Pi_u$.

4.1 Population et durées de vie des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ de la molécule Na_2

4.1.1 Article: 'How to get access to long range states of a Rydberg molecule'

Nous présentons dans ce qui suit l'article regroupant les résultats de ce chapitre, soumis à 'European Physical Journal D'.

4.1.2 Pourquoi ne pas avoir tenu compte de la rotation et de la structure fine?

Dans l'article, nous avons calculé la probabilité d'émission spontanée et la durée de vie pour la transition rotationnelle $J' = 0 \rightarrow J'' = 0$ uniquement. Nous décrivons ci-dessous les raisons de ce choix.

La processus d'émission spontanée a lieu d'un niveau rovibrationnel $E_{n'J'\Lambda'v'}$:

- vers trois niveaux rovibrationnels $E_{n''J''\Lambda''v''}$ avec $J' = J'' - 1, J'', J'' + 1$ dans le cas d'une transition électronique $\sigma \rightarrow \Pi$ (raies P,Q,R) - vers deux niveaux rovibrationnels $E_{n''J''\Lambda''v''}$ avec $J' = J'' - 1, J'' + 1$ dans le cas d'une transition électronique $\sigma \rightarrow \Sigma$ (raies P et R).

La probabilité d'émission spontanée correspondante s'écrit:

$$A_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} = \sum_{J''} A_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} \quad (4.1)$$

où la probabilité d'émission spontanée $A_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''}$ d'un niveau rovibrationnel $E_{n'J'\Lambda'v'}$ vers un niveau rovibrationnel $E_{n''J''\Lambda''v''}$ est donnée par la formule 3.53 du chapitre 3:

$$A_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{64\pi^4}{3h} \bar{\nu}_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''}^3 \times \frac{1}{2J' + 1} s_{J'\Lambda' \rightarrow J''\Lambda''} | \langle n'v'J' | \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''} | n''v''J'' \rangle |^2 \quad (4.2)$$

Tout d'abord, les énergies de transition $\bar{\nu}_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''}$ et les fonctions d'onde rovibrationnelles de l'état final dépendent peu du nombre quantique de rotation J'' de l'état final. Par exemple, les énergies de transition à partir du niveau de rotation $J' = 10$ et $J' = 20$ diffèrent tout au plus de 5 et 10cm^{-1} ce qui représente 0.05 à 0.1% de l'énergie de transition pour les raies P, Q et R dans le cas d'une transition électronique $\sigma \rightarrow \Pi$ et pour les raies P et R dans le cas d'une transition $\sigma \rightarrow \Sigma$. Il suffit donc de calculer les probabilités de transition pour une seule transition rotationnelle parmi les deux ou trois raies rotationnelles permises. Nous choisissons la raie Q ($J'' = J'$). L'énergie de transition $\bar{\nu}_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''=J'\Lambda''v''}$ et le moment dipolaire $| \langle n'v'J' | \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''} | n''v''J'' = J' \rangle |$ peuvent être sortis de la somme sur le nombre quantique de rotation J'' dans l'expression de la probabilité d'émission spontanée 4.1. On obtient:

$$\bar{A}_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''=J'\Lambda''v''} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{64\pi^4}{3h} \bar{\nu}_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''=J'\Lambda''v''}^3 \times | \langle n'v'J' | \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''} | n''v''J'' = J' \rangle |^2 \sum_{J''} \frac{1}{2J' + 1} s_{J'\Lambda' \rightarrow J''\Lambda''} \quad (4.3)$$

Comme la somme des facteurs de Hönl-London est égale à un, comme décrit par la formule 3.51 du chapitre 3, la probabilité d'émission spontanée devient:

$$\begin{aligned} \bar{A}_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''=J'\Lambda''v''} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{64\pi^4}{3h} \bar{\nu}_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''=J'\Lambda''v''}^3 \\ &| \langle n'v'J' | \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''} | n''v''J'' = J' \rangle |^2 \end{aligned} \quad (4.4)$$

D'autre part, on considère que les énergies de transition $\bar{\nu}_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''}$ et les fonctions d'onde rovibrationnelles de l'état initial varient peu en fonction du nombre quantique de rotation J' de l'état initial. Par exemple, la table 4.1 contient les énergies de transition des raies fictives Q à partir des niveaux rotationnels $J' = 0$ et $J' = 20$ pour la transition électronique $(6)^1\sigma_g^+(puitsexterne) \rightarrow A^1\Sigma_u^+$ dans le cas de plusieurs transitions vibrationnelles. L'énergie de transition varie tout au plus de 44cm^{-1} de $J' = 0$ à $J' = 20$.

transition vibrationnelle	$J' = 0$	$J' = 20$
$v_6 = 0 \rightarrow v_A = 0$	21664.88	21620.71
$v_6 = 0 \rightarrow v_A = 170$	13440.26	13441.74
$v_6 = 100 \rightarrow v_A = 0$	23038.63	22995.36
$v_6 = 100 \rightarrow v_A = 170$	14813.98	14816.39

TAB. 4.1 – Energie de la transition $(6)^1\Sigma_g^+(puitsexterne), J', v' \rightarrow A^1\Sigma_u^+, J'' = J', v''$ de la molécule Na_2 pour $J' = 0$ et $J' = 20$.

Ainsi, comme la variation relative de l'énergie de transition $\bar{\nu}_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''}$ et du moment dipolaire de transition $| \langle n'v'J' | \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''} | n''v''J'' \rangle |$ en fonction de J' et de J'' est faible, il suffit de calculer les probabilités de transition entre niveaux vibrationnels pour une seule transition rotationnelle. Dans l'article, on choisit de calculer les probabilités de transition et les durées de vie pour la transition rotationnelle fictive $J' = 0 \rightarrow J'' = 0$ (car interdite) dont l'expression est:

$$\begin{aligned} \bar{A}_{n'J'=0\Lambda'v' \rightarrow n''J''=0\Lambda''v''} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{64\pi^4}{3h} \bar{\nu}_{n'J'=0\Lambda'v' \rightarrow n''J''=0\Lambda''v''}^3 \\ &| \langle n'v'J' = 0 | \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''} | n''v''J'' = 0 \rangle |^2 \end{aligned} \quad (4.5)$$

Ces approximations introduisent tout au plus une erreur de 0.5% sur les probabilités de transition et les durées de vie. Par exemple, la probabilité de transition détectée est constante quand l'émission a lieu à partir du niveau $J' = 0$ ou $J' = 20$ et il faudra balayer au maximum de 44cm^{-1} vers les petites fréquences pour détecter la partie du spectre correspondant à la désexcitation du niveau rotationnel $J' = 20$.

D'autre part, dans ce travail préliminaire, nous n'avons pas tenu compte de la structure fine dans le cas des états $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$, qui sont corrélés à l'état des atomes séparés $Na(3s) + Na(3p)$. En effet, l'opérateur moléculaire de couplage spin-orbite est la somme des opérateurs atomiques de couplage spin-orbite pour chaque électron. Les états du cas (a) de Hund sont développés sur les états des atomes séparés. Les états de structure fine sont obtenus en diagonalisant la matrice dont les éléments sont l'opérateur moléculaire de couplage spin-orbite projeté sur les états du cas (a) de Hund. Les états $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$ à courte distance

rejoignent progressivement les états $\Omega = 0$ et $\Omega = 1$, qui sont corrélés à l'état des atomes séparés $Na(3s) + Na(3p_{3/2})$. Comme l'écart de structure fine de l'atome de sodium Na dans l'état $3p$ est de $17.19cm^{-1}$, l'asymptote $Na(3s) + Na(3p_{3/2})$ est située $5.73cm^{-1}$ au dessus de l'asymptote $Na(3s) + Na(3p)$ et l'asymptote $Na(3s) + Na(3p_{1/2})$ est située $11.46cm^{-1}$ au dessous. La partie du spectre située dans le domaine d'énergie situé entre les deux asymptotes du cas (c) ne sera pas correctement décrite. Cependant, comme la fenêtre de détection expérimentale est de $10cm^{-1}$, on s'attend à ce que les interprétations qui en découlent soient approximativement les mêmes. Seule la continuité au travers du seuil de dissociation sera légèrement altérée.

4.1.3 Vérification des conventions choisies pour la définition de l'opérateur moment dipolaire

Le calcul de la force de raie nécessite: - les énergies et les fonctions d'onde des états électroniques concernés par la transition: ce point sera développé dans le paragraphe 4.2.3 pour l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ où seuls les niveaux liés nous intéressent, puis dans le paragraphe 4.4.2 pour les états $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$ où les niveaux liés et du continuum sont impliqués dans les processus étudiés.

- le moment de transition dipolaire électrique: nous utiliserons celui calculé par S. Magnier.

Cependant, il faut vérifier que les conventions choisies par S. Magnier pour la définition de l'opérateur moment dipolaire électrique sont identiques à celles de Whiting, utilisées dans ce travail. Pour cela, nous vérifions le comportement asymptotique des moments dipolaires.

La molécule Na_2 est modélisée par deux coeurs polarisables autour desquels gravitent deux électrons de valence. La valeur asymptotique du moment dipolaire électronique est calculée en projetant l'opérateur moment dipolaire, défini selon les conventions de Whiting décrites dans le paragraphe 3.4.2, sur les états moléculaires, concernés par la transition, développés sur les états des atomes séparés. Lorsque la distance entre les deux atomes devient très grande, les deux électrons sont indiscernables; l'énergie moléculaire est inchangée par inversion des coordonnées des noyaux (c'est à dire quand les électrons 1 et 2 sont respectivement attachés au noyau A et B ou au noyau B et A); l'énergie moléculaire est inchangée par échange d'excitation entre les deux électrons chacun étant situé sur un centre donné. En revanche, les deux noyaux sont suffisamment éloignés l'un de l'autre pour ne pas considérer l'échange des électrons. L'opérateur moment dipolaire électronique $\vec{\mu}$ s'écrit comme la somme des deux opérateurs moment dipolaire atomique:

$$\vec{\mu} = e(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \quad (4.6)$$

où e est la charge de l'électron et \vec{r}_1 et \vec{r}_2 les vecteurs positions des deux électrons repérés par rapport au centre de masse des deux noyaux. L'opérateur \vec{r}_1 n'agit que sur les états atomiques de l'électron 1 et l'opérateur \vec{r}_2 n'agit que sur les états atomiques de l'électron 2. L'ion moléculaire Na_2^+ ne possède qu'un électron de valence, la molécule Na_2 en possède deux: il faut vérifier si cela introduit un facteur statistique supplémentaire dans les fonctions d'onde. Nous comparons le moment dipolaire électronique calculé à $R = 100ua$ par S. Magnier dans

le cadre de la méthode du potentiel modèle et le moment dipolaire électronique asymptotique au moment dipolaire atomique correspondant à la transition entre états des atomes séparés. Les transitions étudiées sont les suivantes pour le système Na_2^+ :

$$(2)^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+ \quad (4.7)$$

$$B^2\Pi_u \rightarrow X^2\Sigma_g^+ \quad (4.8)$$

et pour le système Na_2 :

$$A^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+ \quad (4.9)$$

$$B^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+ \quad (4.10)$$

$$(6)^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+ \quad (4.11)$$

$$(6)^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Pi_u \quad (4.12)$$

Les moments dipolaires électroniques correspondant aux transitions moléculaires et atomiques sont regroupés dans la table suivante; ils sont exprimés en Debye ($1\text{De}=0.393426\text{ua}$).

Le calcul *ab initio* et le calcul asymptotique donnent la même valeur du moment dipolaire électronique pour les transitions $(2)^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ et $B^2\Pi_u \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ de l'ion moléculaire Na_2^+ et pour les transitions $A^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ et $B^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ de la molécule Na_2 . Les moments dipolaires électroniques correspondant à ces transitions sont en accord avec les calculs MCSCF obtenus par la méthode du champ auto-consistant multi-configurations [33].

D'autre part, les états de départ $(2)^2\Sigma_u^+$ et $B^2\Pi_u$ de l'ion moléculaire Na_2^+ sont corrélés à l'état des atomes séparés $Na^+(^1S_0) + Na(3p)$. L'état d'arrivée $X^2\Sigma_g^+$ est corrélé à l'état des atomes séparés $Na^+(^1S_0) + Na(3s)$. L'ion moléculaire Na_2^+ ne possède qu'un électron de valence: les transitions moléculaires à grande distance 4.7 et 4.8 sont formellement équivalentes à la transition atomique $Na(3p) \rightarrow Na(3s)$. En effet, l'opérateur moment dipolaire électronique s'écrit $\vec{\mu} = e\vec{r}$, comme l'opérateur moment dipolaire atomique. De plus, les fonctions d'onde moléculaires sont développées sur la base d'un seul état atomique. On vérifie que le moment dipolaire électronique asymptotique correspondant aux transitions 4.7 et 4.8 de l'ion moléculaire Na_2^+ est égal au moment dipolaire atomique de la transition $Na(3p) \rightarrow Na(3s)$.

Les états de départ $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$ de la molécule Na_2 sont corrélés à l'état des atomes séparés $Na(3s) + Na(3p)$. L'état d'arrivée $X^1\Sigma_g^+$ est corrélé à l'état des atomes séparés $Na(3s) + Na(3s)$, où les deux électrons de valence sont dans le même état atomique $3s$. L'état électronique $X^1\Sigma_g^+$, développé sur la base des atomes séparés, s'écrit:

	Cas moléculaire Calcul ab initio	Cas moléculaire Calcul asymptotique		Cas atomique
$(2)^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$	$R = 30ua$ 6.354	6.405	$3p_\sigma \rightarrow 3s$	6.405
$(1)^2\Pi_u \rightarrow X^2\Sigma_g^+$	$R = 30ua$ 6.326	6.405	$3p_\pi \rightarrow 3s$	6.405
$A^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	$R = 100ua$ 9.005	9.058	$3p_\sigma \rightarrow 3s$	6.405
$B^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	$R = 100ua$ 9.004	9.058	$3p_\pi \rightarrow 3s$	6.405
$(6)^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+$	$R = 100ua$ 1.377	1.370	$5s \rightarrow 3p_\sigma$	1.371
$(6)^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Pi_u$	$R = 100ua$ 1.360	1.370	$5s \rightarrow 3p_\pi$	1.371

TAB. 4.2 – Moments dipolaires électroniques, exprimés en Debye, de différentes transitions entre états électroniques de la molécule Na_2 et de l'ion moléculaire Na_2^+ . Comparaison au moment dipolaire atomique des transitions correspondantes.

$$\begin{aligned}
|X^1\Sigma_g^+ \rangle = |0000 \rangle = \frac{1}{2} [& |0_{3s} \uparrow \rangle_A \quad |0_{3s} \downarrow \rangle_B \\
& - |0_{3s} \downarrow \rangle_B \quad |0_{3s} \uparrow \rangle_A \\
& + |0_{3s} \uparrow \rangle_B \quad |0_{3s} \downarrow \rangle_A \\
& - |0_{3s} \downarrow \rangle_A \quad |0_{3s} \uparrow \rangle_B]
\end{aligned} \quad (4.13)$$

Le moment dipolaire électronique est donc égal à:

$$\langle X^1\Sigma_g^+ | \mu_0^{(1)} | A^1\Sigma_u^+ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_0^{3s-3s}(1) + \mu_0^{3s-3s}(2)) \quad (4.14)$$

où $\mu_0^{3s-3s}(1)$ est le moment dipolaire atomique de l'électron 1 et $\mu_0^{3s-3s}(2)$ le moment dipolaire atomique de l'électron 2. On obtient finalement:

$$\langle X^1\Sigma_g^+ | \mu_0^{(1)} | A^1\Sigma_u^+ \rangle = \sqrt{2} \mu_0^{3s-3s} \quad (4.15)$$

Comme les deux électrons de la molécule Na_2 dans l'état $X^1\Sigma_g^+$ à l'infini sont indiscernables et dans le même état atomique $3s$, l'électron $3p$ dans l'état des atomes séparés pourra se désexciter sur un coeur ou sur l'autre. La probabilité de transition entre états moléculaires est donc deux fois plus grande que la probabilité de transition atomique $Na(3p) \rightarrow Na(3s)$. Le moment dipolaire électronique calculé par S. Magnier, pour les transitions $A^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ et $B^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ de la molécule Na_2 , vérifie bien les conventions de Whiting.

Le calcul ab initio et le calcul asymptotique donnent la même valeur du moment dipolaire électronique pour les transitions $(6)^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+$ et $(6)^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Pi_u$ de la molécule Na_2 .

D'autre part, l'état de départ $(6)^1\Sigma_g^+$ est corrélié à l'état des atomes séparés $Na(3s) + Na(5s)$, où les deux électrons de valence sont dans un état atomique différent. L'état électronique $(6)^1\Sigma_g^+$, développé sur la base des atomes séparés, s'écrit:

$$\begin{aligned} |(6)^1\Sigma_g^+ \rangle = |0000 \rangle = & \frac{1}{2} [|0_{3s} \uparrow \rangle_A + |0_{5s} \downarrow \rangle_B \\ & - |0_{5s} \downarrow \rangle_B + |0_{3s} \uparrow \rangle_A \\ & + |0_{3s} \uparrow \rangle_B + |0_{5s} \downarrow \rangle_A \\ & - |0_{5s} \downarrow \rangle_A + |0_{3s} \uparrow \rangle_B] \end{aligned} \quad (4.16)$$

Les états d'arrivée $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$ de la molécule Na_2 sont corréliés à l'état des atomes séparés $Na(3s) + Na(3p)$. Le moment dipolaire électronique est donc égal à:

$$\langle (6)^1\Sigma_g^+ | \mu_0^{(1)} | A^1\Sigma_u^+ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_0^{3s-5s}(1) + \mu_0^{3s-3s}(2)) \quad (4.17)$$

où $\mu_0^{3s-5s}(1)$ est le moment dipolaire atomique de l'électron 1 et $\mu_0^{3s-3s}(2)$ le moment dipolaire atomique de l'électron 2. On cherche à comparer le moment dipolaire des transitions électroniques $(6)^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+$ et $(6)^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Pi_u$ au moment dipolaire atomique de la transition $Na(5s) \rightarrow Na(3p)$. Comme les électrons de la molécule Na_2 dans l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ à l'infini sont indiscernables mais dans un état atomique différent (3s et 5s), l'électron 5s dans l'état des atomes séparés ne pourra se désexciter que sur le coeur portant l'électron dans l'état atomique 3p. La probabilité de transition entre états moléculaires est donc égale à la probabilité de transition atomique $Na(3p) \rightarrow Na(3s)$. Le moment dipolaire électronique calculé par S. Magnier, pour les transitions $(6)^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+$ et $(6)^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Pi_u$ de la molécule Na_2 , vérifie bien les conventions de Whiting et peut directement être utilisé dans les calculs de probabilité.

4.1.4 Probabilité d'émission spontanée à partir de niveaux peuplés de manière non statistique

Dans le paragraphe 3.4.1 du chapitre précédent, nous avons calculé la probabilité d'émission spontanée à partir de niveaux rotationnels peuplés statistiquement. Or, l'expérience à laquelle nous nous intéressons consiste à peupler les niveaux rotationnels du puits secondaire de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ par une lumière polarisée π à partir de niveaux rotationnels du fondamental peuplés statistiquement. Les sous-niveaux magnétiques d'un niveau rotationnel de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ sont tous peuplés mais de manière non statistique. Nous cherchons donc à calculer la force de raie d'un sous-niveau magnétique du haut $E_{n'J'M'\Lambda'v'}$ vers l'ensemble des sous-niveaux magnétiques du bas $E_{n''J''M''\Lambda''v''}$:

$$S_{n'J'M'\Lambda'v' \rightarrow n''J''M''\Lambda''v''} = \sum_{M''} |D_{n'J'M'\Lambda'v' \rightarrow n''J''M''\Lambda''v''}|^2 \quad (4.18)$$

où $|D_{J'M'\Lambda'v' \rightarrow J''M''\Lambda''v''}| = |\langle J'M'\Lambda'v' | \hat{D} | J''M''\Lambda''v'' \rangle|$ est le moment de transition moléculaire et \hat{D} est l'opérateur dipolaire électrique. L'expression de la force de raie est celle donnée par la formule 3.45, sauf que, contrairement au cas précédent, on ne moyenne pas sur les sous-niveaux magnétiques de départ:

$$S_{n'J'M'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} = (2J' + 1)(2J'' + 1) \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Lambda' & q & \Lambda'' \end{pmatrix}^2 \times |\langle n'v'J' | \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''} | n''v''J'' \rangle|^2 \times \sum_{M''} \sum_{pp'} (-1)^{p+p'} \epsilon_{-p}^{(1)} \epsilon_{-p'}^{(1)*} \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -M' & p & M'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -M' & p' & M'' \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

Comme une des règles de sélection est $\Delta M = M' - M'' = p$, il s'en suit que $p = p'$. Comme $(-1)^{2p} |\epsilon_{-p}^{(1)}|^2 = 1$, l'expression de la force de raie devient:

$$S_{n'J'M'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} = (2J' + 1)(2J'' + 1) \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Lambda' & q & \Lambda'' \end{pmatrix}^2 \times |\langle n'v'J' | \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''} | n''v''J'' \rangle|^2 \times \sum_{M''} \sum_p \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -M' & p & M'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -M' & p & M'' \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

La somme sur p et M'' des 3-j se simplifie par les techniques de calcul angulaire:

$$\sum_{M''} \sum_p \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -M' & p & M'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -M' & p & M'' \end{pmatrix} = \frac{1}{2J' + 1} \quad (4.21)$$

L'expression de la force de raie devient:

$$S_{n'J'M'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} = \frac{1}{2J' + 1} (2J' + 1)(2J'' + 1) \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Lambda' & q & \Lambda'' \end{pmatrix}^2 \times |\langle n'v'J' | \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''} | n''v''J'' \rangle|^2 \quad (4.22)$$

La force de raie d'un sous-niveau magnétique d'un niveau rotationnel J' associé à l'état $|n'J'M'\Lambda'v' \rangle$ vers l'ensemble des sous-niveaux magnétiques d'un niveau rotationnel J'' $|n''J''M''\Lambda''v'' \rangle$ d'une molécule diatomique s'écrit finalement:

$$S_{n'J'\Lambda'v'M' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} = \frac{1}{2J' + 1} s_{J'\Lambda' \rightarrow J''\Lambda''} |\langle n'v'J'M' | \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''} | n''v''J'' \rangle|^2 \quad (4.23)$$

où $s_{J'\Lambda' \rightarrow J''\Lambda''}$ est le facteur de Hönl-London défini au chapitre précédent par la formule 3.50. On vérifie que l'on retrouve la même expression de la force de raie et de la probabilité d'émission spontanée que dans le cas d'une population statistique des sous-niveaux magnétiques de départ. La population non statistique des sous-niveaux magnétiques de départ intervient dans les équations couplées d'évolution temporelle des populations des différents niveaux impliqués dans les transitions étudiées.

4.1.5 Convolution d'un spectre théorique par une fonction de détection

Jusqu'à maintenant, la grandeur calculée caractérisant la transition entre niveaux liés est la probabilité d'émission spontanée; la grandeur calculée caractérisant la transition d'un niveau lié vers un niveau du continuum est la densité de probabilité. Afin d'obtenir des spectres homogènes et de les comparer aux spectres expérimentaux, nous allons convoluer ces grandeurs par la fonction de détection.

Un appareil détecte N photons émis lors de la transition d'un niveau vibrationnel lié vers des niveaux liés ou du continuum d'énergie comprise dans la fenêtre de détection centrée sur l'énergie E_0 .

Dans le cas d'une transition entre niveaux liés, l'appareil voit N photons de même énergie et la probabilité d'émission spontanée totale est la somme des probabilités d'émission spontanée associée à chaque raie. Sur le spectre expérimental, on observe un seul pic spectral situé à l'énergie E_0 et d'intensité $A_{v'v_0}$. Son expression est donnée par l'équation 4.24

$$A_{v'v_0} = \sum_{v''}^{v''+\Delta v''} f(v_0 - v'') A_{v'v''} \quad (4.24)$$

$A_{v'v''}$ est la probabilité d'émission spontanée du niveau vibrationnel v' vers le niveau vibrationnel v'' . $f(v_0 - v'')$ est la valeur de la fonction de convolution à l'énergie E'' du niveau vibrationnel v'' . Le nombre quantique v'' du niveau initial varie de $\Delta v''$ dans la fenêtre de détection.

Dans le cas d'une transition d'un niveau lié vers un domaine d'énergie du continuum, la probabilité d'émission spontanée totale est la somme des probabilités d'émission spontanée associée à chaque énergie de transition. Sur le spectre expérimental, on observe un seul point situé à l'énergie E_0 et d'intensité $A_{v'E_0}$. Son expression est donnée par l'équation 4.25:

$$A_{v'E_0} = \int_{E''}^{E''+\Delta E''} f(E_0 - E'') \frac{dA_{v'E''}}{dE''} dE'' \quad (4.25)$$

$\frac{dA_{v'E''}}{dE''}$ est la densité de probabilité du niveau vibrationnel v' vers l'énergie E'' d'un état du continuum. $f(E_0 - E'')$ est la valeur de la fonction de convolution à l'énergie E'' . L'énergie E'' des états du continuum varie de $\Delta E''$ dans la fenêtre de détection.

Comme décrit dans le paragraphe 4.4.2, les états du continuum sont calculés par la méthode de représentation sur une grille de Fourier. Ils sont artificiellement discrétisés par la borne supérieure de la grille, équivalente à un mur de potentiel. Ces niveaux sont alors repérés par un nombre v'' qui n'a pas de signification physique. Nous allons donc passer de la variable énergie E'' continue à la variable v'' discrète. La probabilité de transition devient:

$$A_{v'E_0} = \int_{E''}^{E''+\Delta E''} f(E_0 - E'') \times \rho_{E''} A_{v'v''} \times \frac{1}{\rho_{E''}} dv''$$

$$A_{v'E_0} = \sum_{v''}^{v''+\Delta v''} f(v_0 - v'') A_{v'v''} \quad (4.26)$$

$A_{v',v''}$ est la probabilité d'émission spontanée du niveau vibrationnel v' vers le niveau du continuum artificiellement discrétisé et repéré par le nombre v'' . $f(v_0 - v'')$ est la valeur de la fonction de convolution à l'énergie E'' du niveau v'' .

Ainsi, la convolution d'une probabilité ou d'une densité de probabilité est formellement identique.

Il s'agit maintenant de choisir la fonction d'appareil $f(E_0 - E'')$, sachant que la fenêtre de détection expérimentale a une largeur de $2\sigma = 10\text{cm}^{-1}$.

Dans le cas d'une fonction marche, l'appareil détecte avec une efficacité de 100% les photons dont l'énergie est située dans l'intervalle de détection 2σ et ne détecte pas les autres photons. La fonction de convolution est

$$f(E_0 - E'') = 1 \quad \text{pour } E_0 - \sigma < E'' < E_0 + \sigma \quad (4.27)$$

$$f(E_0 - E'') = 0 \quad \text{pour } E'' < E_0 - \sigma \text{ et } E'' > E_0 + \sigma \quad (4.28)$$

Si la fonction de détection est une fonction gaussienne de l'énergie, l'appareil détecte avec une efficacité de 100% les photons dont l'énergie est située au centre de la fenêtre de détection et avec une efficacité décroissante les photons dont l'énergie s'écarte du centre de la fenêtre. La fonction de convolution est donnée par l'expression 4.29:

$$f(E'' - E_0) = e^{-\frac{(E'' - E_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (4.29)$$

Un exemple de spectre est donné pour la transition $(6)^1\Sigma_g^+, v_6 = 0 \rightarrow A^1\Sigma_u^+$. Le niveau vibrationnel $v_6 = 0$ se désexcite uniquement vers des niveaux liés. La probabilité de transition et sa convolution par différentes fonctions d'appareil sont montrés dans la figure 4.4.

Si la fonction de détection est une fonction marche, on obtient des marches artificielles en comparaison de la probabilité non convoluée car la probabilité n'est pas modulée sur l'intervalle de détection et les différentes contributions sont sommées.

Si la fonction de détection est une gaussienne, il n'est matériellement pas possible d'intégrer sur un domaine d'énergie infini: il faut tronquer l'intervalle de détection. Nous effectuons deux calculs où la troncature est effectuée lorsque la valeur de la gaussienne est égale à 10% et 1% de son maximum. Sur la figure 4.4, on voit que la probabilité convoluée par une gaussienne est de bien meilleure qualité lorsque la troncature est effectuée à 1% du sommet de la gaussienne.

Un autre exemple de spectre est donné pour la transition $(6)^1\Sigma_g^+, v_6 = 10 \rightarrow A^1\Sigma_u^+$. Le niveau vibrationnel $v_6 = 10$ se désexcite vers des niveaux liés et le continuum. La probabilité de transition et sa convolution par une fonction gaussienne, tronquée à 1% de sa valeur maximale, sont montrés dans la figure 4.5.

4.1.6 Prédissociation des niveaux vibrationnels de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$

Les états diabatiques covalents de symétrie $^1\Sigma_g^+$ croisent la courbe ionique de l'état fondamental $Na^+ + Na(^1S_0)$ aux moyennes et grandes distances internucléaires. Comme le montre

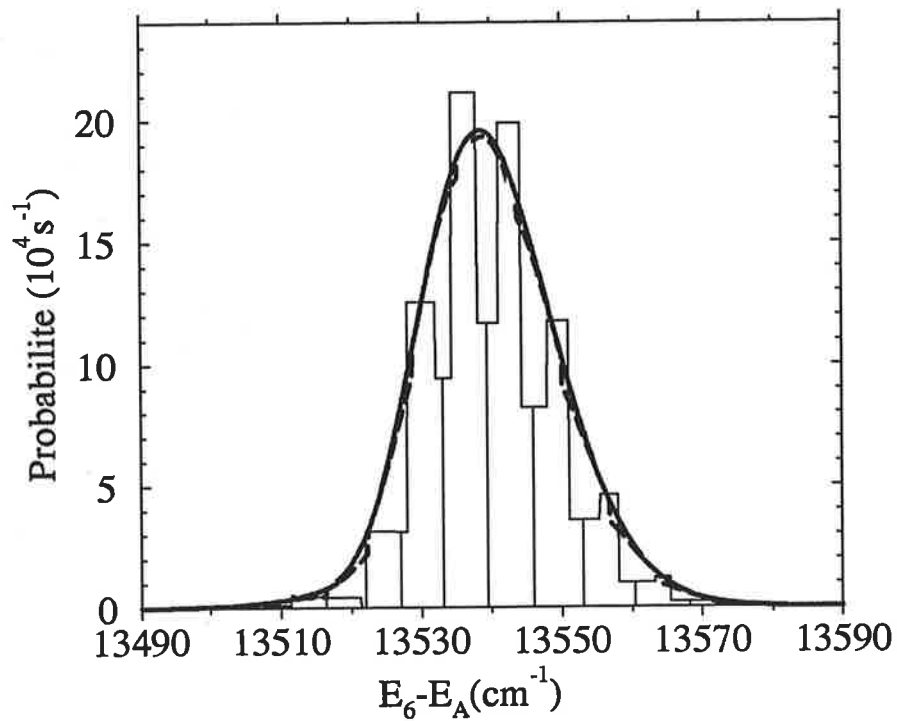


FIG. 4.4 – Convolution de la probabilité d'émission spontanée par différentes fonctions d'appareil pour la transition $(6)^1\Sigma_g^+, v_6 = 0 \rightarrow A^1\Sigma_u^+$. Batons: probabilité non convoluée; trait plein: fonction marche; trait plein gras: fonction gaussienne tronquée à 1%; tirets gras: fonction gaussienne tronquée à 10%.

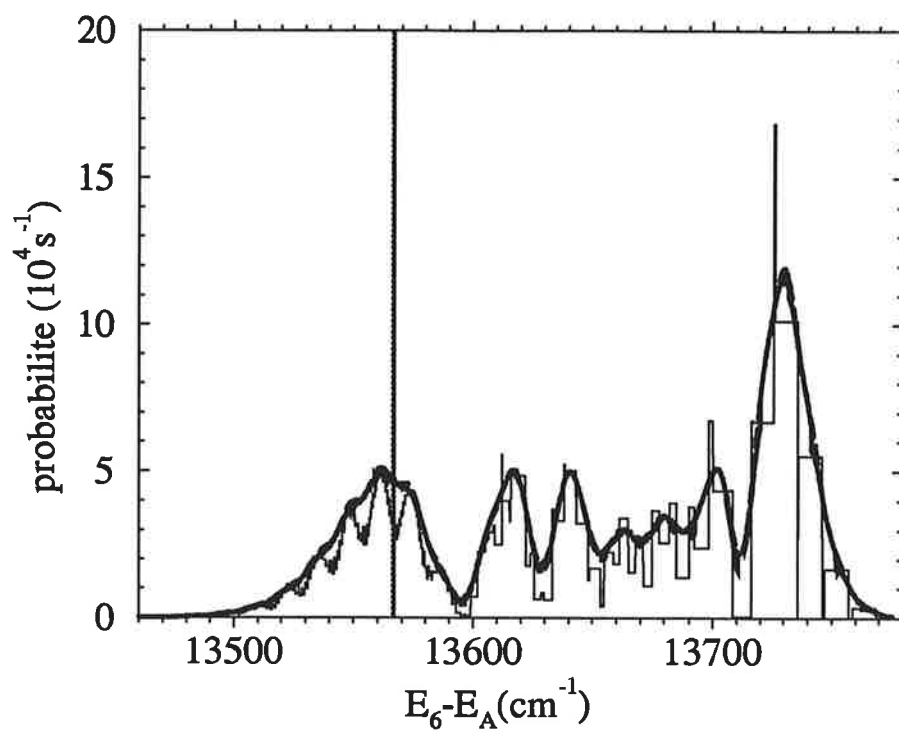


FIG. 4.5 – Convolution de la probabilité d'émission spontanée par différentes fonctions d'appareil pour la transition $(6)^1\Sigma_g^+, v_6 = 10 \rightarrow A^1\Sigma_u^+$. Trait plein: fonction marche; trait plein gras: fonction gaussienne tronquée à 1%; tirets gras: fonction gaussienne tronquée à 10%.

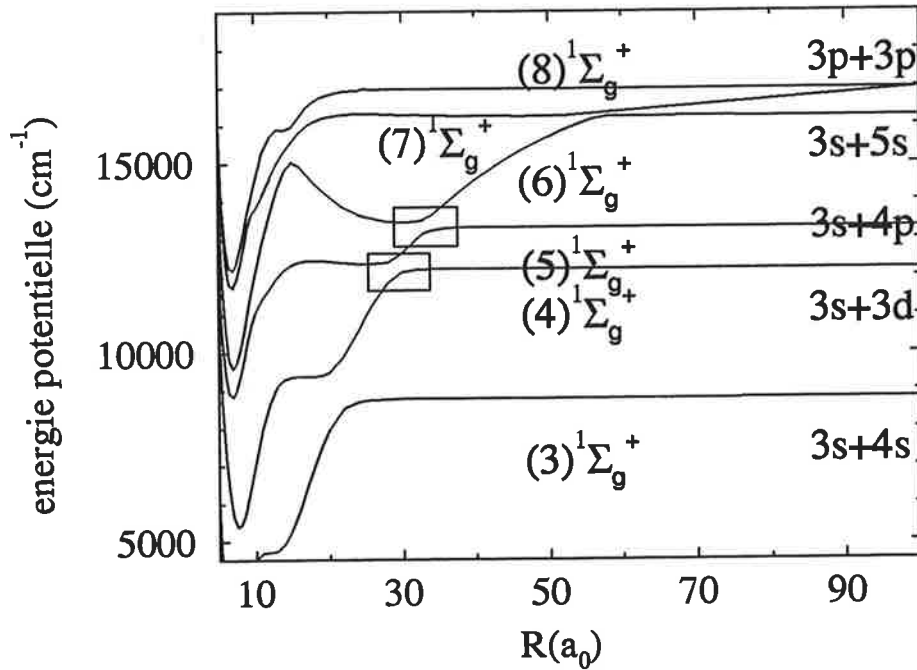


FIG. 4.6 – Croisements évités entre courbes de potentiel *ab initio*, calculées dans le domaine de distances internucléaires compris entre 5 et 100ua, de symétrie $^1\Sigma_g^+$. La trace de l'état ionique diabatique $Na^+ + Na(^1S_0)$ est clairement visible. L'origine des énergies est l'asymptote $Na(3s) + Na(3p)$.

la figure 4.6, dans la représentation adiabatique, les états moléculaires de symétrie $^1\Sigma_g^+$, calculés par la méthode du pseudo-potential [13] présentent des croisements évités à grande distance.

Dans mon cas, je cherche à calculer les spectres d'émission spontanée et les durées de vie des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$. Comme le montre la figure 4.7, les courbes de potentiel des états moléculaires $(5)^1\Sigma_g^+$ et $(6)^1\Sigma_g^+$ présentent un croisement évité à $R_n = 33.21ua$ dans le domaine d'énergie des niveaux vibrationnels de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ qui m'intéressent.

Il s'agit donc de savoir si les niveaux vibrationnels de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ se prédissocient, par couplage radial, de manière significative vers les niveaux du continuum de l'état $(5)^1\Sigma_g^+$ qui est corrélié à l'état des atomes séparés $Na(3s) + Na(4p)$.

Le croisement évité entre les deux courbes de potentiel des états $(5)^1\Sigma_g^+$ et $(6)^1\Sigma_g^+$ est très localisé autour du point de croisement. Pour calculer la probabilité de passage au croisement, on utilise donc le modèle semi-classique de Landau-Zener linéaire où les deux états diabatiques sont développés au premier ordre de la distance internucléaire R . La probabilité de passer d'un état adiabatique à l'autre en un seul passage est p :

$$p = e^{-2\pi \frac{|V_{12}|^2}{v_{R_n} (E_{v_1, a} - E_{v_2, b}) \Delta F_n}} \quad (4.30)$$

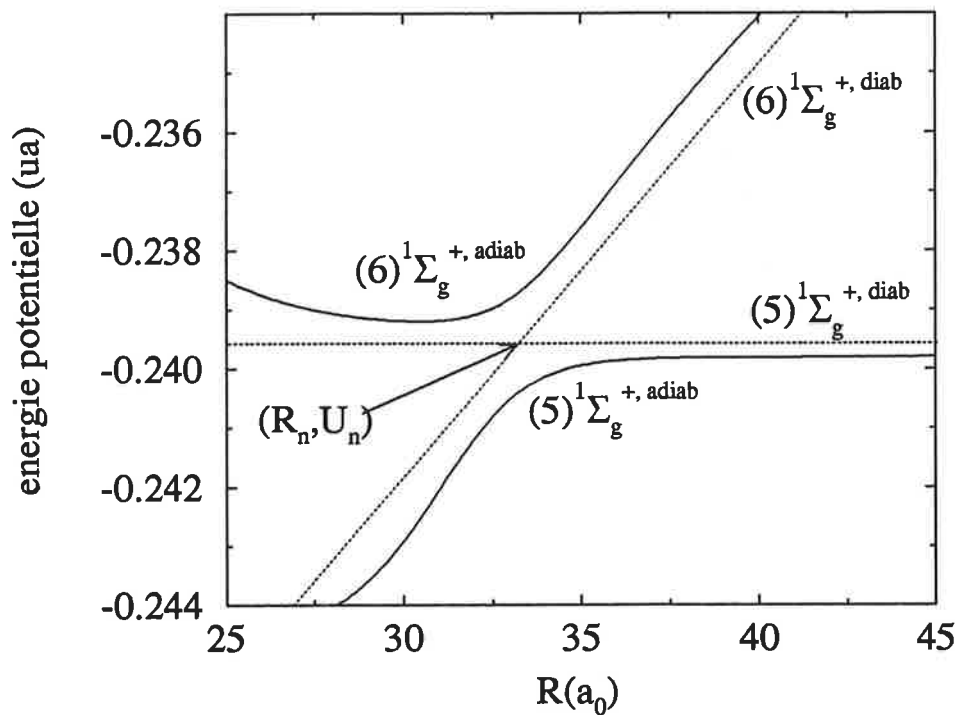


FIG. 4.7 – Croisement évité entre les courbes de potentiel de symétrie $(5)^1\Sigma_g^+$ et $(6)^1\Sigma_g^+$. L'origine des énergies est l'asymptote $Na^+(^1S_0) + Na^+(^1S_0)$.

- R_n est la distance internucléaire à laquelle est situé le point de croisement, $R_n = 33.214 \pm 0.006ua$

- $v_{R_n}(E_{v6}, b)$ est la vitesse radiale relative des deux noyaux au point de croisement, elle est égale à:

$$v_{R_n}(E_{v6}, b) = \left[\frac{2E_{v6}}{\mu} (E_{v6} - U_n - \frac{b^2}{R_n^2} E_{v6}) \right]^{1/2} \quad (4.31)$$

où E_{v6} est l'énergie du niveau à l'extérieur de la zone de croisement repérée par rapport à l'asymptote $Na(3s) + Na(4p)$, $\mu = 20953.9ua$ est la masse réduite des deux noyaux et $U_n = 0.000217 \pm 0.00005ua$ est l'énergie à laquelle est situé le point de croisement, repérée par rapport à l'asymptote $Na(3s) + Na(4p)$.

- ΔF_n est l'écart entre les pentes des droites représentant les états diabatiques dans la zone du croisement, $\Delta F_n = 0.000687 \pm 0.000005ua/ua$

- $|V_n|$ est le couplage radial entre états adiabatiques et est égal à la moitié de l'écart d'énergie $\Delta E_n(R_n)$ entre les courbes adiabatiques au point de croisement R_n des deux courbes diabatiques, $\Delta E_n(R_n) = 0.0015 \pm 0.0001ua$.

La valeur maximale de la probabilité est obtenue à paramètre d'impact b nul.

Le calcul des durées de vie τ_{v6} a été mené dans l'hypothèse où les niveaux vibrationnels se désexcitent uniquement par le processus radiatif. La période vibrationnelle t_{v6} du niveau est déduite de la moitié de l'écart d'énergie entre les deux niveaux voisins du niveau vibrationnel considéré:

$$t_{v6} = \frac{2h}{E_{v6+1} - E_{v6-1}} \quad (4.32)$$

Le nombre d'oscillations vibrationnelles N pendant la durée de vie du niveau est:

$$N = \frac{\tau_{v6}}{t_{v6}} \quad (4.33)$$

Comme le nombre d'oscillations vibrationnelles N est de l'ordre de 10^3 pour tous les niveaux du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$, il faut estimer si le croisement a finalement été passé de manière adiabatique ou diabatique après N oscillations pour chaque niveau E_{v6} , puis comparer la durée de vie purement radiative à la durée de vie par prédissociation pour connaître le processus déterminant dans la désexcitation du niveau vibrationnel. Dans ce modèle simple, la fuite de population de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ vers l'état $(5)^1\Sigma_g^+$ est définitive, il n'y a pas de transfert possible du continuum de l'état $(5)^1\Sigma_g^+$ vers l'état $(6)^1\Sigma_g^+$. Après la i -ème demi-oscillation, celle-ci est égale à :

$$t = \frac{i}{2} \times t_{v6} \quad \Delta P(t) = P_0(1-p)^{i-1}p \quad (4.34)$$

où P_0 est la population initiale du niveau vibrationnel v_6 de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$. La population totale de l'état $(5)^1\Sigma_g^+$ après $2N$ demi-oscillations est:

$$t = \tau_{v6} \quad P_5(t) = P_0 p \frac{1 - (1-p)^{2N}}{1 - (1-p)} = P_0 [1 - (1-p)^{2N}] \quad (4.35)$$

La population totale de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ après $2N$ demi-oscillations est:

$$t = \tau_{v6} \quad P_{v6}(t) = P_0 - P_5(t) = P_0(1-p)^{2N} \quad (4.36)$$

La décroissance de population du niveau vibrationnel v_6 de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ suit une loi exponentielle:

$$P_{v6}(t) = P_0 e^{-\frac{t}{\tau_p}} \quad (4.37)$$

où τ_p est la durée de vie du niveau vibrationnel par prédissociation. En écrivant l'égalité entre ces deux expressions, on obtient l'expression de la durée de vie du niveau vibrationnel par prédissociation:

$$\tau_p = -\frac{t_{v6}}{2\ln(1-p)} \quad (4.38)$$

v_6	$t_{v_6}(ps)$	$\tau_{v_6}(ns)$	$\tau_p(ns)$
0	2.776	2639.48	10^{15}
10	2.467	1356.72	26245.00
20	2.394	823.46	627.36
30	2.332	585.16	79.48
50	2.335	375.79	8.01
70	2.408	295.66	2.34
100	2.622	261.26	0.83
118	2.645	308.17	0.54

TAB. 4.3 – Période d'oscillation vibrationnelle t_{v_6} , durée de vie radiative sans prédissociation τ_{v_6} et temps caractéristique de prédissociation τ_p vers le continuum vibrationnel de l'état $(5)^1\Sigma_g^+$ pour différents niveaux vibrationnels v_6 du puits secondaire de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$

Les durées de vie radiative et prédissociative de quelques niveaux sont regroupées dans la table 4.3.

Un second modèle consiste à évaluer la fuite de population des niveaux de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ vers le continuum de l'état $(5)^1\Sigma_g^+$ après une oscillation entière. Après la i -ème oscillation, celle-ci est égale à :

$$t = i \times t_{v_6} \quad \Delta P(t) = P_0[1 - 2p(1 - p)]^{i-1} 2p(1 - p) \quad (4.39)$$

L'expression de la durée de vie du niveau vibrationnel par prédissociation est alors :

$$\tau_p = -\frac{t_{v_6}}{\ln[1 - 2p(1 - p)]} \quad (4.40)$$

A la précision qui nous intéresse, les résultats obtenus sont identiques.

Les niveaux vibrationnels $v_6 = 0$ à $v_6 = 10$, situés au fond du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$, se désexciteront uniquement par le processus radiatif. Deux exemples de spectres de fluorescence vers les états $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$ pour $v_6 = 0$ 4.8 et $v_6 = 10$ 4.9 illustrent ces propos. Comme décrit dans le paragraphe 4.1.5, ils ont été convolué avec une fenêtre de détection gaussienne, dont la largeur à mi-hauteur de 10cm^{-1} correspond à celle du détecteur du groupe de Hannover, et tronquée à 1% de sa valeur maximale.

Ces niveaux pourront être observés directement par leur spectre de fluorescence vers l'état $A^1\Sigma_u^+$ dont le domaine d'énergie est compris approximativement entre 13450 et 13750cm^{-1} et vers l'état $B^1\Pi_u$ dont le domaine d'énergie est compris approximativement entre 13300 et 13500cm^{-1} .

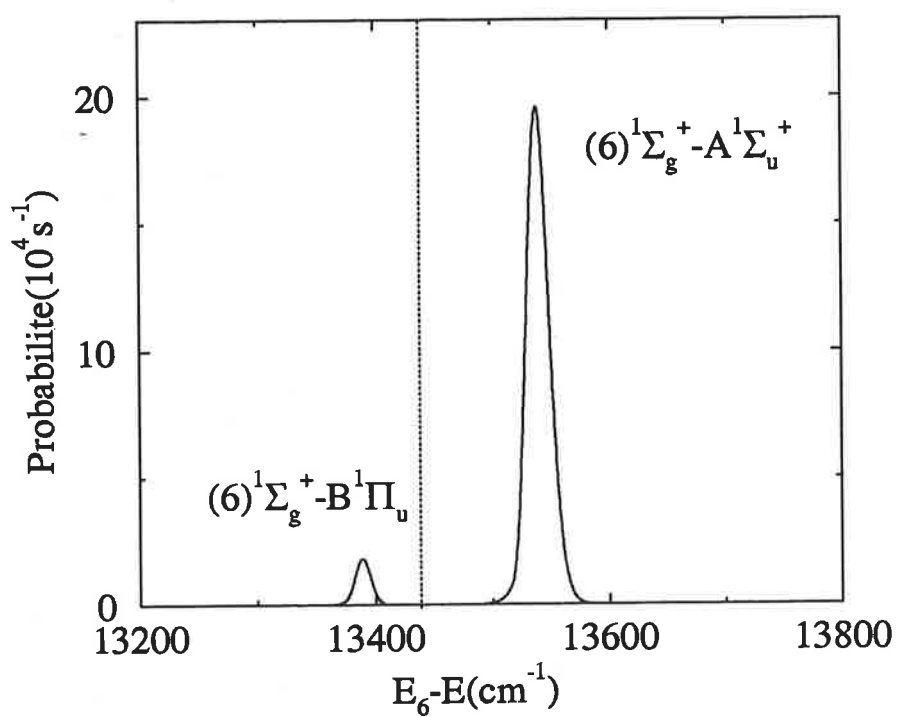


FIG. 4.8 – Spectre de fluorescence du niveau $v_6 = 0$ du puits secondaire de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ vers les états $A^1\Sigma_u^+$ (courbe en trait plein) et $B^1\Pi_u$ (courbe en pointillés).

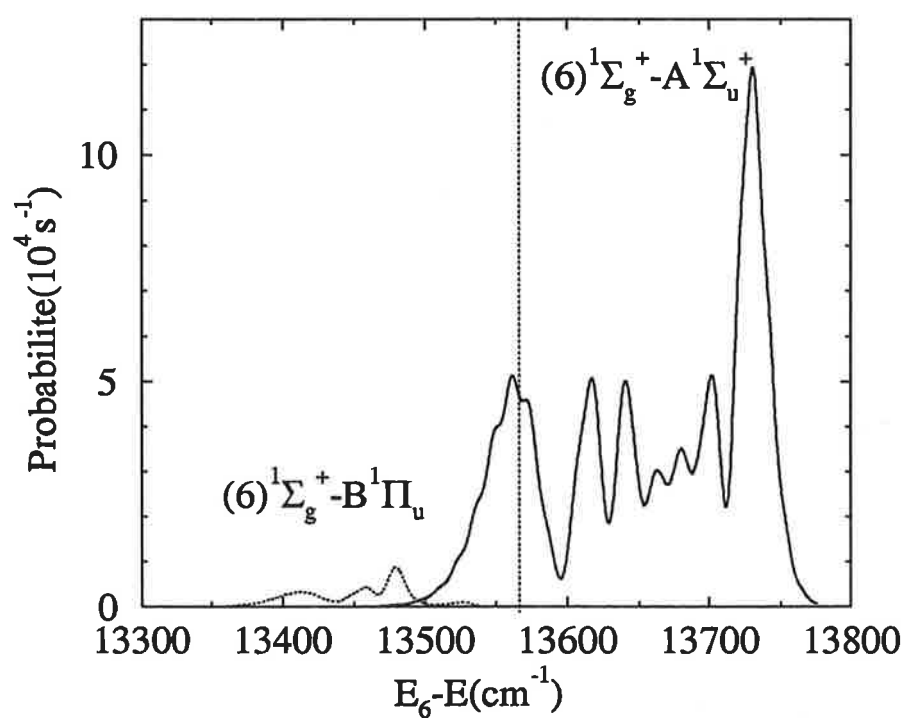


FIG. 4.9 – Spectre de fluorescence du niveau $v_6 = 10$ du puits secondaire de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ vers les états $A^1\Sigma_u^+$ (courbe en trait plein) et $B^1\Pi_u$ (courbe en pointillés).

La désexcitation de ces niveaux vers d'autres états électroniques est négligeable. En effet, l'ordre de grandeur des énergies de transition vers les états électroniques (2) , $(3)^1\Pi_u$ et (2) , (3) (4) , $(5)^1\Sigma_u^+$ est largement inférieur à ceux des états électroniques $B^1\Pi_u$ et $A^1\Sigma_u^+$. Les probabilités d'émission spontanée des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ vers ces états électroniques sont donc négligeables.

Les niveaux vibrationnels d'énergie plus élevées, $v_6 > 10$, se prédissocieront essentiellement vers le continuum de l'état $(5)^1\Sigma_g^+$. Puis, ils se désexciteront en cascade à partir de l'état des atomes séparés $Na(3s) + Na(4p)$, corrélié à l'état électronique $(5)^1\Sigma_g^+$, par processus radiatif selon deux schéma possibles:

- $4p \rightarrow 4d \rightarrow 3p \rightarrow 3s$
- $4p \rightarrow 4s \rightarrow 3p \rightarrow 3s$

Expérimentalement, ces niveaux pourront être détectés par l'intermédiaire de spectres d'émission de fluorescence dans un domaine d'énergie différent situé autour de la transition $4p \rightarrow 3s$, soit 30271cm^{-1} .

4.2 Comparaison des méthodes itérative de Numérov et par transformée de Fourier utilisées pour le calcul des niveaux et états propres

La précision sur le calcul des niveaux est limitée par celle des courbes de potentiel moléculaire. Cependant, il est important de ne pas ajouter une incertitude supplémentaire introduite par le calcul numérique. La précision spectroscopique étant de 10^{-2} à 10^{-3}cm^{-1} , il s'agit de savoir si l'on peut atteindre cette précision numérique en un temps de calcul raisonnable sans surcharger la mémoire de la machine. Le but de cette partie est d'utiliser une nouvelle méthode numérique (FGH) et de vérifier si la méthode FGH et la méthode déjà connue de Numérov-Cooley permettent d'obtenir des résultats à la précision spectroscopique désirée et de caractériser les conditions pour lesquelles ces deux méthodes numériques produisent des résultats identiques dans le cas des puits de potentiel étudiés ici. Ces états sont:

- l'état $(6)^1\Sigma_g^+$, dont la courbe de potentiel présente des croisements évités et un puits secondaire à grande distance
- l'état $A^1\Sigma_u^+$, dont la courbe de potentiel est un simple puits.

Les courbes de potentiel électroniques utilisées seront tout d'abord décrites. Puis, la convergence des énergies et fonctions d'onde sera étudiée, pour chaque méthode, en fonction du choix de la grille de points utilisées pour le calcul numérique. Enfin, les deux méthodes seront successivement discutées puis comparées.

4.2.1 Courbes de potentiel des états électroniques $A^1\Sigma_u^+$ et $(6)^1\Sigma_g^+$

D'après les calculs moléculaires de S. Magnier et P. Millié [10, 11], la courbe de potentiel de l'état électronique $(6)^1\Sigma_g^+$ présente un double puits, elle est corréliée à l'état des atomes séparés $Na(3s) + Na(5s)$. En effet, la courbe ionique diabatique, qui tend asymptotiquement vers l'état ionique $Na^+ + Na(1S_0)$, croise, à moyenne et longue distance, les courbes

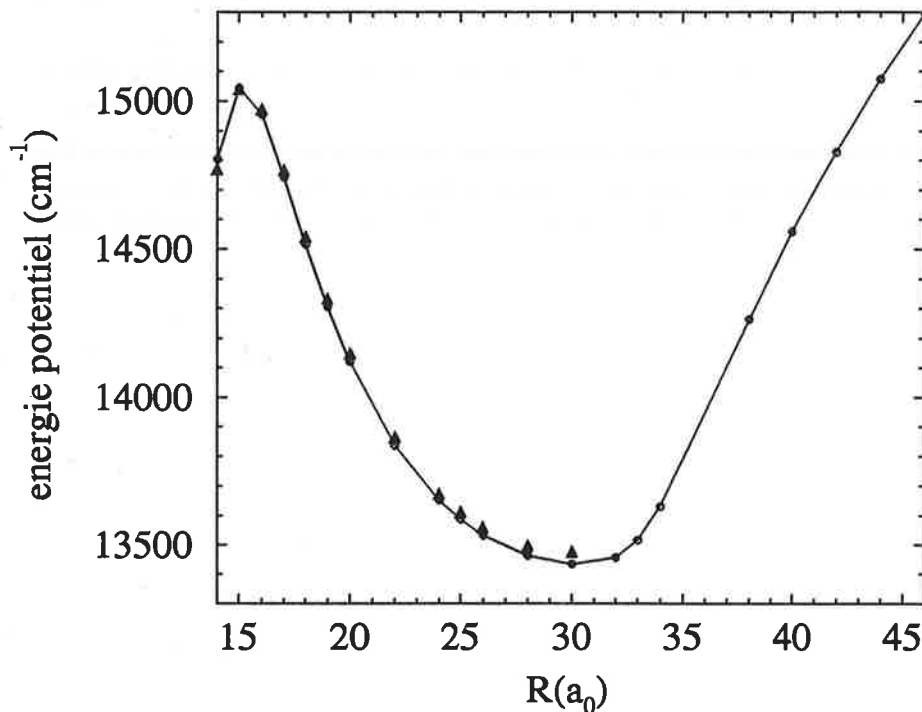


FIG. 4.10 – Courbe de potentiel du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$, calculée par la méthode du pseudo-potential (trait plein) et du potentiel modèle (trait en pointillés). L'origine des énergies est l'asymptote $Na(3s) + Na(3p)$

de potentiel covalentes adiabatiques de symétrie $^1\Sigma_g^+$, corrélés aux courbes asymptotiques $Na(nl) + Na(n'l')$. Dans la représentation adiabatique, les courbes de symétrie (3), (4), (5) et $(6)^1\Sigma_g^+$ présentent des structures à moyenne et longue distance internucléaire et tendent aussi asymptotiquement vers l'état des atomes séparés 4.6. Dans le cas de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$, le processus d'adiabatisation fait apparaître un puits à longue distance et des croisements évités.

Il s'agit de choisir la courbe de potentiel qui sera utilisée pour le calcul des spectres. Comme on peut le voir sur la figure 4.10, la courbe de potentiel calculée par la méthode du potentiel modèle ne comporte pas assez de points à grande distance.

De plus, la méthode du pseudo-potential permet d'obtenir de meilleurs résultats à plus grande distance tant que l'état considéré n'est pas trop excité. La courbe moléculaire calculée par la méthode du pseudo-potential [10] sera donc utilisée dans la suite de ce travail.

A grande distance, le calcul moléculaire n'est plus valable. En effet, lorsque les noyaux sont proches, les forces d'interaction sont dominées par les forces moléculaires à courte distance. Le calcul des courbes de potentiel est effectué par la méthode du potentiel modèle, du pseudo-potential ou un calcul ab initio. Lorsque les noyaux sont éloignés l'un de l'autre, les forces d'interaction sont de nature coulombienne. Le calcul des courbes de potentiel est effectué par un calcul asymptotique. La courbe de potentiel issue du calcul moléculaire n'est plus valable à $R = 100a_0$. Il s'agit de comparer la courbe moléculaire à la courbe asymptotique et de les raccorder.

Le principe du calcul asymptotique des courbes de potentiel dans le cas (a) de Hund est le suivant dans le cas des dimères alcalins [34]. A grande distance internucléaire, le recouvrement des distributions de charge atomique est négligeable et la contribution des effets de retard n'est pas encore importante. La molécule est donc représentée par deux atomes perturbés par des forces d'interaction coulombiennes entre ces deux distributions de charge. Chaque atome d'alcalin est modélisé par l'électron de valence évoluant autour du coeur gelé. La contribution de l'électron de valence est décrite par un potentiel modèle dépendant du moment angulaire orbital l de l'électron. La méthode des perturbations permet d'obtenir les corrections à l'ordre 1 et 2 en énergie à la somme des énergies atomiques. Le potentiel d'interaction internucléaire s'écrit comme un développement en série de $1/R$. Les coefficients du développement sont les coefficients de dispersion qui proviennent des corrections à l'ordre 1 et 2 en énergie. La représentation de la courbe de potentiel par ce développement en puissances de $1/R$ est valide au delà du rayon de Le Roy R_c . Elle peut être utilisée pour de plus petites valeurs de la distance internucléaire si on considère l'échange des électrons.

L'état $(6)^1\Sigma_g^+$ étant corrélé à l'état des atomes séparés $Na(3s) + Na(5s)$, la correction à la somme des énergies atomiques est un développement en $1/R^6$, $1/R^8$ et $1/R^{10}$. Les coefficients de dispersion sont donnés dans la table 4.4

	C_6	C_8	C_{10}	R_c
$B^1\Pi_u$	$7.622 \cdot 10^4$	$6.282 \cdot 10^7$	$6.158 \cdot 10^{10}$	$51.3ua$

TAB. 4.4 – Coefficients de dispersion du potentiel d'interaction asymptotique de l'état électronique $(6)^1\Sigma_g^+$

La courbe asymptotique à grande distance et la courbe moléculaire sont raccordées dans le domaine de distance internucléaire compris entre 54 et 75.5 ua. Il n'a pas été nécessaire de tenir compte de l'échange des électrons.

Les caractéristiques de la courbe de potentiel résultante sont données dans la table 4.5.

	R(ua)	$V(cm^{-1}/3s + 5s)$
premier puits	6.98 ± 0.06	-6643.0 ± 0.4
bosse	15.15 ± 0.01	-1196.06 ± 0.08
second puits	30.54 ± 0.03	-2810.858 ± 0.004

TAB. 4.5 – Structures de la courbe de potentiel de l'état électronique $(6)^1\Sigma_g^+$

La méthode de Numérov-Cooley calcule une énergie propre à partir de l'énergie d'essai estimée en supposant que la courbe de potentiel présente un seul puits qui n'est pas fortement

anharmonique. Comme la courbe de potentiel de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ comporte un puits principal à courte distance et un puits secondaire à grande distance, les énergies et fonctions d'onde du puits à longue distance ne pourront pas être calculées par la méthode itérative de Numérov-Cooley.

Pour des raisons d'homogénéité, nous utilisons la courbe de potentiel de l'état électronique $A^1\Sigma_u^+$ calculée par la méthode du pseudo-potential [11]. L'état $A^1\Sigma_u^+$ étant corrélé à l'état des atomes séparés $Na(3s) + Na(3p_\pi)$, la correction à la somme des énergies atomiques est un développement en $1/R^3$, $1/R^6$ et $1/R^8$ [34]. Les coefficients de dispersion sont donnés dans la table 4.6.

	C_3	C_6	C_8	R_c
$A^1\Sigma_u^+$	12.26	4094	702500	21.5ua

TAB. 4.6 – Coefficients de dispersion du potentiel d'interaction asymptotique de l'état électronique $A^1\Sigma_u^+$

La courbe asymptotique à grande distance et la courbe moléculaire sont raccordées dans le domaine de distance internucléaire compris entre 50 et 52.5 ua. Le minimum du puits de potentiel est situé en distance internucléaire à $R = 6.86 \pm 0.01ua$ et en énergie $8284.5 \pm 0.5cm^{-1}$ au-dessous du seuil de dissociation $3s + 3p$. Cette courbe de potentiel présente un seul puits qui tend progressivement vers le seuil de dissociation, qui correspond à l'état des atomes séparés $3s + 3p$. Les niveaux et fonctions d'onde vibrationnels de ce puits de potentiel peuvent donc être calculés aussi bien par la méthode itérative de Numérov-Cooley que par la méthode par transformée de Fourier.

4.2.2 Calcul des niveaux du puits de potentiel de l'état électronique $A^1\Sigma_u^+$

La courbe de potentiel de l'état $A^1\Sigma_u^+$ présente un seul puits de potentiel et tend progressivement vers la limite asymptotique $Na(3s) + Na(3p)$. L'écart d'énergie entre deux niveaux consécutifs diminue lorsque ces niveaux se rapprochent de l'asymptote. Lorsque la courbe de potentiel électronique tend très lentement vers l'asymptote, il existe un grand nombre de niveaux situés juste sous l'asymptote et dont les fonctions d'onde s'étendent aux très grandes distances internucléaires. Comme la place mémoire de la machine est limitée, on ne peut calculer ce genre de niveaux qui nécessiteraient une très grande grille de points. Le choix de la borne maximale de la grille de points dépend donc de l'écart d'énergie acceptable pour la description des spectres entre la valeur du potentiel à la borne maximale et sa valeur asymptotique. D'autre part, l'espace mémoire de la machine limite le nombre de points à 1500 dans le cas d'un calcul à une voie.

La valeur du potentiel est donnée pour d'éventuelles bornes maximales dans la table 4.7

$R(ua)$	$V(cm^{-1}/3s + 3p)$
55	-16.18
65	-9.58
98	-2.84

TAB. 4.7 – Valeur de la courbe de potentiel de l'état électronique $A^1\Sigma_u^+$ pour différentes valeurs de la borne maximale de grille.

méthode de transformée de Fourier sur grille

Les niveaux et fonctions d'onde vibrationnels sont calculés selon la méthode de transformée de Fourier sur les grilles de points dont les bornes ont été définies précédemment. Il faut maintenant déterminer le nombre de points de grille. On cherche à calculer les niveaux compris dans un intervalle d'énergie correspondant à la profondeur du puits de potentiel $D_e = 8284.5 \pm 0.5 cm^{-1}$. Dans la méthode de transformée de Fourier, le nombre de points N nécessaire pour calculer les niveaux sur un domaine d'énergie D_e est donné par la formule de quantification des niveaux dans une boîte à une dimension et de longueur L :

$$N = \frac{k_{max}L}{\pi}$$

où $k_{max} = \sqrt{2\mu D_e}$ (en ua) est le nombre d'onde associé à la profondeur D_e du puits de potentiel, μ est la masse réduite des deux noyaux. La valeur minimale du nombre de points N pour les trois grilles précédentes est donnée dans la table 4.8:

	$R_{min}(ua)$	$R_{max}(ua)$	N_{min}
$g0$	4.1	55	645
$g1$	4.1	65	771
$g2$	4.1	98	1189

TAB. 4.8 – Nombre de points minimum N pour calculer correctement les niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$ compris dans le domaine d'énergie $D_e = 8284.5 \pm 0.5 cm^{-1}$ pour différentes valeurs de la borne maximale.

D'autre part, la valeur maximale du nombre de points est de 1500 points pour un calcul à une voie. Pour chaque grille, la valeur du nombre de points est choisie supérieure à la valeur

minimale indiquée précédemment de manière à ce que les énergies et les fonctions propres soient calculées avec une plus grande précision. Dans les trois cas, la densité de points choisie est égale à 16 points/ua. Pour chaque grille de points, caractérisée par le nombre de points N et les bornes minimale R_{min} et maximale R_{max} , le nombre quantique vibrationnel v et l'énergie E_v du dernier niveau correctement calculé, repérée par rapport à l'asymptote, sont reportés dans la table 4.9.

	$R_{min}(ua)$	$R_{max}(ua)$	N	v	E_v
<i>g0</i>	4.1	55	810	150	-16.43
<i>g1</i>	4.1	65	970	155	-10.42
<i>g2</i>	4.1	98	1495	167	-2.94

TAB. 4.9 – Nombre de niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$ obtenus sur différentes grilles de points.

Il s'avère que la grille *g0* est trop restreinte. En effet, la grille *g2* comprend 17 niveaux vibrationnels supplémentaires par rapport à la grille *g0* sur un intervalle d'énergie de 13.34cm^{-1} . La convergence des niveaux, calculés sur les grilles *g1* et *g2*, en fonction de la borne maximale est de 10^{-4}cm^{-1} . La précision des résultats, calculés avec la grille *g2*, suffit à comparer les deux méthodes numériques. Les bornes retenues sont:

$$R_{min} = 4.1ua \quad \text{et} \quad R_{max} = 98ua \quad (4.41)$$

Il s'agit maintenant de choisir la densité de points, connaissant les bornes de la grille. Lorsque la densité de points diminue de 16 points/ua (1495 points) à 14.4 points/ua (1350 points), la convergence des niveaux en fonction de la densité de points de la grille est de $3.7 \cdot 10^{-3}\text{cm}^{-1}$. Il n'est pas possible d'effectuer des calculs pour de plus grandes densités de points, mais une densité de 16 points/ua permet d'obtenir des résultats assez précis pour comparer les deux méthodes numériques.

Finalement, la grille retenue pour le calcul des niveaux et fonctions vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$ selon la méthode de transformée de Fourier est:

$$4.1 < R < 98ua \quad \text{et} \quad N = 1495\text{points} \quad (4.42)$$

méthode itérative de Numérov-Cooley

Les niveaux du même puits de potentiel sont calculés selon la méthode itérative de Numérov, décrite dans le chapitre 2. Les bornes de la grille de points sont celles retenues

précédemment: la grille s'étend de 4.1 à 98 ua. Les calculs sont effectués sur des grilles présentant des densités de points différentes afin de trouver quelle est la densité de points qui permet de retrouver la convergence obtenue avec la méthode précédente. Les calculs de niveaux sont effectués sur quatre grilles comprenant 7000, 10000, 20000 et 30000 points. Cela correspond respectivement à une densité de points de 74.5, 106.5, 213.0 et 319.5 points/ua. La convergence des niveaux en fonction de la densité de points est de $3.2 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ pour les deux dernières grilles, elle est identique à celle obtenue par la méthode de transformée de Fourier. Il est alors possible de comparer la valeur des énergies calculées par les deux méthodes.

4.2.3 Calcul des niveaux du double puits de l'état électronique $(6)^1\Sigma_g^+$

méthode de transformée de Fourier sur grille

A priori, il me suffit de choisir une grille s'étendant sur le domaine de distances internucléaires correspondant à l'extension spatiale du puits à longue distance, soit de 15.15 à 43.77 ua. Cependant, une grille aux courtes distances est nécessaire pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il sera intéressant de calculer les résonances correspondant à la désexcitation des niveaux situés juste au dessus de la bosse; l'extension spatiale des fonctions d'onde correspondantes correspond à celle des deux puits. D'autre part, il est plus simple de choisir des grilles identiques pour les états électroniques de départ $(6)^1\Sigma_g^+$ et d'arrivée. En effet, les facteurs de Franck-Condon, les forces d'oscillateur d'absorption, les probabilités d'émission et les durées de vie correspondent à des grandeurs intégrées sur la distance internucléaire. Il faut donc que le pas d'intégration soit identique au pas des grilles des états électroniques de départ et d'arrivée. Les niveaux et fonctions d'onde vibrationnels sont donc calculés selon la méthode de transformée de Fourier sur les grilles de points dont les bornes sont celles de l'état $A^1\Sigma_u^+$. Les niveaux d'énergie sont calculés sur un intervalle d'énergie correspondant à la somme des profondeurs du premier et du second puits de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$: $D_e = 9453.8 \pm 0.4 \text{cm}^{-1}$. Le nombre de points minimal pour calculer les niveaux sur ce domaine d'énergie est donné par la formule de quantification des niveaux dans une boîte. La valeur minimale du nombre de points pour les deux grilles est donné dans la table 4.10.

	$R_{min}(ua)$	$R_{max}(ua)$	N_{min}
<i>g1</i>	4.1	65	824
<i>g2</i>	4.1	98	1271

TAB. 4.10 – Nombre de points minimum N pour calculer correctement les niveaux vibrationnels de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ compris dans le domaine d'énergie $D_e = 9453.8 \pm 0.4 \text{cm}^{-1}$ pour différentes valeurs de la borne maximale.

Les grilles qui avaient été utilisées dans le cas de l'état $A^1\Sigma_u^+$ contenaient respectivement 970 et 1495 points, ce qui correspond à une densité de points de 16 points/ua. Elles satisfont à cette condition. Pour chaque grille de points, caractérisée par le nombre de points N et les bornes minimale R_{min} et maximale R_{max} , le nombre quantique vibrationnel v et l'énergie E_v du dernier niveau correctement calculé, repérée par rapport à l'asymptote, sont reportés dans la table 4.11.

	$R_{min}(ua)$	$R_{max}(ua)$	N	v	E_v
<i>g1</i>	4.1	65	970	118	-1211.4931
<i>g2</i>	4.1	98	1495	118	-1211.4931

TAB. 4.11 – Nombre de niveaux vibrationnels de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ obtenus sur différentes grilles de points.

Il existe deux niveaux vibrationnels juste sous le sommet de la bosse situé 1196.06 ± 0.08 en dessous de l'asymptote $Na(3s) + Na(5s)$. La figure 4.11 représente leur fonction d'onde.

En effet, les fonctions d'onde associées aux deux derniers niveaux sont très semblables. Leur amplitude est du même ordre de grandeur dans le puits interne et dans le puits externe. Elles présentent une arche importante dans le domaine de distance internucléaire classiquement interdit correspondant à la bosse. Elles sont fortement couplées par effet tunnel: on ne peut dire lequel des deux niveaux appartient à un puits ou à l'autre.

La convergence des niveaux en fonction de la borne maximale de la grille est de $10^{-4}cm^{-1}$ pour le puits à courte distance et inférieure à $10^{-8}cm^{-1}$ pour le puits à longue distance. La grille *g2* produit des énergies suffisamment précises pour pouvoir comparer les deux méthodes numériques. La borne maximale retenue est $R_{max} = 98ua$.

Il s'agit maintenant de choisir la densité de points, connaissant les bornes de la grille. Lorsque la densité de points diminue de 16 points/ua (1495 points) à 14.4 points/ua (1350 points), la convergence des niveaux en fonction de la densité de points de la grille est de $7 \cdot 10^{-4}cm^{-1}$ pour le puits à courte distance et inférieure à $10^{-8}cm^{-1}$ pour le puits à longue distance. Il est impossible d'effectuer des calculs sur une grille possédant plus de 1500 points. Mais une densité de points de 16 points/ua permet d'obtenir des résultats suffisamment précis, ils pourront être comparés à ceux calculés par la méthode de Numérov. Finalement, la grille retenue pour le calcul des niveaux et fonctions vibrationnels de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ selon la méthode de transformée de Fourier est:

$$4.1 < R < 98ua \quad \text{et} \quad N = 1495 \text{points}$$

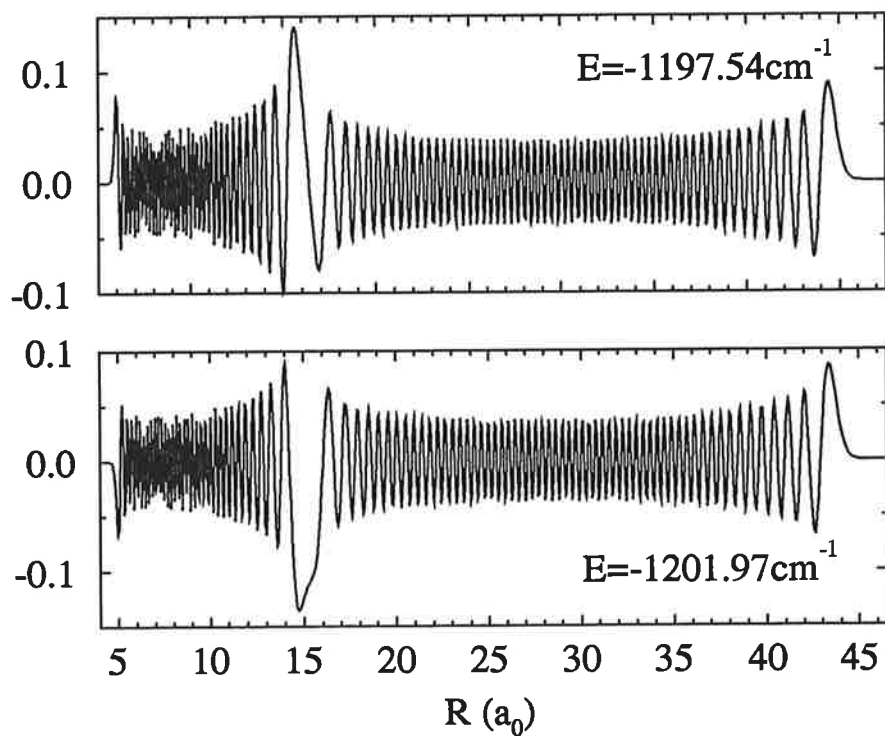


FIG. 4.11 – Fonctions d'onde des deux derniers niveaux vibrationnels situés sous le sommet de la bosse, situé à -1196.06 ± 0.08 . L'origine des énergies est l'asymptote $Na(3s) + Na(3p)$.

méthode itérative de Numérov-Cooley

L'algorithme dont nous disposons ne peut traiter qu'un simple puits de potentiel. Comme la courbe de potentiel de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ présente un double puits, il faut isoler le puits à longue distance. La courbe de potentiel est donc conservée au delà du point dont la distance inter-nucléaire est directement supérieure à celle du sommet de la bosse répulsive. Puis, elle est extrapolée aux petites distances en choisissant une forme approximative en $1/R^3$, caractéristique d'un mur répulsif à courte distance. Le puits à longue distance s'étend de 15.15 à 43.77 ua. Les bornes de la grille sont choisies de manière à comprendre largement le puits d'origine:

$$R_{min} = 10ua \quad \text{et} \quad R_{max} = 60ua$$

Les calculs sont effectués sur des grilles présentant des densités de points différentes afin de trouver quelle est la densité de points qui permet de retrouver la convergence obtenue avec la méthode précédente. Les énergies et les fonctions d'onde sont calculées sur quatre grilles contenant 2663, 4000, 5325 et 10650 points. Cela correspond aux densités de points utilisées dans le cas de l'état $A^1\Sigma_u^+$ avec la même méthode, c'est à dire respectivement 53.2, 74.5, 106.5 et 213 points/ua. La convergence des niveaux en fonction de la densité de points est de $1.3 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ pour les deux dernières grilles. Cette précision sur les niveaux d'énergie est suffisante pour comparer les deux méthodes de calcul.

4.2.4 Discussion et comparaison des deux méthodes numériques

discussion des résultats obtenus avec la méthode de transformée de Fourier

La convergence des niveaux de l'état $A^1\Sigma_u^+$ et du premier puits de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ en fonction de la borne maximale de la grille est montrée fig4.12 et fig4.13 pour une densité de 16 points par unité atomique.

Cette convergence est de l'ordre de 10^{-4}cm^{-1} dans les deux cas car ces deux courbes de potentiel ont une forme en $1/R^3$. De plus, la différence d'énergie entre niveaux calculés sur les deux grilles prend des valeurs non nulles seulement pour certains niveaux. Elle devient plus fréquente lorsque les niveaux se rapprochent de l'asymptote. Comme les courbes de potentiel des états $A^1\Sigma_u^+$ et $(6)^1\Sigma_g^+$ sont tronquées en la valeur de la borne maximale de la grille au dessous de l'asymptote, le calcul des niveaux est de plus en plus perturbé lorsque leur énergie se rapproche de l'asymptote. D'autre part, lorsque la valeur de la borne maximale de la grille augmente, on vérifie que le nombre de niveaux convergés augmente. En effet, les états vibroniques formant une base orthonormée, la modification des derniers niveaux, dû au choix de la borne maximale, se répercute sur l'ensemble des niveaux de la base de l'état $A^1\Sigma_u^+$ et sur les niveaux de la base situés dans le premier puits de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$.

La convergence des niveaux du second puits de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ en fonction de la borne maximale de la grille est de l'ordre de 10^{-8}cm^{-1} . En effet, le puits à longue distance de cet état se situe bien en dessous de l'asymptote et de la borne maximale des deux grilles de calcul. Il est donc normal que le déplacement de cette dernière n'aît pas d'influence sur la détermination des niveaux d'énergie.

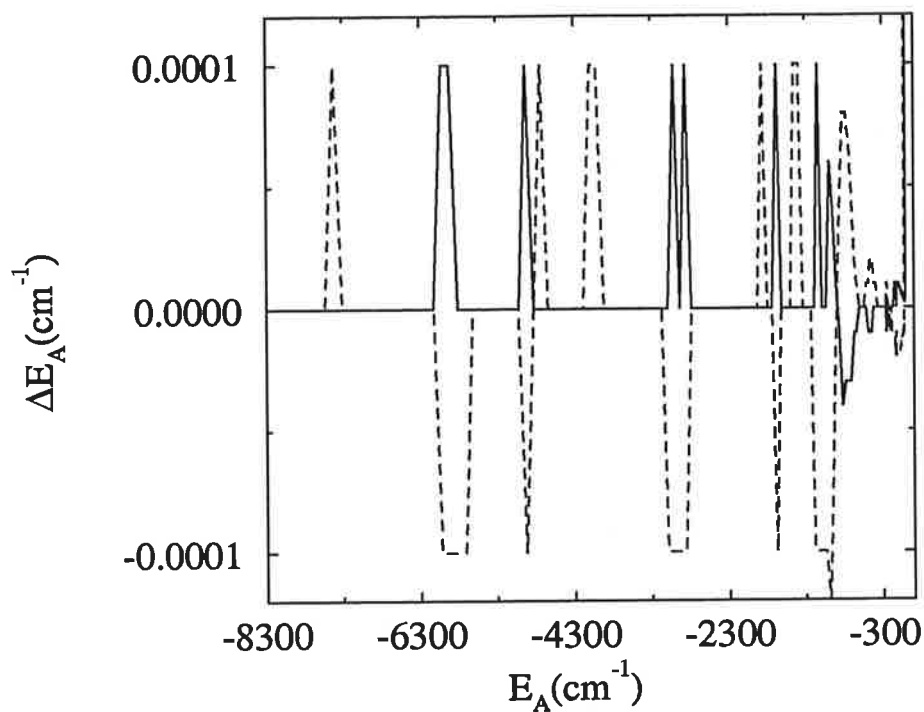


FIG. 4.12 – Convergence des niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$, calculés par la méthode FGT, en fonction de la borne maximale R_{max} de la grille de points. Courbe en trait plein: $R_{max} = 65$ à $98ua$; courbe en pointillés: $R_{max} = 55$ à $65ua$. La densité de points est $d = 16points/ua$.

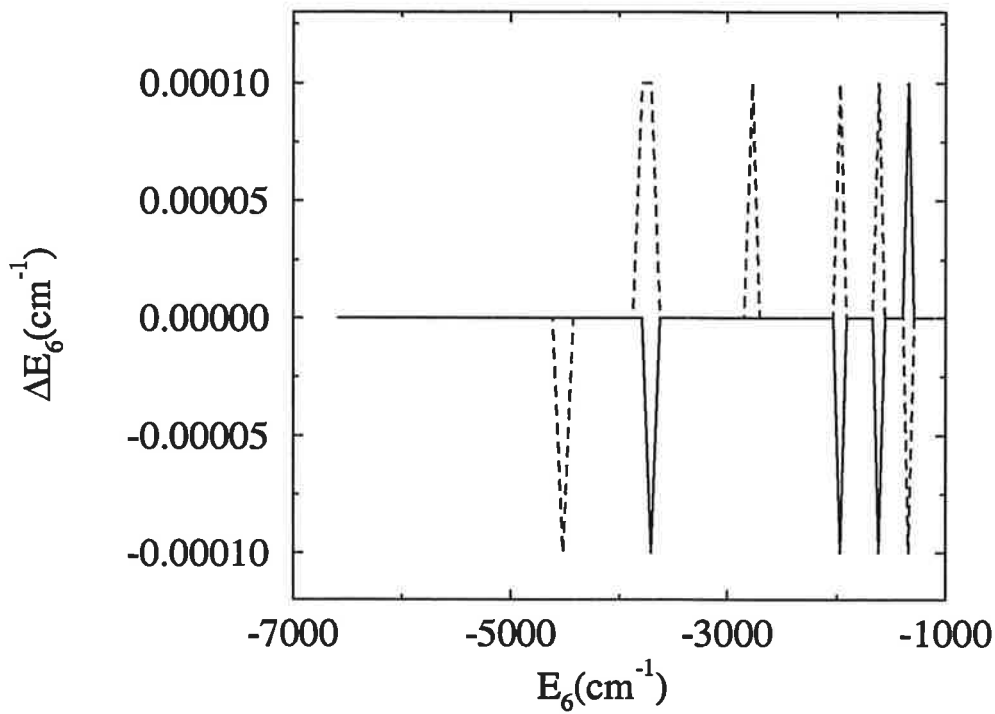


FIG. 4.13 – Convergence des niveaux vibrationnels du puits à courte distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$, calculés par la méthode FGT, en fonction de la borne maximale R_{max} de la grille de points. Courbe en trait plein: $R_{max} = 65$ à 98 ua ; courbe en pointillés: $R_{max} = 55$ à 65 ua . La densité de points est $d = 16 \text{ points/ua}$.

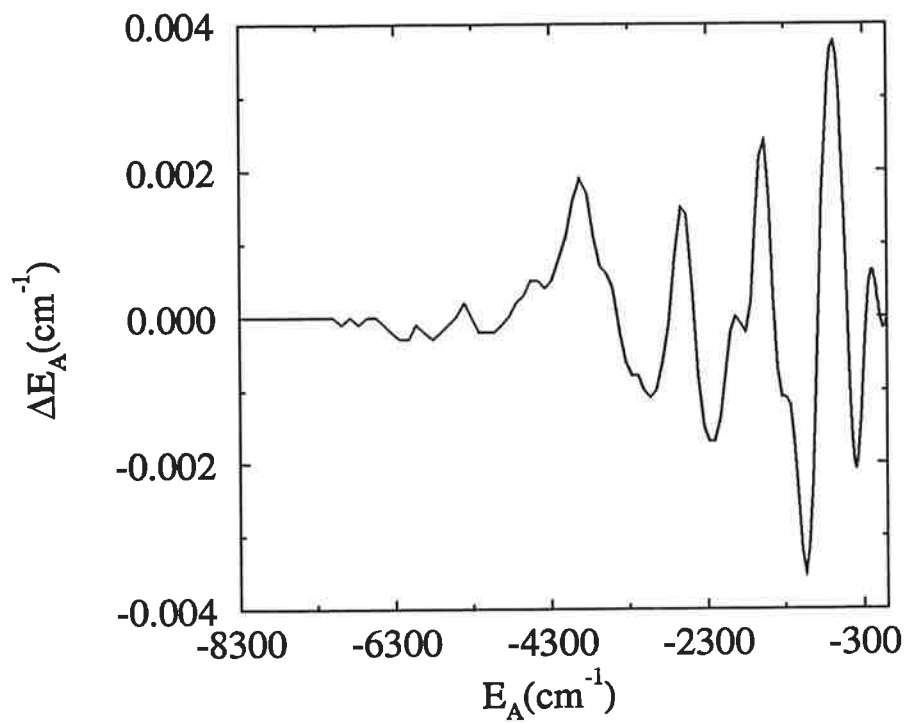


FIG. 4.14 – Convergence des niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$, calculés par la méthode FGT, en fonction de la densité de points d de la grille de points ($d = 14.4$ à 16 points/ua). La borne maximale de la grille est $R_{max} = 98ua$.

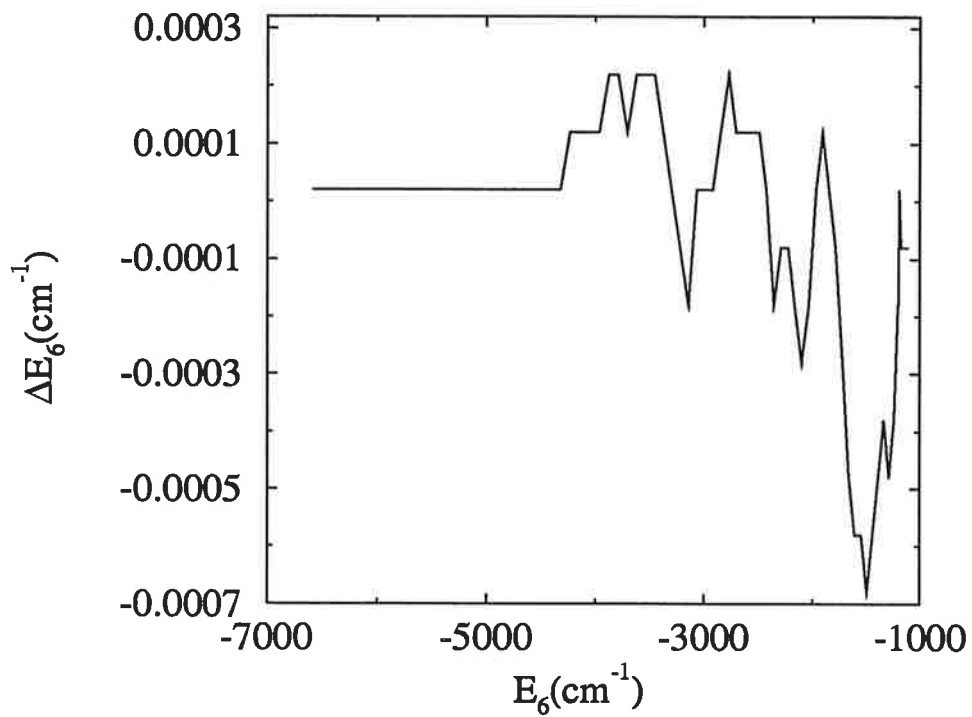


FIG. 4.15 – Convergence des niveaux vibrationnels de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$, calculés par la méthode FGT, en fonction de la densité de points d de la grille de points ($d = 14.4$ à 16 points/ua). La borne maximale de la grille est $R_{max} = 98ua$.

La convergence des niveaux de l'état $A^1\Sigma_u^+$ et du premier puits de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ en fonction de la densité de points est montrée fig4.14 et fig4.15 pour $R_{max} = 98ua$.

Elle est moins bonne lorsque les niveaux se rapprochent de l'asymptote. En effet, plus les niveaux d'énergie sont élevés dans le puits, plus les fonctions d'onde associées sont oscillantes; ces dernières nécessitent une grande densité de points pour être décrites correctement. La convergence des niveaux en fonction du nombre de points n'est peut être pas encore atteinte: la forme de la courbe représentant la convergence de ces mêmes niveaux calculés par la méthode de Numérov-Cooley nous donnera d'autres informations. D'autre part, la convergence des niveaux est inférieure à $10^{-8}cm^{-1}$ dans le cas du second puits de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$. En effet, dans la zone d'énergie correspondant au puits à longue distance, les fonctions d'onde vibrationnelles $v = 39$ et $v = 65$ du puits à courte distance présentent 6 oscillations/ua alors que les fonctions d'onde vibrationnelles $v = 0$ et $v = 118$ du puits à longue distance présentent respectivement 0.53 et 4 oscillations/ua. Pour une même densité de points de grille, les fonctions d'onde du puits à courte distance sont moins bien décrites que celles du puits à longue distance. L'énergie d'un niveau vibrationnel est la valeur moyenne de l'opérateur hamiltonien sur l'état considéré:

$$E_v = \langle \Psi_v | H | \Psi_v \rangle$$

Ainsi, la valeur des niveaux d'énergie du puits à courte distance est beaucoup plus sensible à la densité de points de grille que celle des niveaux d'énergie du puits à longue distance.

discussion des résultats obtenus avec la méthode itérative de Numérov

La convergence des niveaux de l'état $A^1\Sigma_u^+$ et du second puits de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ en fonction de la densité de points d est montrée fig4.16 et fig4.17.

La convergence des niveaux la plus mauvaise en fonction de la densité de points optimale est de $3.2 \cdot 10^{-3}cm^{-1}$ pour l'état $A^1\Sigma_u^+$ et de $1.3 \cdot 10^{-3}cm^{-1}$ pour le puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$.

Ces deux courbes n'ont pas la même allure selon l'état considéré. Dans le cas du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ (cf fig4.17), la convergence des niveaux devient de plus en plus mauvaise. En effet, le puits de potentiel est régulier. Le nombre moyen d'oscillations par unité atomique de la fonction d'onde augmente progressivement lorsque le niveau vibrationnel se rapproche de la bosse. Il faut alors une plus grande densité de points pour décrire, à précision égale, les fonctions d'onde dont les niveaux sont situés plus hauts en énergie. Les énergies élevées, valeur moyenne de l'hamiltonien sur la fonction d'onde considérée, sont donc calculées moins précisément.

Dans le cas de l'état $A^1\Sigma_u^+$ (cf fig4.16), la courbe présente une forme en cloche. Quand la densité de points des deux grilles augmente, la courbe de convergence des niveaux conserve cette forme; seule la valeur de la convergence diminue. Cette courbe est caractérisée par les grandeurs reportées dans la table 4.12

Le puits de potentiel de l'état $A^1\Sigma_u^+$ est régulier. Le nombre moyen d'oscillations par unité atomique de la fonction d'onde est faible dans la partie inférieure du puits potentiel car c'est le domaine d'énergie des niveaux caractérisé par un faible nombre quantique de vibration. De même, le nombre moyen d'oscillations par unité atomique de la fonction d'onde

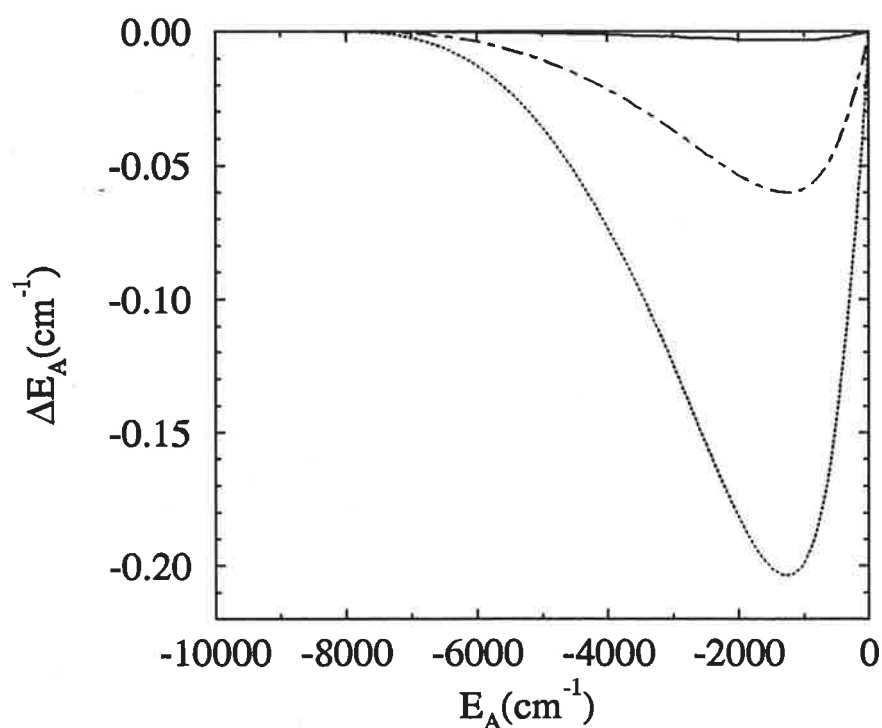


FIG. 4.16 – Convergence des niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$, calculés par la méthode de Numérov-Cooley, en fonction de la densité de points d de la grille de points (courbe en trait plein: $d = 213$ à 106.5 points/ua; courbe en point-tiret: $d = 106.5$ à 74.5 points/ua; courbe en pointillés: $d = 74.5$ à 53.2 points/ua). Les bornes de la grille sont $4.1 < R < 98$ ua.

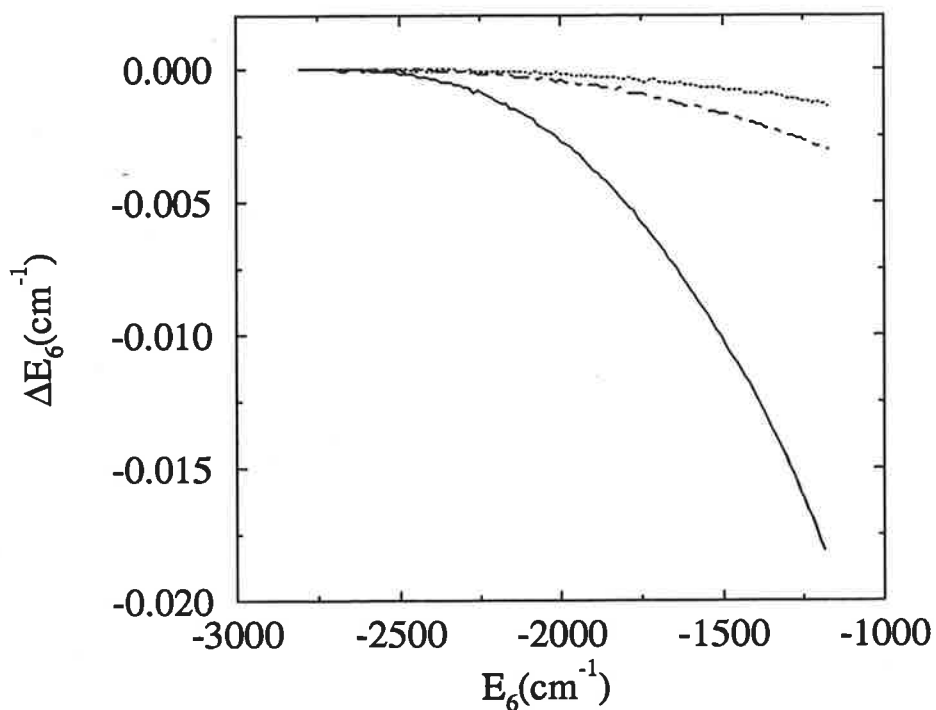


FIG. 4.17 – Convergence des niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$, calculés par la méthode de Numérov-Cooley, en fonction de la densité de points d de la grille de points (courbe en trait plein: $d = 213$ à 106.5 points/ua; courbe en point-tiret: $d = 106.5$ à 74.5 points/ua; courbe en pointillés: $d = 74.5$ à 53.2 points/ua). Les bornes de la grille sont $10 < R < 60$ ua.

	$E_6(cm^{-1})/3s + 5s$
sommet	-1289.44, $v = 79$
largeur à mi-hauteur	-3415.60, $v = 48$ et -280.07, $v = 109$

TAB. 4.12 – Caractéristiques de la courbe en cloche obtenue pour la convergence des niveaux de l'état $A^1\Sigma_u^+$ en fonction de la densité de points.

est faible dans la partie asymptotique du puits de potentiel. En effet, les fonctions d'onde associées aux niveaux vibrationnels situés juste sous l'asymptote oscillent très rapidement à courte distance car leur énergie cinétique relative est grande dans le domaine de distance internucléaire du fond du puits de potentiel. En revanche, elles présentent une arche externe à grande distance où la probabilité que les noyaux vibrent à cette distance est grande. Le comportement de la fonction d'onde est donc déterminée par la partie longue distance où le nombre d'oscillations par unité atomique de la fonction d'onde est faible. Dans la zone intermédiaire du potentiel, définie par la largeur à mi-hauteur de la courbe de convergence des niveaux, le nombre d'oscillations par unité atomique de la fonction d'onde est grand sur tout le domaine déterminé par les deux points tournants. Le raisonnement est le même que dans le paragraphe précédent: l'énergie, valeur moyenne de l'hamiltonien sur la fonction d'onde considérée, est donc calculée moins précisément. Cela explique la sensibilité du calcul des niveaux dans la zone intermédiaire du puits de potentiel.

comparaison des deux méthodes

La courbe représentant l'écart d'énergie entre niveaux calculés par chaque méthode est présentée fig4.18 dans le cas du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$.

L'écart d'énergie entre niveaux calculés par les deux méthodes est tout au plus égal à $0.8cm^{-1}$, ce qui est supérieur à la convergence des niveaux calculés par chaque méthode (FGT: $10^{-8}cm^{-1}$, Numérov: $1.3 \cdot 10^{-3}cm^{-1}$). La courbe représentant l'écart d'énergie entre niveaux calculés par les deux méthodes en fonction de l'énergie vibrationnelle présente des oscillations dont l'amplitude croît avec l'énergie. Or, la courbe de potentiel utilisée dans la méthode de Numérov n'est pas la même que celle utilisée dans la méthode de transformée de Fourier: le puits à longue distance a été isolé et la partie répulsive de la courbe a été extrapolée aux courtes distances internucléaires. Ces oscillations sont caractéristiques de la pente choisie pour la branche répulsive. Différents tests ont été effectués: les écarts d'énergie entre les deux méthodes peuvent ainsi atteindre $1cm^{-1}$.

La courbe représentant l'écart d'énergie entre niveaux calculés par chaque méthode est présentée fig4.19 dans le cas du puits de potentiel de l'état $A^1\Sigma_u^+$.

La courbe de potentiel et les grilles utilisées pour les calculs sont identiques dans les deux méthodes. On constate effectivement que l'écart d'énergie entre niveaux calculés selon les deux méthodes est faible, c'est à dire de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}cm^{-1}$. De plus, cet écart d'énergie

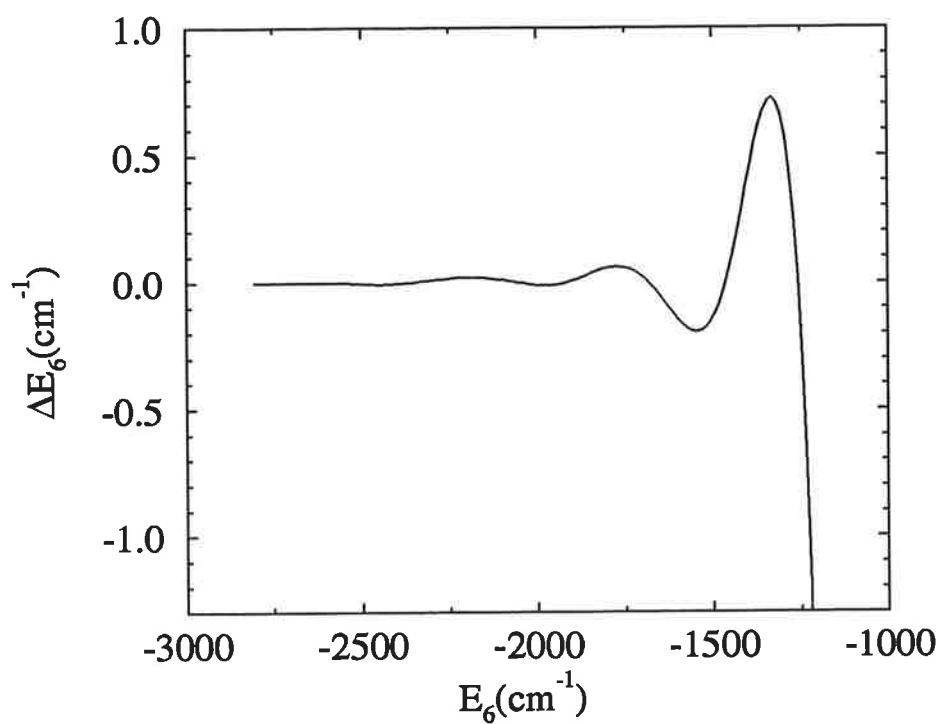


FIG. 4.18 – Convergence des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$, calculés par les deux méthodes numériques.

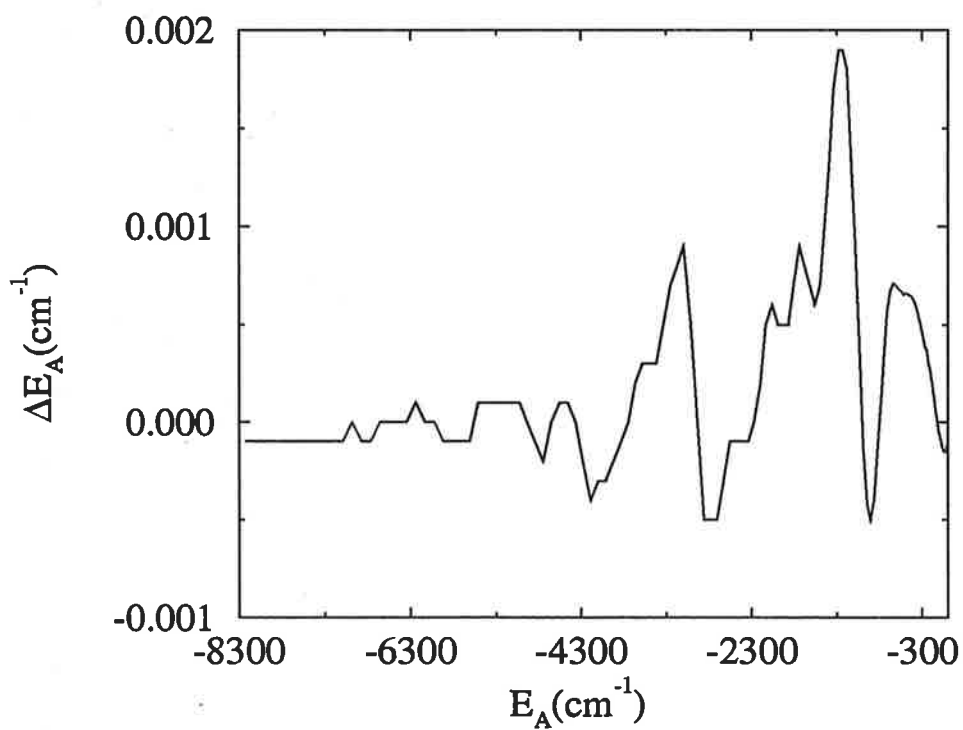


FIG. 4.19 – Convergence des niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$, , calculés par les deux méthodes numériques.

est inférieur à la convergence des niveaux calculés par chaque méthode. Dans ces conditions, on peut considérer que les deux méthodes fournissent des résultats identiques à $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ près.

Une méthode est-elle plus intéressante que l'autre? Tout d'abord, l'espace mémoire, utilisé pour stocker les données, est moins important dans le cas de la méthode de transformée de Fourier. En effet, celle-ci utilise $N \times N = 14.88 \text{ Mo}$ pour garder en mémoire les éléments de la matrice hamiltonienne. Les vecteurs propres sont stockés dans des tableaux de dimension $N \times nv$, cela représente 2 Mo de mémoire dans le cas de la méthode FGT et 40.32 Mo dans le cas de la méthode de Numérov. Mais, comme le processus de diagonalisation est très lourd, l'espace mémoire utilisé lors du calcul, dans le cas de la méthode par transformée de Fourier, est important. Le nombre maximal de points de grille accepté par la machine est de 1500. Cela limite le choix de la densité de points et donc la longueur de grille. La méthode par transformée de Fourier ne permet pas d'aller aussi loin en distance internucléaire que la méthode de Numérov.

De plus, la densité de points utilisée pour la méthode de transformée de Fourier est bien plus faible (16points/ua) que celle utilisée pour la méthode de Numérov (213points/ua), sachant que la convergence des niveaux en fonction de la densité de points est identique dans les deux méthodes ($3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). En effet, dans la méthode par transformée de Fourier, les niveaux d'énergie sont issus de la diagonalisation de la matrice hamiltonienne, ce qui n'exige pas une détermination précise des fonctions d'onde. La méthode de Numérov considère qu'un niveau d'énergie est convergé quand les fonctions d'onde calculées vers les petites et grandes distances se raccordent correctement: cela nécessite un calcul précis des fonctions d'onde.

La méthode de transformée de Fourier est donc plus intéressante lorsqu'il s'agit de calculer:

- une énergie et la fonction d'onde associée, lorsque celle-ci est peu oscillante
- seulement l'énergie correspondant à des états très oscillants.

En revanche, la méthode de Numérov est préférable si l'on désire une bonne description de fonctions d'onde très oscillantes.

D'autre part, la méthode par transformée de Fourier consiste à diagonaliser la matrice hamiltonienne, tous les niveaux propres sont obtenus en une seule fois: c'est une opération longue et complexe. La méthode de Numérov consiste à calculer chaque niveau successivement, le calcul de la fonction d'onde sur la grille de points s'effectue de proche en proche par un processus de récurrence: c'est une opération courte et simple. En effet, 168 niveaux vibrationnels sont calculés avec une précision de $2.19 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ dans la méthode de transformée de Fourier et de $2.19 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ dans la méthode de Numérov. La convergence de ces niveaux est tout au plus de $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ pour les deux méthodes. L'exécution du programme dure 12mn pour la méthode de transformée de Fourier avec 16 points de grille par ua et 7mn pour la méthode de Numérov avec 213 points de grille par ua. Le temps d'exécution est du même ordre de grandeur pour les deux méthodes, il n'est pas un critère dans le cas d'un potentiel régulier. En revanche, la méthode par transformée de Fourier est préférable quand il s'agit de calculer:

- les niveaux et fonctions d'onde d'un état électronique dont la courbe de potentiel présente plus d'un puits
- les niveaux et fonctions d'onde d'états électroniques couplés entre eux.

-les niveaux et fonctions d'onde d'états du continuum. Trouver des énergies d'essai libres dans la méthode de Numérov n'est pas évident. En revanche, elles sont directement obtenues par le processus de diagonalisation dans la méthode par transformée de Fourier. Le temps d'exécution du programme est alors en moyenne de 25 à 40mn pour obtenir 500 à 800 niveaux.

4.2.5 Conclusion

En résumé, les deux méthodes numériques fournissent les mêmes valeurs de l'énergie à $2 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ près pour les niveaux de l'état $A^1\Sigma_u^+$, sachant que le calcul des énergies est convergé à 10^{-3}cm^{-1} dans les deux méthodes. La méthode par transformée de Fourier consiste à diagonaliser la matrice hamiltonienne, tous les niveaux propres sont obtenus en une seule fois: c'est une opération longue et complexe. La méthode de Numérov consiste à calculer chaque niveau successivement, le calcul de la fonction d'onde sur la grille de points s'effectue de proche en proche par un processus de récurrence: c'est une opération courte et simple. La grille ne peut donc pas comporter beaucoup de points dans la méthode de transformée de Fourier. Les conséquences sont les suivantes:

- La méthode de Numérov-Cooley permet de calculer des fonctions d'onde s'étendant à très grande distance internucléaire: c'est le cas des fonctions du continuum, dont les niveaux d'énergie sont juste situés au dessus de l'asymptote, impliquées dans les processus de photoassociation d'atomes froids. Les fonctions d'onde sont décrites précisément.
- La méthode de transformée de Fourier calcule des énergies précises avec une faible densité de points, mais la fonction d'onde est décrite moins précisément.

Dans la méthode de transformée de Fourier, le processus de diagonalisation de la matrice hamiltonienne est très lourd. Il s'en suit un temps d'exécution plus long. L'exécution du programme dure 12mn pour la méthode de transformée de Fourier avec 16 points de grille par ua et 7mn pour la méthode de Numérov avec 213 points de grille par ua, lorsqu'il s'agit de calculer les 172 niveaux liés de l'état $A^1\Sigma_u^+$. Il faudrait calculer un très grand nombre de niveaux pour effectivement préférer une méthode à l'autre.

Enfin, la méthode de transformée de Fourier permet de calculer les niveaux d'un état présentant des structures complexes, de plusieurs états couplés entre eux ou d'un continuum.

4.3 Test du programme calculant les durées de vie

L'étude des transitions entre niveaux vibrationnels a nécessité l'écriture d'un programme calculant:

- les facteurs de Franck-Condon
- les probabilités d'émission spontanée
- les forces d'oscillateur d'absorption
- les moments dipolaires de transition
- les durées de vie des niveaux vibrationnels.

Le but de ce paragraphe est de tester la validité de ce programme en calculant les durées de vies des niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$ se désexcitant vers l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ de la molécule Na_2 , puis en les comparant aux valeurs calculées par Stevens selon la méthode du champ auto-consistant multi-configurations [33].

Les niveaux vibrationnels et fonctions d'onde de l'état $A^1\Sigma_u^+$ ont déjà été calculés dans le paragraphe 4.2.2. En un premier temps, il s'agit de calculer les niveaux vibrationnels et les fonctions d'onde de l'état $X^1\Sigma_g^+$ en utilisant le programme reposant sur la méthode de transformée de Fourier. Pour cela, nous avons besoin de la courbe de potentiel électronique de l'état $X^1\Sigma_g^+$. La courbe moléculaire à courte distance, calculée par la méthode du pseudo-potential [10], et la courbe asymptotique à grande distance [35] sont raccordées progressivement. La zone de jonction est comprise entre 30 et 40 ua. Le minimum du puits de potentiel est situé en distance internucléaire à $R = 5.85 \pm 0.01ua$ et en énergie $5880.38 \pm 0.001cm^{-1}$ au-dessous du seuil de dissociation $Na(3s) + Na(3s)$. Nous choisissons la grille de points numérique sur laquelle les niveaux et fonctions d'onde de l'état $A^1\Sigma_u^+$ ont été calculés, car les produits de fonctions d'onde des deux états et les intégrales doivent être calculés sur une même grille de points numériques. D'autre part, les deux courbes de potentiel des états électroniques $A^1\Sigma_u^+$ et $X^1\Sigma_g^+$ ne sont pas très différentes, cette grille, satisfaisante dans le cas de l'état $A^1\Sigma_u^+$, convient alors pour le calcul des niveaux et fonctions d'onde de l'état $X^1\Sigma_g^+$. La grille retenue est donc la suivante:

$$4.1 < R < 98ua \quad N = 1495points \quad (4.43)$$

La courbe de potentiel de l'état électronique $X^1\Sigma_g^+$ est régulière et tend progressivement vers le seuil de dissociation, qui correspond à l'état des atomes séparés $Na(3s) + Na(3s)$. Comme la courbe de potentiel est tronquée en $R = 98ua$, les niveaux d'énergie seront correctement calculés du fond du puits jusque $0.0004cm^{-1}$ au-dessous de l'asymptote $Na(3s) + Na(3s)$. On obtient 66 niveaux liés tous correctement calculés. Il s'agit maintenant d'estimer le domaine d'énergie du continuum de l'état $X^1\Sigma_g^+$ vers lequel les niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$ se désexcitent. Comme Stevens présente les durées de vie des niveaux de $v_A = 0$ à $v_A = 30$, l'énergie supérieure de ce domaine correspond à l'énergie cinétique maximale de la molécule dans le niveau vibrationnel $v_A = 30$, soit $E_{max} = 5022cm^{-1}$. Nous choisissons une valeur supérieure de manière à calculer correctement les durées de vie des derniers niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$. En revanche, le moment dipolaire électronique est disponible pour des valeurs de la distance internucléaire supérieure à 14ua. Or, cette zone correspond à l'extension spatiale des fonctions d'onde vibrationnelles $v_A = 0$ à $v_A = 100$. Nous effectuons donc un premier calcul en imposant un moment dipolaire électronique constant et égal à la valeur asymptotique, soit $8.946De = 3.564ua$. Dans un second calcul, la valeur du moment dipolaire électronique à $R = 14ua$ est choisie pour les distances internucléaires comprises entre 4.1 et 14 ua, puis la valeur du moment dipolaire électronique calculée par S. Magnier dans le cadre de la méthode du potentiel modèle est conservée pour les distances internucléaires supérieures à 14ua.

Stevens a calculé les durées de vie des niveaux rovibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$. Or, l'effet de la rotation change tout au plus les valeurs de 0.1ns de $J_A = 20$ à $J_A = 35$ et de 0.2ns de $J_A = 35$ à $J_A = 50$. Nous n'avons pas besoin d'une telle précision pour tester le programme, nous prenons la valeur moyenne de la probabilité de transition sur la rotation avec $J_A = J_X = 0$. Les résultats de Stevens et les nôtres sont présentés dans la table 4.13.

Le choix différent du moment dipolaire électrique à courte distance produit un écart de à 0.5ns sur les durées de vie: celui-ci est suffisamment faible et permet une comparaison avec

$\tau(ns)$	Stevens et al[33] $J_A = 20$	1 calcul sans rotation	2 calcul sans rotation
$v_A = 0$	12.33	15.20	14.78
$v_A = 30$	12.42	14.91	14.45

TAB. 4.13 – *Durée de vie des niveaux $v_A = 0$ et $v_A = 30$ de la molécule Na_2 obtenus à partir de courbes de potentiel ab initio ou pseudo-potentiel.*

les résultats de Stevens. Les ordres de grandeurs pour les niveaux vibrationnels $v_A = 0$ et $v_A = 30$ sont identiques.

D'autre part, il est possible d'évaluer l'ordre de grandeur de la durée de vie des derniers niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$. En effet, les fonctions d'onde de ces derniers niveaux s'étendent aux grandes distances internucléaires et présentent une arche externe haute et large. La probabilité que les noyaux soient à la distance internucléaire moyenne sous l'arche est grande: les caractéristiques des niveaux vibrationnels d'énergie élevée sont donc proches de celles de l'état asymptotique $Na(3s) + Na(3p)$. Asymptotiquement, la probabilité d'émission spontanée de l'état $A^1\Sigma_u^+$ vers l'état $X^1\Sigma_g^+$ est donnée par la formule d'Einstein (en ns^{-1}):

$$A_{\Sigma-\Sigma} = 21.42 \mu_{\Sigma-\Sigma}^2 \Delta E_{\Sigma-\Sigma}^3 \quad (4.44)$$

où $\mu_{\Sigma-\Sigma}$ est le moment dipolaire électronique de la transition $\Sigma - \Sigma$ mentionné dans le paragraphe 4.1.3 en ua et $\Delta E_{\Sigma-\Sigma}$ est l'écart d'énergie entre les deux asymptotes $Na(3s) + Na(3p)$ de l'état $A^1\Sigma_u^+$ et $Na(3s) + Na(3s)$ de l'état $X^1\Sigma_g^+$ en ua. La durée de vie de l'état asymptotique $A^1\Sigma_u^+$ vaut:

$$\tau_{\Sigma-\Sigma} = \frac{1}{A_{\Sigma-\Sigma}} = 8.16ns \quad (4.45)$$

La valeur de la durée de vie pour les derniers niveaux vibrationnels vaut en moyenne 8.1ns dans le cas du premier calcul et 8.0ns dans le cas du second calcul. Ces deux résultats sont cohérents: cela prouve que la durée de vie des niveaux vibrationnels élevés est déterminée par la partie longue distance de la fonction d'onde correspondante. D'autre part, ces valeurs sont en très bon accord avec la durée de vie calculée dans le cas asymptotique. Ainsi, le programme calculant les grandeurs caractérisant une transition est correct.

4.4 Calcul de spectres lie-libre et de durées de vie

De nombreux spectres expérimentaux lié-libre sont analysés pour déterminer des portions jusqu'alors inconnues des courbes de potentiel (branche répulsive à courte distance [36] ou

bosses répulsives). Cependant, cela s'avère plus délicat que la détermination de puits de potentiel à partir de spectres expérimentaux lié-lié. Le calcul de spectres théoriques lié-libre est donc extrêmement intéressant car, en fittant les spectres théoriques sur les spectres expérimentaux, on peut améliorer la précision des courbes de potentiel. Il est aussi possible de fournir une interprétation des spectres expérimentaux.

Le but de la première partie est de décrire les caractéristiques d'une transition lié-libre. Tout d'abord, il sera démontré qu'un continuum peut être représenté par un pseudo-continuum, constitué d'un ensemble de niveaux discrets. Puis, on établira l'expression des grandeurs caractéristiques d'une transition lié-libre à savoir la densité des facteurs de Franck-Condon, la densité de probabilité d'émission spontanée, la densité de force d'oscillateur d'absorption et la durée de vie dans le cas d'un pseudo-continuum. Le but de la seconde partie est de calculer les grandeurs caractéristiques d'une transition lié-libre par la méthode de transformée de Fourier sur une grille de points numériques. Tout d'abord, il s'agit de représenter correctement un continuum de dissociation : on décrira les critères permettant d'apprécier la qualité de représentation du continuum par un pseudo-continuum, calculé sur une grille de points numériques par la méthode de transformée de Fourier. L'état $A^1\Sigma_u^+$ sera pris pour exemple. Puis, on calculera des spectres lié-libre et des durées de vie. Cela sera appliqué dans le cas des niveaux du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ se désexcitant vers les niveaux liés et le continuum de l'état $A^1\Sigma_u^+$. Enfin, on discutera des propriétés de continuité des grandeurs calculées au travers du seuil de dissociation.

4.4.1 Description d'une transition lié-libre

Représentation d'un continuum par un pseudo-continuum

Les niveaux liés étant situés dans un puits de potentiel, le spectre de niveaux liés est discret. Ils sont donc caractérisés par l'énergie du niveau E et l'ensemble des nombres quantiques l . La fonction d'onde associée à ces niveaux possède deux points tournants. Son extension étant finie, elle est normalisée à 1 dans l'espace. La densité d'états d'un état discret $|l\rangle$ est définie par :

$$\rho_l = \frac{(l+1) - (l-1)}{E_{l+1} - E_{l-1}} \quad (4.46)$$

Un état du continuum est situé au-dessus du seuil de dissociation. Le spectre diffus est quantifié mais non discrétisé. Les niveaux du continuum sont seulement caractérisés par leur énergie E . La fonction d'onde de cet état possède un seul point tournant sur la partie répulsive de la courbe de potentiel. Son extension étant infinie, elle est normalisée dans l'espace à l'infini ou 'en énergie'. Comme le spectre de niveaux est continu, on ne peut dénombrer les niveaux. La densité d'états d'un état du continuum $|E\rangle$ est définie par :

$$\rho_E = \frac{\partial l}{\partial E} \quad (4.47)$$

Le pseudo-continuum est constitué d'un nombre très grand mais fini de niveaux d'énergie [17] : c'est le cas intermédiaire entre spectre discret et continu. Par exemple, cela peut être

l'ensemble des niveaux liés situés en énergie juste au-dessous de l'asymptote. Mais surtout, le pseudo-continuum peut aussi être une représentation discrétisée d'un continuum. En effet, lorsqu'on place à grande distance internucléaire L un mur de potentiel, le continuum de dissociation est artificiellement converti en spectre discret, appelé pseudo-continuum. Plus le mur est déplacé vers les grandes distances internucléaires, plus l'amplitude de la fonction d'onde du continuum normalisée dans l'espace diminue, plus la densité d'états augmente. Lorsqu'on repousse ce mur à l'infini, l'amplitude de la fonction d'onde normalisée dans l'espace tend vers 0 et le nombre d'états tend vers l'infini: c'est le cas du continuum. Quelle que soit la distance internucléaire où l'on place le mur, on a:

$$\Psi(R) \times \rho = \text{constante} \quad (4.48)$$

- $\Psi(R)$: fonction d'onde du pseudo-continuum normalisée dans l'espace

- ρ : densité d'états du pseudo-continuum.

Un état du pseudo-continuum est caractérisé par des nombres quantiques notés l :

-qui ont une signification physique dans le cas de niveaux situés sous l'asymptote.

-qui sont une simple numérotation des pseudo-niveaux dans le cas du continuum converti en pseudo-continuum.

Il est aussi caractérisé par son énergie E . La fonction d'onde de cet état possède deux points tournants:

-correspondant aux points tournants interne et externe du puits de potentiel dans le cas d'un ensemble de niveaux liés.

-correspondant au point tournant interne du puits de potentiel et au point tournant externe artificiel, qu'est la distance internucléaire à laquelle est situé le mur de potentiel, dans le cas d'un continuum converti artificiellement en pseudo-continuum.

Dans les deux cas, la fonction d'onde d'un état du pseudo-continuum est normalisée dans l'espace.

La densité d'états, pour un état $|l_E\rangle$ du pseudo-continuum, s'écrit comme celle d'un état lié dans le cas d'états dont les niveaux d'énergie sont situés juste au-dessous de l'asymptote:

$$\rho_{l_E} = \frac{(l+1) - (l-1)}{E_{l+1} - E_{l-1}} = \rho_l \quad (4.49)$$

Dans le cas d'un continuum artificiellement converti en pseudo-continuum, elle est équivalente à celle d'un état libre:

$$\rho_{l_E} = \frac{\Delta l}{\Delta E} \simeq \rho_E = \frac{\partial l}{\partial E} \quad (4.50)$$

La relation entre fonctions d'onde normalisées dans l'espace et en énergie apparaît naturellement lorsqu'on considère le cas du pseudo-continuum. En effet, les relations d'orthonormalisation et de fermeture d'une base complète constituée d'états liés $|l\rangle$ s'écrivent:

$$\langle l|l' \rangle = \delta_{ll'} \quad (4.51)$$

$$\sum_l |l \rangle \langle l| = 1 \quad (4.52)$$

Lorsqu'il s'agit d'une base complète constituée d'états du continuum $|E \rangle$, elles sont:

$$\langle E|E' \rangle = \delta(E - E') \quad (4.53)$$

$$\int dE |E \rangle \langle E| = 1 \quad (4.54)$$

Si on considère que le pseudo-continuum est un ensemble de niveaux liés situés en énergie sous l'asymptote, on écrit la relation de fermeture du pseudo-continuum à partir de celle du spectre discret par simple changement de variables:

$$l \rightarrow l_E \quad (4.55)$$

$$\delta_{ll'} \cdot \Delta l = \delta_{l_E l_{E'}} \cdot \Delta l_E \quad (4.56)$$

$$\sum_l \Delta l \cdot |l \rangle \langle l| = 1 \rightarrow \sum_{l_E} \Delta l_E \cdot |l_E \rangle \langle l_E| = 1 \quad (4.57)$$

$$\text{avec } \Delta l = \Delta l_E = 1 \quad (4.58)$$

Si on considère que le pseudo-continuum est un continuum converti artificiellement en un spectre discret, on a

$$E \rightarrow l_E \quad (4.59)$$

$$\delta(E - E') \cdot dE = \delta_{l_E l_{E'}} \cdot dl_E \simeq \delta_{l_E l_{E'}} \cdot \Delta l_E \quad (4.60)$$

$$\int dE \cdot |E \rangle \langle E| = 1 = \int dl_E \cdot |l_E \rangle \langle l_E| \simeq \sum_{l_E} \Delta l_E \cdot |l_E \rangle \langle l_E| = 1 \quad (4.61)$$

avec $\Delta l_E = 1$ En comparant la relation de fermeture du continuum et du pseudo-continuum, la fonction d'onde normalisée dans l'espace $|l_E \rangle$ s'exprime en fonction de la fonction d'onde normalisée en énergie $|E \rangle$:

$$\sum_{l_E} \Delta l_E |l_E \rangle \langle l_E| \simeq \int dl_E \cdot |l_E \rangle \langle l_E| = \int dE \cdot \rho_{l_E} \cdot |l_E \rangle \langle l_E| = \int dE \cdot |E \rangle \langle E| \quad (4.62)$$

La relation entre fonction d'onde normalisée dans l'espace $|l_E \rangle$ et en énergie $|E \rangle$ s'écrit:

$$|E \rangle = \sqrt{\rho_E} \cdot |l_E \rangle \quad (4.63)$$

L'intérêt majeur de discrétiser le continuum est qu'une fonction d'onde liée ou du continuum sont traitées de la même manière. Cela permet d'utiliser un seul programme pour le calcul des niveaux liés et du continuum.

Grandeurs caractéristiques d'une transition lié-libre

Les grandeurs caractérisant une transition entre les niveaux liés $|l' >$ et $|l'' >$ ont été décrite au paragraphe 3.4.1. Il s'agit:

-du facteur de Franck-Condon, qui permet de déterminer les fenêtres en énergie pour lesquelles le recouvrement au carré $q_{l'l''}$ entre fonctions d'onde est important:

$$q_{l'l''} = | \langle l' | l'' \rangle |^2 \quad (4.64)$$

$$\langle l' | l'' \rangle = \int \Psi_{l'}^*(R) \cdot \Psi_{l''}(R) \cdot dR \quad (4.65)$$

-de la probabilité d'émission spontanée $A_{l'l''}$ proportionnelle au carré de l'élément de matrice moment dipolaire de transition et à l'énergie de transition en nombre d'onde, $\nu_{l'l''}$, au cube:

$$A_{l'l''} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{64\Pi^4}{3h} \nu_{l'l''}^{-3} \times | \langle l' | \hat{\mu} | l'' \rangle |^2 \cdot \frac{1}{d_L} \quad (4.66)$$

-de la force d'oscillateur d'absorption $f_{l'l''}$ proportionnelle au carré de l'élément de matrice moment dipolaire de transition:

$$f_{l'l''} = \frac{8\Pi^2 m}{3he^2} \nu_{l'l''} \times | \langle l' | \hat{\mu} | l'' \rangle |^2 \cdot \frac{1}{d_L} \quad (4.67)$$

-de la durée de vie $\tau_{l'}$ d'un niveau $|l' >$ est l'inverse de la somme sur les niveaux d'arrivée $|l'' >$ des probabilités d'émission spontanée:

$$\tau_{l'} = \frac{1}{\sum_{l''} A_{l'l''}} \quad (4.68)$$

Comme un spectre lié-libre est continu, on ne peut définir que des densités en énergie des grandeurs précédentes. Les densités en énergie de facteurs de Franck-Condon, probabilité d'émission spontanée et force d'oscillateur d'absorption entre un niveau lié $|l' >$ et un état du continuum $|E'' >$ s'écrivent [37]:

$$\frac{\partial q_{l'E''}}{\partial E''} = | \langle l' | E'' \rangle |^2 \quad (4.69)$$

$$\text{avec } \langle l' | E'' \rangle = \int \Psi_{l'}^*(R) \cdot \Psi_{E''}(R) \cdot dR \quad (4.70)$$

$$\frac{\partial A_{l'E''}}{\partial E''} = \frac{64\Pi^4}{3h} \lambda_{l'E''}^{-3} \times | \langle l' | \hat{\mu} | E'' \rangle |^2 \cdot \frac{1}{d_L} \quad (4.71)$$

$$\frac{\partial f_{E''l'}}{\partial E''} = \frac{8\Pi^2 m}{3he^2} \lambda_{E''l'}^{-1} \times | \langle l' | \hat{\mu} | E'' \rangle |^2 \cdot \frac{1}{d_L} \quad (4.72)$$

Comment relier la force d'oscillateur d'absorption à la densité de force d'oscillateur sachant que $|E'' \rangle = \sqrt{\rho_{E''}} \cdot |l''_E \rangle$? Cela a été démontré dans le cas des niveaux de Rydberg atomiques [38]. Un état de Rydberg atomique correspond à la situation physique où l'électron de valence est éloigné du coeur atomique, constitué du noyau atomique et des éventuels électrons appartenant aux couches fermées proches du noyau. La densité d'états de Rydberg augmente lorsque les courbes de potentiel électroniques de Rydberg se rapprochent en énergie de la courbe de potentiel ionique, correspondant à la situation physique où l'électron de valence est suffisamment éloigné du coeur atomique pour ne plus ressentir sa présence. Hargreaves vérifie que l'ensemble des courbes de potentiel atomiques de Rydberg est équivalent à un pseudo-continuum. En effet, ils ont observés la continuité de la force d'oscillateur différentielle lié-lié $\frac{\Delta f}{\Delta E}$ et lié-libre $\frac{\partial f}{\partial E}$ au travers du seuil d'ionisation, l'accord entre résultats expérimentaux et théoriques est excellent. La force d'oscillateur d'absorption f_n des niveaux discrets $|n \rangle$ est une fonction lentement variable de l'énergie et du nombre quantique principal n associé, on peut écrire:

$$\Delta f = f_n \Delta n \quad (4.73)$$

La densité de force d'oscillateur d'absorption dans le cas du pseudo-continuum s'écrit donc:

$$\frac{\Delta f}{\Delta E} = f_n \times \rho_n \text{ avec } \rho_n = \frac{\Delta n}{\Delta E} \quad (4.74)$$

Cela revient en fait à exprimer la fonction d'onde normalisée en énergie $|E \rangle$ en fonction de la fonction d'onde normalisée dans l'espace $|n \rangle$ dans l'expression de la densité de force d'oscillateur.

Dans notre cas, l'ensemble des niveaux liés $|l \rangle$ et des niveaux libres du pseudo-continuum $|l_E \rangle$ d'un état électronique est formellement équivalent à l'ensemble des niveaux de Rydberg atomiques $|n \rangle$. D'autre part, cette relation est aussi valable pour toute autre grandeur, telle le facteur de Franck-Condon ou la probabilité de transition. Dans le cas d'un pseudo-continuum constitué de niveaux $|l_{E''} \rangle$, on peut écrire:

$$\frac{\partial q_{l_{E''}}}{\partial E''} = q_{l_{E''}} \times \rho_{l_{E''}} \quad (4.75)$$

$$\frac{\partial \langle l' | E'' \rangle}{\partial E''} = \langle l' | l_{E''} \rangle \times \rho_{l_{E''}} \quad (4.76)$$

$$\frac{\partial A_{l' E''}}{\partial E''} = A_{l' E''} \times \rho_{l_{E''}} \quad (4.77)$$

$$\frac{\partial f_{E'' l'}}{\partial E''} = f_{l_{E''} l'} \times \rho_{l_{E''}} \quad (4.78)$$

$$(4.79)$$

La durée de vie d'un niveau lié $|l' \rangle$ se désexcitant vers les niveaux liés $|l'' \rangle$ et libres $|E'' \rangle$ d'un état électronique d'énergie inférieure s'écrit:

$$\tau_{l'} = \frac{1}{A_{l'}} \quad (4.80)$$

où $A_{l'}$ est la probabilité de désexcitation, par émission spontanée d'un photon, du niveau lié $|l' \rangle$ vers les niveaux liés $|l'' \rangle$ et libres $|E'' \rangle$. Sachant que la relation de fermeture de la base constituée des états liés et libres de l'état électronique d'énergie inférieure s'écrit:

$$\sum_{l''} |l'' \rangle \langle l''| + \int dE'' \cdot |E'' \rangle \langle E''| = 1 \quad (4.81)$$

l'expression de la probabilité d'émission spontanée est:

$$A_{l'} = \sum_{l''} A_{l'l''} + \int dE'' \cdot \frac{\partial A_{l'E''}}{\partial E''} \quad (4.82)$$

Quand le continuum est artificiellement converti en pseudo-continuum, la probabilité de désexcitation devient:

$$A_{l'} = \sum_{l''} A_{l'l''} + \int dE'' \cdot \rho_{E''} A_{l'l_{E''}} \quad (4.83)$$

$$A_{l'} \equiv \sum_{l''} A_{l'l''} + \sum_{l_{E''}} \Delta E'' \rho_{E''} A_{l'l_{E''}} \quad (4.84)$$

Si on cherche à calculer la durée de vie, l'intervalle d'intégration correspond à la moitié de l'écart d'énergie entre les deux niveaux voisins du niveau considéré, c'est à dire à $1/\rho$. Cette somme devient alors:

$$A_{l'} \equiv \sum_{l''} A_{l'l''} + \sum_{l_{E''}} A_{l'l_{E''}} \quad (4.85)$$

Dans le programme, la sommation sur les niveaux d'arrivée liés et libres s'effectue de la même manière. On procède de façon identique pour sommer d'autres grandeurs, telles le facteur de Franck-Condon ou la force d'oscillateur d'absorption.

4.4.2 Calcul des grandeurs caractérisant une transition lié-libre par la méthode de transformée de Fourier sur une grille de points numériques

La population des niveaux du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ à partir d'un niveau vibrationnel de l'état $A^1\Sigma_u^+$ ne fait intervenir que des transitions lié-lié. En revanche, les niveaux du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ se désexcitent vers les spectres discret et continu des états électroniques d'énergie inférieure. Le but de cette partie est de mettre en évidence les critères permettant d'estimer la qualité de la description d'un continuum et de transitions lié-libre. La désexcitation des niveaux du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ vers l'état $A^1\Sigma_u^+$ illustrera ces propos.

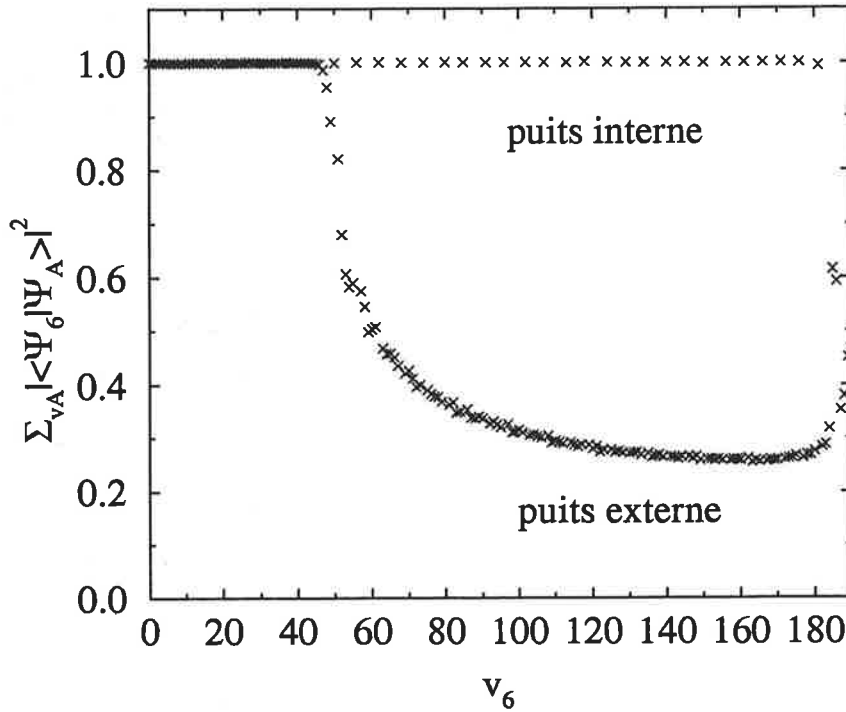


FIG. 4.20 – Somme des facteurs de Franck-Condon sur les niveaux liés de l'état $A^1\Sigma_u^+$ pour chaque niveau vibrationnel de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$.

Nécessité de considérer les transitions lié-libre

La première étape consiste à vérifier si les niveaux liés de l'état $A^1\Sigma_u^+$ constitue une base complète pour les niveaux de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$. Les énergies et les fonctions d'onde liées des états $A^1\Sigma_u^+$ et $(6)^1\Sigma_g^+$, qui vont être utilisés par la suite, ont été calculés par la méthode de transformée de Fourier sur la grille de points numériques retenue dans la partie précédente:

$$4.1 < R < 98ua \quad \text{et} \quad N = 1495 \text{ points} \quad (4.86)$$

La somme des facteurs de Franck-Condon sur les niveaux liés de l'état $A^1\Sigma_u^+$, pour chaque niveau vibrationnel de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$, est calculée et représentée en fonction du nombre quantique vibrationnel v_6 sur la figure 4.20. Cette somme est égale à 1 (à 10^{-3} près) pour les niveaux vibrationnels du puits à courte distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$. En effet, le puits à courte distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ et le puits de l'état $A^1\Sigma_u^+$ coïncident en termes de distance internucléaire: les fonctions d'onde associées aux niveaux liés de l'état $A^1\Sigma_u^+$ sont suffisamment nombreuses pour constituer une base complète pour toutes les fonctions d'onde associées aux niveaux vibrationnels du puits à courte distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$. En revanche, lorsque les niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ se rapprochent de l'asymptote $Na(3s) + Na(5s)$, la somme des facteurs de Franck-Condon sur les niveaux liés de l'état $A^1\Sigma_u^+$ diminue progressivement de 1 pour $v_6 = 0$ à 0.3 pour $v_6 = 118$. En effet, le puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ coïncide seulement avec la partie moyenne et longue distances du

puits de l'état $A^1\Sigma_u^+$: les fonctions d'onde associées aux niveaux liés de l'état $A^1\Sigma_u^+$ ne sont pas en nombre suffisant pour constituer une base complète pour toutes les fonctions d'onde associées aux niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$. Cela signifie que les niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ ne se désexcitent pas seulement vers le spectre discret, mais aussi vers le spectre continu de l'état $A^1\Sigma_u^+$.

Choix de la grille de points pour le calcul de transitions lié-libre

La seconde étape consiste à choisir un nombre suffisamment grand d'états du continuum de symétrie $A^1\Sigma_u^+$ afin d'obtenir une base complète pour les fonctions d'onde associées aux niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$. Un continuum peut être représenté par un pseudo-continuum, constitué d'un ensemble de niveaux discrets. Il est alors possible de calculer l'équivalent d'un continuum par la méthode de transformée de Fourier sur une grille de points numériques. La convergence du calcul des niveaux liés et la qualité de représentation du continuum de l'état $A^1\Sigma_u^+$ sera testée sur trois grilles de points utilisées pour le calcul des niveaux liés des états $A^1\Sigma_u^+$ et $(6)^1\Sigma_g^+$ dans la partie précédente. Cela simplifiera le calcul des facteurs de Franck-Condon, forces d'oscillateur d'absorption et probabilité d'émission spontanée. Il faut cependant vérifier que le nombre de points de grille est assez élevé pour calculer des fonctions d'onde et des énergies correctes dans un domaine d'énergie comprenant:

- le puits de potentiel de l'état $A^1\Sigma_u^+$: $D_e = 8284.5 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$
- la zone d'énergie du pseudo-continuum comprise entre l'asymptote et une énergie maximale E_{max} .

Comment évaluer l'énergie maximale E_{max} au-dessus de laquelle les états du continuum de symétrie $A^1\Sigma_u^+$ ne participent plus à la désexcitation des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$? Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la masse des électrons étant faible devant celle des noyaux, le mouvement des électrons est indépendant de celui des noyaux. Le principe de Franck dit que la distance internucléaire R et le moment k , caractéristiques du mouvement vibrationnel, demeurent constants pendant une transition électronique. D'un point de vue classique [37], la transition électronique d'une courbe de potentiel à une autre est représentée par une flèche verticale sur un diagramme de potentiel du niveau E_i de l'état initial vers le niveau E_f de l'état final, pour lequel l'énergie cinétique est conservée. D'un point de vue semi-classique, la probabilité de transition se construit aux points de phase stationnaires, cela revient à dire que l'énergie cinétique instantanée des noyaux ne change pas lors d'une transition électronique. La méthode primitive n'est valide que dans la région classique mais reflète une image qualitative correcte et facilement exposable de la vision semi-classique du problème. En effet, les fonctions d'onde vibrationnelles primitives semi-classiques liée $\chi_{E'}$ et libre $\chi_{E''}$ s'écrivent:

$$\chi_{E'} \propto k_{E'}^{-1/2} \cos \Phi_{E'} \quad (4.87)$$

$$\chi_{E''} \propto k_{E''}^{-1/2} \cos \Phi_{E''} \quad (4.88)$$

où k est le nombre d'onde et Φ la phase de la fonction d'onde

$$k_{E''}^2 = \frac{8\pi^2\mu c}{h} [E'' - V''(R)] \quad (4.89)$$

$$\Phi_{E''}(R^*) = \int_{R''}^{R^*} k_{E''} dR - \frac{\pi}{4} \quad (4.90)$$

- E'' et $V''(R)$ sont l'énergie totale d'un état du continuum et l'énergie potentielle électronique au point R

- R'' et R^* sont le point tournant classique interne et le point où l'on calcule la phase.

Le recouvrement des deux fonctions d'onde s'écrit:

$$\langle E'' | E' \rangle = \frac{1}{2} \int \frac{1}{\sqrt{k_{E'} k_{E''}}} (\cos \Phi_+ + \cos \Phi_-) dR \quad (4.91)$$

avec $\Phi_{\pm} = \Phi_{E''} \pm \Phi_{E'}$

Selon la méthode des phases stationnaires, l'intégrale du produit de deux fonctions d'onde sinusoïdales n'est pas négligeable s'il existe au moins un domaine de distance internucléaire où les phases relatives des deux fonctions varient lentement avec la distance internucléaire. La condition des points de phase stationnaires s'écrit:

$$\frac{\partial \Phi_{\pm}}{\partial R} = k_{E''} \pm k_{E'} = 0 \quad (4.92)$$

Ainsi, une transition lié-libre peut se produire s'il existe des points de phase stationnaires, ce qui est équivalent à la conservation de l'énergie cinétique des noyaux pendant la transition électronique. L'énergie cinétique des noyaux atteint sa valeur maximale E'_{cmax} quand la molécule est dans le niveau vibrationnel le plus élevé du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$:

$$E'_{cmax} = E'(v = 118) - D'_e = 1598 \pm 2cm^{-1} \quad (4.93)$$

- D'_e : fond du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$

- $E'(v = 118)$: énergie du niveau vibrationnel $v=118$ du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$.

Comme l'énergie est conservée pendant la transition électronique, $E''_{cmax} = E'_{cmax}$. Si le niveau vibrationnel le plus élevé $v=118$ du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ se désexcite vers la partie longue distance de la courbe de potentiel de l'état $A^1\Sigma_u^+$, l'énergie potentielle est négligeable et l'énergie cinétique des noyaux est maximale. Ainsi, on choisit la borne maximale E_{max} de l'énergie correspondant au dernier état du continuum de symétrie $A^1\Sigma_u^+$ participant à la désexcitation des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$:

$$E_{max} = E''_{cmax} = 1598cm^{-1} \quad (4.94)$$

Les niveaux et fonctions d'onde sont calculés dans un intervalle d'énergie correspondant à la profondeur du puits de potentiel $D_e = 8284.5 \pm 0.5 \text{cm}^{-1}$ et à la zone d'énergie du pseudo-continuum comprise entre l'asymptote et l'énergie maximale $E_{max} = 1598 \text{cm}^{-1}$. Cet intervalle d'énergie est majoré à 10500cm^{-1} . La valeur minimale du nombre de points pour calculer les niveaux liés et du continuum est donnée pour deux valeurs différentes de la borne maximale de la grille de points dans la table 4.14.

	$R_{min}(ua)$	$R_{max}(ua)$	N_{min}
<i>g1</i>	4.1	65	871
<i>g2</i>	4.1	98	1342

TAB. 4.14 – Nombre de points minimum N pour calculer correctement les niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$ compris dans le domaine d'énergie $D_e = 8284.5 \pm 0.5 \text{cm}^{-1}$ pour différentes valeurs de la borne maximale.

Les trois grilles de points utilisées pour le calcul des niveaux liés des états $A^1\Sigma_u^+$ et $(6)^1\Sigma_g^+$ dans la partie précédente sont rappelées dans la table 4.15.

	$R_{min}(ua)$	$R_{max}(ua)$	N
<i>g0</i>	4.1	65	970
<i>g1</i>	4.1	98	1350
<i>g2</i>	4.1	98	1495

TAB. 4.15 – Nombre de points minimum N pour calculer correctement les niveaux liés de l'état $A^1\Sigma_u^+$ compris dans le domaine d'énergie $D_e = 8284.5 \pm 0.5 \text{cm}^{-1}$ pour différentes valeurs de la borne maximale.

Comme le nombre de points de grille est supérieur au nombre minimal de points de grille dans les trois cas, les niveaux, compris dans le domaine d'énergie que l'on cherche à décrire, seront correctement calculés sur ces grilles de points.

Critères de qualité de représentation d'un continuum

La condition nécessaire pour qu'une grille de points soit retenue est que l'ensemble des niveaux liés et pseudo-libres de l'état $A^1\Sigma_u^+$ constitue une base complète pour chaque niveau vibrationnel du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$. La somme des facteurs de Franck-Condon sur les niveaux $|l'' >$ de l'état $A^1\Sigma_u^+$ doit converger vers 1 pour chaque niveau vibrationnel $|l' >$ du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$:

$$\sum_{l''} | \langle l' | l'' \rangle |^2 = 1 \quad (4.95)$$

Le problème est de déterminer la taille de la base, caractérisée par la valeur maximale de l'énergie E_{max} du niveau du pseudo-continuum qui est repéré par le nombre entier l'' . Cette somme est calculée sur chaque grille de points pour les valeurs suivantes de l'énergie maximale 1000, 2000, 3000 cm^{-1} , sachant que l'énergie maximale évaluée est 1598 cm^{-1} . Dans les trois cas, cette somme est convergée à $10^{-5} cm^{-1}$ (0.001%) près avec $E_{max} = 2000 cm^{-1}$ pour tous les niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$. Cela confirme l'hypothèse de Born-Oppenheimer dans notre cas.

Dans la partie précédente, la grille de points retenue pour le calcul convergé des niveaux liés de l'état $A^1\Sigma_u^+$ est:

$$4.1 < R < 98ua \quad \text{et} \quad N = 1495 \text{points} \quad (4.96)$$

Comment choisir la borne maximale de la grille de points dans le cas du continuum? Le continuum est représenté par un pseudo-continuum. Contrairement au cas de niveaux situés dans un puits de potentiel, l'énergie des niveaux du pseudo-continuum et leur numérotation changent en fonction de la distance internucléaire à laquelle est placée la barrière infinie. La convergence des niveaux du pseudo-continuum n'est donc pas un critère pour choisir la borne maximale de la grille de points, comme c'était le cas pour les niveaux liés. Quand la barrière infinie est déplacée vers les grandes distances internucléaires, la densité d'états augmente. Le maillage en énergie étant plus petit, la description du continuum par les états du pseudo-continuum est meilleure. La qualité de représentation du continuum par le pseudo-continuum est alors évaluable en fonction de la borne maximale de la grille de points. La valeur de la borne maximale est choisie lorsque la précision choisie sur la durée de vie des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ est atteinte. Il faudra aussi que la propriété de continuité au travers du seuil de dissociation de l'état $A^1\Sigma_u^+$ de grandeurs telles que la densité d'états de l'état $A^1\Sigma_u^+$ ou la densité de probabilité d'émission spontanée soit correctement reproduite par les grandeurs équivalentes calculées à partir des niveaux et états du pseudo-continuum.

La figure 4.21 montre la convergence de la durée de vie des niveaux vibrationnels, du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$, en fonction de la borne maximale. La densité de points est $d = 16 \text{points}/ua$.

Lorsque la borne maximale de la grille est repoussée de 65 à 98 ua, la convergence des durées de vie d'un niveau vibrationnel est tout au plus de 0.21%. On peut alors affirmer que le calcul des durées de vie des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ est convergé sur ces deux grilles de points.

Dans la figure 4.22, la densité d'états calculée sur ces deux grilles de points est représentée en fonction de l'énergie des niveaux liés et pseudo-libres de l'état $A^1\Sigma_u^+$.

La densité d'états croît progressivement lorsque les niveaux liés se rapprochent de l'asymptote. Puis, elle décroît de manière anormale jusqu'au seuil de dissociation, c'est à dire dans l'intervalle d'énergie correspondant à la partie tronquée de la courbe de potentiel. Comme

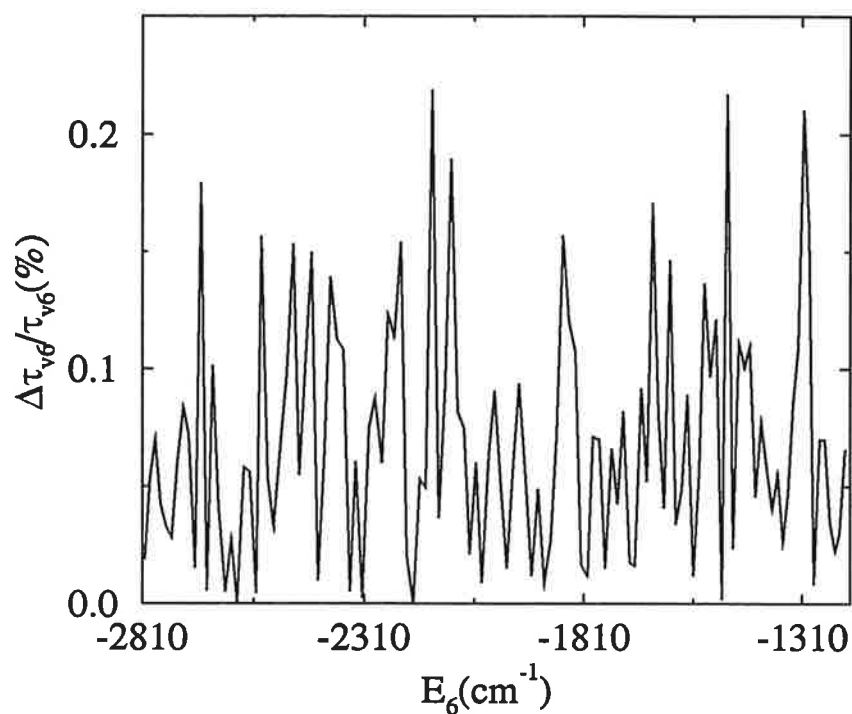


FIG. 4.21 – Convergence des durées de vie des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ en fonction de la borne maximale de la grille de points ($R_{max} = 65$ à 98ua). La densité de points est $d = 16\text{points/ua}$.

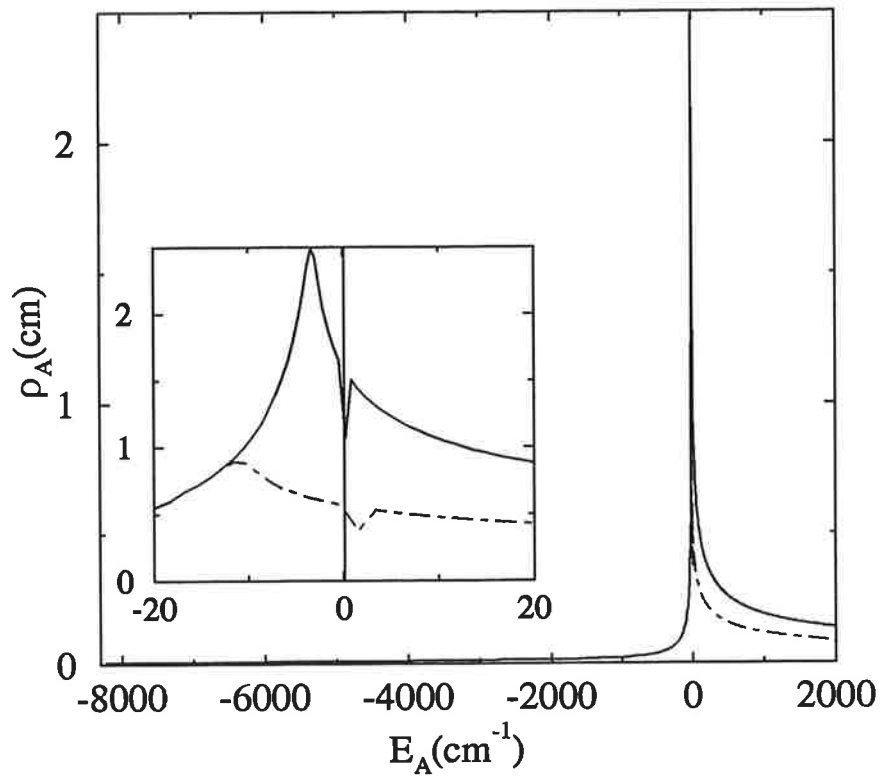


FIG. 4.22 – Convergence de la densité d'états des niveaux liés et du continuum vibrationnel de l'état $A^1\Sigma_u^+$ en fonction de la borne maximale de la grille de points. Courbe en trait plein: $R_{max} = 98 \text{ua}$; courbe en point-tiret: $R_{max} = 65 \text{ua}$. La densité de points est $d = 16 \text{points/ua}$.

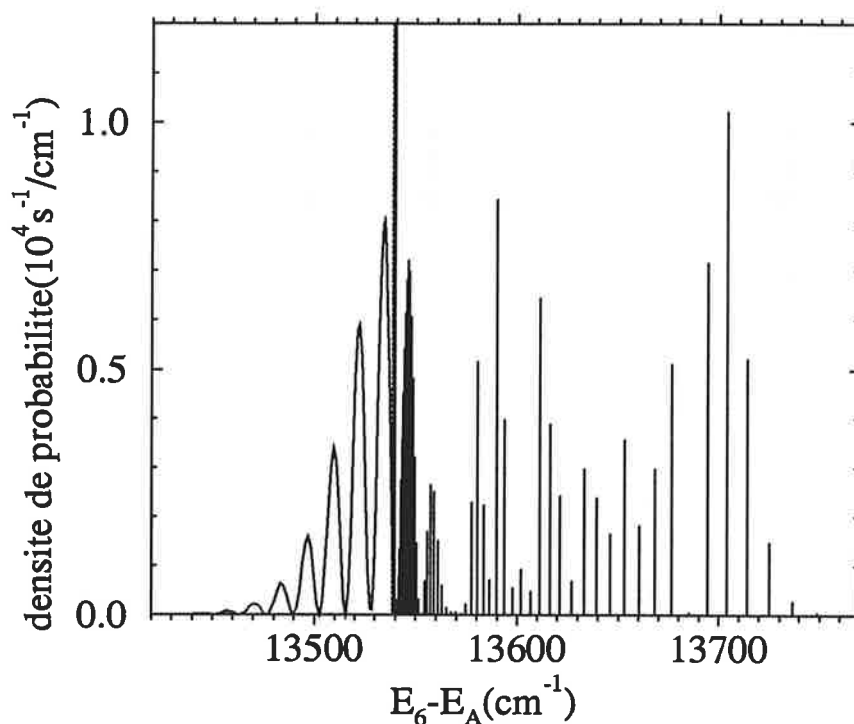


FIG. 4.23 – Densité de probabilité d'émission spontanée du niveau vibrationnel $v_6 = 10$ vers l'état $A^1\Sigma_u^+$ autour du seuil de dissociation.

décrit dans la partie précédente, lorsque la borne maximale de la grille vaut 65 ou 98 ua, la courbe de potentiel est tronquée respectivement de 9.58cm^{-1} ou 2.84cm^{-1} . D'autre part, la densité d'états présente une discontinuité pour la valeur de l'énergie correspondant au premier niveau pseudo-libre. En effet, comme la courbe de potentiel est tronquée, les derniers niveaux liés réels n'ont pas été calculés. On ne dispose pas du dernier niveau lié réel pour le calcul de la densité d'états du premier niveau pseudo-libre: la densité d'états du premier niveau pseudo-libre n'est donc pas correcte. Ainsi, la densité d'états est mieux représentée lorsqu'elle est calculée sur la grille dont la borne maximale est la plus grande; la propriété de continuité de la densité d'états au seuil de dissociation est aussi décrite plus précisément.

La figure 4.23 montre la densité de probabilité d'émission du niveau vibrationnel $v_6 = 10$ vers l'état $A^1\Sigma_u^+$ autour du seuil de dissociation.

Quand la valeur de la borne maximale de la grille de points augmente,

- la position des pics, repérés par rapport à l'asymptote, du spectre lié-lié de densité de probabilité est mieux représentée juste sous l'asymptote
- les oscillations du spectre lié-libre de densité de probabilité sont mieux décrites car le maillage en énergie est plus petit.

Comme la partie des spectres de fluorescence autour du seuil de dissociation doit être suffisamment bien décrite pour étudier les propriétés de continuité et prévoir l'émission de fluorescence dans ce domaine d'énergie, la grille retenue est celle dont les bornes sont les suivantes:

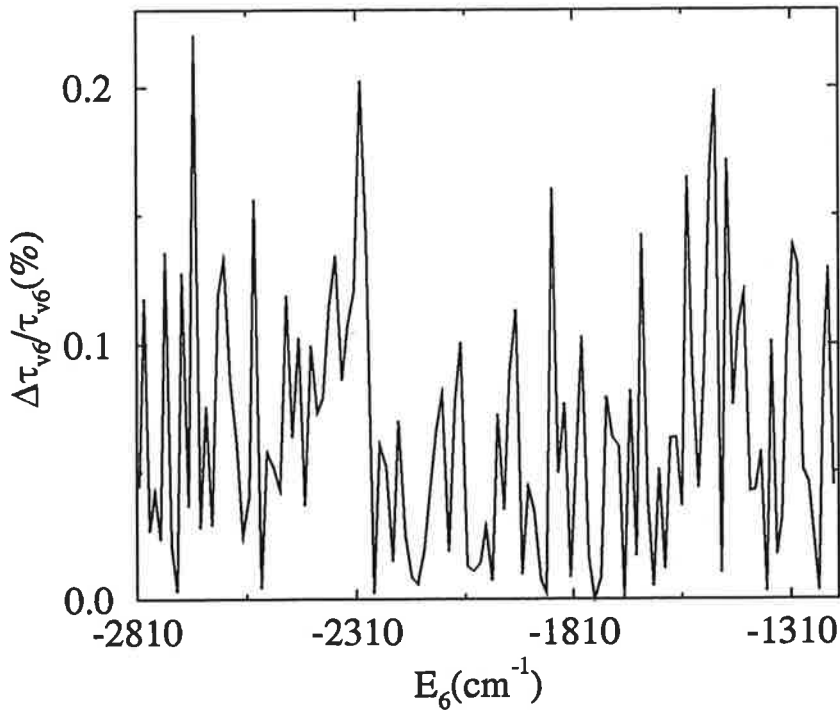


FIG. 4.24 – Convergence des durées de vie des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ en fonction de la densité de points ($d = 14.4$ à 16 points/ua). La borne maximale est $R_{max} = 98ua$.

$$4.1 < R < 98ua \quad (4.97)$$

La qualité de représentation du continuum par le pseudo-continuum dépend aussi de la densité de points. Quand la densité de points de grille augmente, les états et énergies sont calculés avec une plus grande précision. La densité de points de grille est retenue lorsque la précision du calcul de la densité d'états de l'état $A^1\Sigma_u^+$ et de la durée de vie des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ est atteinte. La figure 4.24 montre la convergence de la durée de vie des niveaux vibrationnels, du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$, en fonction de la densité de points. La borne maximale est $R_{max} = 98ua$.

Lorsque la densité de points est augmentée de 14.4 à 16 points/ua, la convergence des durées de vie d'un niveau vibrationnel est tout au plus de 0.22% . Le calcul des durées de vie des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ est donc convergé dès que la densité de points de grille atteint la valeur de 14.4 points/ua.

La figure 4.25 montre la convergence des niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$ au seuil de dissociation et dans le continuum en fonction de la densité de points. La borne maximale est $R_{max} = 98ua$.

Le calcul des niveaux liés est convergé à $3.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ près ($5 \cdot 10^{-4}\%$). Dans le domaine d'énergie correspondant à la partie tronquée de la courbe de potentiel sous l'asymptote, la

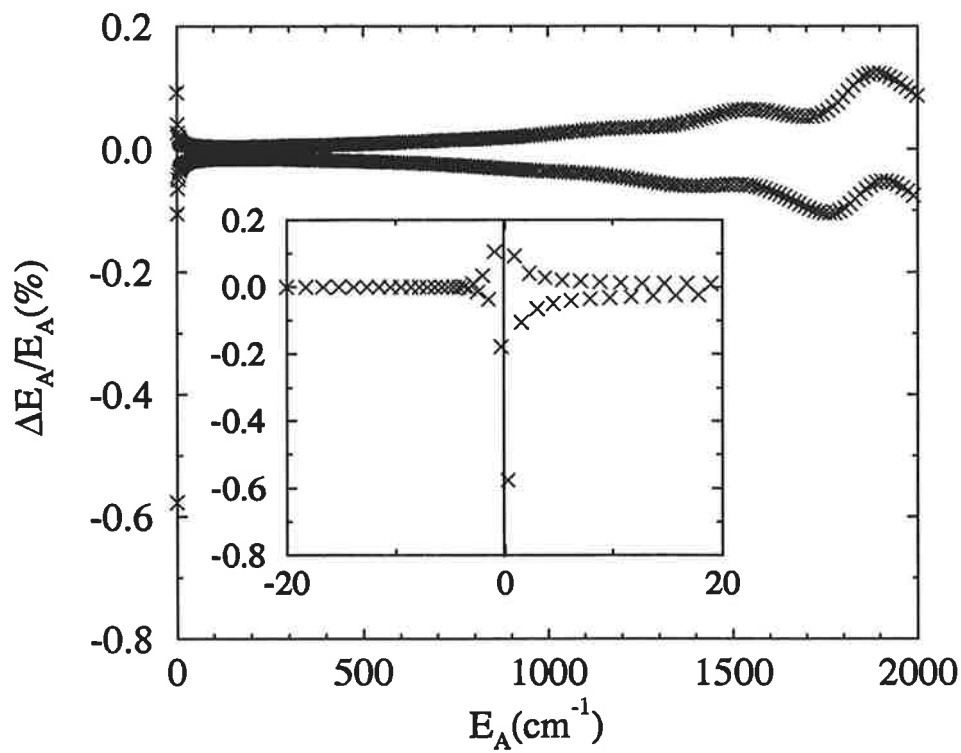


FIG. 4.25 – Convergence des niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$ en fonction de la densité de points ($d = 14.4$ à 16 points/ua). L'énergie $E_A = 0$ correspond au seuil de dissociation. La borne maximale est $R_{max} = 98ua$.

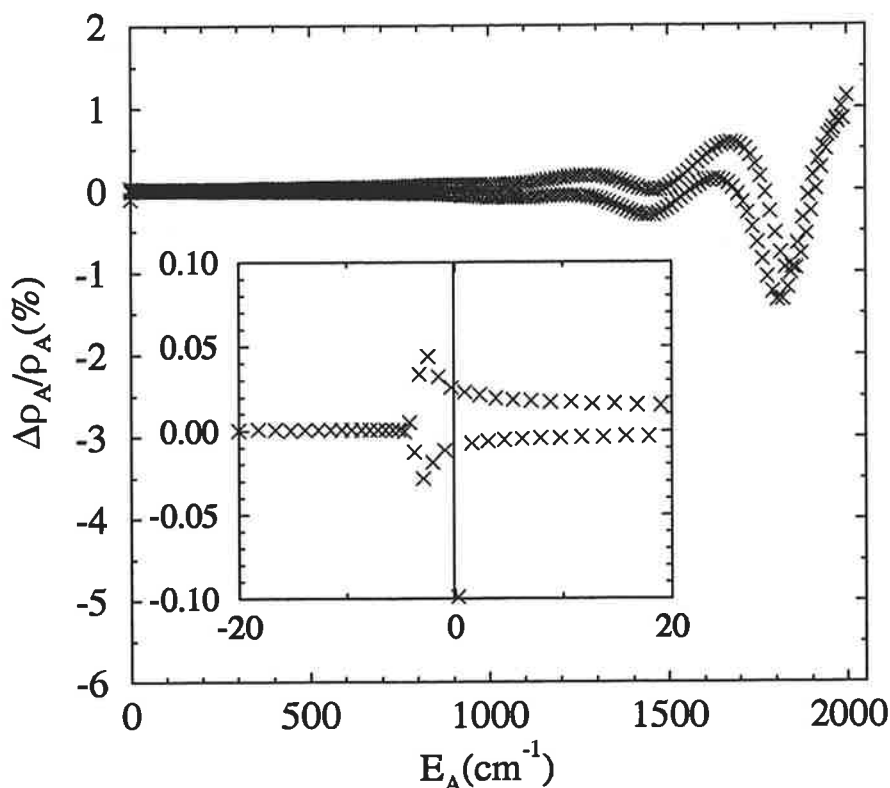


FIG. 4.26 – Convergence de la densité d'états des niveaux liés et du continuum vibrationnel de l'état $A^1\Sigma_u^+$ en fonction de la densité de points ($d = 14.4$ à 16 points/ua. La borne maximale est $R_{max} = 98ua$).

convergence des niveaux liés est moins bonne (0.6%). La convergence des niveaux du pseudo-continuum est inférieure à $1cm^{-1}$ (0.06%) pour les pseudo-niveaux d'énergie inférieure à $1500cm^{-1}$; elle est inférieure à $2cm^{-1}$ (0.12%) pour les pseudo-niveaux d'énergie inférieure à $E_{max} = 2000cm^{-1}$, qui correspond au dernier pseudo-niveau pris en compte dans les calculs. La précision sur les niveaux, calculés sur une grille dont la densité de points est de $16points/ua$, permet d'obtenir des durées de vie suffisamment précises.

La figure 4.26 montre la convergence de la densité d'états au seuil de dissociation et dans le continuum en fonction de la densité de points. La borne maximale est $R_{max} = 98ua$.

Elle devient de moins en moins bonne lorsque l'énergie du niveau pseudo-libre augmente. En effet, les fonctions d'onde associées aux niveaux situés juste au-dessus du seuil de dissociation ne sont très oscillantes qu'à courte distance car elles ressentent fortement le puits de potentiel attractif. Deux exemples de fonctions d'onde sont donnés dans les figures 4.27.

Quand l'énergie du pseudo-niveau augmente, les fonctions d'onde du continuum sont plus oscillantes sur tout le domaine des distances internucléaires, comme illustré dans la figure 4.28.

Le calcul des fonctions d'onde et des énergies est donc sensible à une augmentation de la densité de points de grille.

Quand la densité de points de grille augmente de 14.4 à 16 points/ua,

- la position des sommets des oscillations du continuum est déplacée au maximum de

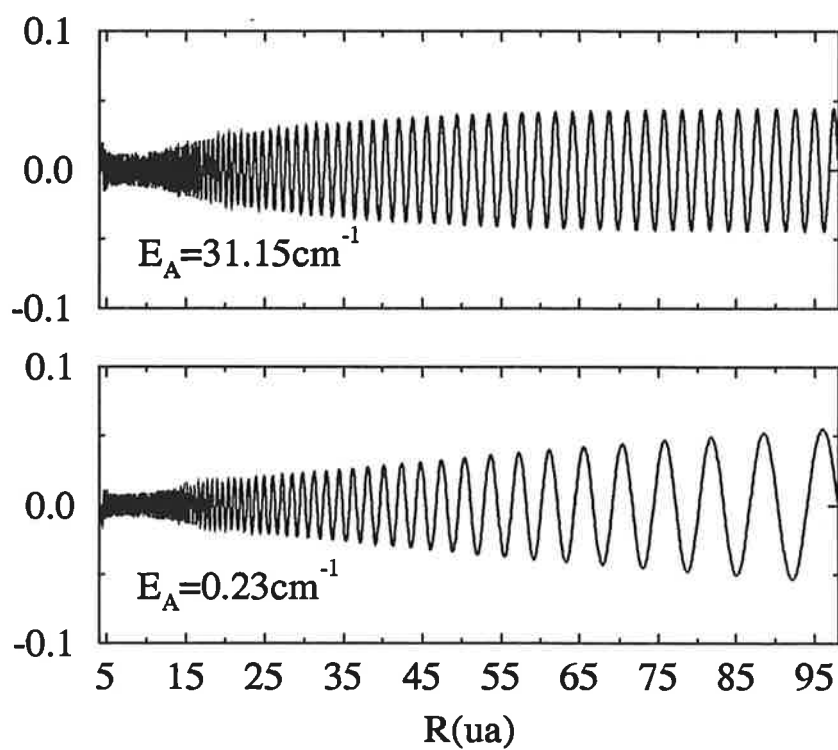


FIG. 4.27 – Deux premières fonctions d'onde du continuum de l'état $A^1\Sigma_u^+$ calculées sur la grille de points: $4.1 < R < 98 \text{ua}$ et $N = 1495$ points.

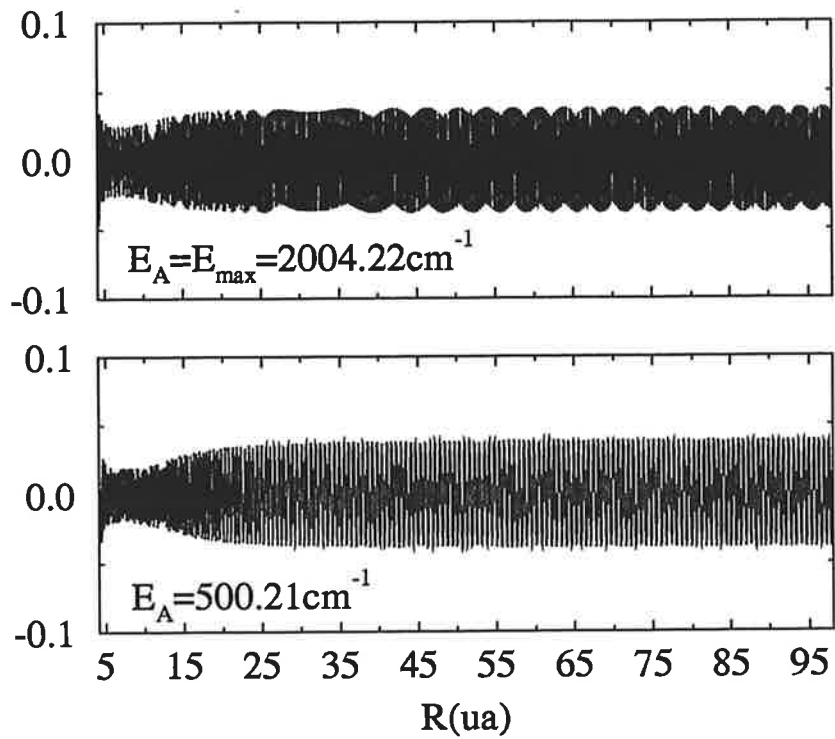


FIG. 4.28 – Deux dernières fonctions d'onde du continuum de l'état $A^1\Sigma_u^+$ considérées dans nos calculs et calculées sur la grille de points: $4.1 < R < 98 \text{ua}$ et $N = 1495 \text{points}$.

0.01cm^{-1} pour $v_6 = 6$ et de 0.85cm^{-1} pour $v_6 = 118$

- l'intensité des oscillations du continuum varie au maximum de 0.3% pour $v_6 = 10$ et de 3% pour $v_6 = 118$.

Les durées de vie et les spectres d'émission spontanée des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ se désexcitant vers l'état $A^1\Sigma_u^+$ seront mieux calculés sur la grille de points présentant la plus grande densité de points, dans la limite de capacité de la machine. La grille de points finalement retenue est:

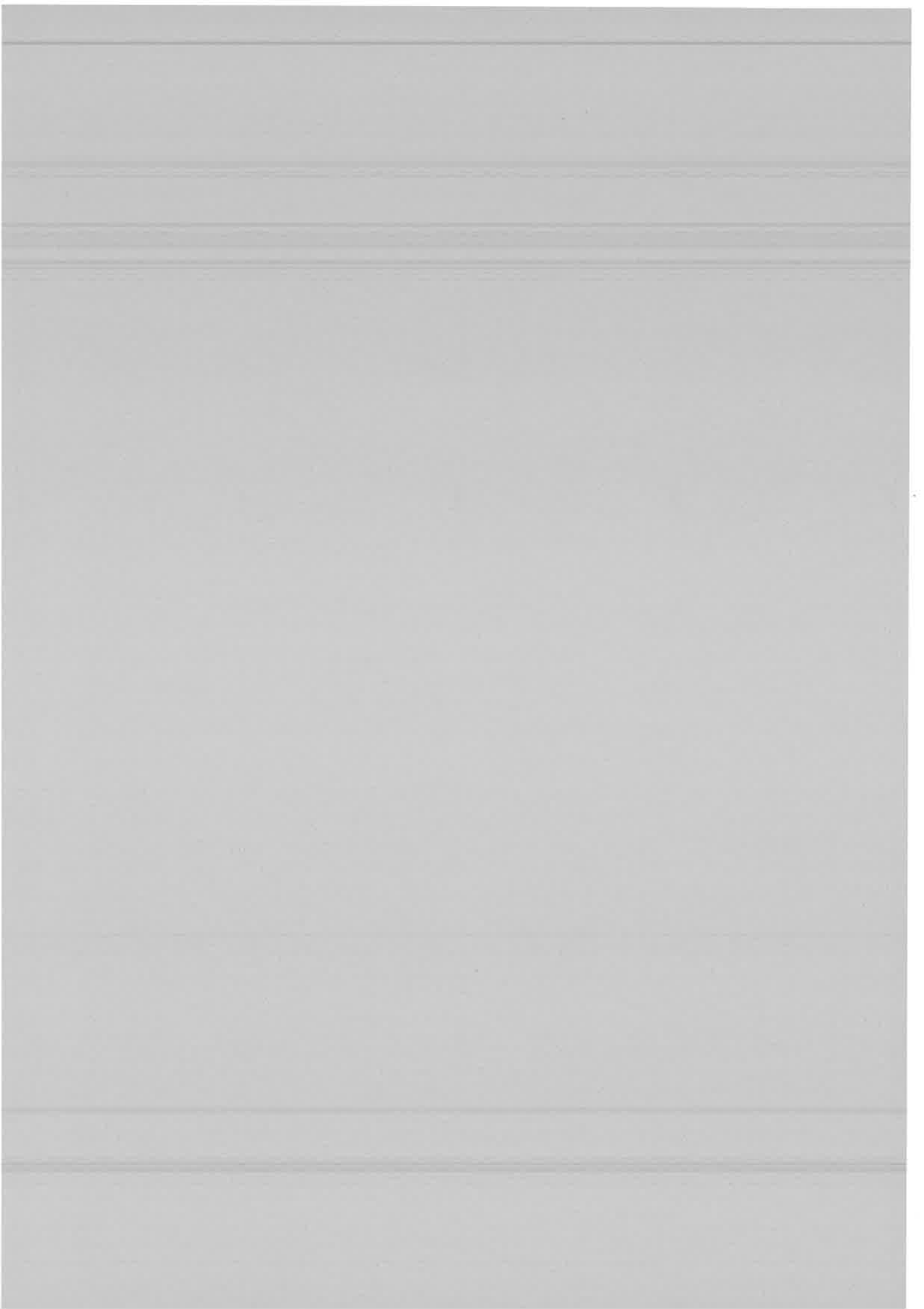
$$4.1 < R < 98ua \quad \text{et} \quad N = 1495\text{points} \quad (4.98)$$

4.4.3 Conclusion

Cette étude a montré qu'il était possible d'observer les niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ de la molécule Na_2 . Les niveaux vibrationnels situés au fond du puits $v_6 = 0$ à $v_6 = 10$ se désexciteront uniquement par le processus radiatif; expérimentalement, ces niveaux pourront être observés directement par leur spectre d'émission de fluorescence vers l'état $A^1\Sigma_u^+$ dont le domaine d'énergie est compris approximativement entre 13450 et 13750cm^{-1} et vers l'état $B^1\Pi_u$ dont le domaine d'énergie est compris approximativement entre 13300 et 13500cm^{-1} . La désexcitation de ces niveaux vers d'autres états électroniques est négligeable. Les niveaux vibrationnels d'énergie plus élevées, $v_6 > 10$, se prédissocieront essentiellement vers le continuum de l'état $(5)^1\Sigma_g^+$; expérimentalement, ces niveaux pourront être détectés par l'intermédiaire de spectres d'émission de fluorescence dans un domaine d'énergie situé autour de la transition atomique $3p \rightarrow 3s$.

Les deux méthodes numériques fournissent les mêmes valeurs de l'énergie à $2 \cdot 10^{-3}\text{cm}^{-1}$ près pour les niveaux de l'état $A^1\Sigma_u^+$, sachant que le calcul des énergies est convergé à 10^{-3}cm^{-1} dans les deux méthodes. Elles sont aussi efficaces l'une que l'autre. Les calculs prédictifs ont été effectués par la méthode de transformée de Fourier qui permet de calculer automatiquement les niveaux d'un double puits de potentiel ou les états du continuum. En effet, le programme dont nous disposons pour le calcul des niveaux par la méthode de Numérov-Cooley ne peut traiter de tels puits car l'écart d'énergie entre deux niveaux successifs varie de manière discontinue au voisinage des structures. Il a été montré que la méthode de Numérov-Cooley permet de traiter ce type de potentiel en apportant des modifications au programme sur le choix de l'énergie d'essai. D'autre part, la précision obtenue sur le calcul des niveaux d'un puits de potentiel est de l'ordre de grandeur de la précision spectroscopique, sachant que l'incertitude sur la position absolue des niveaux est celle de la position de l'asymptote, soit environ 100cm^{-1} .

Lorsqu'on place à grande distance internucléaire un mur de potentiel, le continuum de dissociation est artificiellement converti en spectre discret. Dans le programme, le calcul des probabilités d'émission spontanée et de durées de vie est mené de la même manière qu'il s'agisse de transitions lié-lié ou lié-libre.





Chapitre 5

Transitions lié-libre impliquant l'état électronique $B^1\Pi_u(1u)$ de la molécule Rb_2

Dans ce chapitre, nous prolongeons l'étude précédente par le calcul de spectres de fluorescence dans Rb_2 , qui vont pouvoir être comparés aux enregistrements expérimentaux réalisés au Laboratoire Aimé Cotton par C. Amiot et J. Vergès [1]. Le schéma de l'expérience est donné en figure 5.1. Des coïncidences en énergie permettent de peupler, par absorption de deux photons de même fréquence, des niveaux rovibrationnels de l'état $(2)^1\Pi_g$ (corrélé à la limite de dissociation $5s^2S_{1/2} + 4d^2D_{3/2,5/2}$) par l'intermédiaire de niveaux rovibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$. La fluorescence des niveaux de l'état $(2)^1\Pi_g$ est alors détectée par un spectromètre à transformée de Fourier. Une portion d'un spectre typique ainsi obtenu est représenté en figure 5.2: outre les raies associées aux nombreuses transitions entre niveaux liés, on y observe des raies élargies, ainsi qu'un continuum avec des oscillations très bien marquées correspondant à la désexcitation vers le continuum des niveaux de l'état $(2)^1\Pi_g$.

Dans la suite, nous allons nous concentrer particulièrement sur l'interprétation de ces oscillations, présentes également dans plusieurs autres spectres expérimentaux. Elles correspondent à la désexcitation de l'état $(2)^1\Pi_g$ vers le continuum de l'état $B^1\Pi_u(1u)$, rendue favorable par la présence de la barrière de potentiel vers $15a_0$ (figure 5.1). Les raies élargies indiquent l'existence de niveaux liés de $B^1\Pi_u(1u)$, prédissociés par effet tunnel à travers la barrière. Ces structures constituent autant d'informations spectroscopiques qui vont nous permettre de mieux caractériser les états électroniques impliqués dans la transition. En effet, il n'existe jusqu'à présent aucune information expérimentale sur l'état $(2)^1\Pi_g$, et le niveau vibrationnel v_2 excité dans l'expérience ne peut être facilement identifié dans les spectres, contrairement au niveau rotationnel. Par ailleurs, l'analyse de la partie lié-lié du spectre [1] a déjà permis l'obtention d'une courbe de potentiel très précise pour l'état $B^1\Pi_u(1u)$, mais ne donne qu'une estimation de la hauteur de la barrière de potentiel (205 cm^{-1}).

L'étude théorique des spectres de fluorescence doit aussi nous permettre de comprendre comment ils se construisent et comment ils sont influencés par la précision des courbes de potentiel, le niveau vibrationnel (inconnu) de l'état initial, le nombre quantique de rotation, ou encore la masse de la molécule (effets isotopiques).

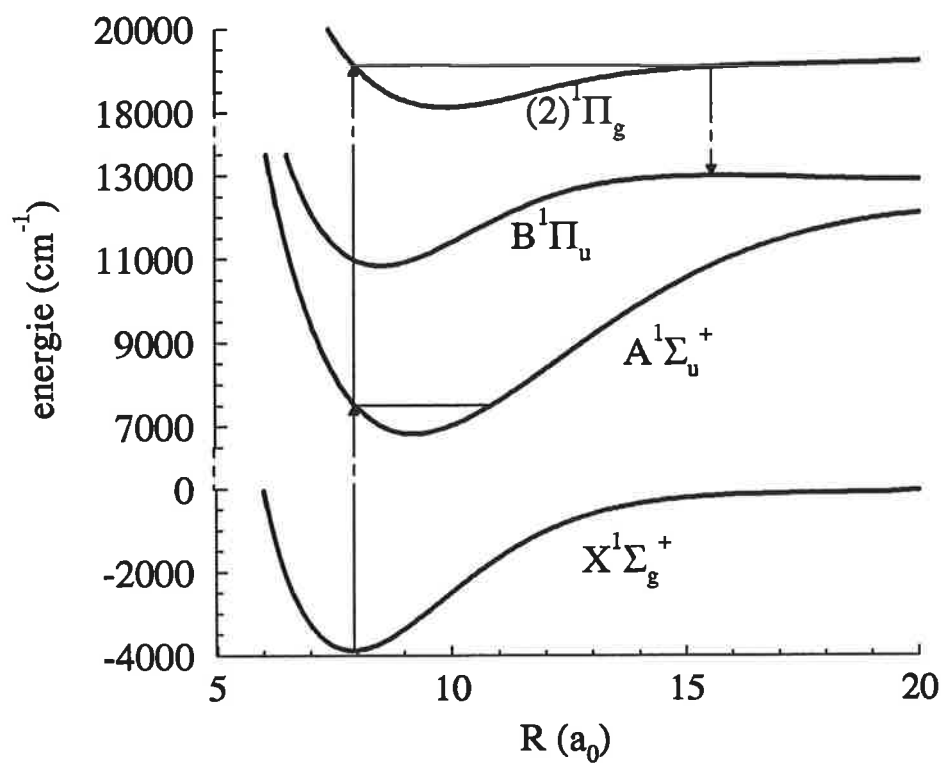


FIG. 5.1 – Schéma d'excitation à deux étages utilisé pour peupler l'état $(2)^1\Pi_g$ et observer la fluorescence vers l'état $B^1\Pi_u(1u)$ de la molécule Rb_2 .

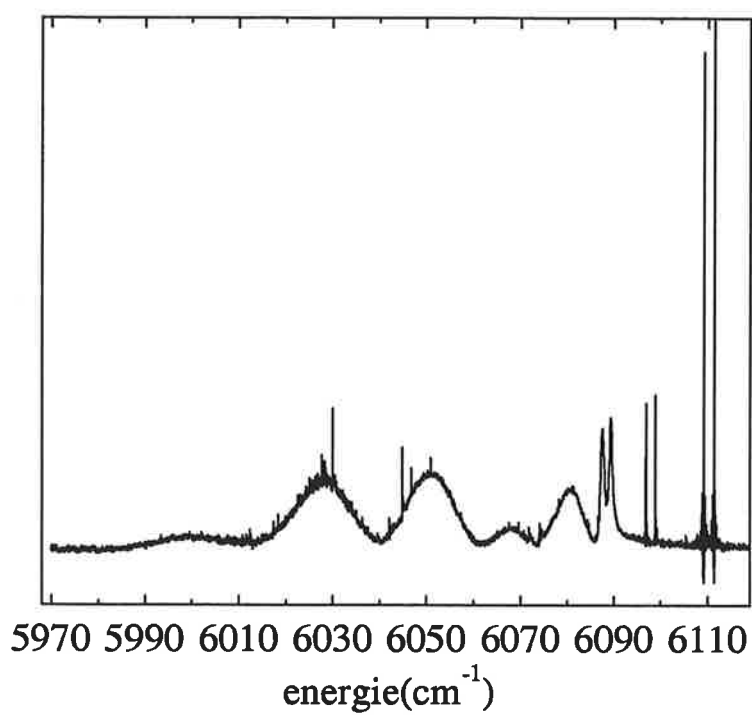


FIG. 5.2 - *Portion du spectre de fluorescence de la transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55$ de la molécule $^{85}\text{Rb}^{87}\text{Rb}$.*

L'interprétation des spectres moléculaires pour des transitions lié-libre a déjà été décrite de façon très complète dans l'article revue de Tellinghuisen [37]. Elle repose notamment sur le modèle de Mulliken, consistant à déterminer les distances internucléaires pour lesquelles la transition électronique "verticale" (c'est-à-dire sans changement de position des noyaux au cours de la transition) s'effectue à énergie cinétique constante, selon le principe classique de Franck. En langage semi-classique, ce modèle détermine la position des points de phase stationnaire correspondant aux transitions les plus probables (principe de Franck-Condon). Il fournit des indications concernant l'extension en énergie du spectre et la nature des oscillations attendues. Tellinghuisen a regroupé dans sa revue un certain nombre de cas types selon l'allure des potentiels (constant, répulsif, attractif) intervenant dans la transition électronique. Il a proposé la classification des spectres lié-libre en deux catégories, selon qu'à une énergie donnée, il existe un ou plusieurs points de phase stationnaire (spectre de réflexion et d'interférences respectivement). Nous verrons que dans notre cas, la présence de la barrière de potentiel dans l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ entraîne le mélange des deux types de spectres. L'originalité du système étudié vient du fait que l'émission vers le continuum se produit principalement au voisinage de la barrière de potentiel, et l'on peut s'attendre à ce que les spectres soient assez sensibles à sa hauteur et sa forme.

Nous allons tout d'abord décrire précisément les courbes de potentiel utilisées pour le calcul des spectres théoriques correspondant à la transition $(2)^1\Pi_g \rightarrow B^1\Pi_u(1_u)$. Nous exposerons ensuite en détail le modèle de Mulliken et la démarche d'analyse des spectres lié-libre, en nous basant notamment sur le revue de Tellinghuisen. En choisissant une transition type de la molécule Rb_2 , nous calculerons le spectre de fluorescence, et étudierons sa dépendance vis à vis des différents paramètres du système. La confrontation de spectres expérimentaux et théoriques permettra de discuter la validité des courbes de potentiel. Enfin, des calculs prédictifs concernant la désexcitation des niveaux de l'état $(2)^1\Pi_g$ vers le puits à longue distance de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ seront présentés.

5.1 Courbes de potentiel des états électroniques $B^1\Pi_u(1_u)$ et $(2)^1\Pi_g$

5.1.1 Etat $B^1\Pi_u(1_u)$

Depuis le début de ce chapitre, nous désignons cet état à la fois par la notation du cas "a" de Hund $B^1\Pi_u$ pour les courtes distances internucléaires, et par la notation du cas "c" de Hund pour les grandes distances. Comme nous le verrons plus loin, la transition entre ces deux descriptions se situe autour de $15a_0$, c'est-à-dire dans la région de la barrière de potentiel. Les deux représentations vont donc intervenir simultanément dans notre étude.

A courte distance internucléaire, nous utilisons la courbe de potentiel "expérimentale" déterminée par Amiot et Vergès [1] entre $6.58a_0$ et $15.09a_0$, correspondant au puits interne de l'état $B^1\Pi_u$, pour les deux molécules $^{85}Rb_2$ et $^{85}Rb\text{-}^{87}Rb$. Seules les transitions impliquant des niveaux ro-vibrationnels non prédissociés ont été inclus dans cette étude, soit respectivement $v \leq 65$ et $v \leq 66$ pour les deux molécules citées. Deux niveaux supplémentaires sont observés, ce qui a permis aux auteurs d'estimer la hauteur de la barrière de potentiel à $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$.

Pour les distances inférieures à $6.58a_0$, on utilise une extrapolation exponentielle déterminée par les derniers points du potentiel expérimental, simulant la répulsion entre les coeurs électroniques. Les détails de cette extrapolation n'influenceront pas notablement les calculs de spectres, et n'auront qu'une (légère) incidence sur la position calculée des niveaux les plus hauts du puits.

Pour les distances supérieures à $14.56a_0$, et donc pour décrire la barrière de potentiel, il faut avoir recours aux calculs théoriques. Les calculs ab-initio de Foucraut et al [15] ne sont disponibles qu'en deça de $20a_0$. Nous allons donc tenter de raccorder le potentiel expérimental, au résultat du modèle asymptotique de l'interaction entre deux atomes, déjà décrit dans le paragraphe 4.2.1. Pour un état corrélé à une limite de dissociation $s + p$, le terme dominant du développement multipolaire est le terme dipôle-dipôle $-C_3/R^3$, et nous considérons ici les 2 termes de dispersion $-C_6/R^6$ et $-C_8/R^8$. Les coefficients retenus sont ceux calculés par Marinescu et Dalgarno [34], et sont donnés en table 5.1.1.

	C_3	C_6	C_8	R_c
$B^1\Pi_u$	-9.202	8047	1132000	$26.5a_0$
$(1)^3\Pi_u$	9.202	8047	420300	$26.5a_0$
$(2)^3\Sigma_u^+$	-18.40	12050	9462000	$26.5a_0$

Le développement multipolaire n'est valable que pour des distances supérieures au rayon de Leroy R_c , soit $26.5a_0$ ici. Pour $R < R_c$, l'échange entre les électrons doit être inclus dans le calcul. Nous utilisons le modèle asymptotique de l'énergie d'échange développé par M. Aubert-Frécon et coll. [39], et Marinescu et Dalgarno [40]. L'expression de l'énergie d'échange comprend deux termes: l'un correspond à l'intégrale d'échange des électrons sans transfert d'excitation (I_{no}), l'autre à l'intégrale d'échange des électrons avec transfert d'excitation (I_{ex}). Nous ne détaillerons pas l'expression de ces intégrales, qui impliquent les paramètres décrivant l'allure asymptotique (exponentiellement décroissante) de la fonction d'onde de chaque électron sur chacun des coeurs. Nous avons choisi pour notre calcul les paramètres (norme de la fonction d'onde et énergie de l'électron de valence pour chaque atome situés à distance internucléaire infinie) donnés dans la référence [40].

Dans le cas (a) de Hund, le potentiel d'interaction avec échange pour l'état électronique s'écrit alors:

$$V_{as} = V_{C_n} + E_{exch} = -C_3/R^3 - C_6/R^6 - C_8/R^8 + E_{exch} \quad (5.1)$$

Les différentes contributions à cette énergie sont reportées en figure 5.3. On constate que la barrière de potentiel résulte de la compensation du terme répulsif dipôle-dipôle par les termes de dispersion à courte distance. Le terme d'énergie d'échange abaisse le sommet de la barrière de 69cm^{-1} . A $15a_0$, cette contribution est seulement 3 fois moins importante que l'énergie électrostatique V_{C_n} . Le domaine de validité du modèle asymptotique de l'énergie d'échange est difficile à évaluer, mais nous verrons plus loin que le raccordement du potentiel V_{as} avec le potentiel expérimental s'effectue très bien.

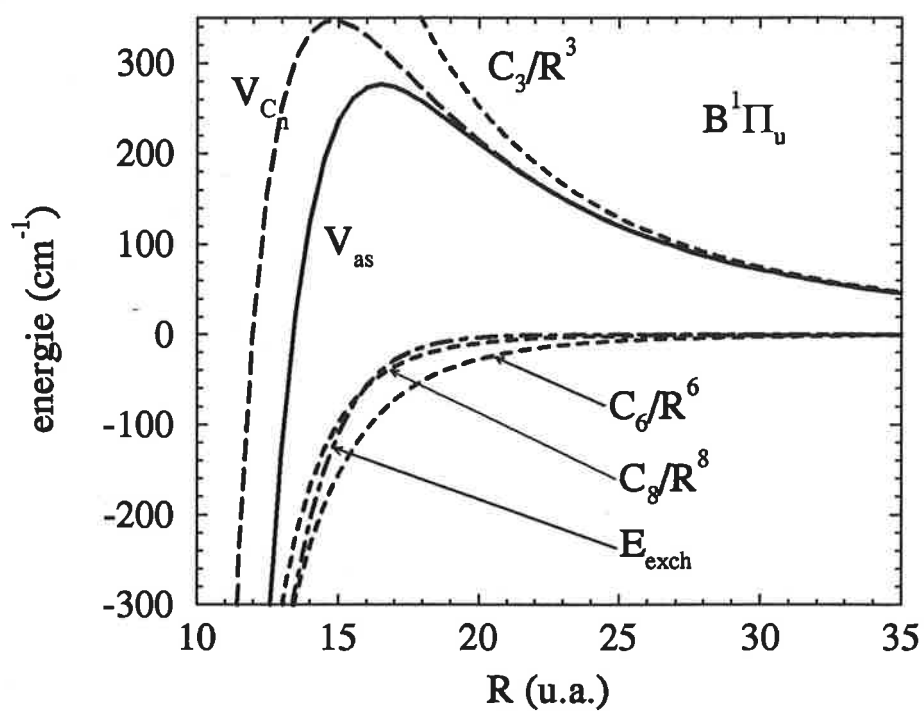


FIG. 5.3 – Contributions à la courbe de potentiel asymptotique avec échange de l'état $B^1\Pi_u$ de Rb_2

Cependant, à grande distance internucléaire, les états électroniques de la molécule sont mieux représentés dans le cas (c) de Hund. En effet, l'écart de structure fine atomique du Rubidium ($\Delta E_{fs}=237.6 \text{ cm}^{-1}$) est du même ordre de grandeur que l'énergie V_{as} dès la région de la barrière. L'état $B^1\Pi_u$ est corrélé à un état 1_u se dissociant en $5s^2S_{1/2} + 5p^2P_{3/2}$, et résultant d'une combinaison linéaire des trois états $B^1\Pi_u$, $(1)^3\Pi_u$ et $(2)^3\Sigma_u^+$ corrélés à $5s + 5p$. Son énergie asymptotique est obtenue en diagonalisant la matrice hamiltonienne incluant l'interaction spin-orbite.

$$\begin{pmatrix} V_{as}(B^1\Pi_u) & -A/2 & A/2 \\ -A/2 & V_{as}((1)^3\Pi_u) & A/2 \\ A/2 & A/2 & V_{as}((2)^3\Sigma_u^+) \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

avec $A = 2\Delta E_{fs}/3$. Les potentiels V_{as} sont calculés d'après la table 5.1.1, et les indications mentionnées ci-dessus.

La courbe de potentiel finalement construite en raccordant les différentes régions de distance internucléaire est reportée en figure 5.4. On constate que le raccord entre $V_{as}(1_u)$ et la courbe expérimentale s'effectue très bien. Nous avons également dessiné la courbe ab-initio de Foucraut et al [15], et l'on voit (encadré de la figure 5.4) qu'il existe une différence de l'ordre de 10 cm^{-1} avec V_{as} au sommet de la barrière. Cependant, le nombre de points ab-initio calculé dans cette région est trop petit pour pouvoir réellement évaluer l'écart entre les deux modèles.

5.1.2 Etat $(2)^1\Pi_g$

Nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale sur l'état électronique de symétrie $(2)^1\Pi_g$, corrélé à la limite de dissociation $5s^2S_{1/2} + 4d^2D_{3/2,5/2}$. Nous allons donc utiliser la courbe de potentiel ab initio de Foucraut et al [15], calculée entre $6a_0$ et $20a_0$. Au-delà de $20a_0$, la courbe de potentiel est calculée à l'aide du modèle asymptotique précédent. Le terme dominant du développement multipolaire est le terme quadrupôle-quadrupôle $-C_5/R^5$, et nous considérons un terme de dispersion $-C_6/R^6$. Les valeurs des coefficients sont données par la référence [34] ($C_5 = 976.6$ et $C_6 = 14810$). Le rayon de Leroy est $R_c = 28.2ua$, et l'énergie d'échange asymptotique est donc calculée entre $20a_0$ et R_c . La structure fine de l'état $5d$ du Rubidium est égale à 0.44 cm^{-1} , et nous la négligerons dans la suite. La courbe de potentiel de l'état $(2)^1\Pi_g$ ainsi construite est dessinée en figure 5.5.

La courbe asymptotique sans énergie d'échange est purement attractive. L'énergie d'échange devient suffisamment grande autour de $15a_0$ pour faire apparaître un puits dans la courbe asymptotique avec énergie d'échange. Autour de $20a_0$, la courbe ab initio est située entre ces deux calculs. La courbe ab initio est raccordée à la courbe asymptotique avec énergie d'échange entre 20 et $22a_0$, dans une région où l'énergie d'échange est environ 5 fois moins grande que l'énergie électrostatique.

Il s'avèrera que les spectres expérimentaux étudiés correspondent à la fluorescence de niveaux vibrationnels de l'état $(2)^1\Pi_g$ pour lesquels le mouvement de vibration n'atteint pas la zone de raccordement. La courbe de potentiel située dans la zone raccordée n'influencera donc pas les résultats.

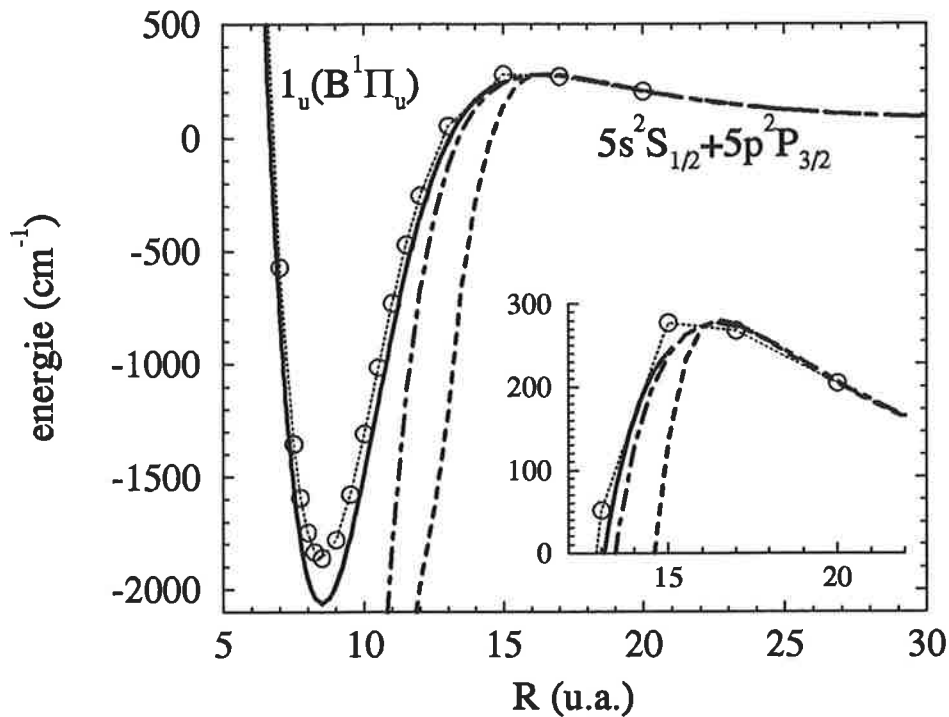


FIG. 5.4 – Courbes de potentiel de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ pour la molécule Rb_2 . En pointillés: $V_{C_n}(1_u)$, obtenue en ne considérant que les termes du développement multipolaire dans les potentiels du cas "a" de Hund. En trait-point: $V_{as}(1_u)$ obtenue en considérant aussi l'énergie d'échange. En trait plein: courbe IPA extraite des données expérimentales [1], connectée au potentiel $V_{as}(1_u)$. Cercles: calcul ab initio de l'état $B^1\Pi_u$ [15]. La région du raccord, au voisinage de la barrière est montrée en gros plan.

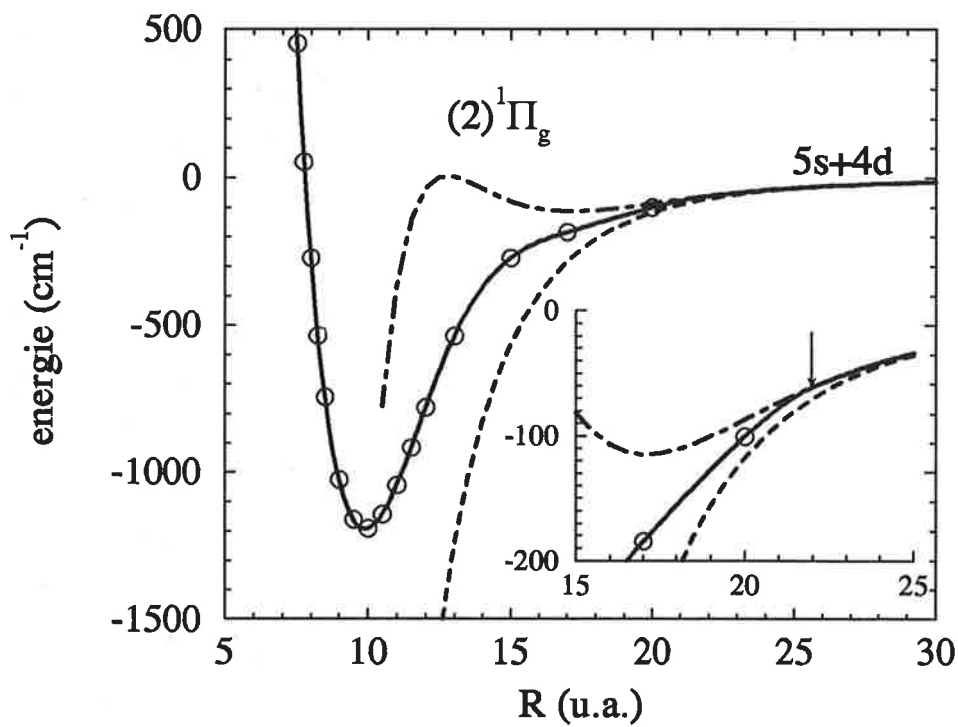


FIG. 5.5 – Courbe de potentiel de l'état $(2)^1\Pi_g$ pour la molécule Rb_2 . Cercles : calcul *ab initio* [15]; tirets : calcul asymptotique sans énergie d'échange; point-tirets : calcul asymptotique avec énergie d'échange; ligne grasse : courbe raccordée. Encart : zone de raccordement.

5.1.3 Moment dipolaire et probabilité de transition

A partir des courbes de potentiel, nous calculons les niveaux et fonctions propres afin de d'obtenir un spectre théorique. Un spectre de fluorescence dépend de la probabilité d'émission spontanée entre un niveau initial et un niveau final en fonction de l'énergie de transition de ces deux niveaux. Il faut donc calculer l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire électrique entre les deux états impliqués dans la transition. L'expression de la probabilité d'émission d'un photon du niveau rovibrationnel $n'J'\Lambda'v'$ au niveau rovibrationnel $n''J''\Lambda''v''$ a été décrite au paragraphe 3.4.1. Elle est rappelée par l'équation 5.3 et exprimée en Hz .

$$A_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''} = 2.142462 \cdot 10^{10} \nu_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''}^{-3} \times \frac{1}{2J'+1} S_{J'\Lambda' \rightarrow J''\Lambda''} \left| \int \chi_{v',J'}^{n'}(R) \mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''}(R) \chi_{v'',J''}^{n''}(R) dR \right|^2 \quad (5.3)$$

$\nu_{n'J'\Lambda'v' \rightarrow n''J''\Lambda''v''}$ est l'énergie de transition entre les deux niveaux exprimée en ua. $\chi_{v',J'}^{n'}(R)$ et $\chi_{v'',J''}^{n''}(R)$ sont les fonctions d'onde vibrationnelles associées au niveaux de transition. $\mu_q^{n'\Lambda'n''\Lambda''}(R)$ est le moment dipolaire de transition entre états électroniques de départ Λ' et d'arrivée Λ'' exprimé en ua ($1De=0.39342ua$).

Nous ne disposons d'aucune information théorique ou expérimentale sur le moment dipolaire entre états électroniques de symétrie $B^1\Pi_u(1_u)$ et $(2)^1\Pi_g$. Nous prendrons une valeur constante arbitraire égale à un pour le moment dipolaire électronique. Nous donnerons dans la suite les spectres calculés sous la forme de spectre de Franck-Condon, dont l'intensité sera proportionnelle au carré du recouvrement entre fonctions d'onde initiale et finale des niveaux considérés.

5.2 Spectre de réflexion et spectre d'interférences: détermination de la nature d'un spectre d'après le modèle de Mulliken

L'interprétation des spectres lié-libre est moins aisée que celle des spectres lié-lié car nous disposons seulement des informations sur l'intensité des transitions et non de la position des raies. Cela rend plus difficile la déduction de courbes de potentiel.

La compréhension de la nature des oscillations est rendue possible par la courbe de Mulliken, reposant sur l'analyse classique ou semi-classique de la distribution d'énergie cinétique en fonction de la distance internucléaire R . Dans toute cette étude, nous nous inspirons de l'article de Tellinghuisen [37].

Le but de ce paragraphe est d'analyser et d'interpréter en détail un spectre théorique. Tout au long de cette étude, nous prendrons comme exemple la transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 44 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$ dans le cas de l'isotope $^{85}Rb_2$.

5.2.1 Définition et interprétation classique de la courbe de Mulliken

Le principe de Franck dit que la distance internucléaire R et le moment k associé au mouvement relatif des noyaux demeurent constants pendant une transition électronique. Autrement dit, la transition électronique d'un niveau E_2 de l'état initial vers le niveau E_1 de l'état final a lieu à une distance internucléaire R telle que l'énergie cinétique finale $E_1 - V_1(R)$ est égale à l'énergie cinétique initiale $E_2 - V_2(R)$.

Une transition est donc représentée sur un diagramme de potentiel par une flèche verticale reliant le niveau de l'état initial au niveau de l'état final à la distance internucléaire R de transition.

Pour chaque distance internucléaire de transition R , l'ensemble des énergies de l'état final E_1 est donné par la relation de Mulliken [41] qui découle de la conservation de l'énergie cinétique

$$E_1(R) = E_2 - V_2(R) + V_1(R) \quad (5.4)$$

Le domaine des distances internucléaires de transition est compris entre les points tournants du niveau vibrationnel de l'état initial.

Dans la figure 5.6, la courbe de Mulliken est une fonction monotone de la distance internucléaire R . L'extension du spectre est donnée par les énergies E_{int} et E_{ext} définies par les points tournants interne et externe du niveau initial v_2 . Elles correspondent aux énergies de transition minimale et maximale.

Dans la figure 5.7, la courbe de Mulliken est une fonction monotone de la distance internucléaire dans le domaine d'énergie $E_{int} < E < E_{ext}$. C'est une fonction diatone de la distance internucléaire dans le domaine d'énergie $E_{ext} < E < E_{med}$ où

- E_{int} est l'énergie de transition la plus grande, définie par le point tournant interne de la fonction d'onde du niveau vibrationnel E_2 de l'état initial.

- E_{med} est l'énergie de transition la plus faible, déterminée par le sommet de la courbe de Mulliken.

- E_{ext} est l'énergie de transition définie par le point tournant externe de la fonction d'onde du niveau vibrationnel de départ

La courbe de Mulliken permet donc de déterminer l'extension du spectre.

D'après l'expression classique de la probabilité d'émission par unité de fréquence [41], le spectre présente des extrema. Cela permet de prédire l'allure de l'enveloppe du spectre.

Lorsque la courbe de Mulliken est une fonction diatone de la distance internucléaire, on s'attend à des structures d'interférences dans le spectre de fluorescence. La mécanique classique ne permet pas de décrire les structures d'interférences du spectre, ni les raies de transition entre niveaux discrets quantifiés. Nous allons poursuivre l'étude des spectres dans l'approche semi-classique .

5.2.2 Interprétation semi-classique

D'un point de vue semi-classique, le recouvrement entre fonctions d'onde initiale et finale se construit dans les domaines de distances internucléaires où leur phase est une fonction

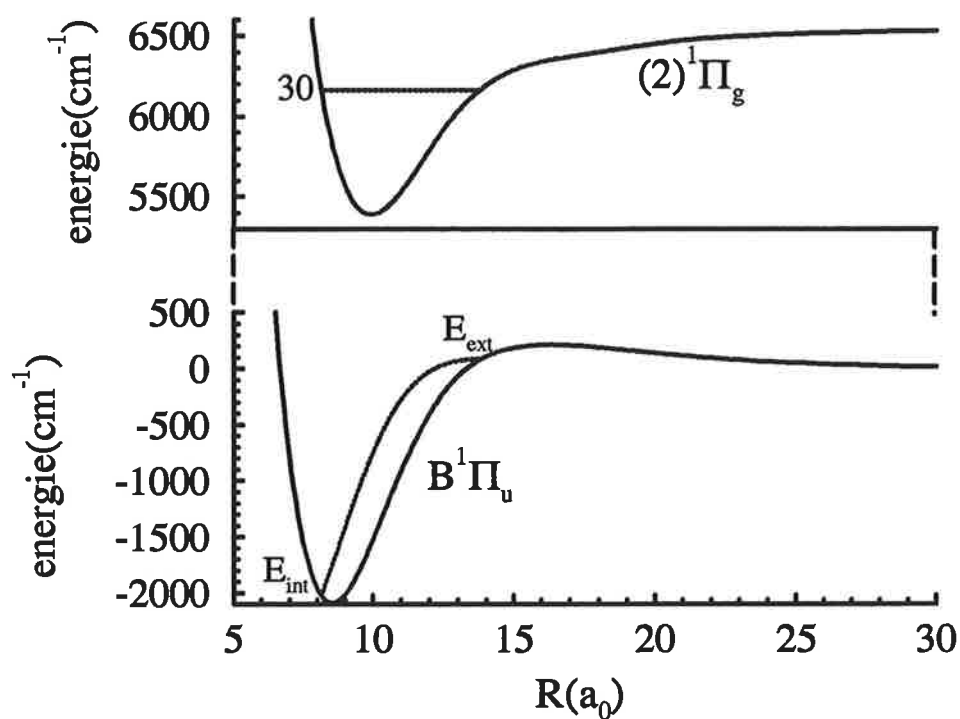


FIG. 5.6 – Détermination de l'extension du spectre par la courbe de Mulliken associée à la transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 30 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$ de la molécule $^{85}Rb_2$. La courbe de Mulliken est une fonction monotone de la distance internucléaire.

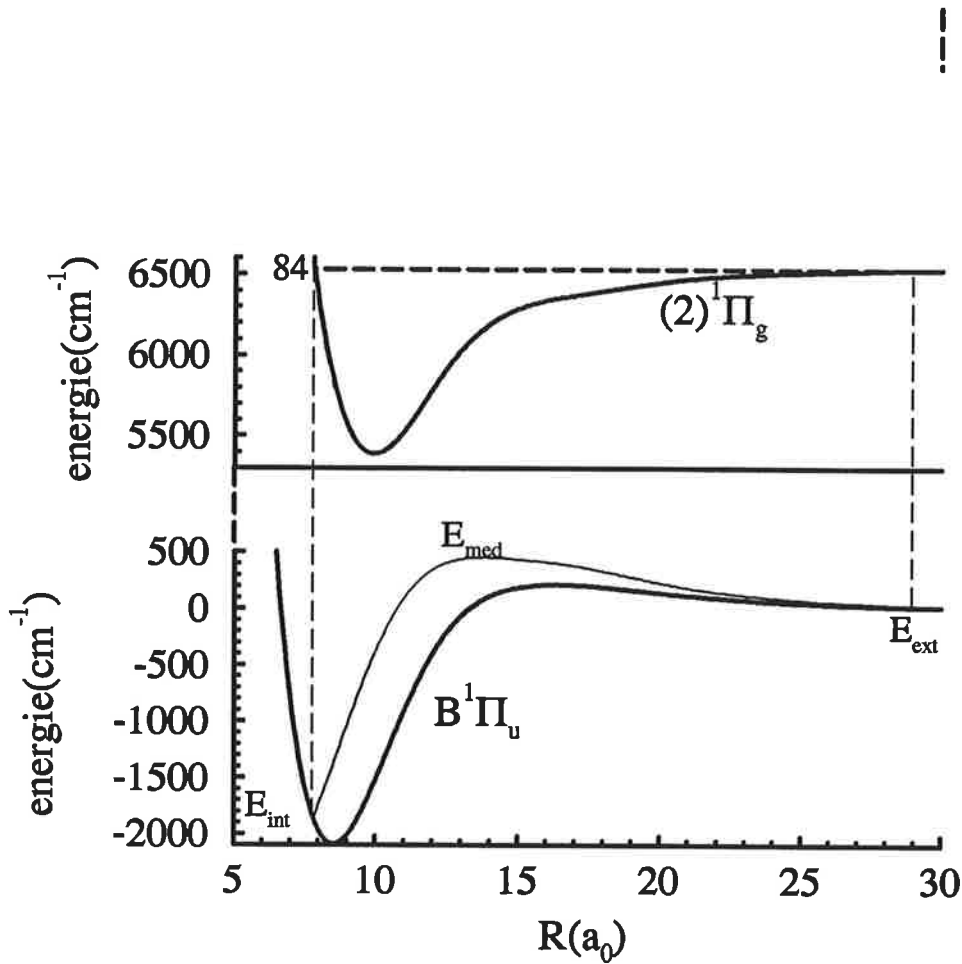


FIG. 5.7 – Détermination de l'extension du spectre par la courbe de Mulliken associée à la transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 84 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$ de la molécule $^{85}\text{Rb}_2$. La courbe de Mulliken est une fonction monotone puis diatone de la distance internucléaire.

lentement variable de la distance internucléaire, c'est à dire aux points de phase stationnaires [37]. Si la courbe de potentiel de l'état initial diffère de celle de l'état final, les fonctions d'onde des états initial et final peuvent être en phase à des distances relatives différentes des points tournants. Dans l'interprétation semi-classique, la courbe de Mulliken représente donc l'ensemble des points de phase stationnaires et permet de prévoir la nature des structures d'un spectre.

L'allure du spectre est donnée par la probabilité d'émission spontanée. La probabilité d'émission spontanée d'un niveau vibrationnel v_2 de l'état électronique initial 2 vers un niveau vibrationnel v_1 de l'état électronique final 1 est proportionnelle au carré du module de l'élément de matrice du moment dipolaire électronique $\mu_e^{21}(R)$, comme décrit dans le paragraphe 3.4.1:

$$| \langle v_2 | \mu_e^{21}(R) | v_1 \rangle |^2 = \left| \int \chi_{v_2}^*(R) \mu_e^{21}(R) \chi_{v_1}(R) dR \right|^2 \quad (5.5)$$

où $\chi_{v_2}(R)$ et $\chi_{v_1}(R)$ sont les fonctions d'onde vibrationnelles normalisées à un dans l'espace.

La probabilité d'émission spontanée du niveau vibrationnel v_2 de l'état électronique initial 2 vers un état du continuum artificiellement discrétisé de l'état électronique final 1 et d'énergie E_1 est décrite dans le paragraphe 4.4.1:

$$| \langle v_2 | \mu_e^{21}(R) | E_1 \rangle |^2 = \rho_{E_1} \left| \int \chi_{v_2}^*(R) \mu_e^{21}(R) \chi_{v_1}(R) dR \right|^2 \quad (5.6)$$

ρ_{E_1} est la densité d'états du continuum de l'état final, elle est définie au paragraphe 4.4.1. $\chi_{v_1}(R)$ est la fonction d'onde du continuum artificiellement discrétisé; elle est normalisée à un dans l'espace et dépend de la grille de calcul choisie.

Afin de calculer la probabilité d'émission spontanée, les fonctions d'onde $\chi_{E_1}(R)$ et $\chi_{E_2}(R)$ sont écrites dans l'approximation des phases stationnaires et sont données par l'équation 5.7:

$$\begin{aligned} \chi_{E_1}(R) &\propto k_{E_1}(R)^{-1/2} \cos \Phi_{E_1}(R) \\ \chi_{E_2}(R) &\propto k_{E_2}(R)^{-1/2} \cos \Phi_{E_2}(R) \end{aligned} \quad (5.7)$$

où $k_E(R)$ est le nombre d'onde associé au niveau d'énergie E et $\Phi_E(R)$ la phase de la fonction d'onde.

Le nombre d'onde $k_E(R)$ en unités atomiques s'écrit:

$$k_{E_1}(R)^2 = 2\mu[E_1 - V_1(R)] \quad (5.8)$$

où E_1 est l'énergie d'un niveau de l'état final et $V_1(R)$ est son énergie potentielle électronique au point R .

La phase $\Phi_E(R)$ de la fonction d'onde au point R s'écrit:

$$\Phi_{E_1}(R) = \int_{R_1}^R k_{E_1} dR - \frac{\pi}{4} \quad (5.9)$$

où R_1 est le point tournant interne de la fonction d'onde de l'état final.

La probabilité d'émission spontanée entre niveaux vibrationnels est le module au carré du moment dipolaire de transition qui s'écrit:

$$\langle E_2 | \mu_e^{21}(R) | E_1 \rangle \propto \frac{1}{2} \int \frac{1}{\sqrt{k_{E_2}(R)k_{E_1}(R)}} \mu_e^{21}(R) (\cos \Phi_+(R) + \cos \Phi_-(R)) dR \quad (5.10)$$

où $\Phi_{\pm}(R) = \Phi_{E_1}(R) \pm \Phi_{E_2}(R)$.

La condition de phase stationnaire est donnée par l'équation 5.11:

$$\frac{\partial \Phi_{\pm}}{\partial R} = k_{E_1} \pm k_{E_2} = 0 \quad (5.11)$$

$\frac{\partial \Phi_{\pm}(R)}{\partial R}$ ne peut pas s'annuler mais la contribution au recouvrement provenant de $\cos \Phi_+$ est négligeable. La condition de phase stationnaire pour Φ_- est vérifiée à la distance internucléaire R^* et est équivalente à la conservation de l'énergie cinétique radiale des noyaux pendant la transition électronique:

$$k_{E_2}(R^*) = k_{E_1}(R^*) \quad (5.12)$$

En ce point R^* , le principe de Franck-Condon est bien vérifié.

Spectre de réflexion

On observe un spectre dit de réflexion lorsque la courbe de Mulliken présente un seul point de phase stationnaire R^* , c'est à dire qu'à un pic de densité de probabilité radiale correspond un seul pic spectral. Cela se produit lorsque la courbe de potentiel de l'état final est suffisamment répulsive. La fonction d'onde de l'état initial est alors simplement réfléchi par la portion de courbe de potentiel de l'état final comprise entre R_2 , le point tournant interne de la fonction d'onde de l'état initial, et R^* . Le spectre est donc l'image de la fonction d'onde associée au niveau vibrationnel E_2 de l'état initial, c'est pourquoi il est appelé spectre de réflexion. Si le moment dipolaire électronique $\mu_e^{21}(R)$ est une fonction lentement variable de la distance internucléaire, le moment de transition entre niveaux vibrationnels devient

$$\langle E_2 | \mu_e^{21}(R) | E_1 \rangle \propto A \cos \left(W \pm \frac{\pi}{4} \right) \quad (5.13)$$

où

$$A = \mu_e^{21}(R^*)k(R^*) \left| \left(\frac{dV}{dR} \right)_{R=R^*} \right|^{-1/2}$$

$$W = \int_{R_1}^{R^*} k_{E_1}(R)dR - \int_{R_2}^{R^*} k_{E_2}(R)dR \quad (5.14)$$

R_1 est le point tournant interne du niveau E_1 de l'état final. A est l'amplitude du recouvrement et $\left(\frac{dV}{dR} \right)_{R=R^*}$ est la dérivée de la différence de potentiel $V(R)$ au point de transition R^* ; le signe + ou - dans l'expression du recouvrement 5.13 est celui de la dérivée de la différence de potentiel au point de transition R^* . W représente la différence de phase entre la fonction d'onde initiale et la fonction d'onde finale au point de phase stationnaire R^* .

L'écart d'énergie ΔE_1 entre deux pics spectraux successifs correspond à un changement de la phase relative W des deux fonctions d'onde:

$$\Delta W = \pi \quad (5.15)$$

La variation infinitésimale de la phase relative W par rapport à l'énergie du niveau d'arrivée E_1 est donnée par l'équation 5.16

$$\frac{-dW}{dE_1} = \int_{R_1}^{R^*} \frac{dk_{E_1}(R)}{dE_1} dR \quad (5.16)$$

Si le membre de droite est une fonction lentement variable de l'énergie E_1 , l'intégration nous donne l'expression de l'écart d'énergie ΔE_1 entre deux pics successifs

$$\Delta E_1 = \left(\frac{hE_1}{2\mu c} \right)^{1/2} L^{-1} \quad (5.17)$$

où L est homogène à une longueur dont l'expression est

$$L = \int_{R_1}^{R^*} (1 - V_1(R)/E_1)^{-1/2} dR \quad (5.18)$$

Physiquement, la quantité L peut être interprétée comme la longueur de diffusion dans un problème de collision à énergie nulle.

Courbe de potentiel de type sphère dure Nous étudions le cas simple d'une courbe de potentiel plate pour l'état final, comme c'est le cas à grande distance internucléaire. On peut l'assimiler au cas simple d'un potentiel de type sphère dure :

$$V_1(R) = 0 \quad R \geq R_1 \quad (5.19)$$

$$V_1(R) = \infty \quad R < R_1 \quad (5.20)$$

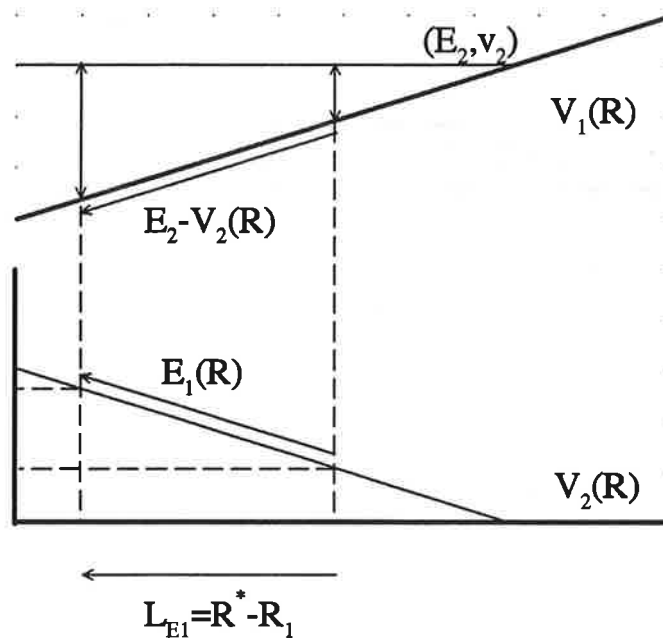


FIG. 5.8 – Relation entre la longueur L_{E_1} et la position du niveau vibrationnel E_1 de l'état du bas dans le cas de la désexcitation du niveau initial E_2 de l'état du haut. Le potentiel de l'état du bas est de type sphère dure.

La longueur L est égale à

$$L = L_{E_1} = R^* - R_1 \quad (5.21)$$

et l'écart d'énergie entre deux pics successifs est

$$\Delta E_1 = \left(\frac{\hbar E_1}{2\mu c}\right)^{1/2} \frac{1}{L_{E_1}} \quad (5.22)$$

L'influence des paramètres E_1 et L_{E_1} sur l'intervalle entre deux pics successifs du spectre de Franck-Condon est décrite sachant que la relation de Mulliken doit être vérifiée :

- l'intervalle entre deux pics successifs augmente lorsque le niveau vibrationnel E_2 de l'état initial se désexcite vers des niveaux vibrationnels E_1 de plus en plus élevé de l'état final

- l'intervalle entre deux pics successifs varie comme l'inverse de la longueur L_{E_1} . La figure 5.8 illustre la relation entre la longueur L_{E_1} et la position du niveau vibrationnel E_1 de l'état final.

Là encore, d'après la courbe de Mulliken, l'intervalle entre deux pics successifs ΔE_1 augmente lorsque le niveau vibrationnel E_2 de l'état initial se désexcite vers des niveaux vibrationnels E_1 de l'état final de plus en plus élevés.

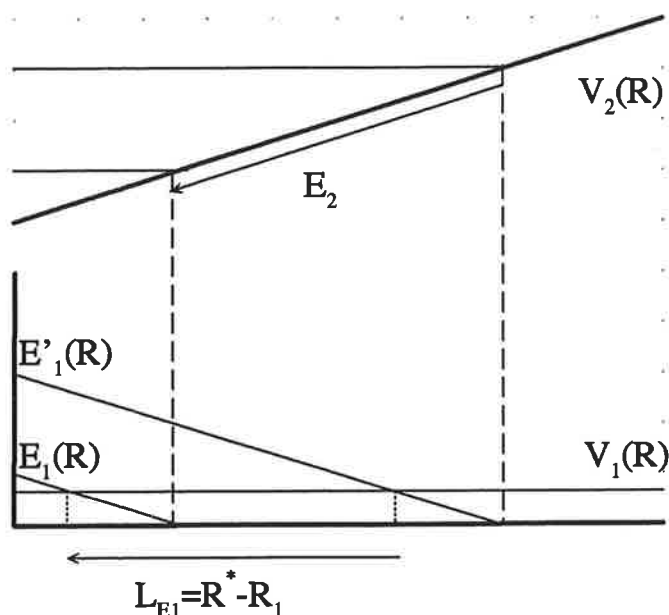


FIG. 5.9 – Relation entre la longueur L_{E_1} et la position du niveau vibrationnel E_2 de l'état final dans le cas de l'excitation du niveau E_1 de l'état du bas. Le potentiel de l'état du bas est de type sphère dure.

- pour un niveau vibrationnel E_1 donné de l'état final, la longueur L_{E_1} diminue lorsque le niveau vibrationnel E_2 de l'état initial diminue, d'après la relation de Mulliken. Ceci est illustré dans la la figure 5.9.

On peut aussi chercher à ajuster les courbes de potentiel sur un spectre expérimental sachant que la relation de Mulliken doit être vérifiée. D'après l'expression 5.22, si l'intervalle calculé entre deux pics successifs ΔE_1 est trop grand par rapport à sa valeur expérimentale, la transition à partir du niveau vibrationnel E_2 de l'état initial se produit pour une valeur calculée de R^* trop petite relativement à R_1 et donc à énergie cinétique trop grande. Comme la courbe de potentiel de l'état final est plate dans le modèle des sphères dures, on peut seulement modifier la pente de la courbe de potentiel de l'état initial tout en respectant le principe de Franck. Cela signifie que la courbe de potentiel de l'état initial est trop attractive, comme le montre la figure 5.10.

Courbe de potentiel rectiligne Si la courbe de potentiel de l'état final est une droite de pente $-a$ ($a > 0$) dans le domaine de distance internucléaire qui nous intéresse ($R_1 < R < R^*$), cette longueur s'écrit alors

$$L = \sqrt{\frac{4E_1}{a}} L_{E_1} \quad (5.23)$$

où L_{E_1} est la longueur du potentiel de type sphères dures

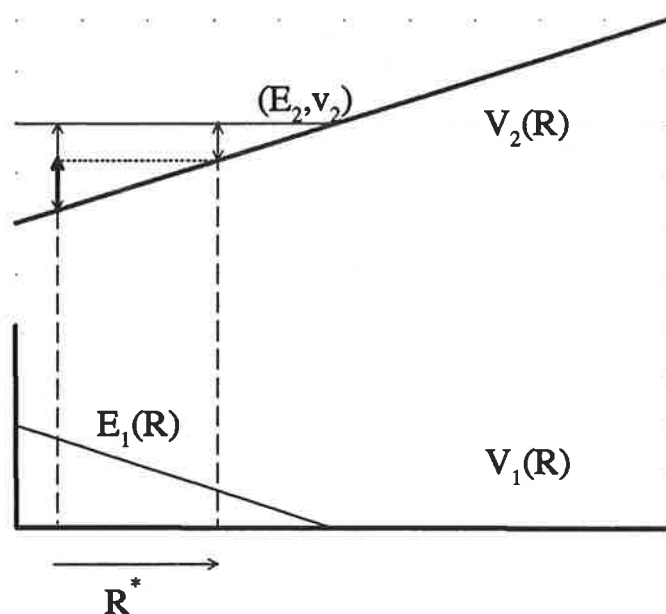


FIG. 5.10 – Ajustement de la courbe de potentiel de l'état du haut sur l'intervalle expérimental entre deux pics successifs ΔE_1 lorsque la valeur calculée est trop grande par rapport à la valeur expérimentale. Le potentiel de l'état du bas est de type sphère dure.

$$L = L_{E_1} = R^* - R_1 \tag{5.24}$$

et l'écart d'énergie entre deux pics successifs est

$$\Delta E_1 = \left(\frac{h}{8\mu c}\right)^{1/2} \frac{a}{L_{E_1}} \tag{5.25}$$

Ce cas particulier nous permet d'évaluer qualitativement la variation de l'intervalle entre deux pics successifs en fonction de la pente de la courbe de potentiel de l'état final. L'intervalle entre deux pics successifs augmente lorsque la courbe de potentiel de l'état final devient de plus en plus répulsive.

Courbe de potentiel de forme exponentielle Le cas le plus fréquent est celui d'une courbe de potentiel répulsive de forme exponentielle :

$$V_1(R) = Ae^{-BR} \tag{5.26}$$

La longueur L s'écrit alors

$$L = L_{E_1} + x \tag{5.27}$$

avec

$$x = \frac{2}{B} \ln \left(1 + [1 - e^{-BL_{E''}}]^{1/2} \right) \quad (5.28)$$

et

$$L = L_{E_1} = R^* - R_1 \quad (5.29)$$

Lorsque la courbe de potentiel de l'état final est attractive, la grandeur x est négative. Lorsque la courbe de potentiel de l'état final est répulsive, la grandeur x est positive. L'intervalle entre deux pics successifs est donc égal à

$$\Delta E_1 = \left(\frac{\hbar E_1}{2\mu c} \right)^{1/2} \frac{1}{L_{E_1} + x} \quad (5.30)$$

Ce cas confirme la variation de l'intervalle ΔE_1 entre deux pics successifs en fonction de l'énergie E_1 du niveau vibrationnel de l'état final et de la longueur L . Entre autres, on vérifie que, lorsque la valeur de x diminue, c'est à dire lorsque le potentiel du bas devient fortement répulsif (B fort), l'intervalle entre deux pics successifs augmente.

En conclusion, le calcul semi-classique est valable tant que les fonctions d'onde ont un comportement proche des fonctions d'onde semi-classiques de la méthode primitive données par l'équation 5.7. Tellinghuisen [37] a vérifié que

- l'on obtient toujours un spectre de réflexion lorsque la courbe de Mulliken présente un seul point de phase stationnaire, même lorsqu'il est proche d'un point tournant classique.

- les intensités des pics spectraux sont en bon accord avec les prédictions issues de la formule semi-classique du facteur de Franck-Condon 5.13. L'écart d'énergie entre deux pics successifs est prédit correctement par la formule semi-classique 5.17. Cela demeure vrai tant que le moment dipolaire électronique est une fonction lentement variable de la distance internucléaire.

Structure d'interférences

Ce type de structure apparaît lorsque la courbe de Mulliken présente deux points de phase stationnaire R_1^* et R_2^* à l'énergie finale E_1 : un pic de densité de probabilité radiale correspond à deux pics spectraux. Les deux photons de même énergie émis lors de la transition ont pris deux chemins différents et font apparaître des structures d'interférences dans le spectre.

Si le niveau vibrationnel E_1 de l'état final est situé suffisamment au-dessous du sommet de la courbe de Mulliken, le moment dipolaire de transition entre niveaux vibrationnels est la somme des moments dipolaires de transition entre niveaux vibrationnels aux deux points de transition, donnés par l'équation 5.13 dans le cas d'un seul point de phase stationnaire. On obtient

$$\langle E_1 | \mu_e^{21}(R) | E_2 \rangle \propto A_1 \cos \left(W_1 - \frac{\pi}{4} \right) + A_2 \cos \left(W_2 - \frac{\pi}{4} \right) \quad (5.31)$$

où A_1, A_2, W_1 et W_2 sont donnés par les équations 5.14. W_1 et W_2 représentent la différence de phase accumulée au point de phase stationnaire R_1^* et R_2^* entre le niveau initial E_2 et le niveau final E_1 . La probabilité de transition associée au pic spectral résulte de la somme constructive ou destructive des deux contributions radiales de l'équation 5.31.

L'expression du moment dipolaire de transition entre niveaux vibrationnels peut s'écrire

$$\langle E_1 | \mu_e^{21}(R) | E_2 \rangle = 2A_1 \cos W_+ \cos W_- - (A_2 - A_1) \cos \left(W_2 \frac{\pi}{4} \right) \quad (5.32)$$

où

$$W_+ = \frac{W_1 + W_2}{2} \quad (5.33)$$

$$W_- = \frac{W_1 - W_2}{2} - \frac{\pi}{4} \quad (5.34)$$

Le second terme du membre de droite de l'équation 5.32 est faible lorsque la valeur de l'énergie cinétique et de la dérivée de la différence de potentiel sont du même ordre de grandeur pour les deux contributions d'après les équations 5.14. Dans ce cas, le spectre a l'allure d'une fonction sinusoïdale, oscillant rapidement (terme en $\cos^2 W_+$), modulée par une fonction sinusoïdale oscillant plus lentement (terme en $\cos^2 W_-$) car W_+ et W_- sont des fonctions monotones de l'énergie E_1 du niveau vibrationnel de l'état final dans le domaine des deux points de phase stationnaire: c'est un spectre d'interférences.

L'intervalle d'énergie entre deux battements ΔE_b s'obtient de la même manière que l'intervalle d'énergie entre deux pics successifs d'un spectre de réflexion. La variation infinitésimale de la phase relative W_+ par rapport à l'énergie du niveau d'arrivée E_1 est donnée par l'équation 5.37

$$\frac{dW_+}{dE_1} = \frac{1}{2} \frac{d(W_1 + W_2)}{dE_1} \quad (5.35)$$

$$\frac{dW_+}{dE_1} = \frac{1}{2} \left(\int_{R_1}^{R_1^*} \frac{dk_{E_1}(R)}{dE_1} dR + \int_{R_1}^{R_2^*} \frac{dk_{E_1}(R)}{dE_1} dR \right) \quad (5.36)$$

$$\frac{dW_+}{dE_1} \simeq \frac{1}{2} \int_{R_1}^{\frac{R_1^* + R_2^*}{2}} \frac{dk_{E_1}(R)}{dE_1} dR \quad (5.37)$$

Cette approximation est valable

- si l'énergie potentielle $V_1(R)$ de l'état final est une fonction lentement variable de la distance internucléaire entre R_1^* et R_2^*

- ou si le domaine de distances internucléaires compris entre les deux points de phase stationnaire est suffisamment petit pour que la courbe de potentiel de l'état final varie peu en fonction de la distance internucléaire ($R_2^* - R_1^* \ll R_2^* - R_1$).

Si le membre de droite de l'équation 5.37 est une fonction lentement variable de l'énergie E_1 , l'intégration nous donne l'expression de l'écart d'énergie ΔE_b entre deux battements successifs

$$\Delta E_b = \left(\frac{\hbar E_1}{2\mu c} \right)^{1/2} (L_b + x)^{-1} \quad (5.38)$$

où $L_b + x$ est homogène à une longueur dont l'expression est

$$L_b + x = \int_{R_1}^{\frac{R_1^* + R_2^*}{2}} (1 - V_1(R)/E_1)^{-1/2} dR \quad (5.39)$$

avec

$$L_b = \frac{R_1^* + R_2^*}{2} - R_1 \quad (5.40)$$

L'écart d'énergie entre deux battements ΔE_b dépend de la position du milieu du segment, défini par les deux points de phase stationnaire R_1^* et R_2^* , par rapport au point tournant interne R_1 . Autrement dit, l'écart d'énergie entre deux battements ΔE_b dépend de la position de la courbe de Mulliken par rapport à la branche répulsive de la courbe de potentiel de l'état final.

La largeur de l'enveloppe ΔE_e s'obtient de la même manière que l'intervalle d'énergie entre deux pics successifs d'un spectre de réflexion. La variation infinitésimale de la phase relative W_- par rapport à l'énergie du niveau d'arrivée E_1 est donnée par l'équation 5.43

$$\frac{dW_-}{dE_1} = \frac{W_1 - W_2}{2} \quad (5.41)$$

$$\frac{dW_-}{dE_1} = \frac{1}{2} \left(\int_{R_1}^{R_1^*} \frac{dk_{E_1}(R)}{dE_1} dR - \int_{R_1}^{R_2^*} \frac{dk_{E_1}(R)}{dE_1} dR \right) \quad (5.42)$$

$$\frac{dW_-}{dE_1} \simeq \frac{1}{2} \int_{R_1^*}^{R_2^*} \frac{dk_{E_1}(R)}{dE_1} dR \quad (5.43)$$

Si le membre de droite est une fonction lentement variable de l'énergie E_1 , l'intégration nous donne l'expression de la largeur de l'enveloppe ΔE_e

$$\Delta E_e = \left(\frac{\hbar E_1}{2\mu c} \right)^{1/2} (L_e + x)^{-1} \quad (5.44)$$

où $L_e + x$ est homogène à une longueur dont l'expression est

$$L_e + x = \int_{R_1^*}^{R_2^*} (1 - V_1(R)/E_1)^{-1/2} dR \quad (5.45)$$

avec

$$L_e = R_2^* - R_1^* \quad (5.46)$$

La largeur de l'enveloppe ΔE_e dépend de la largeur du segment défini par les deux points de phase stationnaire. Autrement dit, la largeur de l'enveloppe ΔE_e dépend de la forme de la courbe de Mulliken.

5.2.3 Application à notre étude: prédiction de l'allure du spectre de fluorescence d'un niveau vibrationnel de l'état initial $(2)^1\Pi_g$

Nous discutons maintenant de la transition électronique de la molécule $^{85}\text{Rb}_2$ qui fait l'objet de ce chapitre. Ce paragraphe est illustré par la transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$. Nous verrons que les spectres traités ici sont mixtes car ils présentent des structures de réflexion dans un domaine d'énergie et des structures d'interférences dans un autre.

Les niveaux vibrationnels de l'état final $B^1\Pi_u(1_u)$ vers lesquels se désexcite le niveau vibrationnel v_2 de l'état initial $(2)^1\Pi_g$ et d'énergie E_2 sont donnés par l'expression de Mulliken

$$E_1(R) = E_2 - V_2(R) + V_1(R) \quad (5.47)$$

où $V_2(R)$ et $V_1(R)$ sont les courbes de potentiel de l'état initial $(2)^1\Pi_g$ et de l'état final $B^1\Pi_u(1_u)$. L'obtention des courbes de Mulliken nécessite les niveaux rovibrationnels de l'état $(2)^1\Pi_g$.

Calcul des niveaux vibrationnels du puits de l'état $(2)^1\Pi_g$

L'équation radiale de Schrödinger est résolue numériquement par la méthode de représentation de l'hamiltonien sur une grille de Fourier, décrite au paragraphe 2.2.2. L'espace des distances internucléaires est représenté sur une grille de points. Elle comprend la courbe de potentiel à des distances internucléaires suffisamment grandes: elle s'étend de $R_{min} = 6ua$ à $R_{max} = 98ua$. La courbe de potentiel à $J_2 = 54$ comporte un puits interne dont le fond est situé à la distance internucléaire $R = 9.95ua$ et 1149.44cm^{-1} au dessous de l'asymptote. Le potentiel centrifuge fait apparaître une bosse répulsive située à la distance internucléaire $R = 55.29ua$ et 0.85cm^{-1} au dessus de l'asymptote. Comme le sommet de la bosse est situé en deçà de $R_{max} = 98ua$, les niveaux liés seront tous obtenus sur cette grille de points. Le processus de diagonalisation fournit les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde de l'état $(2)^1\Pi_g$. La convergence des niveaux est de 10^{-3}cm^{-1} lorsque la grille comprend 1465 points, ce qui représente une densité de 16 points par unité atomique. Le puits interne comprend 88 niveaux de vibration.

Discussion sur les courbes de Mulliken

Les courbes de Mulliken sont représentées dans le cas des niveaux vibrationnels $v_2 = 30, 38, 40, 84$ avec les courbes de potentiel de l'état initial et final, comme le montre la figure 5.11.

Lorsque le nombre quantique de vibration v_2 de l'état initial augmente, la courbe de Mulliken se prolonge aux grandes distances internucléaires car l'extension de la fonction d'onde associée au niveau initial v_2 augmente vers les grandes distances internucléaires.

La courbe de Mulliken correspondant au niveau initial $v_2 = 30$ est une fonction monotone de la distance internucléaire. Lorsque le niveau initial varie de $v_2 = 0$ à $v_2 = 30$, l'extension du spectre de réflexion augmente car les énergies de l'état final $B^1\Pi_u(1_u)$ définies par le point

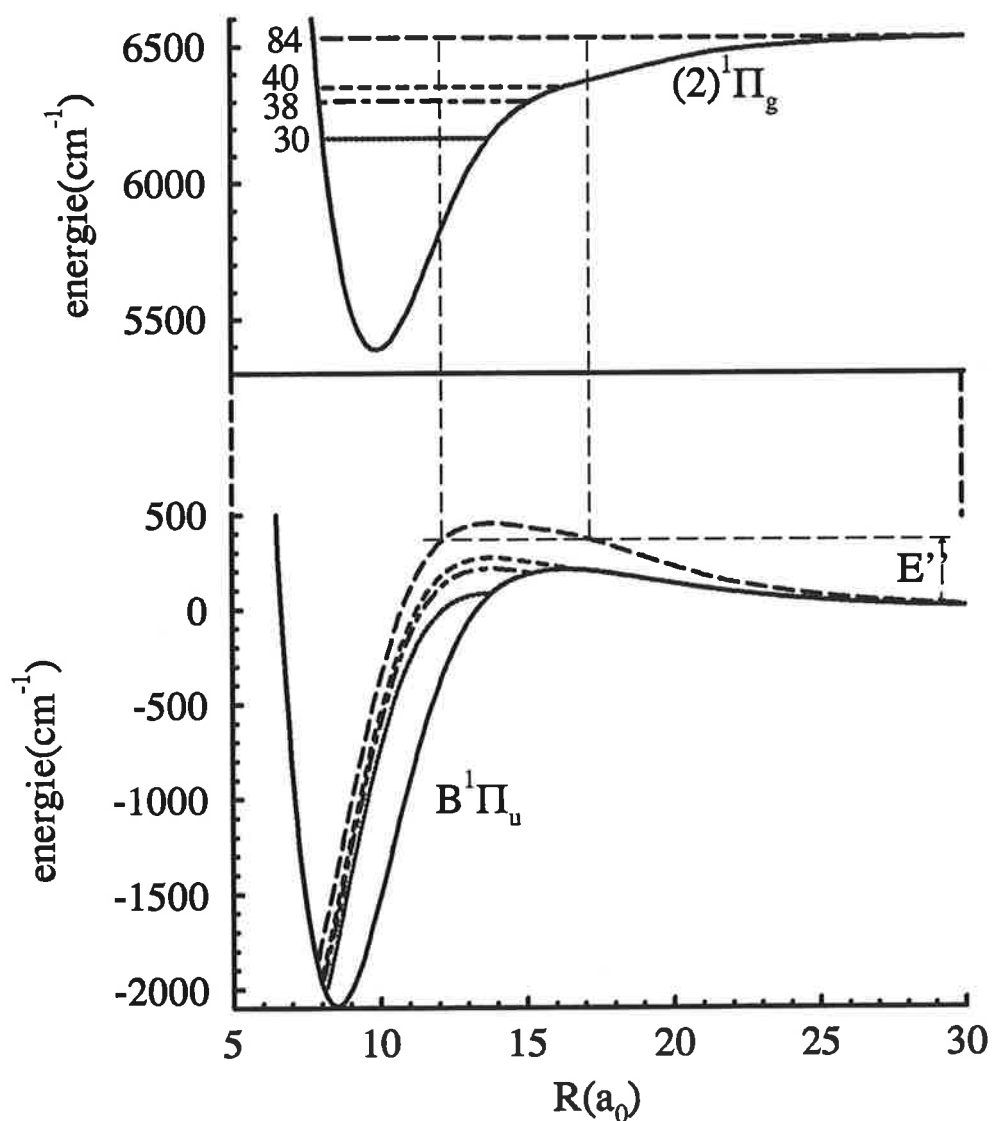


FIG. 5.11 – Courbes de Mulliken dans le cas de la désexcitation des niveaux vibrationnels $v_2 = 30, 38, 40, 84$ de l'état initial $(2)^1\Pi_g$ vers l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ pour la molécule $^{85}\text{Rb}_2$. Les points d'intersection de la courbe de Mulliken $v_2 = 84$ avec l'énergie E' d'un état du continuum sont les points de phase stationnaires où se construit le recouvrement des deux fonctions d'onde.

tournant interne et externe du niveau vibrationnel du l'état initial croissent. Comme l'énergie de l'état final $B^1\Pi_u(1_u)$ définie par le point tournant externe du niveau vibrationnel du l'état initial est inférieure au sommet de la courbe de potentiel de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$, le spectre de fluorescence des niveaux vibrationnels compris entre $v_2 = 0$ et $v_2 = 30$ est constitué uniquement de raies. Comme il ne s'agit pas d'un spectre continu, les structures de réflexion seront partiellement masquées par la valeur des facteurs de Franck-Condon.

Les courbes de Mulliken des niveaux initiaux $v_2 = 38, 40, 84$ sont une fonction diatone de la distance internucléaire; l'énergie de l'état final $B^1\Pi_u(1_u)$ définie par le point tournant interne du niveau vibrationnel du l'état initial et l'énergie du sommet de la courbe de Mulliken augmentent tandis que l'énergie de l'état final $B^1\Pi_u(1_u)$ définie par le point tournant externe du niveau vibrationnel du l'état initial diminue. Sa valeur minimale est supérieure ou égale à l'énergie de l'asymptote $Rb(5s) + Rb(5p_{3/2}^2 P_{3/2})$ et est atteinte pour le dernier niveau lié $v_2 = 88$ de l'état initial.

Dans le domaine d'énergie défini par les points tournants du niveau vibrationnel du l'état initial, le spectre présente des structures de réflexion. Lorsque le nombre quantique de vibration v_2 de l'état initial augmente, l'extension du spectre de réflexion diminue. Comme la partie monotone de la courbe de Mulliken est toujours située en énergie au dessous de l'asymptote $Rb(5s) + Rb(5p_{3/2}^2 P_{3/2})$ et en distances internucléaires en deçà du sommet de la bosse de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$, les structures de réflexion sont uniquement constituées de raies.

Dans le domaine d'énergie défini par le point tournant externe du niveau initial et le sommet de la courbe de Mulliken, le spectre de fluorescence présente des structures d'interférences. Lorsque le nombre quantique v_2 du niveau vibrationnel de l'état initial augmente, l'extension du spectre de fluorescence augmente car le sommet de la courbe de Mulliken se déplace vers les grandes énergies et les petites distances internucléaires et l'énergie définie par le point tournant externe du niveau initial diminue. Le spectre de fluorescence des niveaux vibrationnels inférieurs à $v_2 = 35$ est uniquement constitué de raies car l'énergie du sommet de la courbe de Mulliken est au dessous au sommet du sommet de la bosse de l'état final. Le spectre de fluorescence des niveaux vibrationnels supérieurs à $v_2 = 38$ est constitué de raies et d'oscillations du continuum car le sommet de la courbe de Mulliken est supérieur au sommet de la bosse de l'état final.

5.3 Calcul et interprétation d'un spectre théorique

Le calcul des états propres de symétrie $B^1\Pi_u(1_u)$ fournit des états liés dans le puits interne et des états du continuum au-dessus de la branche répulsive. Le calcul des niveaux vibrationnels du puits interne est stable. En revanche, le calcul des derniers niveaux vibrationnels, couplés par effet tunnel aux états du continuum, est instable à $10^{-3} cm^{-1}$ près car les fonctions d'onde du continuum, artificiellement discrétisé, dépendent de la taille de la grille. Sur la figure 5.12 sont tracés

- le spectre de Franck-Condon correspondant à l'émission d'un photon du niveau vibrationnel $v_2 = 44$, et d'énergie E_2 , vers l'ensemble des énergies E_1 de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$. Il est tracé en fonction des énergies de transition $E_2 - E_1$.

- la courbe de Mulliken correspondant aux points de phase stationnaire. En termes d'éner-

gie de transition, elle est donnée par

$$E_2 - E_1(R) = V_2(R) - V_1(R) \quad (5.48)$$

et est identique pour tout niveau initial v_2 .

- la courbe de potentiel $V_1(R)$ de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$. Afin d'analyser le spectre en parallèle, il faut exprimer les énergies de la courbe $V_1(R)$ en termes d'énergie de transition selon

$$V_1^{tr}(R) = E_2 - V_1(R) \quad (5.49)$$

Le spectre, la courbe de potentiel et la courbe de Mulliken tracés en tirets correspondent à la transition rotationnelle R et ceux tracés en trait plein à la transition rotationnelle P.

En vue d'une confrontation à l'expérience, les deux spectres sont simplement sommées car le facteur de Hönl-London est quasiment identique pour les transitions rotationnelles P et R. La figure 5.17 montre les deux contributions rotationnelles P et R et le spectre total.

L'intensité aux minima du spectre total n'est plus exactement nulle car les noeuds ne sont pas situés exactement aux mêmes énergies pour les contributions P et R. Certaines oscillations deviennent asymétriques, mais leur nombre demeure inchangé. En conclusion, les deux contributions sont quasiment identiques. Dans la suite, nous continuerons donc à analyser les deux contributions rotationnelles séparément. De plus, cela permet de les confronter directement à la courbe de potentiel et à la courbe de Mulliken.

Sur la figure 5.12, la courbe de Mulliken présente un point de phase stationnaire pour les énergies de transition supérieures à E_{max} dans le puits interne. Les raies comprises dans ce domaine d'énergie sont donc des structures de réflexion.

La courbe de Mulliken présente deux points de phase stationnaires pour les énergies inférieures à E_{max} . Dans le domaine d'énergie compris entre le sommet de la bosse et E_{max} , les deux points de phase stationnaires sont séparés par la bosse du potentiel. Lorsque l'effet tunnel est faible, on s'attend à ce que l'oscillation, correspondant aux points de phase stationnaire externes, soit une structure de réflexion et que les raies, correspondant aux points de phase stationnaire internes, appartiennent au spectre de réflexion discret décrit précédemment. Afin de vérifier ces hypothèses, le spectre de Franck-Condon pour le niveau initial $v_2 = 44$ est superposé à la fonction d'onde du niveau initial sur la figure 5.13. La correspondance entre distances internucléaires et énergie vérifie

$$V_1(R) = 2V_2(R) - V_1^0(R) - E_2 \quad (5.50)$$

La partie grande énergie de cette oscillation a exactement la même pente que celle de la fonction d'onde du niveau initial : cette structure correspond effectivement à la réflexion de la fonction d'onde sur la bosse répulsive. Comme on le voit sur la figure 5.12, l'extension est supérieure à celle prédite par la courbe de Mulliken qui dit que la structure est délimitée à grande énergie par le point tournant externe de la fonction d'onde du niveau initial. En réalité, la fonction d'onde se prolonge dans la zone de distances internucléaires classiquement interdite. Puis, l'oscillation présente une discontinuité à l'endroit du dernier niveau lié et la partie faible énergie ne correspond plus à l'arche de la fonction d'onde initiale. En effet,

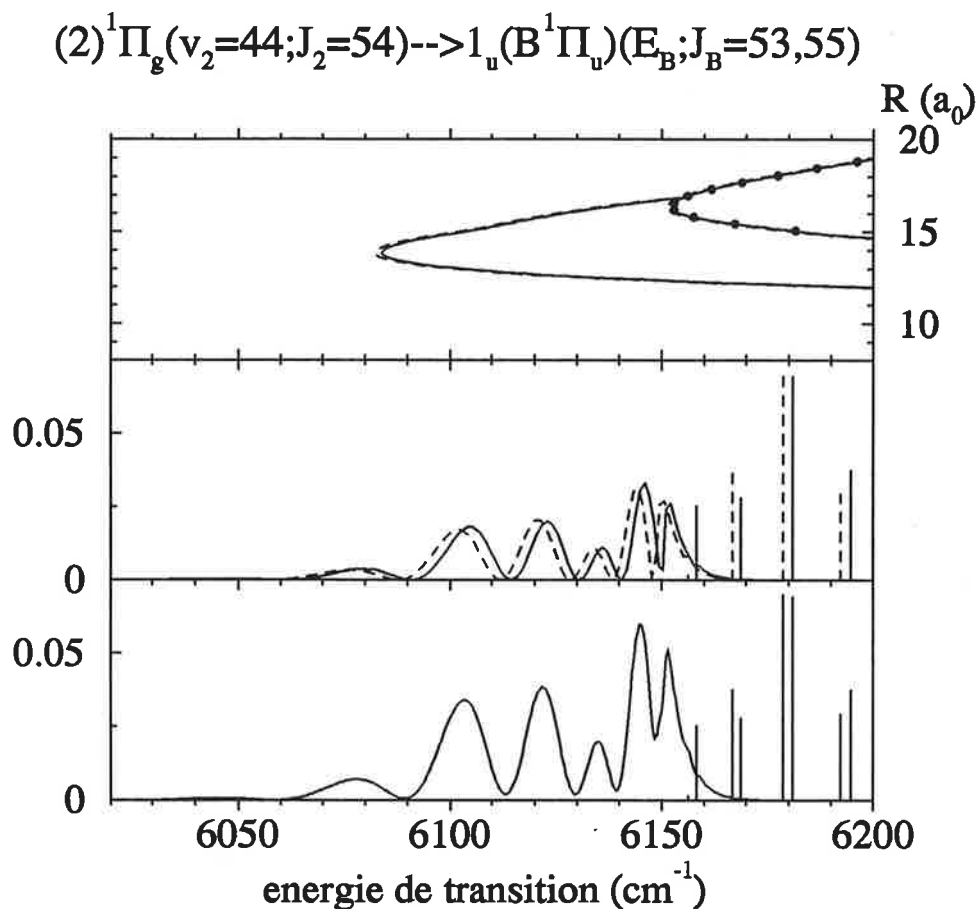


FIG. 5.12 – Transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 44 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$. Figure du haut: courbe de potentiel (trait plein) et courbe de Mulliken (cercles) pour $J_1 = 53$ et $J_1 = 55$; figure du milieu: spectre calculé pour les contributions rotationnelles P ($J_1 = 53$ en tirets) et R ($J_1 = 55$ en trait plein); figure du bas: somme des deux contributions rotationnelles P et R.

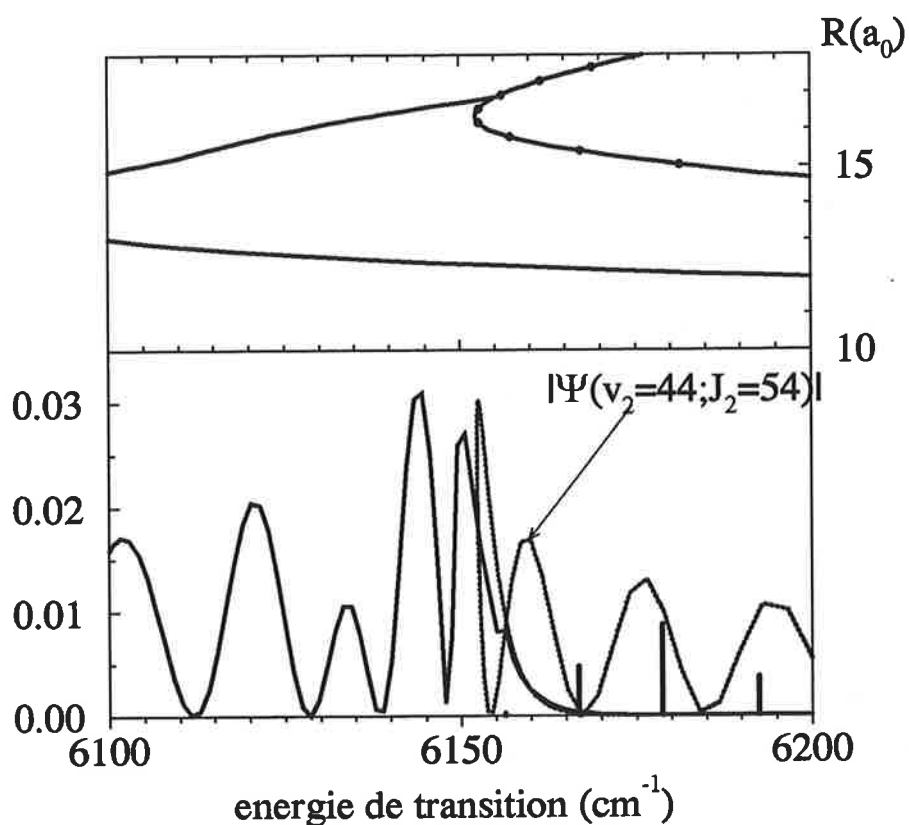
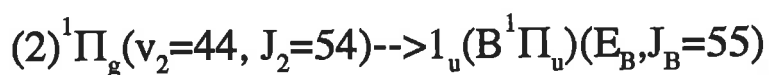


FIG. 5.13 – Nature de la partie grandes énergies du front montant. Figure a: valeur absolue de la fonction d'onde associée au niveau $(v_2 = 44, J_2 = 54)$ de l'état $(2)^1\Pi_g$, branches rotationnelles P et R du spectre correspondant à la transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 44 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$; figure b: courbe de potentiel (cercles) et courbe de Mulliken (trait plein).

l'effet tunnel devient important à ces énergies et permet le phénomène d'interférences entre les deux points de phase stationnaires. D'ailleurs, la première structure d'interférences est continue au travers du sommet de la bosse.

Dans le domaine d'énergie inférieure au sommet de la bosse, les six oscillations sont des structures d'interférences.

Afin de comprendre comment se construit le spectre, on calcule la contribution interne au facteur de Franck-Condon provenant de la zone interne (distances internucléaires inférieures à la position du sommet de la bosse $R_0 = 16.3ua$), et la contribution externe au facteur de Franck-Condon provenant de la zone externe (distances internucléaires supérieures à la position du sommet de la bosse).

La figure 5.14 montre le spectre théorique provenant des contributions interne et externe.

La contribution externe au facteur de Franck-Condon présente des oscillations dont l'intensité augmente avec l'énergie de transition. Elle est le recouvrement de l'arche externe de la fonction d'onde initiale avec la partie de la fonction d'onde dans le continuum du même domaine de distances internucléaires. Comme on peut le voir sur la figure 5.15, les fonctions d'onde du continuum oscillent de moins en moins vite et possèdent une arche de plus en plus importante quand l'énergie associée se rapproche du sommet de la bosse.

La contribution interne au facteur de Franck-Condon présente des oscillations dans un domaine défini d'énergie. Elle dépend entre autres de la phase des deux fonctions d'onde initiale et finale. La phase de la fonction d'onde du continuum est largement influencée par le puits interne.

Sur la figure 5.14 du haut, nous allons tout d'abord étudier le domaine d'énergie situé au dessus du sommet de la bosse : le spectre présente des raies et une oscillation.

Les raies non élargies proviennent uniquement de la contribution interne: comme la courbe de Mulliken présente un seul point de phase stationnaire dans la zone interne, ce sont des structures de réflexion. En revanche, la présence de structures discrètes sur la figure centrale 5.14 signifie que les deux derniers niveaux liés sont prédissociés. Sur la figure 5.14 du bas, la contribution interne à ces raies élargies montre deux petits pics centrés sur les raies P et R: ils proviennent du recouvrement de la fonction d'onde initiale avec la partie interne des fonction s d'onde du continuum, due à l'effet tunnel: ils signifient que le dernier niveau vibrationnel est élargi. La méthode FGH permet-elle d'obtenir une estimation de la largeur des niveaux? L'augmentation de la taille de la grille permet d'accroître la précision sur les oscillations du spectre et ne fait pas apparaître de nouvelles structures. En revanche, nous disposons des valeurs propres du problème stationnaire: il faudrait traiter utiliser la méthode dépendante du temps pour avoir une estimation correcte de la largeur des niveaux.

La partie grande énergie de l'oscillation provient uniquement de la contribution externe: l'effet tunnel étant faible dans ce domaine d'énergie, seul le point de phase stationnaire externe intervient et produit une structure de réflexion. La partie faible énergie de l'oscillation provient à la fois de la contribution interne et externe: les deux points de phase stationnaire produisent l'aile de la première structure d'interférences.

Dans le domaine d'énergie situé au dessous du sommet de la bosse, le spectre présente seulement des oscillations. D'après le modèle de Mulliken, ce sont des structures d'interférences. Les structures situées juste au-dessous de la bosse proviennent de la contribution interne et externe car les fonctions d'onde du continuum possèdent une arche centrée au

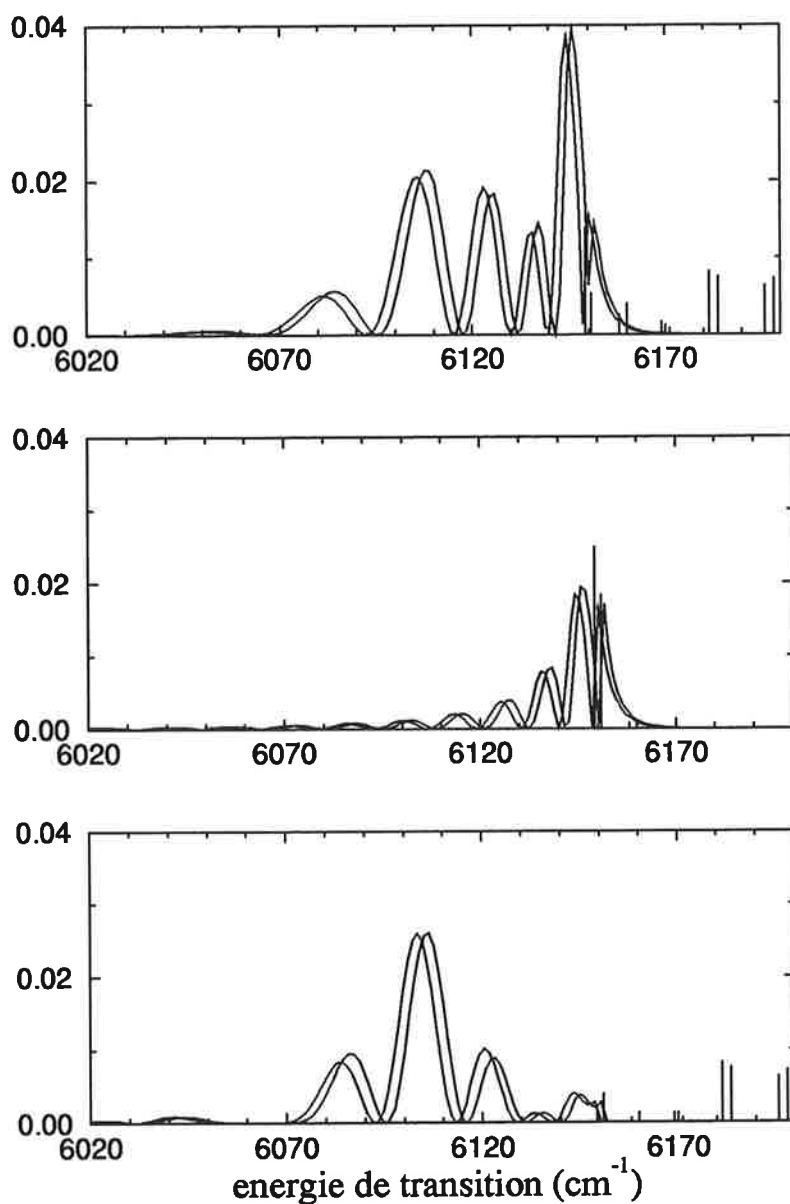


FIG. 5.14 – Contributions interne et externe au spectre calculé pour la transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 44 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$. Figure du haut: spectre entier; figure du milieu: contribution externe; figure du bas: contribution interne.

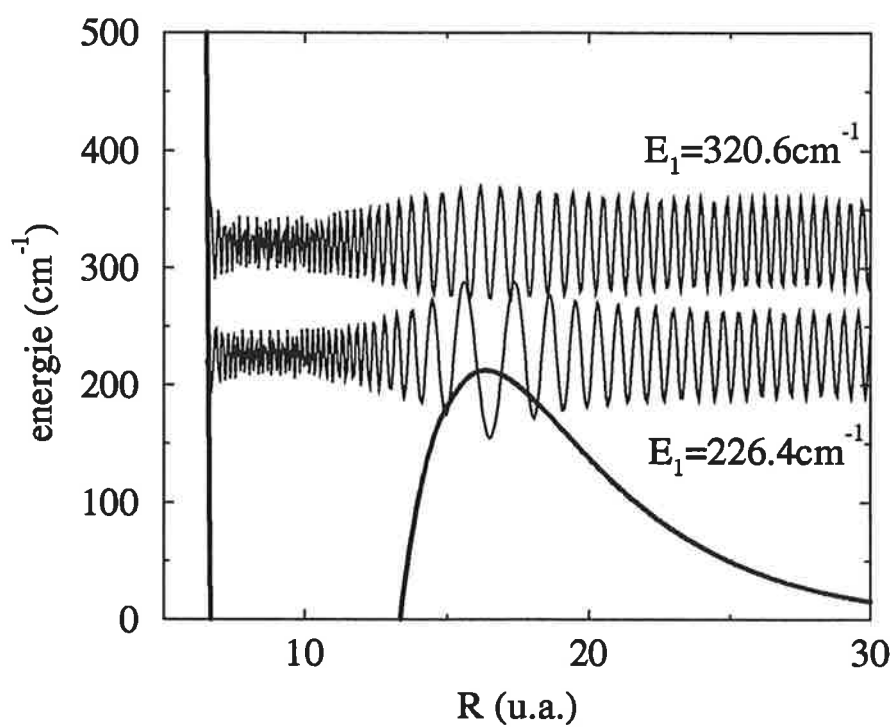


FIG. 5.15 – Influence de la bosse de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ sur les fonctions d'onde des états du continuum dont l'énergie est située au dessus de la bosse.

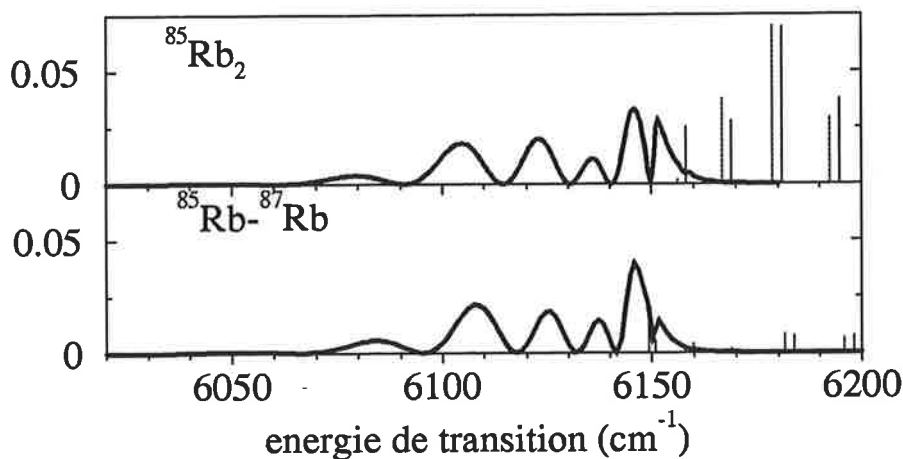


FIG. 5.16 – Effet isotopique sur les spectres calculés pour la transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 44 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$. Figure a: molécule $^{85}Rb_2$; figure b: $^{85}Rb - ^{87}Rb$.

sommet de la bosse, comme le montre la figure 5.15. Les structures situées à plus faible énergie proviennent essentiellement de la contribution interne où sont situés les deux points de phase stationnaire.

5.3.1 Effet isotopique

La figure 5.16 montre l'effet isotopique sur les spectres calculés pour la molécule $^{85}Rb_2$ et son isotope $^{85}Rb - ^{87}Rb$.

Dans le cas de l'isotope $^{85}Rb - ^{87}Rb$, le puits interne de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ contient un niveau supplémentaire car l'écart entre deux niveaux vibrationnels diminue avec la masse réduite des noyaux. Le nombre d'oscillations est le même. Quand l'énergie de transition croît, les oscillations du spectre d'interférences sont déplacées de 8 à 2cm^{-1} . L'intensité des structures d'interférences change légèrement et non uniformément avec l'énergie de transition; l'intensité de l'oscillation située juste au-dessus de la bosse varie de 50%.

L'effet isotopique modifie peu l'allure du spectre.

5.3.2 Influence des niveaux rotationnels

Sur la figure 5.17, on voit que les contributions rotationnelles P et R sont quasiment similaires. Ceci reste vrai pour des valeurs du nombre quantique rotationnel J_2 plus différentes ($J_2 = 42$ à $J_2 = 54$) car la modification relative des deux courbes de potentiel est faible dans le domaine de distances internucléaires du puits de l'état $(2)^1\Pi_g$. La figure 5.17 montre l'effet de la rotation des noyaux sur le spectre calculé pour l'isotope $^{85}Rb - ^{85}Rb$.

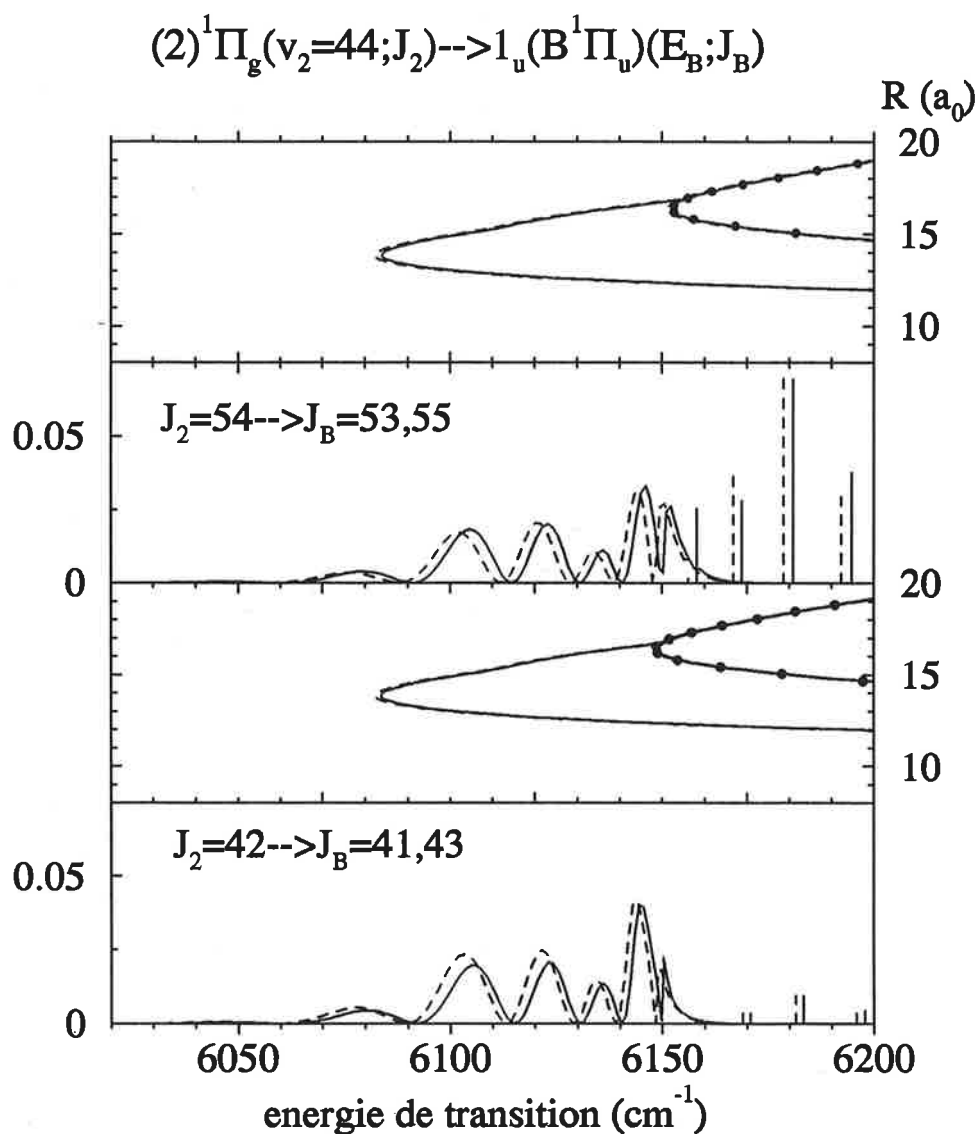


FIG. 5.17 – Effet du nombre quantique de rotation sur les spectres calculés. Figure a: transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 44 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$; figure b: $(2)^1\Pi_g, J_2 = 42, v_2 = 44 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 41, 43, E_1$.

Le nombre d'oscillations est identique.

L'oscillation située au-dessus du sommet de la bosse est déplacée de moins de 1cm^{-1} car, d'après le paragraphe 5.3, elle est essentiellement construite autour du sommet de la bosse où la différence de potentiel varie de 0.1cm^{-1} . Sa largeur s'est accrue d'environ 5cm^{-1} à cause de l'extension de la fonction d'onde de l'état initial aux grandes distances internucléaires. Son intensité a augmentée de 30% car l'oscillation s'est rapprochée du sommet de la bosse et l'effet tunnel augmente. Les structures d'interférences sont déplacées jusqu'à 2cm^{-1} car, d'après le paragraphe 5.3, elles sont essentiellement construites dans le domaine de distances internucléaires du puits interne où la différence de potentiel est de l'ordre de 0.5cm^{-1} . L'intensité des structures d'interférences du spectre diminue de 30% quand J_2 augmente. Leur intensité relative est identique.

Les raies, situées environ 50cm^{-1} au-dessus du sommet de la bosse, sont déplacées de plus de 1cm^{-1} . Cette variation s'explique en évaluant qualitativement l'énergie de rotation des niveaux de départ et d'arrivée. D'après le paragraphe 3.3.1, la contribution majeure à l'énergie de rotation est

$$E_J = B_v J(J + 1) \quad (5.51)$$

où la constante rotationnelle $B_v = \langle \chi_v | \frac{1}{R^2} | \chi_v \rangle$ est la valeur moyenne de $\frac{1}{R^2}$ sur la fonction vibrationnelle $\chi_v(R)$ du niveau vibrationnel v considéré. D'après la figure 5.1 représentant les courbes de potentiel de l'état $(2)^1\Pi_g$ et de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$, l'extension des fonctions d'onde associées aux niveaux v_1 qui nous intéressent est plus grande et s'étend à plus petite distance internucléaire que celle associée au niveau $v_2 = 44$. La constante rotationnelle B_v est plus grande pour les niveaux liés de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ situés sous le sommet de la bosse que pour le niveau $v_2 = 44$.

5.3.3 Influence du niveau vibrationnel de l'état initial

La figure 5.18 montre l'effet de la variation du nombre quantique vibrationnel initial v_2 sur les spectres calculés pour l'isotope $^{85}Rb_2$.

Nombre d'oscillations

Les quatre spectres présentent une seule oscillation au dessus du sommet de la bosse de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ comme discuté dans le paragraphe 5.3. Il est extrêmement intéressant de constater que le nombre de structures d'interférences, situées au dessous de la bosse, augmente d'une unité avec le nombre quantique vibrationnel v_2 . Les structures d'interférences situées juste au-dessous de la bosse diffèrent fortement d'un niveau à l'autre à cause de celle-ci et la nouvelle structure apparaît juste au-dessous de la bosse.

Ce critère sera un argument important pour assigner un nombre quantique vibrationnel v_2 au niveau initial expérimental .

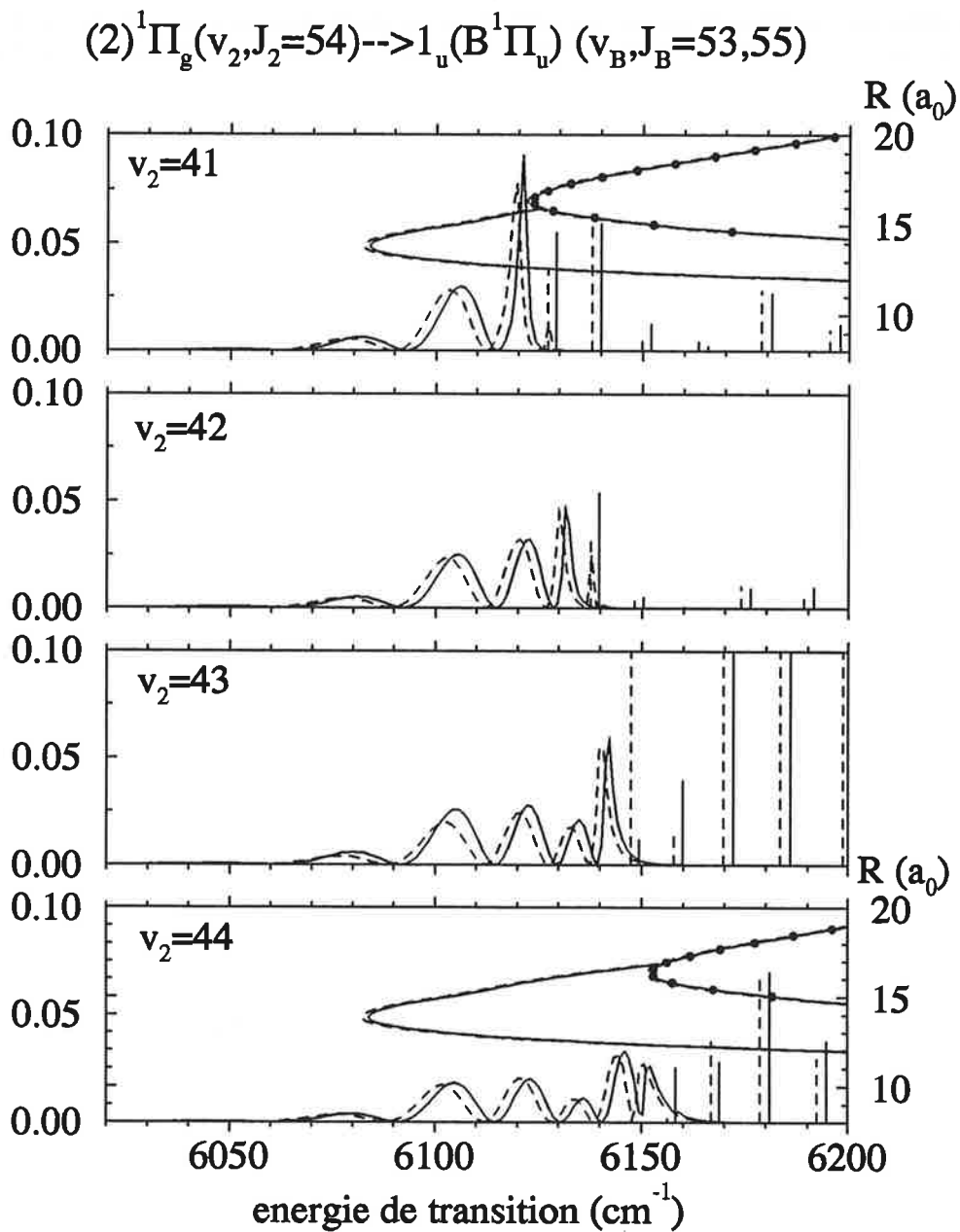


FIG. 5.18 – Effet du nombre quantique vibrationnel sur les spectres calculés pour la transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 41 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$.

Extension du spectre

L'extension du spectre lié-libre, comprenant la structure de réflexion et les structures d'interférences, augmente de 10 à 15cm^{-1} avec le nombre quantique vibrationnel v_2 .

La structure de réflexion se déplace de l'écart vibrationnel entre niveaux de l'état $(2)^1\Pi_g$, soit 10cm^{-1} , vers les grandes énergies de transition, quand v_2 augmente d'une unité. Sa largeur augmente de 2 à 6cm^{-1} vers les petites énergies de transition car l'extension de la fonction d'onde de l'état $(2)^1\Pi_g$ s'étend aux grandes distances internucléaires. On peut discuter de la validité du modèle de Mulliken concernant l'évaluation de la largeur des raies. Nous le ferons dans le dernier paragraphe de ce chapitre.

Le domaine d'énergie des structures d'interférences s'étend au dessous de la bosse. Lorsque v_2 augmente d'une unité, il croit de 10cm^{-1} , ce qui correspond à l'écart vibrationnel entre niveaux de l'état $(2)^1\Pi_g$. Le principe de Franck est donc vérifié par le calcul quantique. De plus, le sommet de la courbe de Mulliken coïncide avec le sommet de l'avant dernière oscillation; l'avant dernière et la dernière oscillation s'atténuent très rapidement. On peut affirmer que la courbe de Mulliken permet d'effectuer de bonnes prédictions car il s'agit d'un modèle classique. Pour mieux déterminer l'extension du spectre, il faudrait perfectionner le modèle de Mulliken. Comme on peut le voir sur ces figures, l'incertitude sur la coïncidence du sommet de l'avant dernière oscillation et du sommet de la courbe de Mulliken est de 1 à 3cm^{-1} .

L'extension du spectre est un bon critère pour assigner un nombre quantique vibrationnel v_2 au niveau expérimental initial et obtenir des informations à partir du spectre expérimental.

En conclusion, le niveau vibrationnel initial influe sur:

- le nombre de structures de réflexion et d'interférences
- l'allure des structures d'interférences situées juste au-dessous de la bosse
- l'extension du spectre et la grandeur du domaine d'énergie comprenant les structures de réflexion et d'interférences

5.3.4 Conclusion

En conclusion, nous avons vu que l'allure du spectre était peu modifiée par la nature de l'isotope et la valeur du nombre quantique de rotation. En revanche, le spectre présente des modifications notables selon le niveau vibrationnel initial.

La qualité du spectre calculé dépend des données suivantes:

- précision sur la bosse de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$
- précision sur la courbe de potentiel de l'état $(2)^1\Pi_g$
- moment dipolaire électronique: il peut entraîner la distorsion des intensités et le déplacement des noeuds du spectre de Franck-Condon.

La confrontation des spectres théoriques de Franck-Condon et des spectres expérimentaux offrirait-elle la possibilité d'ajuster les courbes de potentiel sur l'expérience? Nous allons discuter de cette possibilité ci-dessous.

Transition	Laser énergie (cm^{-1})	$X^1\Sigma_g^+$			$A^1\Sigma_u^+$		$(2)^1\Pi_g$		$B^1\Pi_u(1_u)$	
		v_P	J_P	$E''(cm^{-1})$	J_A	J_2	$E_2(cm^{-1})$	Δv_B		
T1	11572.930	0	28	47.017	29	30e	23192.869	1-67	16 oscill.	
T2	11420.920	3	41	23.729	42	42f	23080.563	0-67	3 oscill.	
T3	11501.697	0	55*	96.691	54*	54*f	23100.089	0-67	4 oscill.	
T4	11425.848	2	57	217.039	56	57e	23068.721	0-66	4 oscill.	
T5	11513.278	0	58	105.268	59	60e	23131.815	0-66	8 oscill.	
T6	11571.370	0	68*	132.181	69*	69*f	23272.910	0-66	20 oscill.	
T7	11443.132	0	70	139.730	69	69f	23025.986	0-66		
T8	11448.146	0	63	118.856	62	61e	23015.147	0-66		

TAB. 5.1 – Transitions à deux photons produisant des oscillations dans les spectres de fluorescence expérimentaux pour l'isotope $^{85}\text{Rb}_2$ (sans astérisque) et l'isotope $^{87}\text{Rb} - ^{87}\text{Rb}$ (astérisque) [1].

5.4 Confrontation des spectres théoriques et expérimentaux

Les transitions observées par Cl. Amiot et J. Vergès [1] sont regroupées dans la table suivante 5.1:

Les états sont repérés par le moment cinétique total J et la symétrie totale e et f . Dans les calculs, nous considérons que le mouvement des noyaux est découplé de celui des électrons. La fonction d'onde totale est le produit de:

- la fonction d'onde de rotation des noyaux repérée par le nombre quantique associé au moment cinétique des noyaux et que nous appellons J
- la fonction d'onde de vibration des noyaux repérée par le nombre quantique de vibration v
- la fonction d'onde des électrons repérée par la projection du moment angulaire des électrons sur l'axe internucléaire Λ et par le spin S des électrons.

Les spectres théoriques et les spectres expérimentaux sont présentés dans les figures 5.19 à 5.24. Le calcul théorique fournit un niveau supplémentaire dans le puits interne de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ par rapport à l'expérience: la bosse répulsive de la courbe de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ est trop haute.

Trois critères, parmi ceux présentés dans le paragraphe 5.2.2, ont suffi à assigner le niveau vibrationnel initial de la transition:

- le nombre d'oscillations du spectre lié-libre
- l'extension du spectre
- le calage du spectre théorique sur le spectre expérimental.

Le spectre théorique (figures b) est situé dans un domaine d'énergie de transition différent de celui du spectre expérimental (figures d) pour toutes les transitions. Le spectre théorique est calé sur le spectre expérimental en superposant le dernier niveau de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ observé expérimentalement. Le décalage ΔE_{v_1} est reporté pour toutes les transitions dans la table 5.2. Comme on peut le voir sur les figures 5.19c à 5.23c, la position des raies théoriques et expérimentales est en très bon accord: les constantes rotationnelles et l'écart vibrationnel sont très bien reproduits. Il subsiste un décalage entre les oscillations des spectres théorique et expérimental: la bosse de la courbe de potentiel est trop haute et repousse les structures d'interférences vers les petites énergies de transition.

Le spectre théorique lié-libre est calé sur le spectre expérimental en superposant le front montant de la structure de réflexion qui est l'oscillation la moins sensible à la hauteur de la bosse. Le décalage ΔE_{osc} est reporté dans la table 5.2. Les oscillations du spectre théorique coïncident bien avec celles du spectre expérimental pour les transitions T2 à T4, comme le montrent les figures 5.20d à 5.21d. L'accord est très bon aux petites énergies de transition pour la transition T5, voir la figure 5.22d. En revanche, il l'est un peu moins pour les oscillations situées juste au dessous de la bosse. Les oscillations du spectre théorique et expérimental ne coïncident pas pour la transition T1, comme le montre la figure 5.23d. En effet, ce critère est moins fiable dans le cas de la transition T1 car le spectre présente un grand nombre d'oscillations. En revanche, caler le spectre théorique lié-libre sur le spectre expérimental en superposant les dernières structures d'interférences, peu influencées par la hauteur de la bosse, est un meilleur critère. Le décalage ΔE est reporté dans la table 5.2. A présent, les oscillations calculées et expérimentales coïncident bien pour la transition T1, excepté dans le domaine d'énergie situé juste au-dessous de la bosse, comme on peut le voir sur la figure 5.24.

Le calage du spectre théorique sur le spectre expérimental fournit des informations sur les courbes de potentiel. L'écart ΔE_{v_1} provient de la position en énergie du niveau initial v_2 . La pente de la courbe de potentiel de l'état $(2)^1\Pi_g$ peut être modifiée en déplaçant de ΔE_{v_1} le point de phase stationnaire donné par la courbe de Mulliken. Comme le montre la table 5.2, la raie calculée est décalée vers les petites énergies de transition pour toutes les transitions prouvant que la branche répulsive de la courbe de potentiel de l'état $(2)^1\Pi_g$ est trop répulsive. Lorsque le spectre lié-libre est déplacé de ΔE_{osc} , toutes les oscillations théoriques coïncident avec celles du spectre expérimental prouvant que ΔE_{osc} provient du sommet de la bosses répulsive. Comme le montre la table 5.2, on vérifie que ΔE_{osc} est identique pour toutes les transitions. La différence entre ΔE_{v_1} et ΔE_{osc} est une estimation du déplacement du sommet de la bosse: il varie entre 8.1 et 12cm^{-1} .

La largeur des oscillations du spectre peut fournir des informations sur le sommet de la bosse de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$. Le modèle de Mulliken donne l'expression analytique de ces largeurs, valables sous certaines conditions. L'intervalle entre deux battements successifs ΔE_b et la largeur de l'enveloppe ΔE_e sont calculés en deux énergies de transition différentes pour les transitions T1, T2 et T3 d'après les équations 5.38 et 5.44 du modèle de Mulliken. Ces résultats sont regroupés dans la table 5.3.

Le calcul produit des valeurs semblables pour l'intervalle entre deux battements et la largeur de l'enveloppe pour les transitions $J_2 = 54, v_2 = 43$ (transition T3) et $J_2 = 57, v_2 = 40$ (transition T4). En effet, il est difficile de discerner des battements à l'intérieur d'une

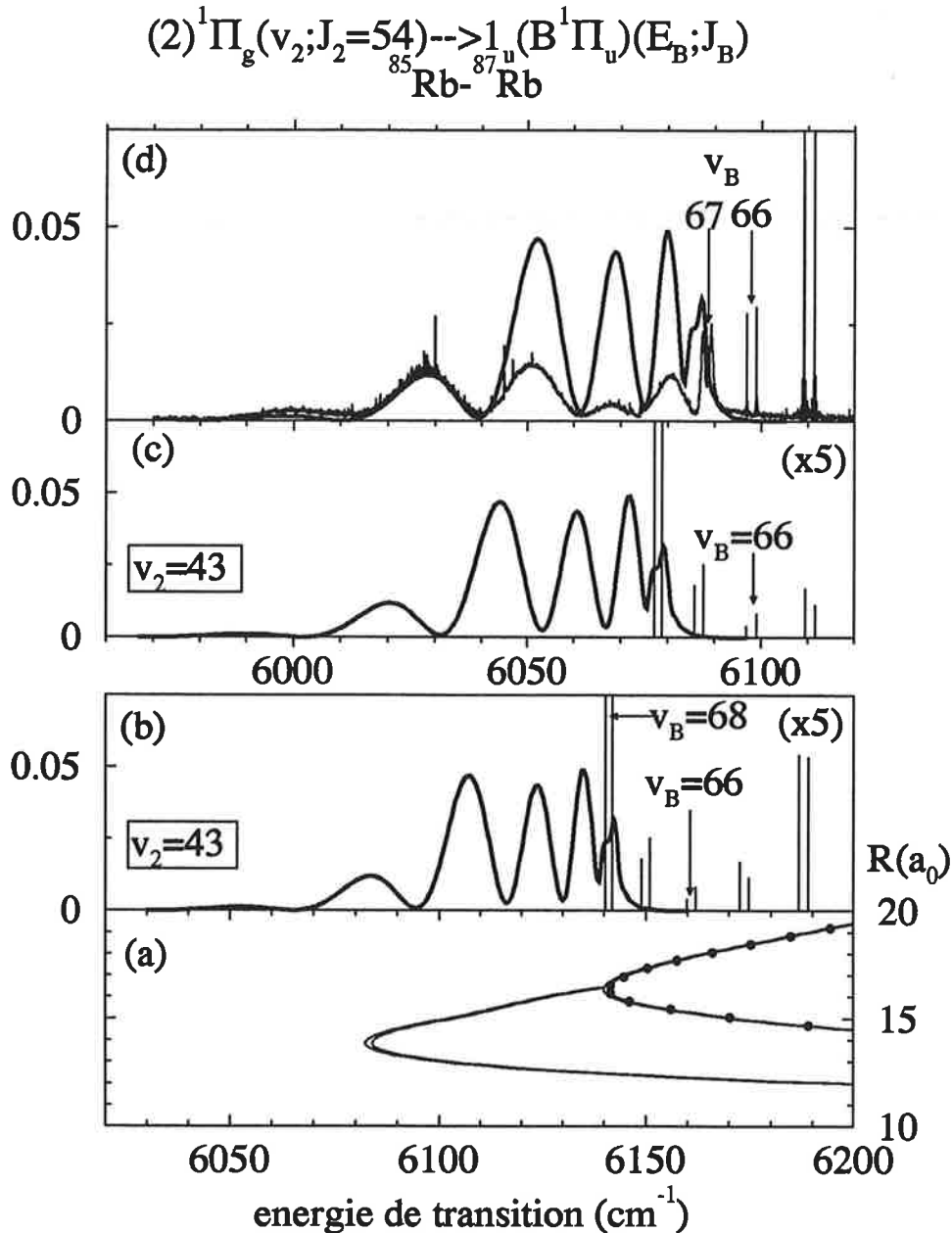


FIG. 5.19 – Transition T3: $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 43 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$ dans le cas de l'isotope $^{85}\text{Rb}-^{87}\text{Rb}$. Cette transition a été assignée au niveau vibrationnel initial $v_2 = 43$. Figure a: courbe de potentiel (trait plein) et courbe de Mulliken (cercles) pour les deux contributions rotationnelles P et R dans le cas du niveau initial $v_2 = 43$. Figure b: spectre théorique de fluorescence du niveau initial $v_2 = 43$, l'intensité des raies est multipliée par cinq; le calcul produit un niveau lié supplémentaire dans le puits interne de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ par rapport à l'expérience; le niveau vibrationnel $v_2 = 66$ est le dernier niveau observé expérimentalement. Il existe un décalage entre le spectre théorique et le spectre expérimental montré sur la figure d. Figure c: calage du spectre théorique sur le spectre expérimental en superposant les raies P et R du niveau $v_1 = 66$. La position des raies calculées est en parfait accord avec l'expérience, il subsiste un décalage entre les oscillations théoriques et expérimentales. Figure d: calage du spectre théorique lié-libre sur le spectre expérimental en superposant le front montant de la structure de réflexion.

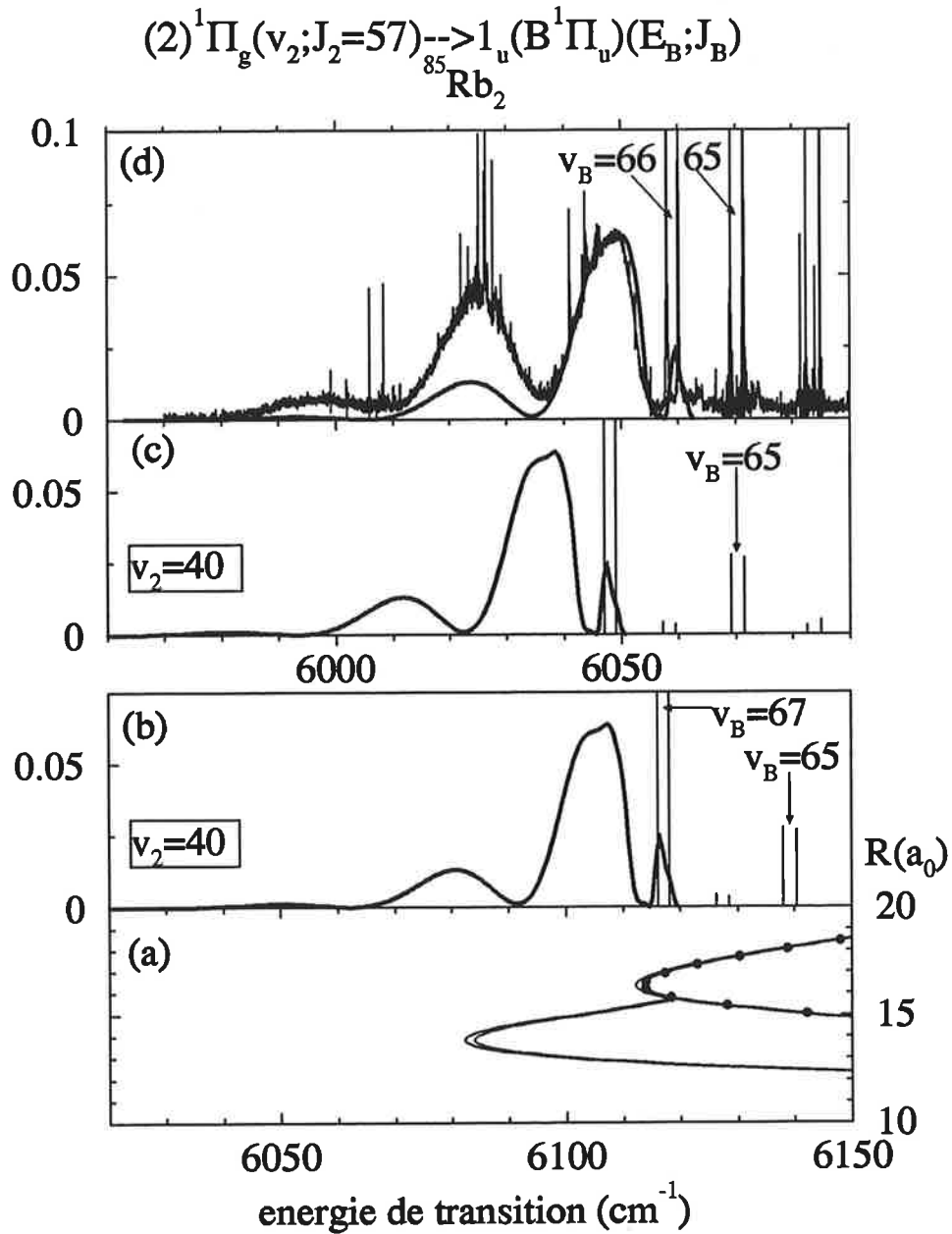


FIG. 5.20 – Figure similaire à la figure 5.19 pour la transition T_4 dans le cas de l'isotope $^{85}Rb_2$. Cette transition a été assignée au niveau vibrationnel initial $v_2 = 40$.

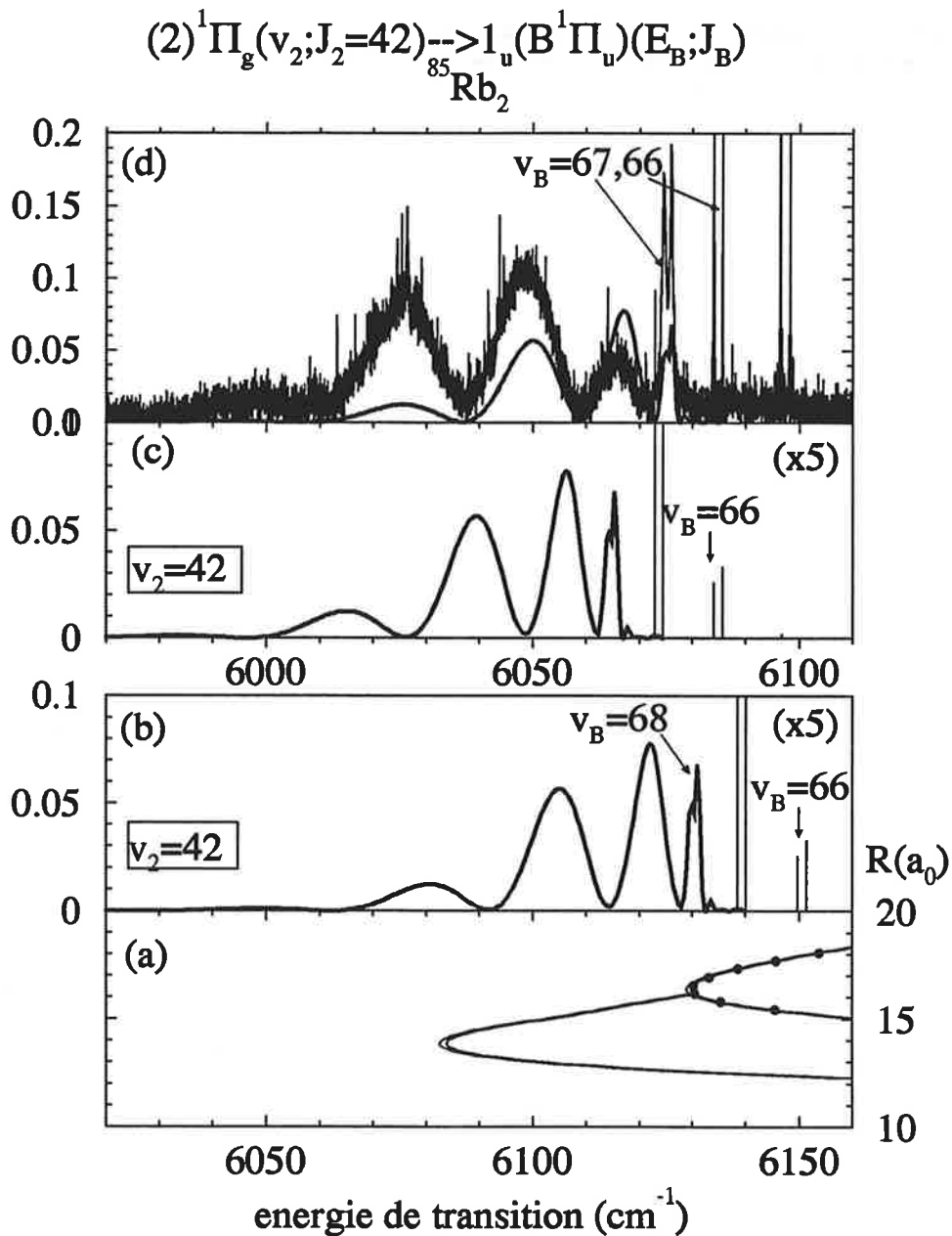


FIG. 5.21 – Figure similaire à la figure 5.19 pour la transition T2 dans le cas de l'isotope $^{85}\text{Rb}_2$. Cette transition a été assignée au niveau vibrationnel initial $v_2 = 42$. L'intensité des raies est multipliée par cinq. Le dernier niveau lié calculé $v_2 = 68$ est largement prédissocié.

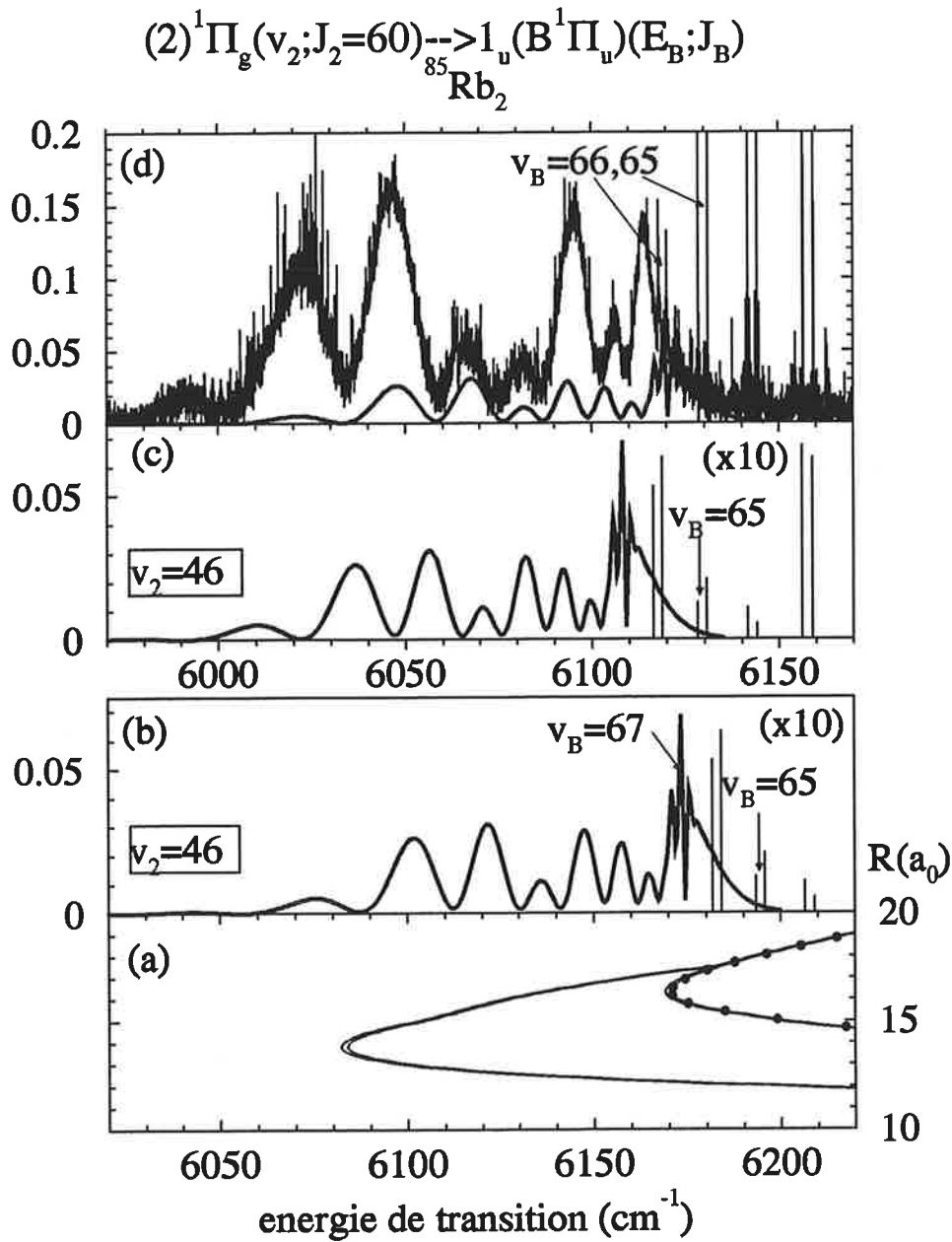


FIG. 5.22 – Figure similaire à la figure 5.19 pour la transition T5 dans le cas de l'isotope $^{85}Rb_2$. Cette transition a été assignée au niveau vibrationnel initial $v_2 = 46$. L'intensité des raies est multipliée par dix. Le dernier niveau lié calculé $v_2 = 67$ est largement prédissocié.

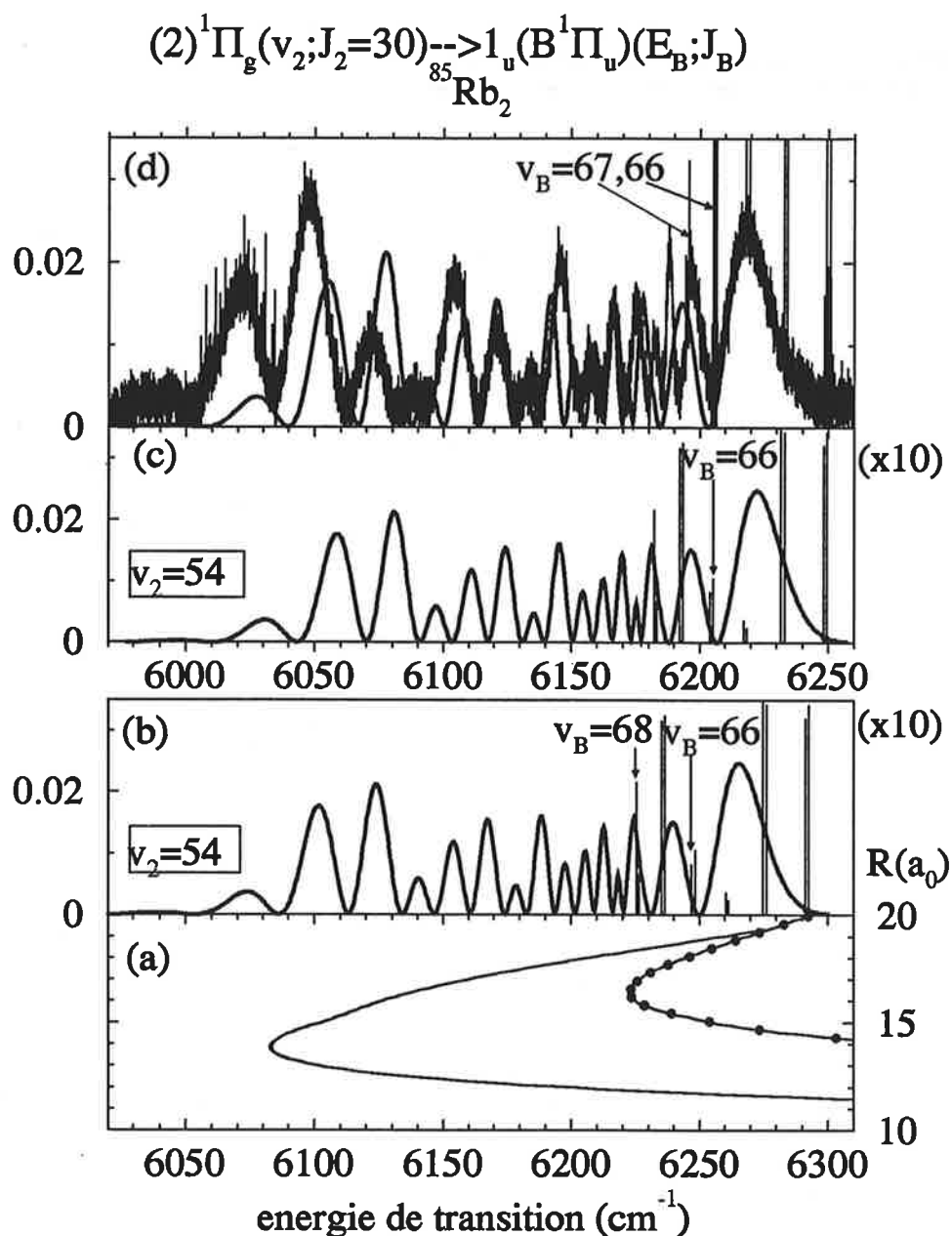


FIG. 5.23 – Figure similaire à la figure 5.19 pour la transition T1 dans le cas de l'isotope $^{85}\text{Rb}_2$. Cette transition a été assignée au niveau vibrationnel initial $v_2 = 54$. L'intensité des raies est multipliée par dix. Dans la figure d, le spectre théorique lié-libre est calé sur le spectre expérimental en superposant le front montant de la première structure de réflexion.

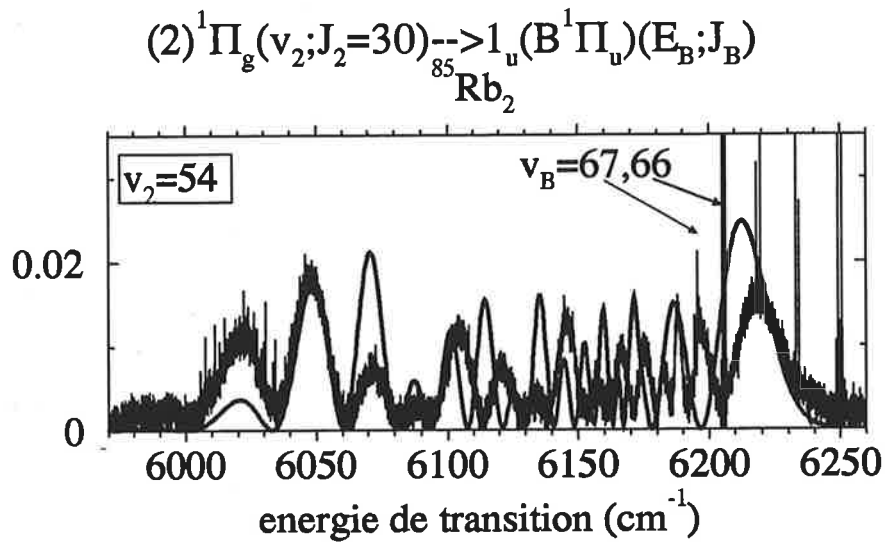


FIG. 5.24 – Figure identique à la figure 5.23d pour la transition T1. Le spectre théorique lié-libre est calé sur le spectre expérimental en superposant les structures d'interférences situées à petite énergie de transition.

Transition	v_1	$\Delta E_{v_1} (cm^{-1})$	$\Delta E_{osc} (cm^{-1})$	$\Delta E (cm^{-1})$
T1: $J_2 = 30, v_2 = 54$	66	43.1	46.5	53.0
T2: $J_2 = 42, v_2 = 42$	66	65.6	55.0	
T3: $J_2 = 54, v_2 = 43$	66	63.1	55.0	
T4: $J_2 = 57, v_2 = 40$	65	69.0	57.0	
T5: $J_2 = 60, v_2 = 46$	65	65.2	54.0	

TAB. 5.2 – *Calage du spectre théorique sur le spectre expérimental. v_1 : dernier niveau lié déterminé expérimentalement. ΔE_{v_1} : écart d'énergie entre la raie calculée et expérimentale associée au niveau v_1 . ΔE_{osc} : écart d'énergie entre le front montant de la structure de réflexion calculé et expérimental. ΔE : écart d'énergie entre les dernières structures d'interférences calculées et expérimentales situées à petite énergie de transition.*

transition	J_2	v_2	E_{tr}	R_1	R_1^*	R_2^*	ΔE_b	ΔE_e
T1	30	54	6140.84	6.58	12.41	16.45	11.2	10.9
	30	54	6198.83	6.60	11.98	17.80	9.27	6.1
T3	54	43	6095.5	6.58	13.15	14.67	11.93	24.00
	54	43	6109.36	6.58	12.85	15.20	11.29	14.39
T4	57	40	6102.82	6.60	12.96	14.98	11.16	14.76
	57	40	6109.55	6.60	12.83	15.22	10.82	11.77

TAB. 5.3 – *Prédiction de l'intervalle entre deux battements successifs ΔE_b et de la largeur de l'enveloppe ΔE_e d'après le modèle de Mulliken décrit au paragraphe 5.2.2.*

enveloppe dans les spectres de fluorescence des niveaux correspondant car ils comportent un petit nombre d'oscillations. De plus, l'intervalle entre deux battements est supérieur à la largeur de l'enveloppe pour la transition $J_2 = 30, v_2 = 54$ (transition T1). Cela s'explique par le fait que les hypothèses du calcul ne sont pas vérifiées pour les trois transitions prises en exemple table 5.3: l'énergie cinétique varie en fonction de la distance internucléaire dans le domaine d'intégration considéré. Le contraste entre l'intervalle entre deux battements et la largeur de l'enveloppe s'améliore à énergie de transition plus faible pour les transitions T3 et T4 car l'énergie cinétique varie moins; mais, ces valeurs ne sont pas satisfaisantes car les points de phase stationnaires R_1^* et R_2^* sont situés près du sommet de la courbe de Mulliken où ce modèle n'est plus valide.

En conclusion, la confrontation des spectres théoriques et expérimentaux montre qu'il faut abaisser le sommet de la bosse de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ de 8.1 à 12cm^{-1} . Le spectre de fluorescence associé à la transition T3 est recalculé à l'aide d'une courbe de potentiel fournie par M. Aubert-Frécon, issue d'un modèle asymptotique plus élaboré. La courbe asymptotique est légèrement différente; son sommet est abaissé de 8cm^{-1} et sa largeur est légèrement diminuée.

Comme prévu, le calcul reproduit le nombre de niveaux liés observé expérimentalement dans le puits interne de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$, contrairement au cas précédent. L'assignation vibrationnelle est $v_2 = 42$ car le sommet de la bosse a été abaissé de l'écart entre niveaux vibrationnels de l'état $(2)^1\Pi_g$ dans ce domaine d'énergie. Les oscillations sont un peu plus larges que celles du spectre précédent car, selon le modèle de Mulliken, la bosse est plus étroite. Le spectre théorique est calé sur le spectre expérimental en superposant la raie associée au dernier niveau lié observé, comme le montre la figure 5.25c. Tout le spectre théorique, c'est à dire les raies et les oscillations, coïncide avec le spectre expérimental. Les oscillations calculées et situées juste au dessous de la bosse sont légèrement décalées par rapport aux oscillations expérimentales. Cela prouve que les spectres lié-libre sont très sensibles aux courbes de potentiel et permettent un ajustement fiable afin d'améliorer la précision des courbes de potentiel en dessous du cm^{-1} .

Enfin, la confrontation théorie-expérience peut permettre d'ajuster les points tournants externes de la courbe de potentiel de l'état $(2)^1\Pi_g$ sur les spectres expérimentaux. La branche externe doit être abaissée d'environ 60cm^{-1} dans le domaine de niveaux vibrationnels v_2 compris entre 40 et 54.

Nous n'avons pas utilisé dans ce travail les données expérimentales concernant la largeur des raies correspondant aux niveaux prédissociés par effet tunnel. Cette confrontation devrait permettre d'affiner la connaissance de la barrière de potentiel dont la largeur va fortement influencer la durée de vie de ces niveaux. Cette étude est en cours dans notre groupe en collaboration avec C. Amiot et M. Aubert-Frécon.

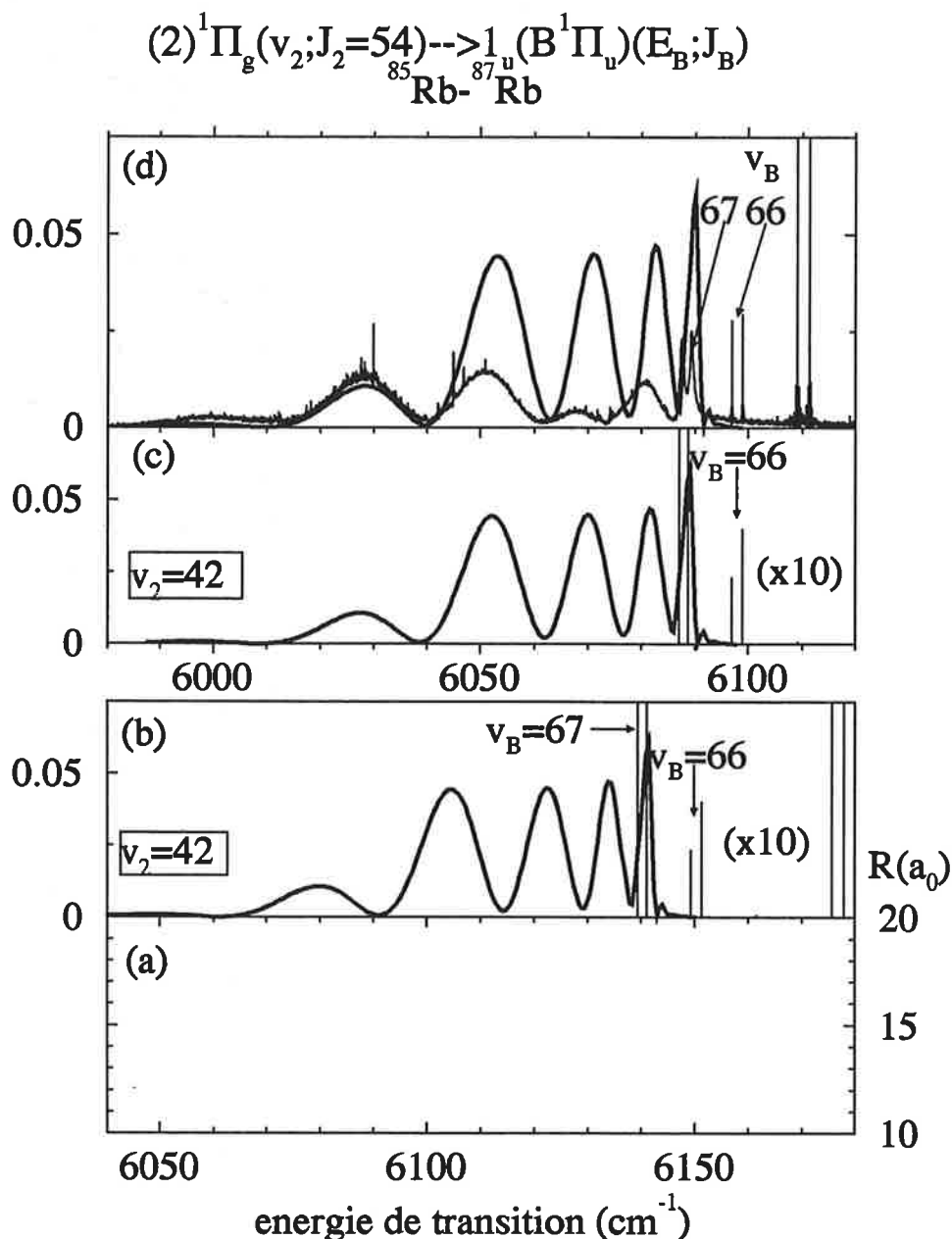
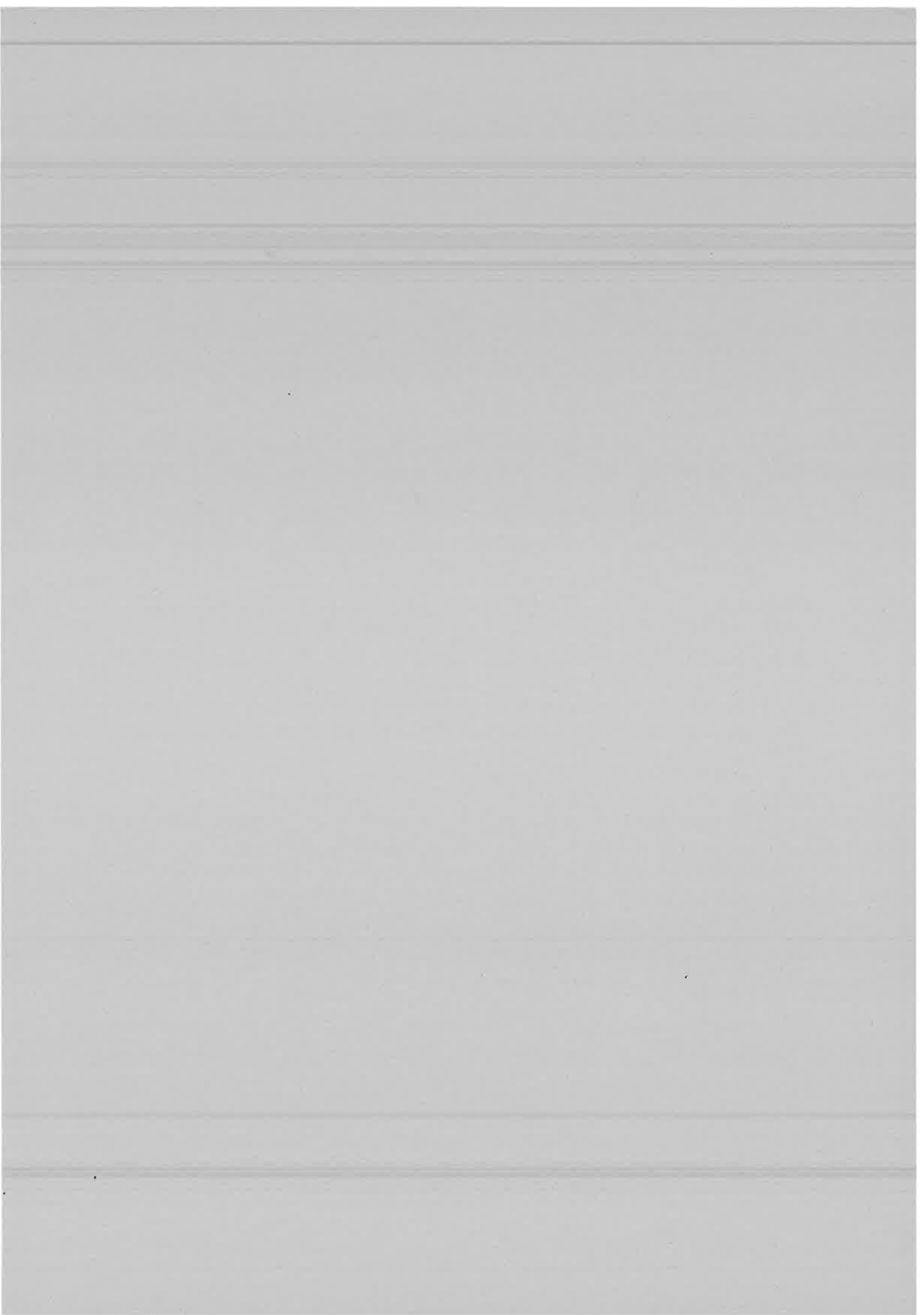


FIG. 5.25 – Figure similaire à la figure 5.19 pour la transition T3 dans le cas de l'isotope $^{85}\text{Rb}-^{87}\text{Rb}$. Le calcul du spectre est effectué après avoir modifié la hauteur de la bosse de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$. Figure b: le calcul reproduit le nombre de niveaux liés observé expérimentalement dans le puits interne de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$. Cette transition a été assignée au niveau vibrationnel initial $v_2 = 42$. Il existe un décalage entre le spectre théorique et le spectre expérimental montré sur la figure d. Figure c: calage du spectre théorique sur le spectre expérimental en superposant les raies P et R du niveau $v_1 = 66$. L'ensemble du spectre calculé coïncide avec le spectre expérimental. L'intensité des raies est multipliée par dix.



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

There is a growing awareness of the need to improve the lives of people with mental health problems. The Department of Health (1999) has set out a strategy for mental health care, which includes a commitment to improve the lives of people with mental health problems. This strategy is based on the following principles:

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

The Department of Health (1999) has also set out a number of key objectives for mental health care, which include:

- To reduce the number of people with mental health problems who are admitted to hospital.
- To improve the quality of care and treatment for people with mental health problems.
- To improve the lives of people with mental health problems.

The Department of Health (1999) has also set out a number of key actions for mental health care, which include:

- To improve the training and development of mental health professionals.
- To improve the research and evidence base for mental health care.
- To improve the public and professional awareness of mental health problems.

The Department of Health (1999) has also set out a number of key indicators for mental health care, which include:

- The number of people with mental health problems who are admitted to hospital.
- The quality of care and treatment for people with mental health problems.
- The lives of people with mental health problems.

The Department of Health (1999) has also set out a number of key messages for mental health care, which include:

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

The Department of Health (1999) has also set out a number of key actions for mental health care, which include:

- To improve the training and development of mental health professionals.
- To improve the research and evidence base for mental health care.
- To improve the public and professional awareness of mental health problems.

Chapitre 6

Formation de molécules translationnellement froides dans l'état $(1)^3\Sigma_u^+$ de la molécule Rb_2

Nous avons vu dans l'introduction de ce mémoire, que des molécules translationnellement froides pouvaient être efficacement formées dans des pièges d'atomes froids, par photoassociation de deux atomes froids vers un état électronique excité d'une molécule présentant un point de Condon à des distances internucléaires intermédiaires. C'est le cas en particulier de la molécule Cs_2 , dont la courbe de potentiel de l'état $0_g^-(6s^2S_{1/2} + 6p^2P_{3/2})$ possède une structure en double puits: il en résulte un point de Condon vers $20a_0$ qui favorise l'émission spontanée de cet état vers les niveaux rovibrationnels de l'état triplet le plus bas $a^3\Sigma_u^+(6s^2S_{1/2} + 6s^2P_{3/2})$ de la molécule [9].

Dans un travail récent de notre groupe [42], des puits de potentiel situés à distance intermédiaire ont été étudiés dans les états électroniques excités 0_g^+ des molécules K_2 et Rb_2 . De tels puits résultent de l'interaction spin-orbite entre les états moléculaires $^3\Pi_g$ et $^1\Sigma_g^+$ corrélés à la première limite de dissociation excitée $ns + np$ de ces molécules ($n = 4$ pour K_2 , $n = 5$ pour Rb_2). Nous donnons ces courbes pour la molécule K_2 en figure 6.1, calculées par S. Magnier et P. Millié [14].

Les puits de potentiel intermédiaires des états 0_g^+ sont reportés en figure 6.2 pour les quatre molécules Na_2 , K_2 , Rb_2 , Cs_2 , et leurs caractéristiques sont regroupées en table 6.1. Ces puits sont limités par une barrière de potentiel vers les grandes distances.

D'après les calculs de la référence [42], seuls les états 0_g^+ des molécules K_2 et Rb_2 contiennent des niveaux liés ou quasi-liés. En effet, seul un épaulement est présent dans l'état 0_g^+ de Cs_2 , tandis que cette représentation par le cas "c" de Hund des états moléculaires n'est pas adaptée au cas de Na_2 , à cause de sa faible structure fine.

Ces puits de potentiels présentent la particularité d'être situés à une énergie supérieure aux deux limites de dissociation ($ns^2S_{1/2} + np^2P_{3/2}$) et ($ns^2S_{1/2} + np^2P_{1/2}$). Les niveaux vibrationnels qui s'y trouvent peuvent donc disparaître par effet tunnel à travers la barrière de potentiel, ou être prédissociés par couplage avec le continuum de l'état $0_g^+(ns^2S_{1/2} + np^2P_{1/2})$ dont l'asymptote est située à énergie plus basse. Ainsi, les calculs prévoient 2 ou 3 niveaux quasi-liés pour K_2 , et 9 niveaux liés et 2 niveaux quasi-liés pour Rb_2 .

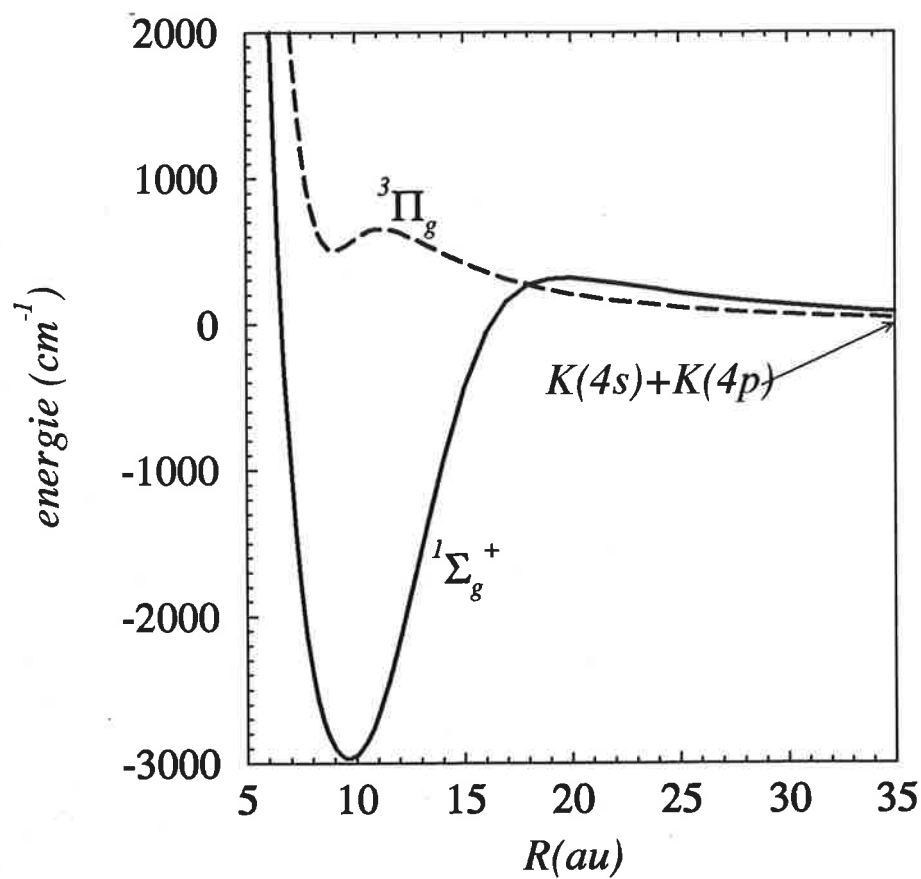


FIG. 6.1 – Courbes de potentiel des états de symétrie $1\Sigma_g^+$ et $3\Pi_g$ de la molécule K_2 [14].

$0_g^+(S + P_{3/2})$		puits de potentiel			barrière de potentiel		
dimère	ΔE_{fs} (cm^{-1})	R_e (ua)	E_e (cm^{-1})	D_e (cm^{-1})	R_b (ua)	E_b (cm^{-1})	H_b (cm^{-1})
Na_2	17.2	15.8	323.4	39.9	17.3	363.3	357.6
K_2	57.6	17.6	281.0	42.0	19.6	323.0	303.8
Rb_2	237.6	17.3	255.8	93.3	21.4	349.1	269.9
Cs_2	554.1	15.9	165.2	1.4	22.1	407.6	222.9

TAB. 6.1 – *Caractéristiques des puits externes de la courbe de potentiel de l'état $0_g^+(ns^2S_{1/2} + np^2P_{3/2})$ pour quatre dimères d'alcalins. Le fond du puits est situé à la distance internucléaire R_e et à l'énergie E_e , sa profondeur est D_e ; le sommet de la barrière est situé à la distance internucléaire R_b et à l'énergie E_b , sa hauteur est H_b . L'origine des énergies est la première asymptote $s + p$ pour chaque dimère.*

De tels niveaux n'ont jamais été observés jusqu'à présent dans les expériences de photoassociation. Cela nécessiterait l'excitation d'une molécule par absorption d'un photon non plus décalé vers le rouge de la transition atomique résonante $s \rightarrow p$, comme dans les expériences actuelles de photoassociation, mais par absorption d'un photon décalé vers le bleu de la même transition atomique.

Néanmoins, ces niveaux représentent un cas qui peut s'avérer favorable pour la production de molécules translationnellement froides, comme nous allons le montrer dans la suite. Pour cela, nous allons exploiter les outils mis au point dans les chapitres précédents pour simuler ce que serait le spectre de fluorescence de ces niveaux lors de la transition $0_g^+(ns^2S_{1/2} + np^2P_{3/2}), v, J \rightarrow a^3\Sigma_u^+(ns^2S_{1/2} + ns^2S_{1/2})$.

6.1 Courbes de potentiel

Pour l'état $a^3\Sigma_u^+$, nous utilisons la courbe ab initio calculée par Foucrault et coll. [15] entre 6 et $20a_0$ que nous raccordons à la courbe calculée selon le modèle asymptotique avec échange déjà décrit au paragraphe 5.1.1 [40]. Comme on peut le voir sur la figure 6.3, le raccordement des deux courbes n'est pas évident car les deux derniers points du calcul ab initio diffèrent de ceux du calcul asymptotique avec échange d'environ $20cm^{-1}$.

La portion de courbe comprise dans la zone de raccordement ($16 < R < 30a_0$) est arbitraire mais correcte car elle rejoint progressivement la courbe asymptotique avec échange.

L'état 0_g^+ du cas "c" de Hund, corrélié à l'asymptote $Rb(5s^2S_{1/2}) + Rb(5p^2P_{3/2})$, résulte du couplage par structure fine des états $(2)^1\Sigma_g^+$ et $(1)^3\Pi_g$ du cas "a" de Hund, corréliés à l'asymptote $Rb(5s) + Rb(5p)$.

Nous disposons de courbes ab initio entre 6 et $20a_0$ calculées par Foucrault et coll. [15] que l'on raccorde aux courbes asymptotiques avec échange [40] pour les états $(2)^1\Sigma_g^+$ et $(1)^3\Pi_g$.

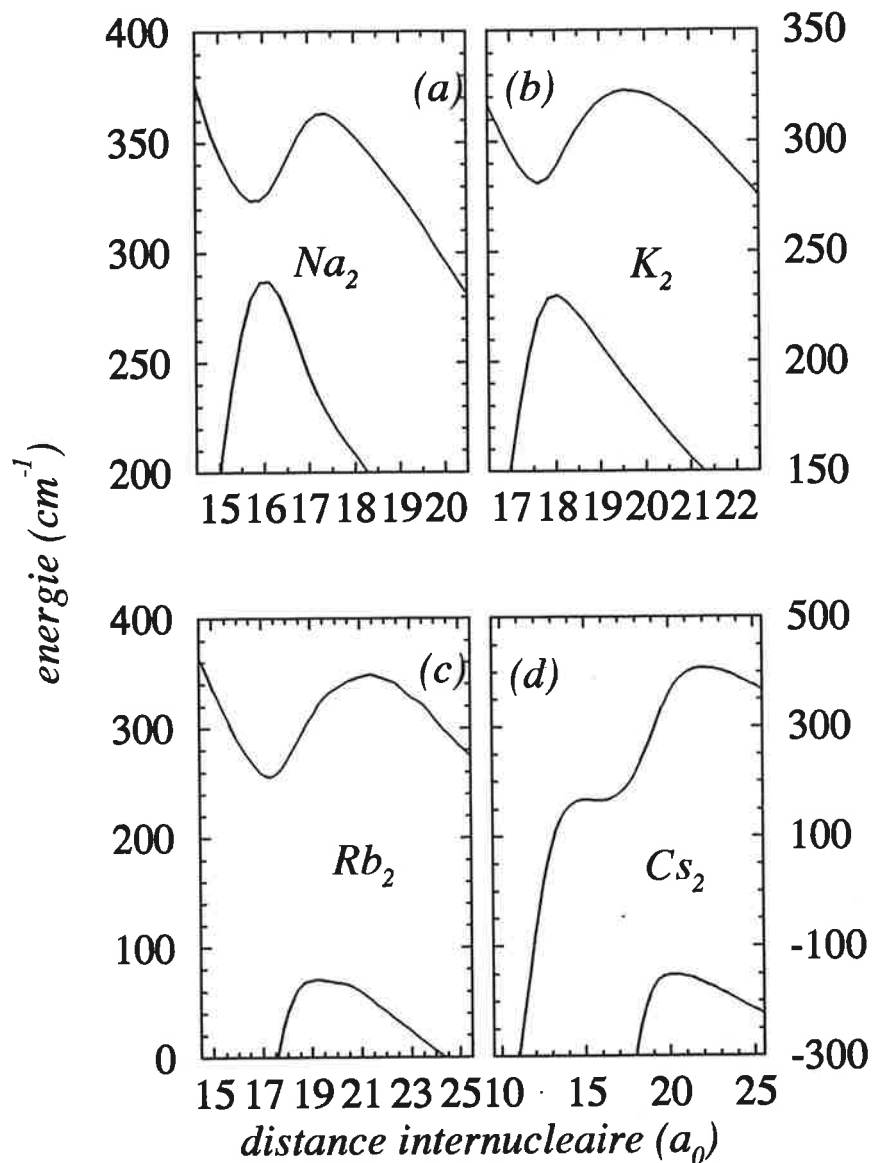


FIG. 6.2 – Gros plan sur le puits secondaire de l'état $0_g^+(ns^2S_{1/2}+np^2P_{3/2})$ et sur le croisement évité avec l'état $0_g^+(ns^2S_{1/2}+np^2P_{1/2})$ dans le cas de quatre dimères d'alcalins.

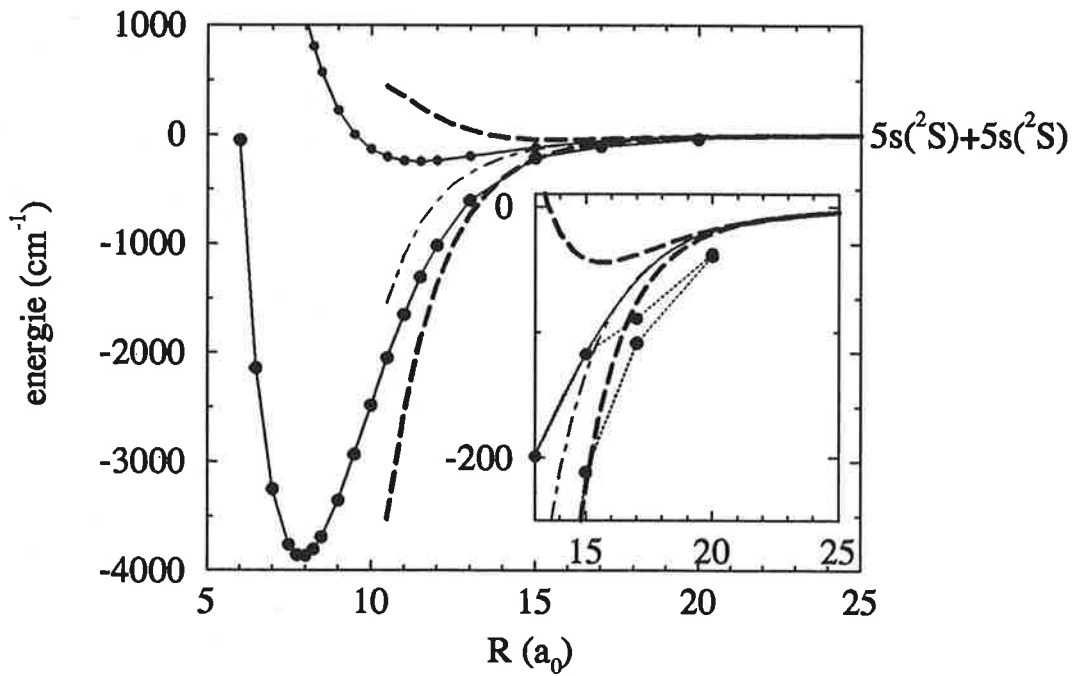


FIG. 6.3 – Courbes de potentiel des états $a^3\Sigma_u^+$ et $X^1\Sigma_g^+$ de Rb_2 . Cercles: calcul ab initio [15]; tirets: calcul asymptotique avec échange [40]; trait plein: courbe raccordée de l'état $a^3\Sigma_u^+$. Encart: zone de raccordement.

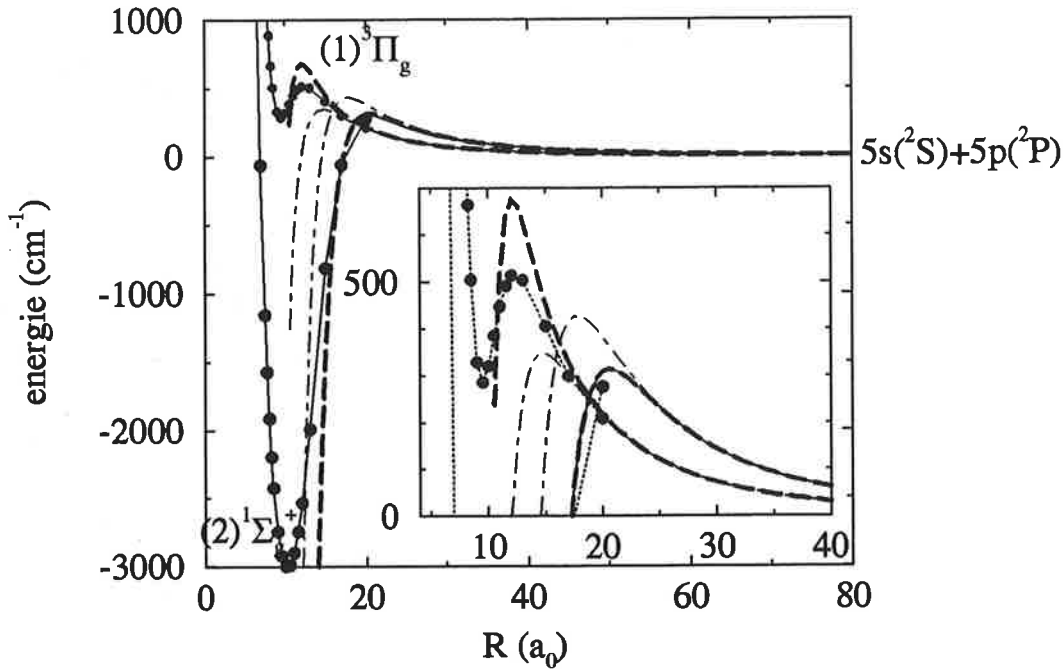


FIG. 6.4 – Courbes de potentiel raccordées des états $(2)^1\Sigma_g^+$ et $(1)^3\Pi_g$ de Rb_2 . Encart: zone de raccordement. Cercles: calcul ab initio [15]; point-tirets: calcul asymptotique sans échange; tirets: calcul asymptotique avec échange [40]; trait plein: courbes raccordées.

Le raccordement est assez évident car la pente des potentiels ab initio et asymptotique est peu différente et nous connaissons la valeur du rayon de Le Roy ($R_c = 26.5a_0$). La zone de raccordement est comprise entre 18 et $30a_0$ pour l'état $(1)^3\Pi_g$ et entre 21 et $33a_0$ pour l'état $(2)^1\Sigma_g^+$. Comme on peut le voir sur la figure 6.4, le raccordement est correct pour l'état $(1)^3\Pi_g$ et l'état $(2)^1\Sigma_g^+$.

Dès les petites distances internucléaires, ces états électroniques sont ceux du cas "c". En effet, l'écart de structure fine atomique du Rubidium ($\Delta E_{fs} = 237.6 \text{ cm}^{-1}$) est du même ordre de grandeur que l'écart d'énergie entre courbes du cas "a" au delà de $R = 15a_0$. Les états $(2)^1\Sigma_g^+$ et $(1)^3\Pi_g$ sont chacun corrélés à un état 0_g^+ se dissociant respectivement en $5s^2S_{1/2} + 5p^2P_{1/2}$ et $5s^2S_{1/2} + 5p^2P_{3/2}$. Les états 0_g^+ et 0_g^- résultent d'une combinaison linéaire de quatre états $(1)^3\Pi_g(\Lambda = +1)$, $(1)^3\Pi_g(\Lambda = -1)$, $(1)^3\Sigma_g^+$ et $(2)^1\Sigma_g^+$ corrélés à $5s + 5p$. La matrice d'interaction de structure fine est exprimée en fonction de la constante de structure fine $A = 2\Delta E_{fs}/3$:

$$\begin{pmatrix} V((1)^3\Pi_g(\Lambda = +1)) - A/2 & A/2 & 0 & -A/2 \\ A/2 & V((1)^3\Sigma_g^+) & A/2 & 0 \\ 0 & A/2 & V((1)^3\Pi_g(\Lambda = -1)) - A/2 & A/2 \\ -A/2 & 0 & A/2 & V((2)^1\Sigma_g^+) \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

Si les deux vecteurs de base correspondant aux états électroniques $(1)^3\Pi_g(\Lambda = +1)$ et $(1)^3\Pi_g(\Lambda = -1)$ sont remplacés par les combinaisons linéaires suivantes:

$${}^3\Pi_g^\pm = \frac{1}{\sqrt{(2)}} [{}^3\Pi_g(\Lambda = +1) \pm {}^3\Pi_g(\Lambda = -1)] \quad (6.2)$$

elle s'écrit sous la forme de deux blocs diagonaux

$$\begin{pmatrix} V((1)^3\Pi_g^+) - A/2 & -A/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ A/\sqrt{2} & V((1)^3\Pi_g^+) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V((1)^3\Pi_g^-) - A/2 & -A/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & -A/\sqrt{2} & V((2)^1\Sigma_g^+) \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

L'énergie des deux états 0_g^+ est obtenue en diagonalisant le premier bloc de la matrice hamiltonienne.

Après diagonalisation, l'état 0_g^+ présente un premier puits presque identique à celui de l'état $(1)^3\Pi_g$: on voit que le caractère $(2)^1\Sigma_g^+$ est négligeable dans ce domaine de distances internucléaires sur la figure 6.5. En revanche, le processus de diagonalisation fait apparaître un puits secondaire. La branche courte distance du puits secondaire de l'état 0_g^+ présente essentiellement un caractère $(1)^3\Pi_g$ et la branche grande distance présente essentiellement un caractère $(2)^1\Sigma_g^+$, montré par un changement brutal des coefficients de mélange dans la région du puits sur la figure 6.5. Ce puits est situé en $R = 17.3a_0$ et 255.8cm^{-1} au dessus de l'asymptote. A grande distance, l'état 0_g^+ est dominé par la contribution de l'état $(2)^1\Sigma_g^+$.

La figure 6.5 montre l'exemple d'un niveau du puits secondaire pour lequel les points tournants de la fonction d'onde coïncident avec le puits de l'état $a^3\Sigma_u^+$: le recouvrement des fonctions d'onde sera favorable à la formation de molécules dans cet état. On s'attend à ce que le moment dipolaire de transition entre états électroniques 0_g^+ et $a^3\Sigma_u^+$ change violemment autour du puits secondaire, comme les coefficients de mélange, provoquant une modulation de l'intensité du spectre.

6.2 Détermination du moment dipolaire de transition électronique

Le moment dipolaire de transition électronique résultant du calcul ab initio n'étant pas disponible, nous le calculons en utilisant le modèle asymptotique. Les états moléculaires du cas "a" de Hund sont développés sur la base des atomes séparés et l'opérateur dipolaire électrique de la molécule est la somme des opérateurs dipolaires atomiques, comme décrit dans le paragraphe 4.1.3.

Le moment dipolaire de transition entre états électroniques $(1)^3\Pi_g(\Lambda = \pm 1, \Omega = 0)$ et $a^3\Sigma_u^+(\Omega = \pm 1)$ est calculé en appliquant chaque composante atomique de l'opérateur dipolaire électrique sur la partie correspondante de la fonction d'onde moléculaire. Son expression est

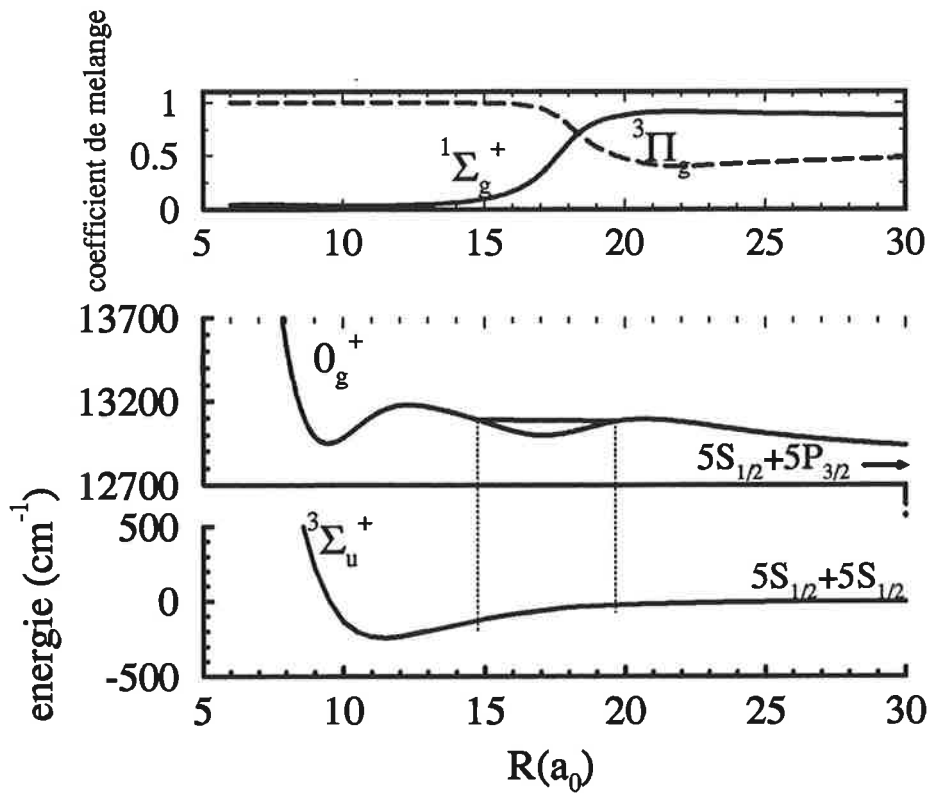


FIG. 6.5 – Courbes de potentiel de l'état $0_g^+(5s^2S_{1/2} + 5s^2P_{3/2})$ et ses coefficients de développement sur la base des états $(2)^1\Sigma_g^+$ et $(1)^3\Pi_g$. Courbe de potentiel de l'état $a^3\Sigma_u^+$. Exemple d'un niveau du puits secondaire pour lequel les points tournants de la fonction d'onde coïncident avec le puits de l'état $a^3\Sigma_u^+$.

$$\langle (1)^3\Pi_g(\Lambda = \pm 1, \Omega = 0) | \vec{\mu} | a^3\Sigma_u^+(\Omega = \pm 1) \rangle = \mp \sqrt{2}D \quad (6.4)$$

où le moment dipolaire de transition atomique D est égal au coefficient $C_3 = 18.40ua$ du développement multipolaire du potentiel asymptotique pour l'état $(1)^3\Pi_g$ calculé par Marinescu et Dalgarno [34].

Puis, on calcule le moment dipolaire de transition entre l'état 0_g^+ du cas "c" de Hund et l'état $a^3\Sigma_u^+$. L'état 0_g^+ est une combinaison linéaire des états du cas "a" de Hund déduite de la diagonalisation de la matrice donnée par l'équation 6.3, il s'écrit

$$|0_g^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}a(R)[|(1)^3\Pi_g(\Lambda = +1, \Omega = 0) - (1)^3\Pi_g(\Lambda = -1, \Omega = 0)|] + b(R)|(2)^1\Sigma_g^+ \rangle \quad (6.5)$$

Comme la transition $(2)^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_u^+$ est interdite de spin selon les règles de transition dipolaire électrique, l'expression du moment dipolaire de transition $\mu^{0_g^+ - a^3\Sigma_u^+}(R)$ entre états électroniques 0_g^+ et $a^3\Sigma_u^+(\Omega = \pm 1)$ est

$$\mu^{0_g^+ - a^3\Sigma_u^+}(R) = \langle 0_g^+ | \vec{\mu} | a^3\Sigma_u^+(\Omega = \pm 1) \rangle = -a(R)D \quad (6.6)$$

Le moment dipolaire de transition électronique est égal au coefficient $a(R)$, qui est la projection de l'état 0_g^+ sur l'état $(1)^3\Pi_g$, multiplié par le moment dipolaire atomique $D = 18.40ua$. Il présente donc une forte variation dans la région du puits secondaire de l'état 0_g^+ . La probabilité de transition sera essentiellement construite dans la partie courte distance du puits secondaire car le moment dipolaire de transition électronique est faible dans la partie grande distance du puits secondaire.

6.3 Prédiction de spectres d'émission spontanée des niveaux vibrationnels de l'état 0_g^+ vers les niveaux vibrationnels de l'état $(1)^3\Sigma_u^+$ de Rb_2

La probabilité d'émission spontanée est calculée en utilisant l'équation 3.53 et en prenant le moment dipolaire électronique asymptotique obtenu dans le paragraphe précédent, d'après l'article [34]. Le puits secondaire de l'état 0_g^+ contient onze niveaux vibrationnels. Nous avons représenté sur les figures 6.6, 6.7 et 6.8 les spectres de fluorescence des niveaux vibrationnels $v = 0, 5, 10$ du puits secondaire de l'état 0_g^+ .

Le niveau $v = 0$ se désexcite uniquement vers les niveaux liés de l'état $a^3\Sigma_u^+$ comme le montre la figure 6.6. La proportion de molécules initialement dans les niveaux $v = 5$ et $v = 10$ de l'état 0_g^+ se désexcitant vers les niveaux liés de l'état $a^3\Sigma_u^+$ est de l'ordre de 10%, ce qui permet la formation de molécules translationnellement froides. L'intensité des spectres de fluorescence des niveaux $v = 5$ et $v = 10$ confirme un peuplement efficace des niveaux liés de l'état $a^3\Sigma_u^+$, montré sur les figures 6.7 et 6.8.

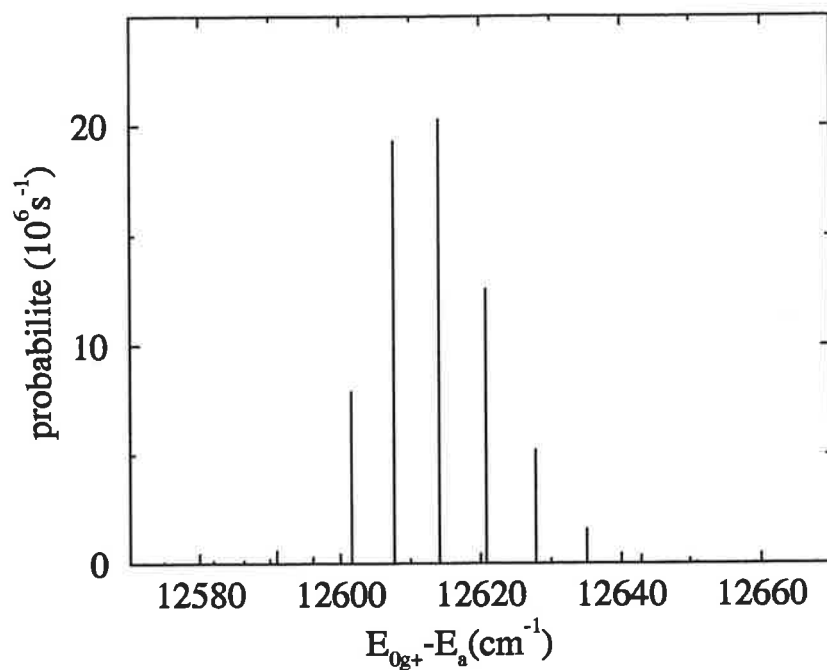


FIG. 6.6 – Spectre de fluorescence du niveau $v = 0$ de l'état 0_g^+ vers l'état $a^3\Sigma_u^+$ de la molécule Rb_2 .

Les deux derniers niveaux vibrationnels $v = 9$ et $v = 10$ sont fortement prédissociés par effet tunnel vers le continuum de l'état 0_g^+ corrélé à l'asymptote $5s^2S_{1/2} + 5p^2P_{3/2}$. La désexcitation de ces niveaux conduira à la formation d'atomes séparés.

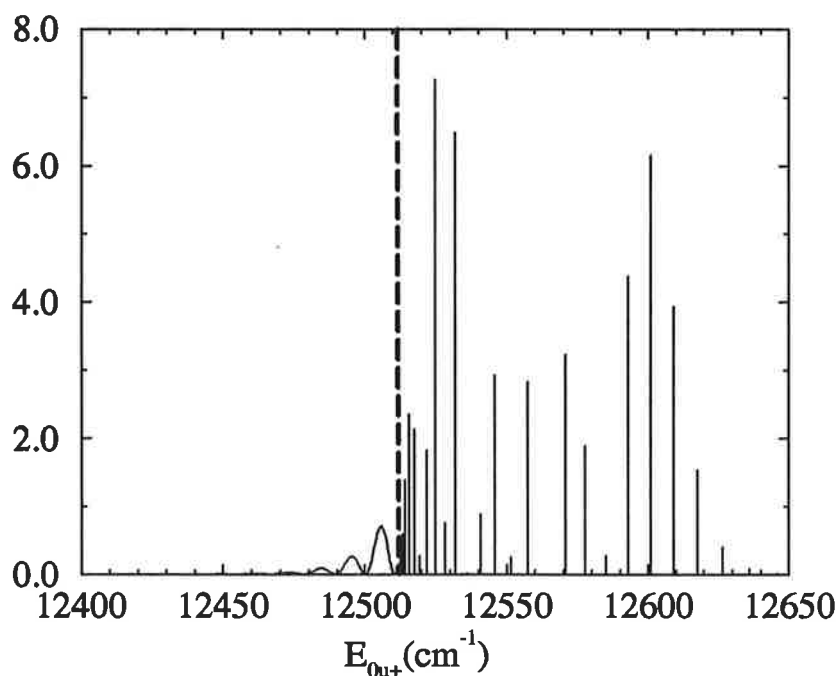


FIG. 6.7 – Spectre de fluorescence du niveau $v = 5$ de l'état 0_g^+ vers l'état $a^3\Sigma_u^+$ de la molécule Rb_2 . La ligne verticale en tirets correspond à la position de l'asymptote $5s^2S + 5s^2S$ à laquelle est corrélié l'état $a^3\Sigma_u^+$. Spectre discret: probabilité exprimée en $10^6 s^{-1}$; spectre continu: densité de probabilité exprimée en $10^6 s^{-1}/cm^{-1}$.

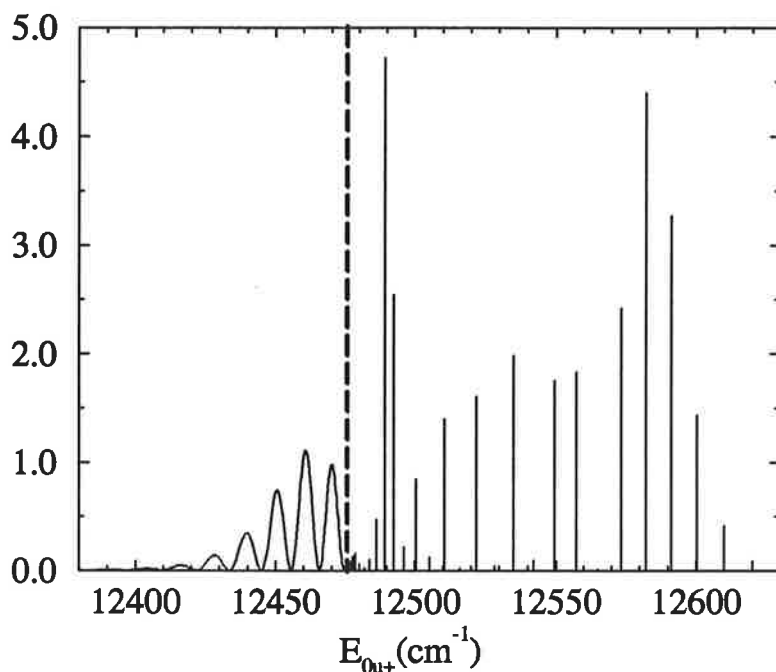
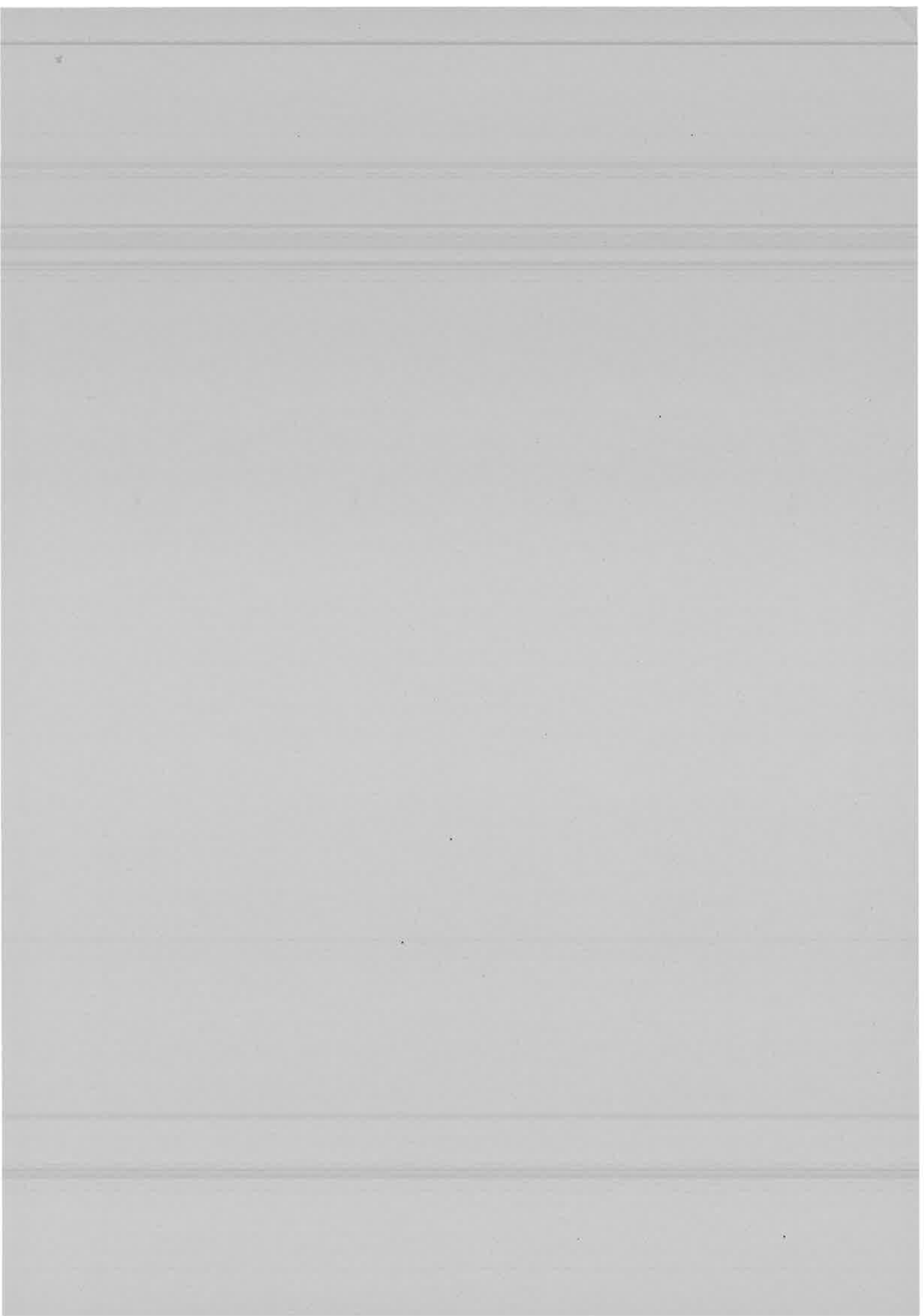
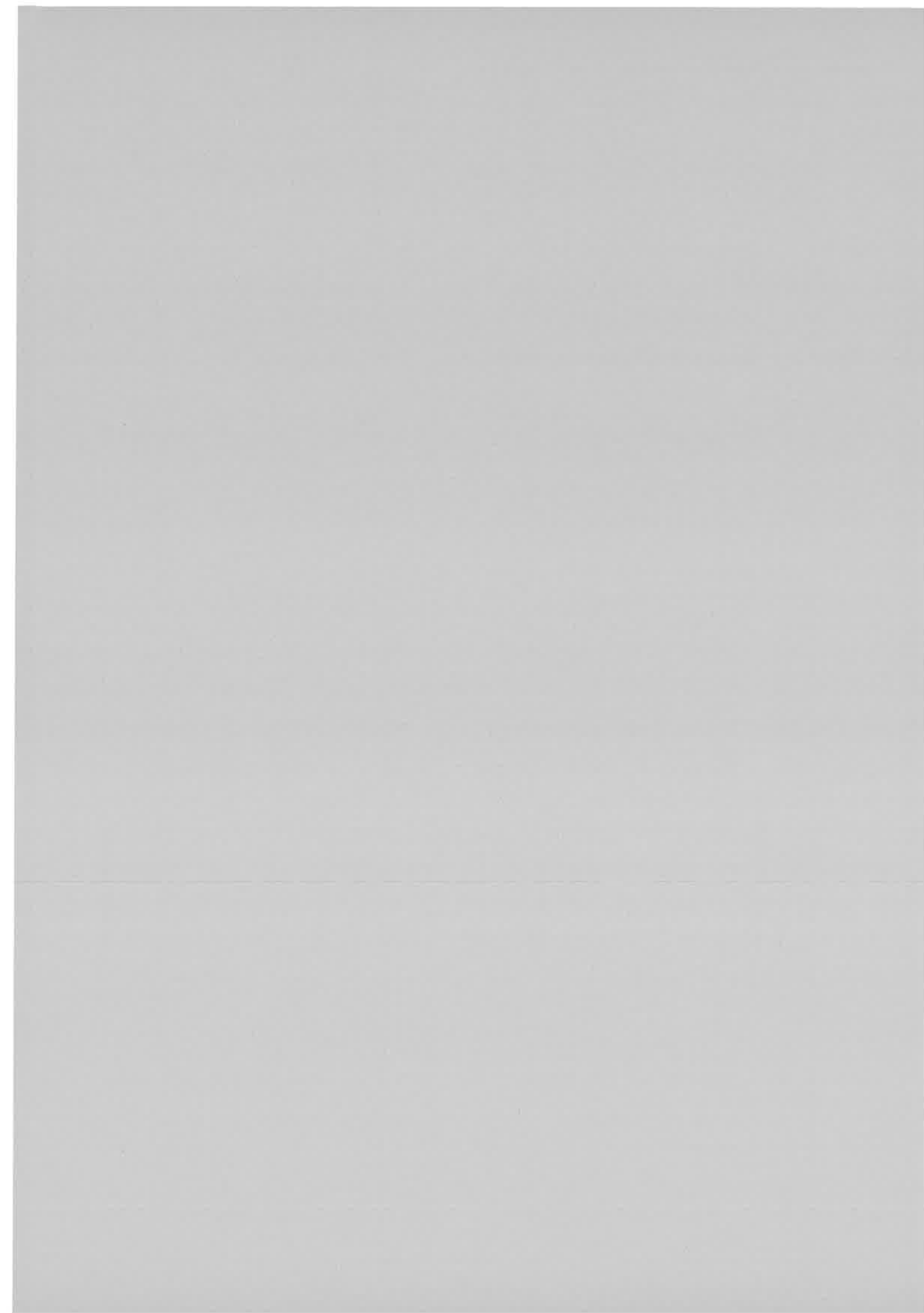


FIG. 6.8 – Spectre de fluorescence du niveau $v = 10$ de l'état 0_g^+ vers l'état $a^3\Sigma_u^+$ de la molécule Rb_2 . La ligne verticale en tirets correspond à la position de l'asymptote $5s^2S + 5s^2S$ à laquelle est corrélié l'état $a^3\Sigma_u^+$. Spectre discret: probabilité exprimée en $10^6 s^{-1}$; spectre continu: densité de probabilité exprimée en $10^6 s^{-1}/\text{cm}^{-1}$.





Chapitre 7

Conclusion

Dans ce travail, nous avons abordé du point de vue théorique la spectroscopie de dimères alcalins, pour des états moléculaires très excités, peuplés dans des niveaux rovibrationnels correspondant à de grandes elongations. Nous nous sommes particulièrement attachés à donner des résultats directement comparables aux résultats expérimentaux disponibles ou à venir.

Nous avons tout d'abord abordé l'étude d'un système simple, le premier état $B^1\Pi_u$ de l'ion moléculaire Na_2^+ , pour lequel subsistait une ambiguïté dans l'identification des niveaux vibrationnels détectés. En nous basant sur les courbes de potentiel de très grande précision de Na_2^+ calculées dans notre groupe [12], nous avons levé cette ambiguïté, et nous avons pu également évaluer la durée de vie radiative des niveaux rovibrationnels de cet état, en bon accord avec une expérience récente [16]. Ce chapitre nous a aussi permis de vérifier la qualité des modèles utilisés pour le calcul des courbes de potentiel et des probabilités de transition.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'état très excité $(6)^1\Sigma_g^+$ de la molécule Na_2 ; il présente une structure en double puits due au mélange de deux configurations électroniques, l'une covalente résultant de l'interaction entre deux atomes neutres de sodium, l'autre ionique résultant de l'interaction entre un cation dans l'état fondamental et un anion. Le puits externe a une profondeur de 1614.8cm^{-1} et est situé à $30.5a_0$. Nous avons donc cherché dans quelles conditions un tel puits à grande distance pouvait être peuplé expérimentalement. Cette étude, effectuée en collaboration avec le groupe expérimental du Professeur Tiemann à Hannovre, a abouti à la proposition d'un schéma expérimental pour l'excitation efficace à deux photons du puits à longue distance par l'intermédiaire des niveaux de l'état $A^1\Sigma_u^+$. Les conditions de détection ont également été examinées: l'existence des niveaux situés au fond du puits sera mise en évidence par la détection de fluorescence vers les états $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$, celle des niveaux d'énergie supérieure prédissociés dans le continuum de l'état $(5)^1\Sigma_g^+$ par la détection de la raie atomique $\text{Na}(4p)\text{-Na}(3s)$.

Puis, nous avons cherchés à reproduire les spectres de fluorescence des niveaux de l'état très excité $(2)^1\Pi_g$ de la molécule Rb_2 vers l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ qui ont été obtenus par C. Amiot et J. Vergès au laboratoire. La présence de la bosse à $15a_0$ dans la courbe de Mulliken fait apparaître des oscillations dues aux transitions lié-libre. Le calcul repose sur l'utilisation d'une courbe expérimentale pour l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ [43] et de courbes théoriques pour la barrière et le potentiel du haut. Les spectres calculés sont en bon accord avec les spectres expérimentaux.

taux. Leur analyse a permis de comprendre la manière dont ils se construisent et d'estimer la qualité des courbes de potentiel utilisées.

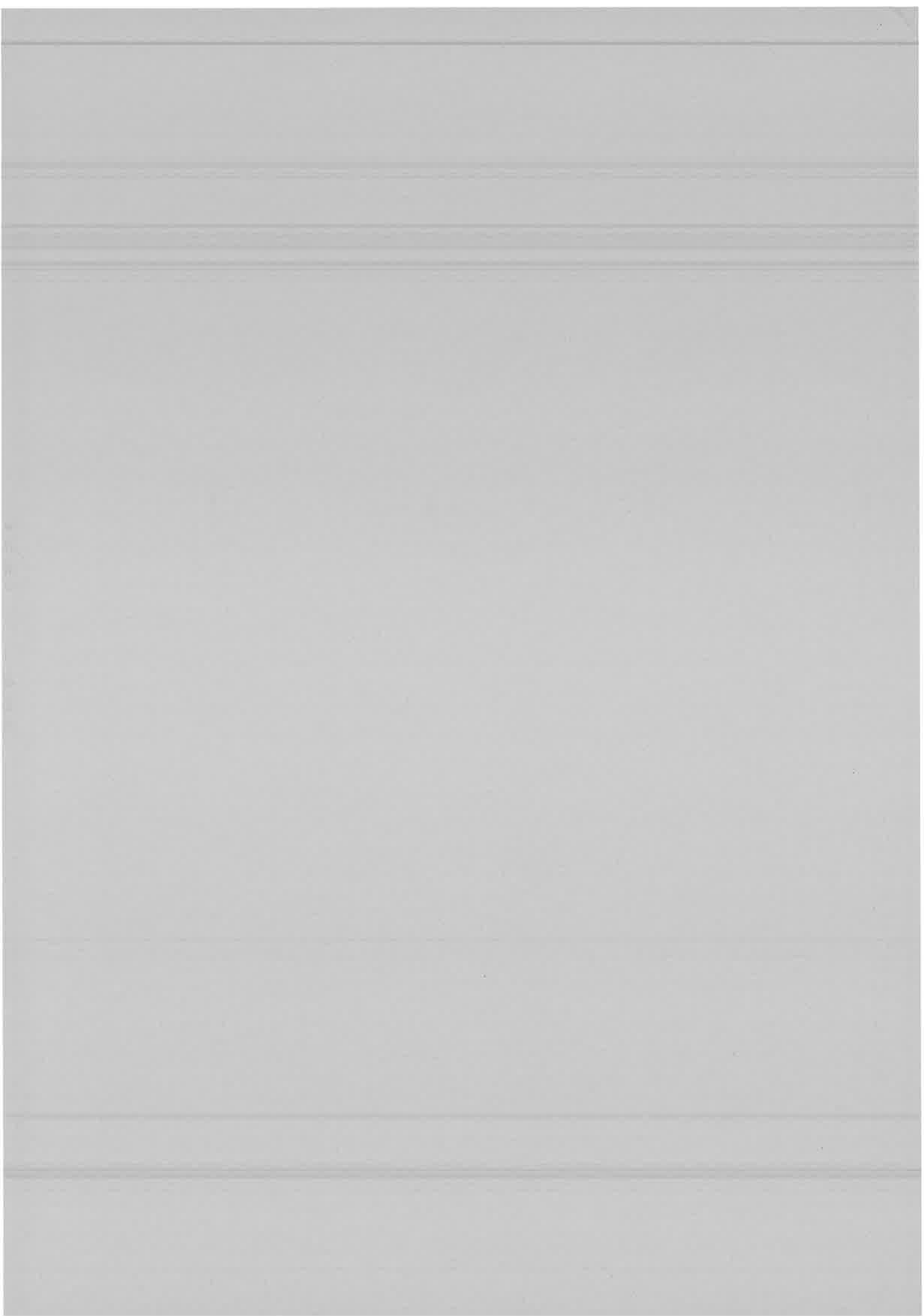
Ces deux thèmes nous ont permis de bien définir les conditions d'utilisation et les performances d'une méthode numérique bien adaptée à ce type de calcul, la méthode de représentation de l'hamiltonien sur une grille de Fourier (Fourier Grid Method). Cette méthode est particulièrement bien adaptée au calcul de tous types d'états liés et d'états du continuum; elle nécessite une densité de points de grille largement inférieure à celle demandée par la méthode de Numerov-Cooley. Sa principale limitation est qu'elle atteint vite la taille mémoire maximale des stations de travail standard.

Enfin, des schémas ont été récemment proposés pour la formation de molécules translationnellement froides de Rb_2 et K_2 dans l'état $a^3\Sigma_u^+$ [9]. On forme des molécules dans un état électronique excité par photoassociation de deux atomes froids dans leur état fondamental $Cs(6s^1S)$ à l'aide d'un photon décalé vers le rouge par rapport à la raie de résonance $6s \rightarrow 6p$. Les molécules froides sont formées par le processus d'émission spontanée due à un recouvrement favorable des fonctions d'onde. De telles molécules ont été récemment observées au laboratoire dans un piège d'atomes de Césium. Nous proposons une expérience similaire pour le Rubidium en photoassociant les atomes froids vers l'état 0_g^+ . Cet état présente un double puits situé au dessus de la limite de dissociation $Cs(5s^1S) + Cs(5p^1P)$, il faudra utiliser un photon décalé vers le bleu par rapport à la raie de résonance $5s \rightarrow 5p$. Selon notre modèle, si cette étape de photoassociation est réalisée, la formation de ces molécules présenterait une efficacité de l'ordre de 10%.

Plusieurs points restent à développer à l'avenir. Tout d'abord, la méthode numérique peut être améliorée en utilisant une grille à pas variable, ce qui permettrait de calculer des niveaux à longue distance. Dans la méthode FGH actuelle, le pas de la grille est constant et fixé par la valeur de l'énergie maximale. Une grande densité de points n'est pas nécessaire à grande distance où l'énergie de liaison est faible car les fonctions d'onde oscillent lentement.

Il faudrait réaliser une étude similaire des spectres de fluorescence des niveaux de l'état $(2)^1\Pi_g$ à l'aide du potentiel plus élaboré calculé par M. Aubert-Frécon pour l'état $B^1\Pi_u(1_u)$. On pourrait alors utiliser l'information sur la largeur des niveaux prédissociés, qui permettrait de converger vers une barrière bien définie. Il ne resterait plus qu'une inconnue dans le problème: le potentiel du haut. Il pourrait alors être ajuster de manière à reproduire les oscillations, en position et en intensité.

Enfin, la recherche d'autres schémas de formation de molécules froides est très prometteuse: il faudrait optimiser la population vibrationnelle pour la concentrer sur le minimum de niveaux possibles, sachant que seuls quelques niveaux de rotation sont peuplés dans les pièges d'atomes froids.





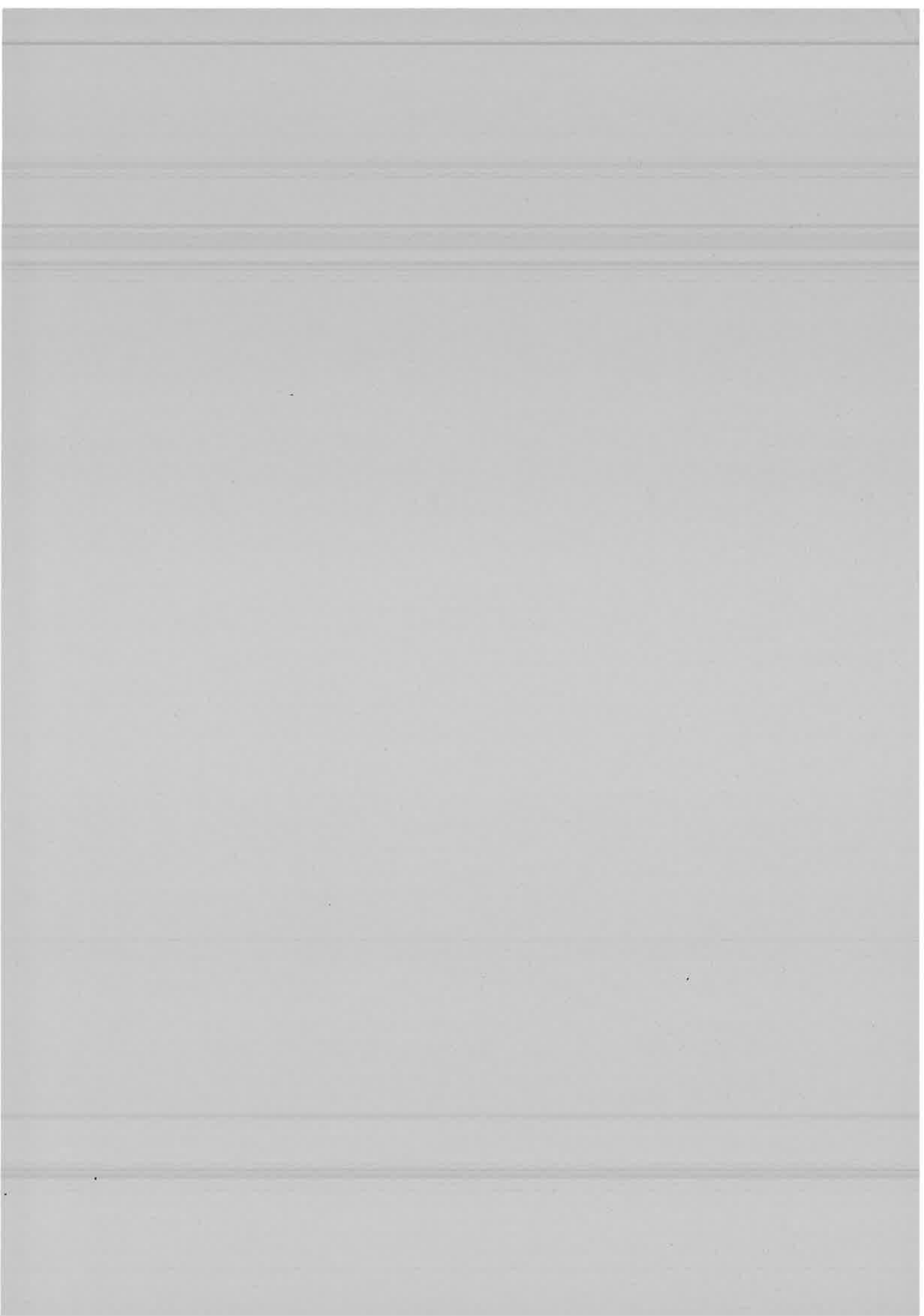
Bibliographie

- [1] C. Amiot and J. Vergès, Optical-optical double resonance and fourier transform spectroscopy: the $Rb_2B^1\Pi_u$ electronic state up to the quasibound energy levels, *Chem. Phys. Lett.*, **274**, 91 (1997).
- [2] H. R. Thorsheim, J. Weiner, and P. S. Julienne, Laser-induced photoassociation of ultracold sodium atoms, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2420 (1987).
- [3] P. D. Lett, P. S. Julienne, and W. D. Philips, Photoassociative spectroscopy of laser-cooled atoms, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **46**, 423 (1995).
- [4] A. Fioretti, D. Comparat, A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet, Formation of Cs_2 cold molecules through photoassociation, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4402 (1998).
- [5] P. D. Lett, K. Helmerson, W. D. Philips, L. P. Ratliff, S. L. Rolston, and M. E. Wagshul, Spectroscopy of Na_2 by photoassociation of laser-cooled Na , *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2200 (1993).
- [6] Y. B. Band and P. S. Julienne, Ultracold molecule production by laser-cooled atom photoassociation, *Phys. Rev. A*, **51**, R4317 (1995).
- [7] R. Côté and A. Dalgarno, Mechanism for the production of vibrationally excited ultracold molecules of 7Li_2 , *Chem. Phys. Lett.*, **279**, 50 (1997).
- [8] J. T. Bahns, P. L. Gould, and W.C. Stwalley, Laser cooling of molecules: a sequential scheme for rotation, translation and vibration, *J. Chem. Phys.*, **104**, 9689 (1996).
- [9] A. Fioretti, D. Comparat, C. Drag, C. Amiot, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet, Photoassociative spectroscopy of the $Cs_2 0_g^-$ long-range state.
- [10] S. Magnier, Ph. Millié, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws, Potential curves for the ground and excited states of the Na_2 molecule up to the $(3s + 5p)$ dissociation limit, *J. Chem. Phys.*, **98**, 7113 (1993).
- [11] S. Magnier, *Determination des états électroniques excités des molécules Na_2 et K_2 . Application aux collisions entre atomes excités par laser*, Phd thesis, Université Paris-Sud - Orsay, (1993).

- [12] S. Magnier and F. Masnou-Seeuws, Model potential calculations for the excited and rydberg states of the Na_2^+ molecular ion: potential curves, dipole and quadrupole transition moments, *Mol. Phys.*, **89**, 711 (1996).
- [13] S. Magnier, M. Aubert-Frécon, O. Bouty, F. Masnou-Seeuws, Ph. Millié, and V. N. Ostrovskii, Structures in the long-range potential curves of the Na_2 molecule: comparison between ab initio and asymptotic calculations, *J. Phys. B*, **27**, 1723 (1994).
- [14] S. Magnier and Ph. Millié, Potential curves for the ground and numerous excited electronic states of the K_2 and NaK molecule, *Phys. Rev. A*, **54**, 204 (1996).
- [15] M. Foucrault, Ph. Millié, and J. P. Daudey, Non-perturbative method for core-valence correlation in pseudopotential calculations: application to the Rb_2 and Cs_2 molecules, *J. Chem. Phys.*, **96**, 1257 (1992).
- [16] M. Grosser, *Spektroskopie von Ionischen und Rydbergzuständen am Na_2 Molekül*, Ph.d thesis, Fakultät für Physik, Universität Freiburg, (1989).
- [17] H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *Perturbations in the spectra of diatomic molecules*, (Academic Press, Inc, U.S., 1986).
- [18] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonkii, *Quantum theory of angular momentum*, (World Scientific, 1988).
- [19] J. H. Van Vleck, On the isotope corrections in molecular spectra, *J. Chem. Phys.*, **4**, 327 (1936).
- [20] S. Ya Umanskii, G. Hadinger, and M. Aubert-Frécon, Nonadiabatic formulation of the slow-atomic-collision problem in the finite electronic basis, *Phys. Rev. A*, **49**, 2651 (1994).
- [21] M. Aubert-Frécon, G. Hadinger, and S. Ya Umanskii, Effective reduced mass for the interaction of two ground state hydrogen atoms in a non-adiabatic Heitler-London approximation, *J. Phys. B*, **27**, 4453 (1994).
- [22] J. W. Cooley, An improved eigenvalue corrector formula for solving the schrödinger equation for central fields, *Math. Computation*, **15**, 363 (1961).
- [23] J. K. Cooley, Testing of diatomic potential-energy functions by numerical methods, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1872 (1963).
- [24] J. M. Blatt, *J. Comp. Phys.*, **1**, 382 (1967).
- [25] R. Kosloff, Quantum Molecular Dynamics on Grids., In R. E. Wyatt and J. Z. Zhang, editor, *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, pages 185–230, Marcel Dekker, (1996).

- [26] M. Monnerville, *Contribution théorique à l'étude de la dynamique de processus indirects de type $A + BC \rightarrow AB + C$ par l'approche quantique dépendante du temps*, Ph.D thesis, Université de Bordeaux I, (1991).
- [27] O. Dulieu and P. S. Julienne, Coupled channel bound states calculations for alkali dimers using the fourier grid method, *J. Chem. Phys.*, **103**, 60 (1995).
- [28] M. C. Bordas, *Etats de Rydberg de Na_2 : analyse par la méthode du défaut quantique. Influence du champ électrique. Transitions micro-ondes*, Thèse de 3^{me} cycle, Université Claude Bernard - Lyon I, (1984).
- [29] J. L. Dunham, *Phys. Rev.*, **41**, 721 (1932).
- [30] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical recipes*, (Cambridge University Press, 1992).
- [31] E. E. Whiting, A. Schadee, J. B. Tatum, J. T. Hougen, and R. W. Nichols, Recommended conventions for defining transition moments and intensity factors in diatomic molecular spectra, *J. Mol. Spectrosc.*, **80**, 249 (1980).
- [32] C-C Tsai, J.T. Bahns, H. Wang, T-J Whang, and W.C. Stwalley, Optical-optical double resonance spectroscopy of the $4\ 1\Sigma_g^+$ "shelf" state of Na_2 using an ultrasensitive ionization detector, *J. Chem. Phys.*, **101**, 25 (1994).
- [33] W. J. Stevens, M. M. Hessel, P. J. Bertoncini, and A. C. Wahl, Theoretical transition dipole moments and lifetimes for the $A^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ system of Na_2^* , *J. Chem. Phys.*, **66**, 1477 (1977).
- [34] M. Marinescu and A. Dalgarno, Dispersion forces and long-range electronic transition dipole moments of alkali-metal dimer excited states, *Phys. Rev. A*, **52**, 311 (1995).
- [35] M. Marinescu, H. R. Sadeghpour, and A. Dalgarno, Dispersion coefficients for alkali-metal dimers, *Phys. Rev. A*, **49**, 982 (1994).
- [36] M. Masters, J. Huennekens, W.-T. Luh, Li Li, A. M. Lyyra, K. Sando, V. Zafropoulos, and W.C. Stwalley, Bound-free $1^3\Pi \rightarrow 1^3\Sigma^+$ emission from the NaK molecule: Determination of the $1^3\Sigma^+$ repulsive wall above the dissociation limit, *J. Chem. Phys.*, **92**, 5801 (1990).
- [37] J. Tellinghuisen, The Franck-Condon principle in bound-free transitions, In K. P. Lawley, editor, *Photodissociation and Photoionization*, page 299, John Wiley and Sons Ltd., (1985).
- [38] A. C. Allison and A. Dalgarno, Continuity at the dissociation threshold in molecular absorption, *J. Chem. Phys.*, **55**, 4342 (1971).
- [39] O. Bouty, G. Hadinger, and M. Aubert-Frécon, Exchange interaction energy between two one-active electron atoms at large distances, *J. Molec. Struct.*, **330**, 97 (1995).

-
- [40] M. Marinescu and A. Dalgarno, Analytical interaction potentials of the long range alkali-metal dimers, *Z. Phys. D*, **36**, 239 (1996).
- [41] R. S. Mulliken, Role of kinetic energy in the Franck-Condon principle, *J. Chem. Phys.*, **55**, 339 (1971).
- [42] O. Dulieu, R. Kosloff, F. Masnou-Seeuws, and G. Pichler, Intermediate long range molecules: bound and quasibound states for alkali dimers, *J. Chem. Phys.*, **107**, 10633 (1997).
- [43] C. Amiot, Analysis of the spectra obtained by cold-atom photoassociation spectroscopy: the Rb_2 1_g and 0_g^- electronic state up to 100 Å, *Chem. Phys. Lett.*, **241**, 133 (1995).





Liste des Tables

2.1	Changement passif de repère sur les coordonnées des noyaux.	14
2.2	Changement passif de repère sur les coordonnées des électrons.	16
2.3	Passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques pour les noyaux.	18
2.4	Rotation du référentiel.	19
4.1	Energie de la transition $(6)^1\Sigma_g^+$ (<i>puits externe</i>), $J', v' \rightarrow A^1\Sigma_u^+$, $J'' = J', v''$ de la molécule Na_2 pour $J' = 0$ et $J' = 20$	70
4.2	Moments dipolaires électroniques, exprimés en Debye, de différentes transitions entre états électroniques de la molécule Na_2 et de l'ion moléculaire Na_2^+ . Comparaison au moment dipolaire atomique des transitions correspondantes.	73
4.3	Période d'oscillation vibrationnelle t_{v6} , durée de vie radiative sans prédisso- ciation τ_{v6} et temps caractéristique de prédisso- ciation τ_p vers le continuum vibrationnel de l'état $(5)^1\Sigma_g^+$ pour différents niveaux vibrationnels v_6 du puits secondaire de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$	83
4.4	Coefficients de dispersion du potentiel d'interaction asymptotique de l'état électronique $(6)^1\Sigma_g^+$	88
4.5	Structures de la courbe de potentiel de l'état électronique $(6)^1\Sigma_g^+$	88
4.6	Coefficients de dispersion du potentiel d'interaction asymptotique de l'état électronique $A^1\Sigma_u^+$	89
4.7	Valeur de la courbe de potentiel de l'état électronique $A^1\Sigma_u^+$ pour différentes valeurs de la borne maximale de grille.	90
4.8	Nombre de points minimum N pour calculer correctement les niveaux vibra- tionnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$ compris dans le domaine d'énergie $D_e = 8284.5 \pm 0.5cm^{-1}$ pour diffé- tentes valeurs de la borne maximale.	90
4.9	Nombre de niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$ obtenus sur différentes grilles de points.	91
4.10	Nombre de points minimum N pour calculer correctement les niveaux vibra- tionnels de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ compris dans le domaine d'énergie $D_e = 9453.8 \pm 0.4cm^{-1}$ pour diffé- tentes valeurs de la borne maximale.	92
4.11	Nombre de niveaux vibrationnels de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ obtenus sur différentes grilles de points.	93
4.12	Caractéristiques de la courbe en cloche obtenue pour la convergence des ni- veaux de l'état $A^1\Sigma_u^+$ en fonction de la densité de points.	103

4.13	Durée de vie des niveaux $v_A = 0$ et $v_A = 30$ de la molécule Na_2 obtenus à partir de courbes de potentiel ab initio ou pseudo-potentiel.	109
4.14	Nombre de points minimum N pour calculer correctement les niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$ compris dans le domaine d'énergie $D_e = 8284.5 \pm 0.5cm^{-1}$ pour différentes valeurs de la borne maximale.	119
4.15	Nombre de points minimum N pour calculer correctement les niveaux liés de l'état $A^1\Sigma_u^+$ compris dans le domaine d'énergie $D_e = 8284.5 \pm 0.5cm^{-1}$ pour différentes valeurs de la borne maximale.	119
5.1	Transitions à deux photons produisant des oscillations dans les spectres de fluorescence expérimentaux pour l'isotope $^{85}Rb_2$ (sans astérisque) et l'isotope $^{87}Rb - ^{87}Rb$ (astérisque) [1].	164
5.2	Calage du spectre théorique sur le spectre expérimental. v_1 : dernier niveau lié déterminé expérimentalement. ΔE_{v_1} : écart d'énergie entre la raie calculée et expérimentale associée au niveau v_1 . ΔE_{osc} : écart d'énergie entre le front montant de la structure de réflexion calculé et expérimental. ΔE : écart d'énergie entre les dernières structures d'interférences calculées et expérimentales situées à petite énergie de transition.	172
5.3	Prédiction de l'intervalle entre deux battements successifs ΔE_b et de la largeur de l'enveloppe ΔE_e d'après le modèle de Mulliken décrit au paragraphe 5.2.2.	173
6.1	Caractéristiques des puits externes de la courbe de potentiel de l'état $0_g^+(ns^2S_{1/2} + np^2P_{3/2})$ pour quatre dimères d'alcalins. Le fond du puits est situé à la distance internucléaire R_e et à l'énergie E_e , sa profondeur est D_e ; le sommet de la barrière est situé à la distance internucléaire R_b et à l'énergie E_b , sa hauteur est H_b . L'origine des énergies est la première asymptote $s + p$ pour chaque dimère.	177

Liste des figures

- | | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Spectre de fluorescence d'un niveau lié de l'état $(2)^1\Pi_g$ vers les niveaux liés (raies) et les états du continuum (oscillations) de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ de la molécule $^{85}\text{Rb}^{87}\text{Rb}$ [1]. | 4 |
| 1.2 | Population des niveaux du puits à grande distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ de la molécule Na_2 par un schéma d'excitation à deux photons (flèches en trait plein). Désexcitation d'un niveau du puits secondaire de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ par émission spontanée vers les états $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$ | 4 |
| 1.3 | Principe de la photoassociation d'atomes froids et peuplement d'un niveau rovibrationnel (v, J) proche de la limite de dissociation d'une courbe électronique excitée. | 5 |
| 1.4 | Principe de photoassociation d'atomes Cs froids et du refroidissement translationnel de molécules réalisé au laboratoire Aimé Cotton. Etape A: photoassociation d'atomes froids dans l'état fondamental, puis peuplement d'un niveau du puits secondaire de l'état 0_g^- à moyenne distance internucléaire par le laser de longueur d'onde λ_1 . Comme le recouvrement des fonctions d'onde est favorable, ce niveau se désexcite spontanément vers un niveau lié de l'état $a^3\Sigma_u^+$. Etape B: photoionisation des molécules translationnellement froides de Cs_2 , puis détection des ions moléculaires Cs_2^+ [9]. | 6 |
| 2.1 | Spectre de fluorescence de la transition $B^2\Pi_u \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ de l'ion moléculaire Na_2^+ [16]. | 10 |
| 2.2 | Passage du repère à orientation fixe (x', y', z') au repère tournant (x, y, z) par les trois rotations selon les angles d'Euler (φ, θ, Ψ) | 12 |
| 2.3 | Changement passif de repère sur les coordonnées des noyaux. | 14 |
| 2.4 | Changement passif de repère sur les coordonnées des électrons. | 17 |
| 2.5 | Passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques pour les noyaux. | 19 |
| 2.6 | Rotation du référentiel. | 20 |
| 3.1 | Courbes de potentiel théoriques des états électroniques de symétrie $X^2\Sigma_g^+$ et $B^2\Pi_u$ de la molécule Na_2 | 45 |
| 4.1 | Croisements évités entre courbes de potentiel ab initio, calculées dans le domaine de distances internucléaires compris entre 5 et 100ua, de symétrie $^1\Sigma_g^+$. La trace de l'état ionique diabatique $\text{Na}^+ + \text{Na}(^1S_0)$ est clairement visible. L'origine des énergies est l'asymptote $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3p)$ | 64 |

- 4.2 Population des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ et désexcitation des ces niveaux par le processus de fluorescence vers les états $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$ 65
- 4.3 Courbes de potentiel de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ et des états vers de symétrie permise par les règles de transition dipolaire électrique $^1\Sigma_u^+$ et $^1\Pi_u$ 67
- 4.4 Convolution de la probabilité d'émission spontanée par différentes fonctions d'appareil pour la transition $(6)^1\Sigma_g^+, v_6 = 0 \rightarrow A^1\Sigma_u^+$. Batons: probabilité non convoluée; trait plein: fonction marche; trait plein gras: fonction gaussienne tronquée à 1%; tirets gras: fonction gaussienne tronquée à 10%. 78
- 4.5 Convolution de la probabilité d'émission spontanée par différentes fonctions d'appareil pour la transition $(6)^1\Sigma_g^+, v_6 = 10 \rightarrow A^1\Sigma_u^+$. Trait plein: fonction marche; trait plein gras: fonction gaussienne tronquée à 1%; tirets gras: fonction gaussienne tronquée à 10%. 79
- 4.6 Croisements évités entre courbes de potentiel ab initio, calculées dans le domaine de distances internucléaires compris entre 5 et 100ua, de symétrie $^1\Sigma_g^+$. La trace de l'état ionique diabatique $Na^+ + Na(^1S_0)$ est clairement visible. L'origine des énergies est l'asymptote $Na(3s) + Na(3p)$ 80
- 4.7 Croisement évité entre les courbes de potentiel de symétrie $(5)^1\Sigma_g^+$ et $(6)^1\Sigma_g^+$. L'origine des énergies est l'asymptote $Na^+(^1S_0) + Na^+(^1S_0)$ 81
- 4.8 Spectre de fluorescence du niveau $v_6 = 0$ du puits secondaire de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ vers les états $A^1\Sigma_u^+$ (courbe en trait plein) et $B^1\Pi_u$ (courbe en pointillés). . . 84
- 4.9 Spectre de fluorescence du niveau $v_6 = 10$ du puits secondaire de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ vers les états $A^1\Sigma_u^+$ (courbe en trait plein) et $B^1\Pi_u$ (courbe en pointillés). . . 85
- 4.10 Courbe de potentiel du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$, calculée par la méthode du pseudo-potentiel (trait plein) et du potentiel modèle (trait en pointillés). L'origine des énergies est l'asymptote $Na(3s) + Na(3p)$ 87
- 4.11 Fonctions d'onde des deux derniers niveaux vibrationnels situés sous le sommet de la bosse, situé à -1196.06 ± 0.08 . L'origine des énergies est l'asymptote $Na(3s) + Na(3p)$ 94
- 4.12 Convergence des niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$, calculés par la méthode FGT, en fonction de la borne maximale R_{max} de la grille de points. Courbe en trait plein: $R_{max} = 65$ à $98ua$; courbe en pointillés: $R_{max} = 55$ à $65ua$. La densité de points est $d = 16points/ua$ 96
- 4.13 Convergence des niveaux vibrationnels du puits à courte distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$, calculés par la méthode FGT, en fonction de la borne maximale R_{max} de la grille de points. Courbe en trait plein: $R_{max} = 65$ à $98ua$; courbe en pointillés: $R_{max} = 55$ à $65ua$. La densité de points est $d = 16points/ua$ 97
- 4.14 Convergence des niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$, calculés par la méthode FGT, en fonction de la densité de points d de la grille de points ($d = 14.4$ à $16points/ua$). La borne maximale de la grille est $R_{max} = 98ua$ 98
- 4.15 Convergence des niveaux vibrationnels de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$, calculés par la méthode FGT, en fonction de la densité de points d de la grille de points ($d = 14.4$ à $16points/ua$). La borne maximale de la grille est $R_{max} = 98ua$ 99

- 4.16 Convergence des niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$, calculés par la méthode de Numérov-Cooley, en fonction de la densité de points d de la grille de points (courbe en trait plein: $d = 213$ à $106.5\text{points}/ua$; courbe en point-tiret: $d = 106.5$ à $74.5\text{points}/ua$; courbe en pointillés: $d = 74.5$ à $53.2\text{points}/ua$). Les bornes de la grille sont $4.1 < R < 98ua$ 101
- 4.17 Convergence des niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$, calculés par la méthode de Numérov-Cooley, en fonction de la densité de points d de la grille de points (courbe en trait plein: $d = 213$ à $106.5\text{points}/ua$; courbe en point-tiret: $d = 106.5$ à $74.5\text{points}/ua$; courbe en pointillés: $d = 74.5$ à $53.2\text{points}/ua$). Les bornes de la grille sont $xvgr\ 10 < R < 60ua$ 102
- 4.18 Convergence des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$, calculés par les deux méthodes numériques. 104
- 4.19 Convergence des niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$, calculés par les deux méthodes numériques. 105
- 4.20 Somme des facteurs de Franck-Condon sur les niveaux liés de l'état $A^1\Sigma_u^+$ pour chaque niveau vibrationnel de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ 116
- 4.21 Convergence des durées de vie des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ en fonction de la borne maximale de la grille de points ($R_{max} = 65$ à $98ua$). La densité de points est $d = 16\text{points}/ua$ 121
- 4.22 Convergence de la densité d'états des niveaux liés et du continuum vibrationnel de l'état $A^1\Sigma_u^+$ en fonction de la borne maximale de la grille de points. Courbe en trait plein: $R_{max} = 98ua$; courbe en point-tiret: $R_{max} = 65ua$). La densité de points est $d = 16\text{points}/ua$ 122
- 4.23 Densité de probabilité d'émission spontanée du niveau vibrationnel $v_6 = 10$ vers l'état $A^1\Sigma_u^+$ autour du seuil de dissociation. 123
- 4.24 Convergence des durées de vie des niveaux vibrationnels du puits à longue distance de l'état $(6)^1\Sigma_g^+$ en fonction de la densité de points ($d = 14.4$ à $16\text{points}/ua$). La borne maximale est $R_{max} = 98ua$ 124
- 4.25 Convergence des niveaux vibrationnels de l'état $A^1\Sigma_u^+$ en fonction de la densité de points ($d = 14.4$ à $16\text{points}/ua$). L'énergie $E_A = 0$ correspond au seuil de dissociation. La borne maximale est $R_{max} = 98ua$ 125
- 4.26 Convergence de la densité d'états des niveaux liés et du continuum vibrationnel de l'état $A^1\Sigma_u^+$ en fonction de la densité de points ($d = 14.4$ à $16\text{points}/ua$). La borne maximale est $R_{max} = 98ua$ 126
- 4.27 Deux premières fonctions d'onde du continuum de l'état $A^1\Sigma_u^+$ calculées sur la grille de points: $4.1 < R < 98ua$ et $N = 1495\text{points}$ 127
- 4.28 Deux dernières fonctions d'onde du continuum de l'état $A^1\Sigma_u^+$ considérées dans nos calculs et calculées sur la grille de points: $4.1 < R < 98ua$ et $N = 1495\text{points}$. 128
- 5.1 Schéma d'excitation à deux étages utilisé pour peupler l'état $(2)^1\Pi_g$ et observer la fluorescence vers l'état $B^1\Pi_u(1u)$ de la molécule Rb_2 132
- 5.2 Portion du spectre de fluorescence de la transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54 \rightarrow B^1\Pi_u(1u), J_1 = 53, 55$ de la molécule $^{85}Rb^{87}Rb$ 132

- 5.3 Contributions à la courbe de potentiel asymptotique avec échange de l'état $B^1\Pi_u$ de Rb_2 135
- 5.4 Courbes de potentiel de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ pour la molécule Rb_2 . En pointillés: $V_{C_n}(1_u)$, obtenue en ne considérant que les termes du développement multipolaire dans les potentiels du cas "a" de Hund. En trait-point: $V_{as}(1_u)$ obtenue en considérant aussi l'énergie d'échange. En trait plein: courbe IPA extraite des données expérimentales [1], connectée au potentiel $V_{as}(1_u)$. Cercles: calcul ab initio de l'état $B^1\Pi_u$ [15]. La région du raccord, au voisinage de la barrière est montrée en gros plan. 137
- 5.5 Courbe de potentiel de l'état $(2)^1\Pi_g$ pour la molécule Rb_2 . Cercles: calcul ab initio [15]; tirets: calcul asymptotique sans énergie d'échange; point-tirets: calcul asymptotique avec énergie d'échange; ligne grasse: courbe raccordée. Encart: zone de raccordement. 138
- 5.6 Détermination de l'extension du spectre par la courbe de Mulliken associée à la transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 30 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$ de la molécule $^{85}Rb_2$. La courbe de Mulliken est une fonction monotone de la distance internucléaire. 141
- 5.7 Détermination de l'extension du spectre par la courbe de Mulliken associée à la transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 84 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$ de la molécule $^{85}Rb_2$. La courbe de Mulliken est une fonction monotone puis diatone de la distance internucléaire. 141
- 5.8 Relation entre la longueur L_{E_1} et la position du niveau vibrationnel E_1 de l'état du bas dans le cas de la désexcitation du niveau initial E_2 de l'état du haut. Le potentiel de l'état du bas est de type sphère dure. 145
- 5.9 Relation entre la longueur L_{E_1} et la position du niveau vibrationnel E_2 de l'état final dans le cas de l'excitation du niveau E_1 de l'état du bas. Le potentiel de l'état du bas est de type sphère dure. 146
- 5.10 Ajustement de la courbe de potentiel de l'état du haut sur l'intervalle expérimental entre deux pics successifs ΔE_1 lorsque la valeur calculée est trop grande par rapport à la valeur expérimentale. Le potentiel de l'état du bas est de type sphère dure. 147
- 5.11 Courbes de Mulliken dans le cas de la désexcitation des niveaux vibrationnels $v_2 = 30, 38, 40, 84$ de l'état initial $(2)^1\Pi_g$ vers l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ pour la molécule $^{85}Rb_2$. Les points d'intersection de la courbe de Mulliken $v_2 = 84$ avec l'énergie E'' d'un état du continuum sont les points de phase stationnaires où se construit le recouvrement des deux fonctions d'onde. 152
- 5.12 Transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 44 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$. Figure du haut: courbe de potentiel (trait plein) et courbe de Mulliken (cercles) pour $J_1 = 53$ et $J_1 = 55$; figure du milieu: spectre calculé pour les contributions rotationnelles P ($J_1 = 53$ en tirets) et R ($J_1 = 55$ en trait plein); figure du bas: somme des deux contributions rotationnelles P et R. 155

- 5.13 Nature de la partie grandes énergies du front montant. Figure a: valeur absolue de la fonction d'onde associée au niveau ($v_2 = 44, J_2 = 54$) de l'état $(2)^1\Pi_g$, branches rotationnelles P et R du spectre correspondant à la transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 44 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$; figure b: courbe de potentiel (cercles) et courbe de Mulliken (trait plein). 156
- 5.14 Contributions interne et externe au spectre calculé pour la transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 44 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$. Figure du haut: spectre entier; figure du milieu: contribution externe; figure du bas: contribution interne. 158
- 5.15 Influence de la bosse de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ sur les fonctions d'onde des états du continuum dont l'énergie est située au dessus de la bosse. 159
- 5.16 Effet isotopique sur les spectres calculés pour la transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 44 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$. Figure a: molécule $^{85}\text{Rb}_2$; figure b: $^{85}\text{Rb} - ^{87}\text{Rb}$. 160
- 5.17 Effet du nombre quantique de rotation sur les spectres calculés. Figure a: transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 44 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$; figure b: $(2)^1\Pi_g, J_2 = 42, v_2 = 44 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 41, 43, E_1$ 161
- 5.18 Effet du nombre quantique vibrationnel sur les spectres calculés pour la transition $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 41 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$ 163
- 5.19 Transition T3: $(2)^1\Pi_g, J_2 = 54, v_2 = 43 \rightarrow B^1\Pi_u(1_u), J_1 = 53, 55, E_1$ dans le cas de l'isotope $^{85}\text{Rb} - ^{87}\text{Rb}$. Cette transition a été assignée au niveau vibrationnel initial $v_2 = 43$. Figure a: courbe de potentiel (trait plein) et courbe de Mulliken (cercles) pour les deux contributions rotationnelles P et R dans le cas du niveau initial $v_2 = 43$. Figure b: spectre théorique de fluorescence du niveau initial $v_2 = 43$, l'intensité des raies est multipliée par cinq; le calcul produit un niveau lié supplémentaire dans le puits interne de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ par rapport à l'expérience; le niveau vibrationnel $v_2 = 66$ est le dernier niveau observé expérimentalement. Il existe un décalage entre le spectre théorique et le spectre expérimental montré sur la figure d. Figure c: calage du spectre théorique sur le spectre expérimental en superposant les raies P et R du niveau $v_1 = 66$. La position des raies calculées est en parfait accord avec l'expérience, il subsiste un décalage entre les oscillations théoriques et expérimentales. Figure d: calage du spectre théorique lié-libre sur le spectre expérimental en superposant le front montant de la structure de réflexion. 166
- 5.20 Figure similaire à la figure 5.19 pour la transition T4 dans le cas de l'isotope $^{85}\text{Rb}_2$. Cette transition a été assignée au niveau vibrationnel initial $v_2 = 40$ 167
- 5.21 Figure similaire à la figure 5.19 pour la transition T2 dans le cas de l'isotope $^{85}\text{Rb}_2$. Cette transition a été assignée au niveau vibrationnel initial $v_2 = 42$. L'intensité des raies est multipliée par cinq. Le dernier niveau lié calculé $v_2 = 68$ est largement prédissocié. 168
- 5.22 Figure similaire à la figure 5.19 pour la transition T5 dans le cas de l'isotope $^{85}\text{Rb}_2$. Cette transition a été assignée au niveau vibrationnel initial $v_2 = 46$. L'intensité des raies est multipliée par dix. Le dernier niveau lié calculé $v_2 = 67$ est largement prédissocié. 169

- 5.23 Figure similaire à la figure 5.19 pour la transition T1 dans le cas de l'isotope $^{85}\text{Rb}_2$. Cette transition a été assignée au niveau vibrationnel initial $v_2 = 54$. L'intensité des raies est multipliée par dix. Dans la figure d, le spectre théorique lié-libre est calé sur le spectre expérimental en superposant le front montant de la première structure de réflexion. 170
- 5.24 Figure identique à la figure 5.23d pour la transition T1. Le spectre théorique lié-libre est calé sur le spectre expérimental en superposant les structures d'interférences situées à petite énergie de transition. 171
- 5.25 Figure similaire à la figure 5.19 pour la transition T3 dans le cas de l'isotope $^{85}\text{Rb}-^{87}\text{Rb}$. Le calcul du spectre est effectué après avoir modifié la hauteur de la bosse de l'état $B^1\Pi(1_u)$. Figure b: le calcul reproduit le nombre de niveaux liés observé expérimentalement dans le puits interne de l'état $B^1\Pi_u(1_u)$. Cette transition a été assignée au niveau vibrationnel initial $v_2 = 42$. Il existe un décalage entre le spectre théorique et le spectre expérimental montré sur la figure d. Figure c: calage du spectre théorique sur le spectre expérimental en superposant les raies P et R du niveau $v_1 = 66$. L'ensemble du spectre calculé coïncide avec le spectre expérimental. L'intensité des raies est multipliée par dix. 174
- 6.1 Courbes de potentiel des états de symétrie $^1\Sigma_g^+$ et $^3\Pi_g$ de la molécule K_2 [14]. 176
- 6.2 Gros plan sur le puits secondaire de l'état $0_g^+(ns^2S_{1/2} + np^2P_{3/2})$ et sur le croisement évité avec l'état $0_g^+(ns^2S_{1/2} + np^2P_{1/2})$ dans le cas de quatre dimères d'alcalins. 178
- 6.3 Courbes de potentiel des états $a^3\Sigma_u^+$ et $X^1\Sigma_g^+$ de Rb_2 . Cercles: calcul ab initio [15]; tirets: calcul asymptotique avec échange [40]; trait plein: courbe raccordée de l'état $a^3\Sigma_u^+$. Encart: zone de raccordement. 179
- 6.4 Courbes de potentiel raccordées des états $(2)^1\Sigma_g^+$ et $(1)^3\Pi_g$ de Rb_2 . Encart: zone de raccordement. Cercles: calcul ab initio [15]; point-tirets: calcul asymptotique sans échange; tirets: calcul asymptotique avec échange [40]; trait plein: courbes raccordées. 180
- 6.5 Courbes de potentiel de l'état $0_g^+(5s^2S_{1/2} + 5s^2P_{3/2})$ et ses coefficients de développement sur la base des états $(2)^1\Sigma_g^+$ et $(1)^3\Pi_g$. Courbe de potentiel de l'état $a^3\Sigma_u^+$. Exemple d'un niveau du puits secondaire pour lequel les points tournants de la fonction d'onde coïncident avec le puits de l'état $a^3\Sigma_u^+$ 181
- 6.6 Spectre de fluorescence du niveau $v = 0$ de l'état 0_g^+ vers l'état $a^3\Sigma_u^+$ de la molécule Rb_2 183
- 6.7 Spectre de fluorescence du niveau $v = 5$ de l'état 0_g^+ vers l'état $a^3\Sigma_u^+$ de la molécule Rb_2 . La ligne verticale en tirets correspond à la position de l'asymptote $5s^2S + 5s^2S$ à laquelle est corrélié l'état $a^3\Sigma_u^+$. Spectre discret: probabilité exprimée en 10^6s^{-1} ; spectre continu: densité de probabilité exprimée en $10^6\text{s}^{-1}/\text{cm}^{-1}$ 183

- 6.8 Spectre de fluorescence du niveau $v = 10$ de l'état 0_g^+ vers l'état $a^3\Sigma_u^+$ de la molécule Rb_2 . La ligne verticale en tirets correspond à la position de l'asymptote $5s^2S + 5s^2S$ à laquelle est corrélié l'état $a^3\Sigma_u^+$. Spectre discret: probabilité exprimée en $10^6 s^{-1}$; spectre continu: densité de probabilité exprimée en $10^6 s^{-1}/cm^{-1}$ 184

Nom Prénom : ALMAZOR Marie-Laure

Titre : Etudes théoriques sur la spectroscopie de dimères alcalins.

Résumé :

Les dimères d'alcalins et leurs cations ont été largement étudiés ces dernières années par les techniques classiques de spectroscopie et plus récemment par la photoassociation d'atomes froids. Des modèles théoriques poussés ont permis le calcul de courbes de potentiel et la simulation de la dynamique. L'objectif de cette thèse est d'évaluer la qualité de l'accord entre résultats théoriques et expérimentaux, en utilisant des courbes de potentiel très précises, dans le cas de trois dimères.

Pour l'ion moléculaire Na_2^+ , les niveaux vibrationnels observés dans le puits de l'état $B^2\Pi_u$ ont été identifiés et leur durée de vie radiative est en bon accord avec l'expérience. Cela a permis de vérifier la qualité des modèles utilisés pour le calcul des courbes de potentiel et des probabilités de transition.

Pour la molécule Na_2 , nous avons montré qu'un schéma d'excitation efficace à deux photons permet de peupler les niveaux du puits à longue distance de l'état très excité $(6)^1\Sigma_g^+$ par l'intermédiaire de l'état $A^1\Sigma_u^+$. Les niveaux situés au fond du puits peuvent être mis en évidence expérimentalement par la détection de leur fluorescence vers les états $A^1\Sigma_u^+$ et $B^1\Pi_u$; ceux d'énergie supérieure, prédissociés dans le continuum de l'état $(5)^1\Sigma_g^+$, peuvent être mis en évidence par la détection de la raie atomique $4p - 3s$.

Nous avons calculé les spectres de fluorescence des niveaux de l'état très excité $(2)^1\Pi_g$ de la molécule Rb_2 vers l'état $B^1\Pi_u(1_u)$ et nous trouvons un bon accord avec l'expérience. Leur particularité est l'existence d'oscillations dues aux transitions lié-libre rendues possibles par la bosse répulsive de l'état final. Leur analyse a permis de comprendre la manière dont se construisent ces interférences et d'apprécier la précision des courbes de potentiel.

Nous avons proposé un nouveau schéma efficace pour la formation de molécules translationnellement froides de Rb_2 . Il s'agit de photoassocier deux atomes froids vers le puits à longue distance de l'état 0_g^+ , situé au dessus de la première asymptote $s + p$, par absorption d'un photon décalé vers le bleu par rapport à la raie atomique $p - s$.

Ces différentes études ont permis de bien définir les conditions d'utilisation et les performances de la méthode numérique utilisée pour le calcul des fonctions d'onde vibrationnelles: la méthode de représentation des opérateurs sur une grille de Fourier (FGH).

Mots clés : méthode numérique sur une grille de points, coefficients de Dunham, facteur de Franck-Condon, probabilité de transition, durée de vie radiative, durée de vie prédissociative, dimère d'alcalins, formation de molécules translationnellement froides, spectre de fluorescence, schéma d'excitation et de détection des niveaux.

