

50376  
1977  
153

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

N° d'ordre 402

50376  
1977  
153

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

*pour obtenir le grade de*

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

*par*

Yannic LEFEBVRE

\*

## ETUDE SPECTROSCOPIQUE ET INTERPRETATION DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES COMPOSÉS $\text{CuO}$ , $\text{CuSe}$ , $\text{CuTe}$



*Soutenue le 24 novembre 1977 devant la Commission d'examen*

M. BECART	<i>Président</i>
M. LAGERQVIST	<i>Rapporteurs</i>
M. LEACH	
M. D'INCAN	
M. SCHILTZ	
Mme LENOBLE	<i>Examineurs</i>
M. SCHAMPS	

U. E. R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit  
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie

M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

M <sup>lle</sup> SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLEZ Roger	Biologie
M. THERY Pierre	Electronique
M. TOP Gérard	Sciences Economiques
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TREANTON Jean-René	Sociologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILLETTE Michel	Mécanique
M. WALLART Francis	Chimie
M. WERNER Georges	Informatique
M <sup>me</sup> ZIN-JUSTIN Nicole	Algèbre

*A ma Femme,*

*à mes Fils.*

Ce travail a été réalisé à l'Université de Lille I, dans le Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire Diatomique, équipe de recherche associée au C.N.R.S.

Que Monsieur le Professeur SCHILTZ trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée et pour la formation qu'il m'a permis d'acquérir dans son laboratoire. Je le remercie encore pour avoir pris sur ses nombreuses activités, le temps de lecture critique et constructive du manuscrit.

Je remercie Monsieur le Professeur BECART pour avoir accepté de présider le jury.

Je remercie également Monsieur LEACH, directeur de recherche au C.N.R.S., Monsieur le Professeur LAGERQVIST et Madame le Professeur LENOBLE d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie encore Monsieur le Professeur d'INCAN qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui a bien voulu participer à ce jury ; je remercie également les membres de ce laboratoire, en particulier Roger BACIS.

Je remercie vivement Joël SCHAMPS pour les discussions fructueuses que nous avons eues à propos de ce travail et pour l'aide qu'il m'a apportée par sa compétence et son dynamisme scientifique.

Je voudrais remercier également les organisateurs et participants du GESEM qui nous ont permis ouvertures et échanges vers d'autres laboratoires.

J'adresse également mes remerciements à mes collègues de laboratoire, en particulier à Jean Louis BOCQUET et Bernard PINCHEMEL pour leur collaboration efficace, ainsi qu'à Louis GONZALES pour son aide dans l'élaboration des programmes de calculs numériques.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué avec compétence et efficacité à l'élaboration matérielle de ce mémoire, en particulier Madame FOULON, Monsieur RAFFAUD, Mademoiselle CHOMBART, Messieurs CAREY et VILAIN.

# S O M M A I R E



INTRODUCTION . . . . .	1
<b>CHAPITRE I. - MOYENS EXPERIMENTAUX</b>	
I. Les sources . . . . .	3
1. L'arc électrique	
2. Le four de King	
3. La lampe à cathode creuse	
4. Comparaison des différents modes d'excitation.	
II. Les spectrographes. . . . .	7
III. Enregistrement, étalonnage et exploitation des spectres . . .	8
<b>CHAPITRE II. - CALCUL DES NIVEAUX D'ENERGIE DES ETATS <math>^2\Sigma</math>, <math>^2\Pi</math>, <math>^2\Delta</math></b>	
I. Définition de l'hamiltonien total . . . . .	12
II. Cas de couplage de Hund . . . . .	15
III. Définition des fonctions d'onde . . . . .	16
IV. Calcul des éléments matriciels. . . . .	17
1. Élément diagonaux	
2. Élément non diagonaux.	
V. Calcul des niveaux d'énergie des états $^2\Pi$ et $^2\Sigma$ . . . . .	20
1. Niveaux d'énergie de l'état $^2\Pi$ isolé	
2. Niveaux d'énergie de l'état $^2\Sigma$ isolé	
3. Niveaux d'énergie des états en interaction	
a) par couplage spin-orbite	
b) par découplage de $\vec{L}$	
4. Dédoublings p et $\gamma$ des états $^2\Pi$ et $^2\Sigma$	
VI. Calcul des niveaux d'énergie d'un état $^2\Delta$ . . . . .	27
1. Niveaux d'énergie d'un état $^2\Delta$ isolé	
2. Niveaux d'énergie des états en interaction	
VII. Correction due à la distorsion centrifuge . . . . .	28
VIII. Conclusion. . . . .	30



CHAPITRE III. - SCHEMA GENERAL D'ANALYSE.

I. Caractérisation des branches pour les transitions mettant en jeu les états $^2\Sigma$ , $^2\Pi$ , $^2\Delta$ . . . . .	35
II. Détermination des constantes rotationnelles. . . . .	36
1. Transition $^2\Sigma - ^2\Pi_1$	
2. Transition $^2\Pi - ^2\Pi$	
3. Transition $^2\Delta - ^2\Pi$	
III. Méthodes d'analyse numérique . . . . .	39

CHAPITRE IV. - ANALYSE DES SPECTRES VISIBLES DE Cu Te et Cu Se

Introduction . . . . .	45
Article 1 - Spectre visible de la molécule $^{63}\text{Cu}^{130}\text{Te}$ : analyse vibrationnelle et analyse rotationnelle du système rouge . . . . .	46
Remarques et commentaires sur l'article n°1. . . . .	55
Article 2 - Analyse vibrationnelle et rotationnelle de la transition $A^2\Sigma - X^2\Pi$ , de la molécule $^{63}\text{Cu}^{80}\text{Se}$	60
Remarques et commentaires sur l'article n°2. . . . .	65

CHAPITRE V. - OBSERVATION ET ANALYSE DE NOUVEAUX ETATS DANS LE SPECTRE DE L'OXYDE DE CUIVRE CuO

A. Historique et confirmation de l'analyse du système orangé. . . . .	75
B. Analyse d'un système rouge $A'^2\Sigma^+ - X^2\Pi_1$ de CuO . . . . .	81
1. Introduction. . . . .	81
2. Description et nature des bandes. . . . .	81
3. Analyse et résultats. . . . .	86
a) Niveaux d'énergie	
b) Parité électronique	
c) Résultats	
d) Classement vibrationnel	
C. Article n°3 - Spectrum of CuO : a red $^2\Delta - X^2\Pi_1$ transition . . . . .	99
D. Analyse de bandes situées dans le vert	
1. Introduction. . . . .	103
2. Attribution vibrationnelle des bandes à partir du déplacement isotopique. . . . .	103
3. Analyse de la transition $C^2\Pi_1 - X^2\Pi_1$ . . . . .	104
a) Aspect du système	
b) Analyse des bandes 5312 Å et 5345 Å	
c) Analyse de la bande d'intercombinaison $C^2\Pi_{1/2} - X^2\Pi_{3/2}$	
d) Analyse de la bande d'intercombinaison $C^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{1/2}$	
e) Analyse vibrationnelle.	
4. Analyse du système $D^2\Delta - X^2\Pi_1$ . . . . .	115
a) Bandes vers 5270 Å	
b) Bandes vers 5240 Å	
5. Discussion et conclusion. . . . .	119

CHAPITRE VI. - INTERPRETATION DU LARGE DEDOUBLEMENT DE SPIN DANS L'ETAT A'  $^2\Sigma$  de CuO

I. Position du problème. . . . .	128
II. Niveaux d'énergie de rotation dans le cas d'un couplage fort entre un état $^2\Pi_{1/2}$ et un état $^2\Sigma$ en l'absence de distorsion centrifuge. . . . .	130
1. Diagonalisation de la matrice énergie.	
2a Niveaux d'énergie de l'état corrélé à l'état $^2\Pi$ .	
2b Niveaux d'énergie de l'état corrélé à l'état $^2\Sigma$ .	
III. Application à l'interprétation quantitative du fort dédoublement de spin de l'état A' $^2\Sigma$ . . . . .	136
1. Etude de la variation de $\gamma$ en fonction de $\lambda$	
2. Interprétation de la valeur de $\gamma$ dans l'état A' $^2\Sigma^+$	
IV. Description de l'état A' pour un cas (c) de Hund. . . . .	138
V. Influence de la distorsion centrifuge sur le paramètre de dédoublement de spin . . . . .	145
1. Traitement quantique de la distorsion centrifuge sur les paramètres de dédoublement.	
2. Correction jusqu'à l'ordre 5 des niveaux d'énergie de rotation dans le cas d'un couplage fort entre un état $^2\Pi_{1/2}$ et un état $^2\Sigma$ (distorsion centrifuge effective).	
Appendice : Effet de découplage de spin. . . . .	153

CHAPITRE VII. - INTERPRETATION DE LA NATURE DES ETATS OBSERVES DANS CuO EN TERMES

D'ORBITALES MOLECULAIRES

I. Orbitales moléculaires de CuO. . . . .	157
II. Etats électroniques du cuivre et de l'oxygène. . . . .	159
III. Etats de CuO de structure globale $Cu^+(3d^{10}) - O^-(2p^5)$ . . . . .	160
IV. Etats de CuO de structure globale $Cu^+(3d^9 4s) - O^-(2p^5)$ . . . . .	161
1. Structure $3d_{Cu}^9 (4s \sigma_{Cu} + 2p \sigma_O)^2 2p \pi_O^4$	
2. Structure $3d_{Cu}^9 2p_O^5 (\sigma_O \pi^3) 4s \sigma_{Cu}$	

<u>CONCLUSION.</u> . . . . .	172
------------------------------	-----

*La vérité se meut dans des limites,  
le champ de l'erreur est immense.*

*Henry Saint John.*

La synthèse des informations expérimentales issues de l'analyse spectroscopique de bandes moléculaires, et des informations théoriques résultant de calculs *ab initio* a permis de dégager l'essentiel des principes fondamentaux régissant les liaisons moléculaires mettant en jeu des électrons *s* et *p*.

Par contre, les liaisons chimiques où interviennent des électrons *d* n'ont pu être aussi bien étudiées car ce type de liaison n'apparaît que dans des molécules relativement lourdes. En effet, dans ces molécules, les bandes électroniques présentent une structure de rotation dont l'analyse est souvent délicate, et les calculs théoriques d'états excités se sont longtemps heurtés à des problèmes pratiques qui n'ont trouvé leur solution que ces dernières années.

Notre laboratoire, qui avait acquis la double expérience de l'étude spectroscopique des composés diatomiques lourds et de l'application des méthodes théoriques de la chimie quantique moderne à des molécules plus légères, se trouvait particulièrement qualifié pour développer une nouvelle orientation visant à comprendre la contribution de l'électron *d* à la liaison chimique.

Dans le cadre de cette orientation, nous avons pour notre compte entrepris l'étude de l'oxyde de cuivre  $\text{CuO}$ . La structure des états électroniques de cette molécule étaient très mal connue jusqu'à de récentes années : les interprétations successives et souvent contradictoires de *MAHANTI* [1925], *LOOMIS* et *WATSON* [1930], *GUNTCH* [1945], *ANTIC JOVANOVIC* [1973] en témoignent. Il nous a semblé indispensable d'acquérir des informations nouvelles sur ce spectre par diverses voies tant expérimentales que théoriques.

Sur le plan expérimental, nous avons cherché à améliorer les sources produisant les spectres. La complexité du spectre de  $\text{CuO}$  obtenu soit en arc, soit en décharge HF provient surtout des recouvrements des branches et des bandes, recouvrements dus entre autres à la nature des transitions entre états subissant de fortes interactions (dédoublement  $\Lambda$  - dédoublement de spin . . .). L'enregistrement des spectres à très basse température devait simplifier les structures observées puisqu'on ne peuplait alors que les plus bas niveaux d'énergie. C'est ce que nous avons obtenu avec la lampe à cathode creuse à paroi composite mise au point à Lyon par *R. BACIS*. Dès lors, nous avons pu constater le parfait accord de nos premières analyses avec celles qu'ont publiées *APPELBLAD* et *LAGERQVIST* à partir de 1974 et effectuer l'analyse de plusieurs nouveaux systèmes. Toujours sur le plan expérimental, l'analyse des spectres des molécules  $\text{CuSe}$  et  $\text{CuTe}$  ( $\text{CuS}$  étant étudié à Bordeaux), nous renseigne sur la nature de l'état fondamental de ces composés du cuivre avec les éléments de la colonne de l'oxygène. On y rencontre un état  $^2\Pi$  inversé subissant des effets spin-orbite importants.

On trouvera dans ce mémoire un rappel théorique du calcul des niveaux d'énergie des états rencontrés dans nos études ( $^2\Sigma$ ,  $^2\Pi$ ,  $^2\Delta$ ) afin de définir clairement l'origine des différents paramètres que l'on cherchera à interpréter. Suivront les analyses des composés CuTe et CuSe qui présentent des analogies de structure avec CuO, puis l'analyse de nouveaux systèmes de CuO où sont mis en évidence des effets particuliers d'interaction entre états. On interprétera ainsi le fort dédoublement de spin de l'état  $A' ^2\Sigma^+$  par son interaction avec un état doublet  $\Pi$ . On notera également que des effets de distorsion centrifuge sur le paramètre  $\gamma$  de dédoublement de spin ont pu être mis en évidence. Enfin, avec l'aide d'informations complémentaires issues de calculs ab initio élaborés, en cours dans le laboratoire, nous chercherons à déterminer les configurations électroniques des nombreux états maintenant connus dans la molécule CuO.

**N.B.** Les références bibliographiques figurent à la fin de chaque chapitre. Elles sont classées dans l'ordre où on les rencontre dans le texte.

Les figures et tableaux, inclus dans le texte, sont numérotés en caractères romains.

## Chapitre I.

### MOYENS EXPERIMENTAUX

#### I. LES SOURCES

Les sources que nous avons utilisées pour l'excitation des spectres électroniques moléculaires ont été de trois types : l'arc électrique, le four de King et la lampe à cathode creuse.

Le choix de la source dépend de l'information que l'on veut tirer du spectre. Nous présenterons, à la fin de ce chapitre, une étude comparée des avantages et inconvénients de ces sources.

##### 1. L'arc électrique.

Nous avons utilisé l'arc électrique sous atmosphère contrôlée dans le cas de la molécule CuO.

La décharge électrique se produit entre électrodes de cuivre pur dans un mélange d'une partie d'oxygène et de cinq parties d'argon, sous une pression de l'ordre de 100 torrs. L'addition d'argon réduit l'intensité des spectres "parasites" (tel le spectre de  $O_2^+$ ). Cette intensité sera encore moindre si l'oxygène est supprimé et si le composé CuO est introduit en poudre dans l'âme d'une des électrodes de cuivre préalablement percée. Des courants de l'ordre de 5 à 10 ampères, sous 110 volts continu, donnent une intensité lumineuse qui permet des temps de pose courts. Toutefois, la température élevée de l'arc provoque un recouvrement important des branches et des bandes qui rend souvent l'analyse rotationnelle impossible.

## 2. Le four de King.

Il s'agit d'un four de King à enceinte étanche construit par J. RUAMPS [1] (figure 1). Sa description détaillée figure dans plusieurs publications du laboratoire (J. SCHILTZ [2] - R. HOUDART [3]). L'alimentation électrique de ce four est réalisée avec un montage Giroz dont la caractéristique est d'obtenir, par courant monophasé dans la résistance très faible du four de carbone, une puissance pouvant atteindre 10 kW (température de l'ordre de 3000 K) en déséquilibrant peu le secteur triphasé (figure I-2).

Signalons qu'il est inutile de disposer d'une grande quantité de produits pour obtenir le spectre. C'est ainsi qu'il suffit de 50 mg environ d'un mélange Cu + Se, en proportion stoechiométrique, pour obtenir un spectre à grande dispersion suffisamment exposé. On notera aussi que l'on a intérêt à saturer le four d'un des composants (si ce dernier n'est pas d'un prix trop élevé) pour réduire la diffusion à travers le carbone. Ces remarques nous ont valu de pouvoir utiliser des isotopes enrichis tels  $^{80}\text{Se}$  ou  $^{130}\text{Te}$ .

L'excitation des spectres par voie purement thermique n'est parfois pas possible. C'est le cas de la molécule CuO pour laquelle le spectre en four de King n'a jamais été observé, même en prenant la précaution d'introduire l'oxyde CuO dans une enveloppe de Tantale pour éviter toute réaction avec le carbone.

## 3. La lampe à cathode creuse.

L'effet de cathode creuse a été mis en évidence par PASCHEN [4]. Son étude et son application ont ensuite fait l'objet de nombreux travaux (SCHÜLER [5]) et de nombreux types de lampes ont été décrits (BECART [6]).

Toutefois, le type de lampe que nous avons utilisé diffère des précédents par le fait que le revêtement cathodique renferme la liaison moléculaire dont on veut obtenir le spectre. C'est la technique des parois composites mise au point par R. BACIS [7] qui

conduit l'auteur à la dénomination : lampe "CWHC" (Composite Wall Hollow Cathod).

Dans le cas de CuO, la cathode est constituée d'un bloc de laiton percé d'un trou cathodique revêtu du mélange CuO+Cu sur une épaisseur de 1 mm. Le revêtement est obtenu par compression du mélange dans le trou cathodique puis perçage. Le frittage n'est pas nécessaire ici, il pourra l'être pour d'autres molécules. L'adjonction de cuivre à l'oxyde est absolument nécessaire pour rendre conducteur le revêtement.

Les conditions optimales d'utilisation sont celles rappelées par R. BACIS [7]. Nous avons utilisé comme gaz porteur l'argon sous une pression de 0,5 torr, le débit de la lampe pouvant varier de 50 à 200 mA sous 200 volts. Pour ne pas perdre trop en luminance lorsqu'on travaille à faible intensité, nous avons utilisé une cathode à double anode, représentée sur la figure I-3. La source peut être refroidie, soit à l'azote liquide, soit à l'eau suivant l'information recherchée sur le spectre.

#### 4. Comparaison des différents modes d'excitation.

Les principales qualités souhaitées pour l'étude d'un spectre peuvent être : l'intensité, la finesse et la "clarté" de ce spectre.

Si les spectres obtenus en arc ou en four de King sont intenses (temps de pose courts), ils ne sont en général ni très "fins", ni très "clairs", c'est-à-dire que les raies sont élargies par l'effet Doppler et les différents niveaux rotationnels et vibrationnels peuplés jusqu'à des valeurs élevées du nombre quantique qui les caractérise.

L'effet Doppler est lié à la température de la vapeur émissive et la largeur Doppler à mi-hauteur d'une raie de longueur d'onde  $\lambda$  est donnée par :

$$\Delta\lambda = 0,78 \cdot 10^{-6} \cdot \lambda \cdot \sqrt{\frac{T}{M}}$$

où T s'exprime en Kelvin.

M est la masse molaire du gaz exprimée en grammes.

A courant constant, la température Doppler des molécules provenant de la pulvérisation cathodique, est la même que celle du gaz rare (BACIS *et al* [8]) (BRUCE *et* HANNAFORD [9]). Cette température Doppler est très voisine de la température rotationnelle des molécules déterminée par la méthode habituelle (HEZBERG [10] - JACQUINOT [11]). Dans une lampe à cathode creuse refroidie à l'azote liquide, elle est de l'ordre de 300 K ; l'élargissement Doppler sera donc de  $0,03 \text{ cm}^{-1}$  à 5000 Å (inférieur à l'élargissement d'appareil). La température Doppler dans le four de King étant voisine de 2000 K, la largeur Doppler sera de l'ordre de trois fois celle de la lampe à cathode creuse.

La possibilité de faire varier la température de la cathode creuse dans un assez large domaine (300 K - 900 K) permet de peupler différemment les niveaux rotationnels. En effet, la distribution rotationnelle de l'intensité correspond pratiquement à un équilibre de Boltzmann, obtenu, dans l'état fondamental, par choc des atomes de gaz rare dont la concentration est beaucoup plus élevée que celle des atomes ou des molécules pulvérisés (BACIS *et al.* [8]). En refroidissant la source, donc le gaz rare, on peuple davantage les bas niveaux de rotation. On facilite ainsi, sur le spectre, l'observation au voisinage de l'origine, comme le montrera la figure VIII. Le même phénomène se produit sur les niveaux de vibration. Les niveaux élevés se peuplent davantage quand la température augmente.

Cette observation nous a permis de confirmer l'attribution vibrationnelle du système orange  $A^2\Sigma - X^2\Pi_i$  de CuO due à APPELBLAD *et* LAGERQVIST [12], attribution différant en certains points de celle qu'avaient proposée de précédents auteurs (Antic JOVANOVIĆ *et al* [13]).

En résumé, la lampe à cathode creuse s'est avérée être la source la mieux adaptée à l'étude du spectre de CuO, ceci principalement en raison de la grande distance tête-origine. Par contre, dans le cas de CuSe ou CuTe, la tête est très proche de l'origine et le spectre de cathode creuse n'apparaît guère plus simple que



celui obtenu en four de King si ce n'est le moindre développement des branches (BACIS [14]).

Notons encore que la source est d'une grande stabilité et d'une grande durée de vie, ce qui permet son utilisation avec les dispositifs interférentiels (Hypéac - Transformée de Fourier).

## II. LES SPECTROGRAPHES.

Nous avons utilisé différents types de spectrographes suivant le but recherché.

### 1. Etude à faible dispersion.

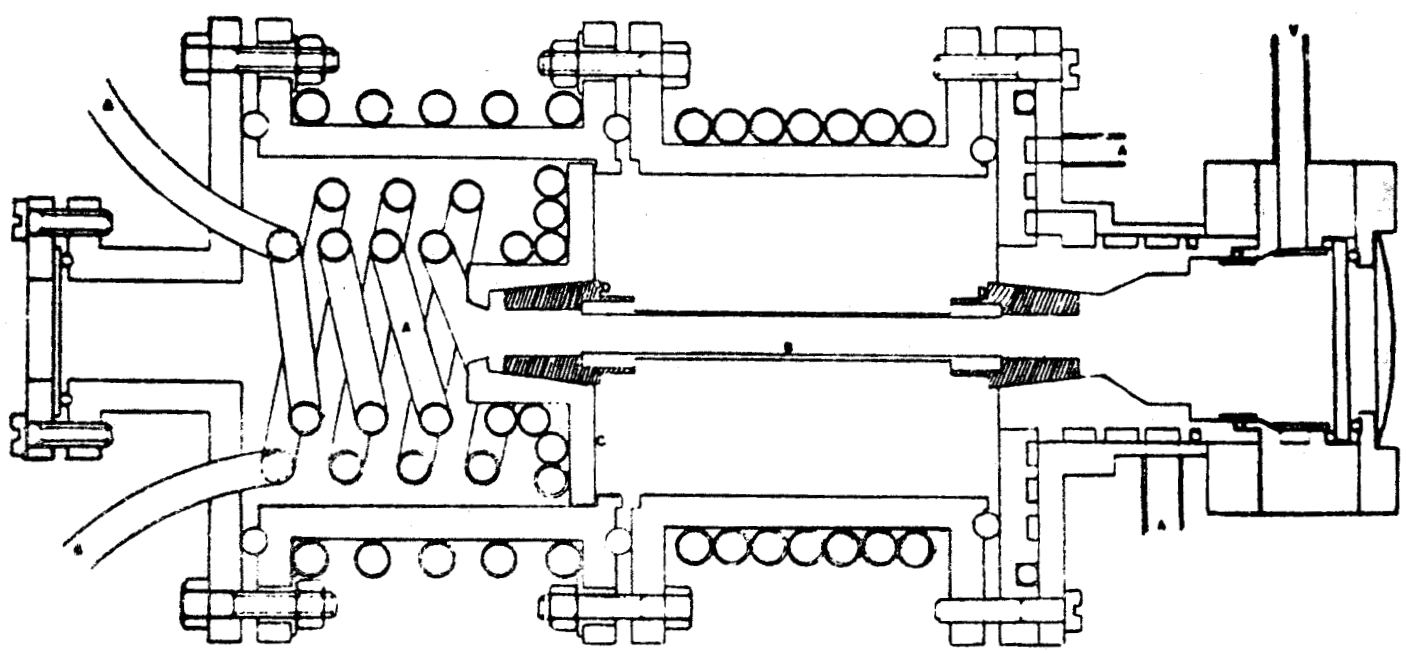
Cette étude est indispensable pour la recherche de nouveaux spectres. Nous avons utilisé un spectrographe à prismes de quartz JOBIN et YVON, type Z<sub>3</sub> couvrant le domaine spectral 2050 - 9000 Å.

### 2. Etude à grande dispersion.

A grande dispersion, nous avons utilisé le spectrographe du laboratoire construit par J. BROCHARD puis modifié par P. NIAY et J. THIBAUT. C'est un spectrographe à réseau à montage Littrow. Le réseau à 1200 traits par mm de dimensions 220 × 110 mm avec un angle de "blaze" de 36°52' donne une résolvançe théorique de 528 000 dans le deuxième ordre. Le miroir aluminé de quatre mètres de distance focale, de 40 cm de diamètre permet d'atteindre une dispersion inverse sur la plaque photographique d'environ 0,7 Å/mm vers 5000 Å dans le deuxième ordre. Le réseau devra être aussi exactement couvert que possible par le faisceau lumineux pour ne perdre ni clarté, ni résolution : un montage optique annexe décrit par ailleurs (LEFEBVRE [15]) entre la source et la fente d'entrée a permis de résoudre ce problème.

### III. ENREGISTREMENT, ETALONNAGE et EXPLOITATION DES SPECTRES.

- Les spectres ont été enregistrés sur films et plaques Kodak 103 a0, 103 aF et films IR. Les émulsions peuvent être hypersensibilisées par exposition préalable pour les systèmes peu intenses.
- L'étalonnage est réalisé avec une lampe au mercure à électrodes de thorium construite par la société "Claude" qui nous avait confié l'analyse spectrale du prototype (LEFEBVRE [16]). Les valeurs des longueurs d'onde étalon des raies du thorium sont tirées des tables de Zalubas [17] et de la Specola Vaticana [18].
- Les pointés ont été effectués à l'aide d'un comparateur automatique à visée électronique, dans un premier temps au laboratoire de Photophysique moléculaire à ORSAY (Ph. LEACH), puis sur un appareil réalisé au laboratoire. Les pointés peuvent se faire théoriquement avec une précision supérieure au micromètre.
- Un programme de calcul permet d'interpoler les nombres d'ondes inconnus des raies du spectre à partir du spectre de référence.
- Les planches présentées dans le mémoire ont été tirées sur papier haut contraste en utilisant la méthode de translation de Zeeman. Nous présentons également certains enregistrements micro-densitométriques de films dont l'exposition correspond à une réponse linéaire de l'émulsion.



Le four de Ki-

- A-circuit de refroidissement
- B-tube en carbone
- C-électrodes d'amènée de courant
- D-embouts
- T-joints toriques
- V-vers la pompe à vide

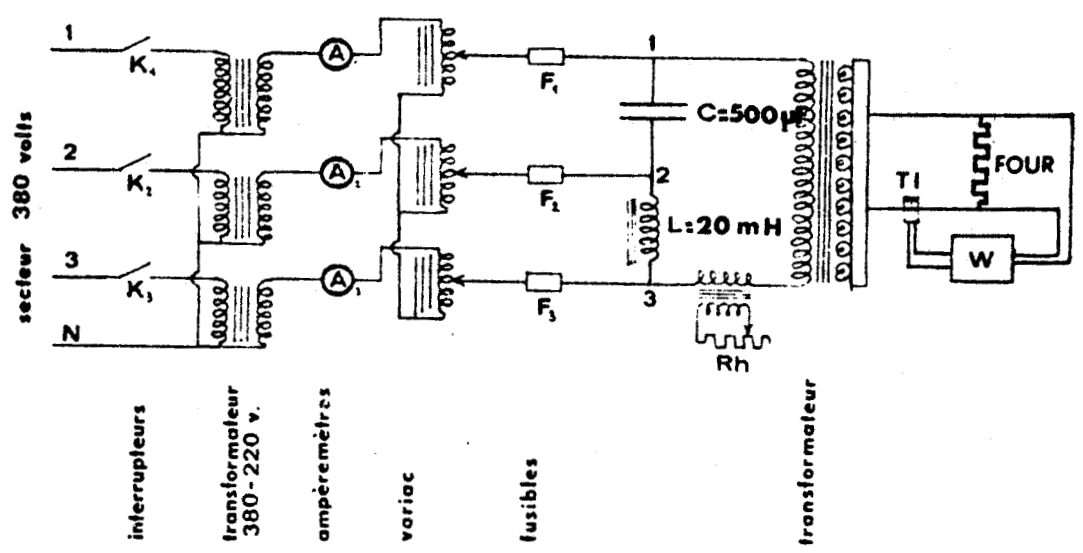
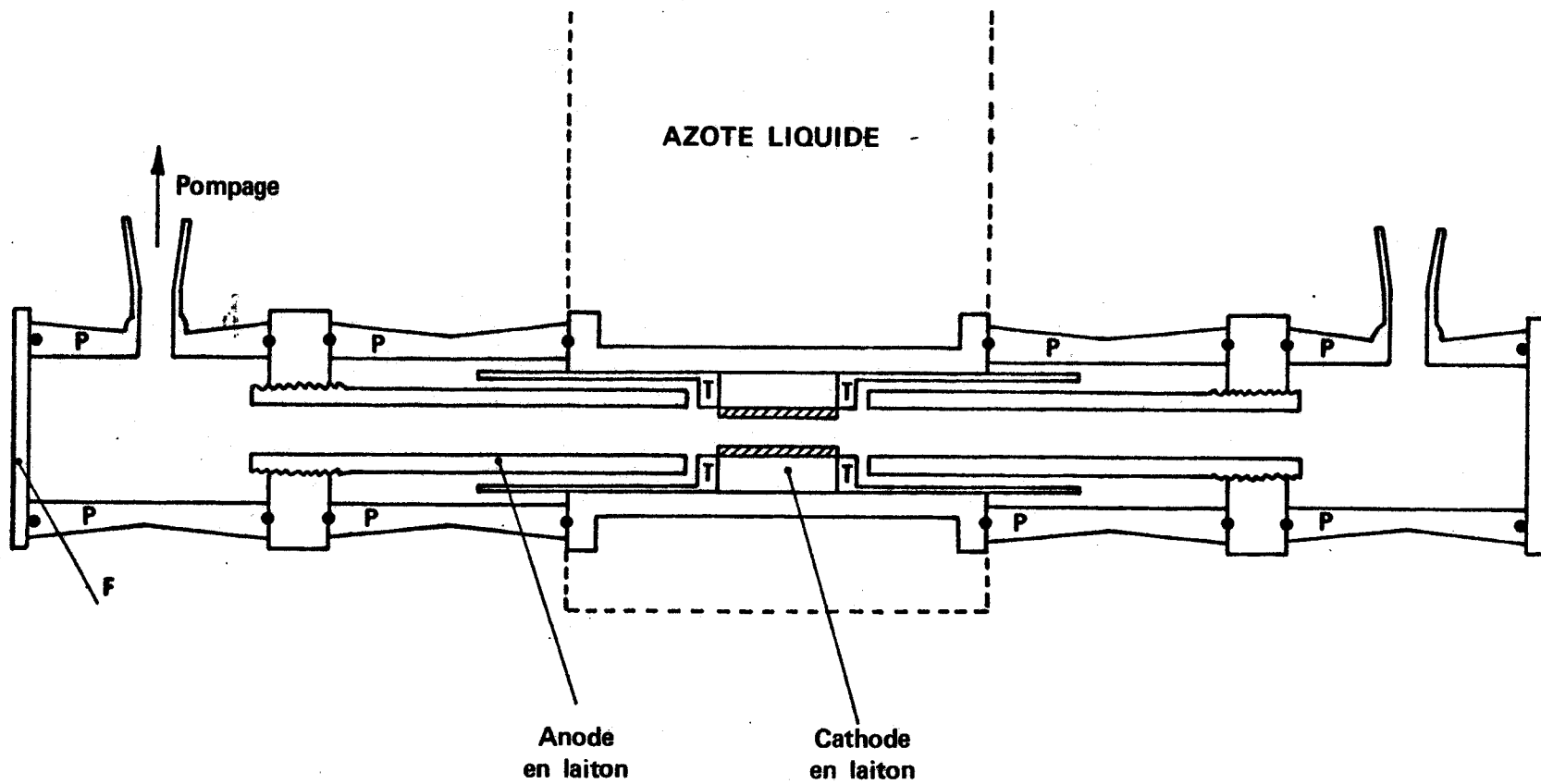


Schéma du montage de Giroz pour l'alimentation du four

Figure 1





- //// Cu + CuO
- Joints d'Indium
- P Pyrex
- T Téflon
- F Fenêtre en Silice



Figure II Lampe à cathode creuse à parois composites (double anode).

- [1] J. RUAMPS           Thèse (Lille, 1957)
- [2] J. SCHILTZ         Thèse (Lille, 1962)
- [3] R. HOUDART         Thèse (Lille, 1971)
- [4] F. PASCHEN         Ann. Physik, 50 901-41
- [5] H. SCHÜLER         Zeit Physik, 59 149-53 (1930)
- [6] M. BECART           Thèse (Lille, 1960)
- [7] R. BACIS            J. Phys. E. Sci. Instrum. 9 1081 (1976)
- [8] R. BACIS et J. DANIERE  
                          J. Phys. D. : Appl. Phys. 3 586.93 (1970)
- [9] C.F. BRUCE et P. HANNAFORD  
                          Spectros. Acta, 26B, 207-35 (1971)
- [10] G. HERZBERG        Spectra of diatomic molecules  
                          (Van Nostrand, New York, 1950)
- [11] D. JACQUINOT       Thèse 3<sup>ème</sup> Cycle (Lille, 1970).
- [12] O. APPELBLAD et A. LAGERQVIST  
                          Physica Scripta, 10 307-324 (1973)
- [13] A. ANTIC-JOVANOVIC, D.S. PESIC et A.G. GAYDON.  
                          Proc. Roy. Soc. G.B. A 307 399 (1968)
- [14] R. BACIS            Communication personnelle.
- [15] Y. LEFEBVRE         Thèse 3<sup>ème</sup> Cycle (Lille, 1970)
- [16] Y. LEFEBVRE         Diplôme d'Etudes Supérieures (Lille, 1965)
- [17] ZALUBAS             Spectrum of Thorium  
                          (National Bureau of Standards, Washington DC)
- [18] *Specola Vaticana* Spectrum of Thorium

## Chapitre II.

### CALCUL DES NIVEAUX D'ENERGIE DES ETATS $^2\Sigma$ , $^2\Pi$ , $^2\Delta$

Les différents états électroniques rencontrés dans les spectres des composés du cuivre avec les éléments de la colonne de l'oxygène sont des états doublets. Il est important de définir clairement la méthode de calcul et les propriétés des niveaux de rotation de ces états, en faisant apparaître les différentes interactions possibles entre eux.

Nous emprunterons le formalisme de *HUGEN* [1].

#### I. DEFINITION DU HAMILTONIEN TOTAL.

Le hamiltonien s'exprime en fonction d'un certain nombre de moments cinétiques dont les différents modes de couplages permettent de distinguer les différents cas de *HUND* [2]. Ces moments cinétiques sont rappelés dans le tableau ci-dessous avec les notations habituelles.

Moments angulaires	Opérateurs	Nombres quantiques		
		Total	Projection sur un axe galiléen	Projection sur l'axe internucléaire
Orbital électronique	$\vec{L}$	L	$M_L$	$\Lambda$
Spin électronique	$\vec{S}$	S	$M_S$	$\Sigma$
Rotation	$\vec{R}$	R	$M_R$	nulle
Total sans spin	$\vec{N} = \vec{R} + \vec{L}$	N	$M_N$	$\Lambda$
Total	$\vec{N} = \vec{R} + \vec{L} + \vec{S}$	J	M	$\Omega = \Lambda + \Sigma$

Dans l'approximation de BORN-OPPENHEIMER [3] (séparation du mouvement électronique et du mouvement des noyaux), le hamiltonien total d'une molécule diatomique peut s'écrire :

$$H = H_{eV} + H_R + H_{SO} + H_{SR} + H_{SS} + H_D \quad (\text{II-1})$$

1)  $H_{eV}$  est le hamiltonien vibronique.

Il comprend l'énergie totale des électrons dans le champ des noyaux fixes, l'énergie potentielle d'interaction électrostatique et l'énergie de vibration des noyaux.

Le hamiltonien électronique se déduit d'un modèle classique constitué par un squelette de deux noyaux fixes A et B (de charges  $n$  respectives  $Z_A \cdot e$  et  $Z_B \cdot e$ ) séparés par la distance  $r$ .

Dans le champ axial créé par les noyaux gravitent  $n$  électrons.

Deux électrons  $i$  et  $j$  sont séparés par la distance  $r_{ij}$  et sont repérés respectivement par leurs distances  $r_{iA}$  et  $r_{iB}$ ,  $r_{jA}$  et  $r_{jB}$  aux noyaux A et B.

Si on suppose la molécule isolée et si on néglige les effets relativistes, le hamiltonien vibronique s'écrit :

$$H_{eV} = \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2 \cdot r^{-1}}{4\pi \epsilon_0} + \sum_{i=1}^n \left[ \frac{p_i^2}{2m_0} - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \left( Z_A \cdot r_{iA}^{-1} + Z_B \cdot r_{iB}^{-1} \right) \right] + \sum_i \sum_{j < i} \frac{e^2 r_{ij}^{-1}}{4\pi \epsilon_0} + \frac{p_n^2}{2\mu} + V_{vib}$$

où  $p_n$  est l'énergie cinétique relative des noyaux

$\mu$  est la masse réduite des noyaux

$V_{vib}$  est l'énergie potentielle de vibration.

2)  $H_R$  est le hamiltonien de rotation.

$$H_R = \frac{1}{2\mu R^2} |\vec{R}|^2$$

$\vec{R}$  étant le moment angulaire des noyaux.

Le moment angulaire des noyaux dans le système d'axes lié à la molécule s'écrit :

$$|\vec{R}|^2 = R_x^2 + R_y^2 + R_z^2$$

$\vec{R}$  étant perpendiculaire à l'axe des noyaux :  $R_z^2 = 0$

Le moment angulaire total est la somme du moment angulaire des noyaux, du moment électronique et du moment de spin.

$$\vec{J} = \vec{R} + \vec{L} + \vec{S}$$

Nous pouvons donc écrire :

$$\begin{aligned} H_R &= \frac{1}{2\mu r^2} (R_x^2 + R_y^2) \\ &= \frac{1}{2\mu r^2} \left[ (J_x - L_x - S_x)^2 + (J_y - L_y - S_y)^2 \right] \end{aligned}$$

On posera  $B = \frac{1}{2\mu r^2}$  et on définira les opérateurs-échelles

(VAN VLECK [5])  $J^\pm = J_x \pm iJ_y$  (respectivement :  $L^\pm, S^\pm$ ). Les éléments matriciels de ces opérateurs sont donnés par HUGEN [1]. Le hamiltonien de rotation peut alors se mettre sous la forme commode :

$$H_R = B \left[ (J^2 - J_z^2) + (L^2 - L_z^2) + (S^2 - S_z^2) + (L^+ S^- + L^- S^+) - (J^+ L^- + J^- L^+) - (J^+ S^- + J^- S^+) \right]$$

(II-2)

3)  $H_{SO}$  est le hamiltonien spin-orbite.

Il peut s'écrire, en général, sous la forme d'une somme de hamiltoniens monoélectriques.

$$H_{SO} = \sum_i a_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$



soit en utilisant les opérateurs échelles :

$$H_{SO} = \sum_i a_i \cdot l_{iz} \cdot s_{iz} + \frac{1}{2} \sum_i a_i (l_i^+ s_i^- + l_i^- s_i^+) \quad (\text{II-3})$$

4)  $H_{SR}$  est le hamiltonien spin-rotation.

La rotation des noyaux donne naissance à un moment magnétique qui interagit avec le moment magnétique des spins électroniques. VAN VLECK [4] a montré qu'en fait cette interaction est une partie de l'opérateur spin-orbite qu'on peut écrire  $H_{SO,tot} = H_{SO} + H_{SR}$

avec 
$$H_{SR} = \gamma'_N (J_z S_z - S^2) + \frac{\gamma_N}{2} (J^+ S^- + J^- S^+)$$

5)  $H_{SS}$  est le hamiltonien spin-spin (sans effet pour les états doublets).

D'après HEISENBERG et JORDAN [5], il s'écrit :

$$H_{SS} = \epsilon \left[ 3S_z^2 - S^2 \right]$$

6)  $H_D$  est le hamiltonien de distorsion centrifuge sur lequel nous reviendrons plus en détail par la suite.

## II. CAS DE COUPLAGE DE HUND

Les niveaux électroniques de la molécule étant perturbés par les interactions liées au spin et à la rotation des noyaux, HUND a défini différents cas possibles suivant l'ordre de grandeur de ces effets. On trouvera, par exemple dans HERZBERG [6], une description détaillée des cas de Hund. Bornons-nous simplement à rappeler les situations extrêmes de couplages.

Les cas (a) et (b) correspondent à la situation fréquente où les écarts de structure électronique sont largement plus grands

que les effets liés au couplage spin-orbite et à la rotation pure. Selon que l'effet spin-orbite (pratiquement la constante  $A\Lambda$ ) est nettement plus grand ou nettement plus petit que les écarts entre niveaux de rotation consécutifs (pratiquement  $2BJ$ ) on sera respectivement dans le cas (a) ou dans le cas (b).

Lorsque l'interaction spin-orbite est prépondérante, même par rapport à la structure électronique, on est dans le cas (c) de HUND.

Enfin, lorsque les écarts de structure électronique sont faibles (faible couplage de L avec l'axe) on est dans le cas (d) si les effets de rotation sont importants ou dans le cas (e) si l'interaction spin-orbite est très forte.

### III. DEFINITION DES FONCTIONS D'ONDE.

Dans l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, la fonction d'onde s'écrit :

$$\psi = \psi_{el} \cdot \psi_{vib} \cdot \psi_{rot}$$

La matrice du hamiltonien est construite dans la base formée par les vecteurs de base du cas (a) de HUND. Les fonctions électroniques seront représentées par les vecteurs de base  $|\Lambda S \Sigma \rangle$ , les fonctions rotationnelles par les vecteurs de base  $|\Omega J M \rangle$ .

La levée de dégénérescence sur M n'a lieu que sous l'action d'un champ extérieur. Ce n'est pas le cas rencontré ici ; il faudrait toutefois en tenir compte dans un calcul des intensités.

Les fonctions de base vibroniques s'écriront donc (basedu cas (a))

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

En fait, nous demanderons aux vecteurs de base que nous utiliserons d'être en plus des fonctions propres de l'opérateur de symétrie  $\sigma_v$  (symétrie par rapport à un plan passant par les noyaux). Les propriétés de cet opérateur appliquées aux fonctions d'ondes sont bien connues (HOUGEN [1] - KOPP et HOUGEN [7]).

Ainsi, les fonctions de base seront :

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |\Lambda, \Sigma \rangle + |-\Lambda, -\Sigma \rangle \right]$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |\Lambda, \Sigma \rangle - |-\Lambda, -\Sigma \rangle \right]$$

On pourra alors définir la parité des niveaux d'énergie en adoptant la convention de HOUGEN reconnue par de nombreux auteurs (BROWN et al. [8]).

Les niveaux de parité  $+ \binom{J - \frac{1}{2}}{-1}$  sont désignés par e  
 ceux de parité  $- \binom{J - \frac{1}{2}}{-1}$  sont désignés par f

Pour les propriétés de parité des états de nombre quantique  $\Lambda \neq 0$ , il subsiste une indétermination liée à la symétrie des états atomiques avec lesquels ils se corrélerent. Nous ferons la convention qu'ils se rattachent à un état pair de L pair de l'atome uni. A condition d'être respectée à toutes les étapes du calcul, cette convention, même si elle peut dans certains cas être contraire à la réalité n'a pas d'influence en ce qui concerne les paramètres physiquement observables (HOUGEN [1])

#### IV. CALCUL DES ELEMENTS MATRICIELS.

Pour la clarté du calcul, nous déterminerons d'abord les éléments diagonaux puis les éléments non diagonaux de la matrice énergie. Dans un même souci de simplicité, nous ne ferons pas intervenir la distorsion centrifuge dans un premier stade de calcul.

##### 1) Eléments diagonaux.

A partir de l'expression du hamiltonien  $H_{eV}$ , nous obtiendrons l'énergie électronique et vibrationnelle.

L'énergie rotationnelle donnée par  $H_R = B|\vec{R}|^2$  est au premier ordre celle d'un rotateur rigide :

$$E = B_V \left[ J(J+1) - \Omega^2 + S(S+1) - \Sigma^2 \right] \quad (\text{II-3})$$

Nous avons incorporé les éléments matriciels de l'opérateur  $B(L^2 - L_z^2)$  dans l'énergie électronique. Notons que ce terme intervient comme le montre BUNKER [9] dans l'effet isotopique.

$H_{SO}$  n'a d'éléments de matrice qu'entre états ayant même valeur de  $\Omega$ .

Les valeurs propres sont alors :

$$\langle \Lambda S \Sigma, \Omega J M, \pm | \sum_i a_i l_{iz} s_{iz} | \Lambda S \Sigma, \Omega J M, \pm \rangle = A \Lambda \Sigma \quad (\text{II-4})$$

On obtient un dédoublement égal entre les multiplets, de valeur  $A \cdot \Lambda$ . On peut souvent connaître un ordre de grandeur de  $A$  en l'exprimant en fonction des constantes monoélectroniques puis en fonction des constantes spin-orbite atomiques (ISHIGURO et KOBORI [10], LEACH [11]).

On remarquera que pour tout état  $^2\Sigma$ ,  $H_{SO}$  conduit à un élément de matrice nul. La rotation pure intervient de manière prépondérante : les états  $^2\Sigma$  appartiennent au cas (b) de HUND.

## 2) Eléments non diagonaux.

Dans de nombreux cas, les ordres de grandeur des différentes perturbations étant voisins, on ne peut pas négliger les termes non diagonaux. Les éléments hors-diagonale peuvent se classer en deux groupes : ceux qui sont relatifs à des états de même nombre quantique  $\Lambda$  (perturbations homogènes au sens de MULLIKEN [12]) et ceux qui sont relatifs à des états de nombre quantique  $\Lambda$  différents (perturbations hétérogènes).

### a) Eléments matriciels entre états de même $\Lambda$

Les éléments non-diagonaux entre vecteurs de base d'un même état électronique ou de deux états de même  $\Lambda$  sont dûs d'après

l'équation (II-2) à  $(J^+ S^- + J^- S^+)$  et satisfont aux règles de sélection  $\Delta\Lambda = 0$ ,  $\Delta\Sigma = \pm 1$ ,  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta\Omega = \pm 1$  avec  $\Delta J = 0$ .

Leur expression est de la forme :

$$\langle \Lambda, S, \Sigma \pm 1, \Omega \pm 1, J, M | H_R | \Lambda S \Sigma \Omega J M \rangle = -B_{v', v''} \left[ S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1) \right]^{1/2} \left[ J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1) \right]^{1/2}$$

Rappelons que dans le cas (a), la base est choisie de façon que  $S_z$  soit diagonal. Le sous-espace des spins électroniques est défini par le module de spin résultant et sa projection sur l'axe z ; on représente ses vecteurs de base par  $|S, \Sigma\rangle$ . Lorsque les éléments non diagonaux sont importants, cela signifie que  $\Sigma$ , composante de S sur l'axe internucléaire, tend à être mal définie, c'est-à-dire que S n'est plus en précession autour de l'axe Oz : c'est le découplage de spin ou "s uncoupling". Ces éléments deviennent de plus en plus importants quand J croît (on peut ainsi ainsi passer du cas (a) au cas (b) lorsque la rotation augmente).

b) Eléments matriciels entre états de  $\Lambda$  différents.

Les termes non diagonaux en  $\Lambda$  mais diagonaux en S sont de deux types :

- Les termes diagonaux en  $\Omega$  :  $\Delta\Omega = 0$

$$\Delta S = 0, \Delta\Lambda = \pm 1, \Delta\Sigma = \mp 1$$

Ces termes sont dûs à l'interaction spin-orbite au deuxième ordre. D'après l'équation (II-3) :

$$\xi = \langle \Lambda S \Sigma \left| \frac{1}{2} \sum_i a_i (\ell_i^+ s_i^- + \ell_i^- s_i^+) \right| \Lambda' S \Sigma' \rangle \quad (\text{II-5})$$

Ils sont dûs aussi à :

$$\langle \Lambda S \Sigma | H_R | \Lambda' S \Sigma' \rangle \text{ par l'expression :}$$

$$\langle \Lambda S \Sigma \left| B(L^+ S^- + L^- S^+) \right| \Lambda' S \Sigma' \rangle$$

Ces éléments sont indépendants de J et donnent naissance au découplage du spin et du moment orbital. Ce sont eux qu'il faudra

prendre en considération :

- pour le passage du cas (a) au cas (c),
- pour rendre compte des perturbations hétérogènes.

- Les termes non diagonaux en  $\Omega$  :  $\Delta\Omega = \pm 1$

$$\Delta S = 0, \Delta \Lambda = \pm 1, \Delta \Sigma = 0$$

Ces termes s'écrivent :

$$\langle \Lambda S \Sigma \Omega \left| -B(J^+ L^- + J^- L^+) \right| \Lambda' S \Sigma \Omega' \rangle$$

Ces éléments dépendant de J mélangent des états de différents  $\Lambda$ . Ils sont responsables du découplage de L ; L n'est plus couplé à l'axe Oz ; c'est le "l-uncoupling".

## V. CALCULS DES NIVEAUX D'ENERGIE DES ETATS $^2\Pi$ et $^2\Sigma$ .

Nous traiterons simultanément le cas des états  $^2\Pi$  et  $^2\Sigma$  car il est indispensable de tenir compte de leur interaction mutuelle pour rendre compte des effets de dédoublement  $\Lambda$  et de dédoublement de spin que l'expérience permet de mettre relativement aisément en évidence.

La matrice d'énergie d'une molécule est de rang infini. En prenant en compte les propriétés de symétrie de Kronig (HOUGEN [11]) relatives au comportement de la fonction d'onde vis à vis d'une opération d'inversion, on peut d'abord décomposer cette matrice en deux blocs indépendants, l'un contenant les niveaux  $e$  (notation de KOPP et HOUGEN [10]) de parité  $(-1)^{J-\frac{1}{2}}$ , l'autre les niveaux  $f$  de parité  $(-1)^{J+\frac{1}{2}}$ .

On peut ensuite décomposer ces deux sous-matrices en blocs disjoints correspondant aux diverses valeurs de J puisque toutes les interactions prises en compte ici satisfont à la règle de sélection  $\Delta J = 0$ .

Dans un de ces blocs, sélectionnons les deux composantes  $\Omega = \frac{1}{2}$  et  $\Omega = \frac{3}{2}$  d'un niveau vibrationnel  $v$  donné d'un niveau électronique donné. Ce niveau  $v$  n'est pas couplé aux autres niveaux de vibration de l'état électronique considéré mais il est couplé aux niveaux vibrationnels des autres états électroniques. Nous ferons l'hypothèse simplificatrice consistant à admettre que l'on peut négliger tous ces couplages, excepté celui de deux composantes du niveau  ${}^2\Pi(v)$  avec un état  ${}^2\Sigma(v)$  particulier. Ecrite dans la base du cas (a), la matrice à diagonaliser est donc une matrice  $3 \times 3$  donnée dans le Tableau I. On notera que les matrices  $e$  et  $f$  correspondantes ne sont pas exactement identiques.

1) Niveaux d'énergie de l'état  ${}^2\Pi$  isolé.

Dans une première étape, intéressons-nous à la matrice  $2 \times 2$  des niveaux  ${}^2\Pi$  en négligeant toute interaction avec le niveau  ${}^2\Sigma$ . La matrice  $e$  et la matrice  $f$  sont là totalement identiques, si bien que chaque niveau de rotation d'un état  ${}^2\Pi$  isolé est doublement dégénéré. La diagonalisation fournit directement les formules de HILL et VAN VLECK [13] :

$$E\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right) = T_{\pi} + B \left[ \left[ J + \frac{1}{2} \right]^2 - 1 \right] \mp \frac{A - 2B}{2} \left[ 1 + \frac{4B^2}{(A - 2B)^2} \left( J(J+1) - \frac{3}{4} \right) \right]^{1/2}$$

Dans le cas où le rapport  $\frac{B}{A}$  est très petit, on peut développer le radical ; on obtient alors une expression approchée des niveaux d'énergie de l'état  ${}^2\Pi$  isolé proche du cas (a) pur :

$$E\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right) = T_{\pi} \mp \frac{1}{2}(A - 2B) + B \left( 1 \mp \frac{B}{A - 2B} \right) \left[ J(J+1) - \frac{3}{4} \right] + \dots$$

Formellement, ces expressions ressemblent à celles des énergies dans le cas (a) pur données par les termes diagonaux des matrices du Tableau I, à la condition de remplacer le paramètre  $B$  par des paramètres effectifs  $B_{\text{eff } 1/2}$  et  $B_{\text{eff } 3/2}$

$$B_{\text{eff } 1/2} = B - \frac{B^2}{A - 2B}$$

$$B_{\text{eff } 3/2} = B + \frac{B^2}{A - 2B}$$

ce qui donne :

$$E_{1/2} = T_{\pi} - \frac{1}{2}(A-2B) + B_{\text{eff } 1/2} \left[ J(J+1) - \frac{3}{4} \right] \quad (\text{II-5})$$

$$E_{3/2} = T_{\pi} + \frac{1}{2}(A-2B) + B_{\text{eff } 3/2} \left[ J(J+1) - \frac{3}{4} \right] \quad (\text{II-6})$$

En résumé, le découplage de spin se traduit par l'introduction d'une légère modification, différente selon la valeur de  $\Omega$ , de la constante de rotation.

## 2) Niveaux d'énergie de l'état ${}^2\Sigma$ isolé.

Dans le cas d'un état  ${}^2\Sigma$ , les niveaux d'énergie s'écrivent :

$$E_{2\Sigma_e^+} = T_{\Sigma} + B \left[ J(J+1) + \frac{1}{4} - \left( J + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (\text{II-7})$$

$$E_{2\Sigma_f^+} = T_{\Sigma} + B \left[ J(J+1) + \frac{1}{4} + \left( J + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (\text{II-8})$$

A J donné, les niveaux f sont donc situés au dessus des niveaux e pour un état  ${}^2\Sigma^+$ . L'inverse se produit pour un état  ${}^2\Sigma^-$ .

On peut introduire un nouveau nombre quantique défini par  $N = J \pm \frac{1}{2}$ .

Pour l'état  ${}^2\Sigma_e^+$  :  $J = N + \frac{1}{2}$

$$E_{2\Sigma_e^+} = T_{\Sigma} + BN(N+1)$$

Pour l'état  ${}^2\Sigma_f^+$  :  $J = N - \frac{1}{2}$

$$E_{2\Sigma_f^+} = T_{\Sigma} + BN(N+1)$$



On retrouve l'expression usuelle des niveaux  $^2\Sigma$  dans le cas (b) de HUND qui met en évidence la dégénérescence d'ordre deux des niveaux sur N.

Nous avons supposé, jusqu'ici, les deux états  $^2\Pi$  et  $^2\Sigma$  infiniment éloignés. Qu'advient-il s'ils interagissent ?

### 3) Niveaux d'énergie des états en interaction.

Ces interactions vont intervenir à différents stades :

#### a) Par couplage spin-orbite.

Rappelons un point important :  $H_{SO}$  n'a d'éléments de matrice qu'entre états ayant même valeur de  $\Omega$ , ce qui correspond pour un état  $|\Lambda, \Sigma\rangle$  donné, à un autre état  $|\Lambda' = \Lambda \pm 1, \Sigma' = \Sigma \mp 1\rangle$ . A cette règle, s'ajoute l'interdiction des interactions e - f.

C'est la partie  $\frac{1}{2}(\ell^+ s^- + \ell^- s^+)$  de  $H_{SO}$  qui va intervenir pour l'interaction  $^2\Sigma - ^2\Pi$ , donnant l'élément de couplage :

$$\langle ^2\Pi_{1/2} | H_{SO} | ^2\Sigma_{1/2} \rangle = \xi$$

#### b) Par découplage de $\vec{L}$

Les termes non diagonaux en  $\Lambda$  mais diagonaux en S sont de deux types :

- les termes diagonaux en  $\Omega$  :  $\Delta\Omega = 0$

$$\Delta S = 0, \Delta\Lambda = \pm 1, \Delta\Sigma = \mp 1$$

ils s'écrivent :

$$\begin{aligned} \langle \Lambda = 1, \Omega = \frac{1}{2}, v_1 | \frac{1}{2\mu r^2} L^+ s^- | \Lambda = 0, \Omega = \frac{1}{2}, v_2 \rangle &= \langle v_1 | \frac{1}{2\mu r^2} | v_2 \rangle \langle ^2\Pi | L^+ | ^2\Sigma \rangle \\ &= 2\eta \end{aligned}$$

• les éléments non diagonaux en  $\Omega$  :  $\Delta\Omega = \pm 1$

$$\Delta S = 0, \Delta L = \pm 1, \Delta \Sigma = 0$$

ils s'écrivent :

$$\begin{aligned} \langle \Lambda = 1, \Omega = \frac{1}{2}, v_1 | -\frac{1}{2\mu r^2} J^- L^+ | \Lambda = 0, \Omega = -\frac{1}{2}, v_2 \rangle &= -\langle v_1 | \frac{1}{2\mu r^2} | v_2 \rangle \langle {}^2\Pi | L^+ | {}^2\Sigma \rangle \sqrt{J(J+1) + \frac{1}{4}} \\ &= -2\eta \left( J + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} \langle \Lambda = 1, \Omega = \frac{3}{2}, v_1 | -\frac{1}{2\mu r^2} J^- L^+ | \Lambda = 0, \Omega = \frac{1}{2}, v_2 \rangle &= -\langle v_1 | \frac{1}{2\mu r^2} | v_2 \rangle \langle {}^2\Pi_{3/2} | L^+ | {}^2\Sigma \rangle \sqrt{J(J+1) - \frac{3}{4}} \\ &= -2\eta \sqrt{\left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right)} \end{aligned}$$

Les fonctions d'onde symétrisées de l'état  ${}^2\Sigma$  sont :

$$|{}^2\Sigma^+(e)\rangle \text{ ou } |{}^2\Sigma^-(f)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |0, \frac{1}{2}\rangle + |0, -\frac{1}{2}\rangle \right]$$

$$|{}^2\Sigma^+(f)\rangle \text{ ou } |{}^2\Sigma^-(e)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |0, \frac{1}{2}\rangle - |0, -\frac{1}{2}\rangle \right]$$

Moyennant la convention de corrélation des états moléculaires avec un état pair de l'atome uni, les fonctions d'onde de l'état  ${}^2\Pi$  s'écrivent :

$$|{}^2\Pi_{1/2}(e)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |1, -\frac{1}{2}\rangle + |-1, \frac{1}{2}\rangle \right]$$

$$|{}^2\Pi_{1/2}(f)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |1, -\frac{1}{2}\rangle - |-1, \frac{1}{2}\rangle \right]$$

$$|{}^2\Pi_{3/2}(e)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |1, \frac{1}{2}\rangle + |-1, -\frac{1}{2}\rangle \right]$$

$$|{}^2\Pi_{3/2}(f)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |1, \frac{1}{2}\rangle - |-1, -\frac{1}{2}\rangle \right]$$

Les éléments de matrice entre états de symétrie de Kronig s'écrivent alors :

$$\langle {}^2\Pi_{1/2}(e) | H_{SO} + H_R | {}^2\Sigma^+(e) \rangle = \xi + 2\eta - 2\eta \left( J + \frac{1}{2} \right) = \xi - 2\eta \left( J - \frac{1}{2} \right)$$

$$\langle {}^2\Pi_{1/2}(f) | H_{SO} + H_R | {}^2\Sigma^+(f) \rangle = \xi + 2\eta + 2\eta \left( J + \frac{1}{2} \right) = \xi + 2\eta \left( J + \frac{3}{2} \right)$$

$$\langle {}^2\Pi_{3/2}(e) | H_R | {}^2\Sigma_{1/2}(e) \rangle = \langle {}^2\Pi_{3/2}(f) | H_R | {}^2\Sigma_{1/2}(f) \rangle = -2\eta \sqrt{\left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{4} \right)}$$

Ces différentes interactions introduisent donc des termes supplémentaires dans l'expression des niveaux d'énergie : le déplacement 0 de l'origine de l'état  ${}^2\Pi_{1/2}$ , le dédoublement p pour l'état  ${}^2\Pi$  et le dédoublement  $\gamma$  pour l'état  ${}^2\Sigma$ .

#### 4) Dédoublements p et $\gamma$ des états ${}^2\Pi$ et ${}^2\Sigma$

D'après les expressions du paragraphe précédent, on peut obtenir une formule littérale approchée qui donne le dédoublement  $\Lambda$  de l'état  ${}^2\Pi_{1/2}$  (LEFEBVRE BRION [14]). En utilisant la théorie des perturbations du second ordre, on peut dire que le niveau  ${}^2\Pi_{1/2}(e)$

est repoussé de la quantité : 
$$\frac{\left| \xi - 2\eta \left( J - \frac{1}{2} \right) \right|^2}{E_\Pi - E_\Sigma}$$

Le niveau  ${}^2\Pi_{1/2}(f)$  est repoussé de 
$$\frac{\left| \xi + 2\eta \left( J + \frac{3}{2} \right) \right|^2}{E_\Pi - E_\Sigma}$$

La différence est donc :

$$\Delta E(f) - \Delta E(e) = \frac{4\eta \xi \left( J + \frac{3}{2} \right) + 4\eta \xi \left( J - \frac{1}{2} \right)}{E_\Pi - E_\Sigma}$$

en négligeant les termes en  $\eta^2$

$$\Delta E(f) - \Delta E(e) = \frac{8\eta \xi \left( J + \frac{1}{2} \right)}{E_\Pi - E_\Sigma} = p \left( J + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.10})$$

De même, le niveau f de l'état  $2\Sigma^+$  sera repoussé vers le haut d'une quantité plus grande que le niveau e.

$$\Delta E(e) - \Delta E(f) = \frac{8\eta \xi \left(J + \frac{1}{2}\right)}{E_{\pi} - E_{\Sigma}} = \gamma \left(J + \frac{1}{2}\right) \quad (\text{II-11})$$

On peut donc écrire :

$$p = \gamma = \frac{8\eta \xi}{E_{\pi} - E_{\Sigma}}$$

Le calcul établi pour une transition  $2\Sigma^+ - 2\Pi$  peut se faire pour une transition  $2\Sigma^- - 2\Pi$ . Alors p et  $\gamma$  changent de signe, ce qui se traduit par l'interversion des niveaux e et f.

Si nous nous plaçons dans l'hypothèse de pure précession, les intégrales  $2\eta$  et  $2\xi$  prennent alors les valeurs respectives  $B\sqrt{L(L+1)}$  et  $A\sqrt{L(L+1)}$ . On peut donc en déduire :

$$p = \gamma = \frac{2AB L(L+1)}{E_{\pi} - E_{\Sigma}} \quad (\text{II-12})$$

Ces résultats ont été établis en négligeant les termes supérieurs à  $J^2$ , ce qui a pour effet de négliger le dédoublement sur la composante  $2\Pi_{3/2}$ . MULLIKEN et CHRISTY [15] ont montré, à partir des calculs de VAN VLECK [16] que le dédoublement  $\Lambda$  intervenait sur la composante  $2\Pi_{3/2}$

$$\begin{aligned} \Delta E(e) - \Delta E(f) &= - \left| \left( \frac{P}{Y^2} \right) + \left( \frac{2q}{Y} \right) \right| \left( J + \frac{1}{2} \right) \left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right) \quad \text{où } Y = \frac{A}{B} \\ &= a \left( J + \frac{1}{2} \right) \left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right) \end{aligned}$$

où, dans l'hypothèse de pure précession  $q = \frac{2B^2 L(L+1)}{E_{\pi} - E_{\Sigma}}$

Cependant, l'approximation à une seule configuration est souvent insuffisante pour rendre compte des paramètres expérimentaux. Nous reviendrons donc sur ces calculs car on observe, dans CuO, des dédoublements importants qui ne peuvent être représentés par les expressions ci-dessus.

VI. CALCUL DES NIVEAUX D'ENERGIE D'UN ETAT  ${}^2\Delta$

1) Niveaux d'énergie d'un état  ${}^2\Delta$  isolé.

Avec les mêmes conventions (§ II) que pour l'état  ${}^2\Pi$ , nous pouvons écrire les fonctions symétrisées pour un état  ${}^2\Delta$  :

$$|{}^2\Delta_{3/2} (e) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |2, -\frac{1}{2} \rangle + |-2, \frac{1}{2} \rangle \right]$$

$$|{}^2\Delta_{3/2} (f) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |2, -\frac{1}{2} \rangle - |-2, \frac{1}{2} \rangle \right]$$

$$|{}^2\Delta_{5/2} (e) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |2, \frac{1}{2} \rangle + |-2, -\frac{1}{2} \rangle \right]$$

$$|{}^2\Delta_{5/2} (f) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |2, \frac{1}{2} \rangle - |-2, -\frac{1}{2} \rangle \right]$$

Dans cette base, nous construisons la matrice d'énergie de l'état  ${}^2\Delta$  (tableau II) dont la diagonalisation fournit les niveaux d'énergie.

$$E({}^2\Delta_{3/2}) = T_{\Delta} + B\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - 4B - \sqrt{A(A-4B)} + B^2\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (\text{II-13})$$

$$E({}^2\Delta_{5/2}) = T_{\Delta} + B\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - 4B + \sqrt{A(A-4B)} + B^2\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (\text{II-14})$$

Nous pouvons développer le radical dans le cas où le rapport  $\frac{B}{A}$  est petit. On obtient alors l'expression des niveaux d'énergie des états  ${}^2\Delta$  dans le cas (a).

$$E({}^2\Delta_{3/2}) = T_{\Delta} - (A-2B) + B \left[ 1 - \frac{B}{2(A-2B)} \right] \left[ J(J+1) - \frac{15}{4} \right] \quad (\text{II-13})$$

$$E({}^2\Delta_{5/2}) = T_{\Delta} + (A-2B) + B \left[ 1 + \frac{B}{2(A-2B)} \right] \left[ J(J+1) - \frac{15}{4} \right] \quad (\text{II-14})$$

La solution se rapproche de celle obtenue en l'absence de mélange si on définit les grandeurs effectives.

$$B_{\text{eff}}^{3/2} = B \left[ 1 + \frac{B}{2(A-2B)} \right] \quad (\text{II-15})$$

## 2) Niveaux d'énergie des états en interaction.

L'interaction de l'état  ${}^2\Delta_{3/2}$  avec les états  ${}^2\Sigma$  de la molécule par l'intermédiaire du couplage avec les états  ${}^2\Pi$  crée un dédoublement  $\Lambda$  qui apparaît au quatrième ordre de la théorie des perturbations et, est proportionnel à  $(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})(J + \frac{1}{2})$

Quant à la composante  ${}^2\Delta_{5/2}$ , l'effet de dédoublement  $\Lambda$  y apparaît à un ordre encore plus élevé et, est proportionnel à  $(J - \frac{1}{2})^2 (J + \frac{3}{2})^2 (J + \frac{1}{2})$ .

Si on néglige ces dédoublements très faibles, les niveaux d'énergie seraient ceux donnés par les équations (II-13) et (II-14).

## VII. CORRECTION DUE A LA DISTORSION CENTRIFUGE.

Les calculs conduisant aux niveaux d'énergie des différents états ont été précédemment établis avec le modèle du rotateur rigide. L'interaction entre la vibration et la rotation crée la distorsion centrifuge qui peut être traitée comme une perturbation des niveaux d'énergie du rotateur rigide.

Il faut alors considérer que l'expression de  $H_R$  s'écrit :

$$H_R = B(Q) \hbar^{-2} \left[ (J_x - L_x - S_x)^2 + (J_y - L_y - S_y)^2 \right]$$

où  $B(Q)$  n'est plus une constante mais dépend de la distorsion  $Q = r - r_e$ .

$$B(Q) = \frac{1}{2\mu(Q + r_e)^2}$$

et, en faisant un développement en  $\frac{Q}{r_e}$

$$B(Q) = B_e - 2 \frac{B_e}{r_e} Q + \frac{B_e}{r_e^2} Q^2 + \dots$$

Il est alors intéressant d'appliquer une transformation de VAN VLECK au problème pour tenir compte de l'interaction de vibration. Moyennant certaines hypothèses énoncées en particulier par PAULING et WILSON [17] la correction de VAN VLECK peut s'écrire :

$\langle \Lambda S \Sigma, v, \Omega J M | - D \hbar^{-4} (R_x^2 + R_y^2)^2 | \Lambda' S \Sigma', v, \Omega' J M \rangle$  où D est une constante. On peut alors déterminer l'opérateur correspondant qu'on peut écrire :

$$- D \hbar^{-4} \left[ (J_x - L_x - S_x)^2 + (J_y - L_y - S_y)^2 \right]^2$$

Les éléments de matrice s'en déduisent. On peut les écrire comme le fait KOVACS [18] :

$$\langle \Sigma, \Omega | H_D | \Sigma, \Omega \rangle = -D \left\{ \left[ J(J+1) - \Omega^2 + S(S+1) - \Sigma^2 \right]^2 + 2 \left[ J(J+1) - \Omega^2 \right] \left[ S(S+1) - \Sigma^2 \right] + 2 \Omega \Sigma \right\}$$

$$\langle \Sigma, \Omega | H_D | \Sigma \pm 1, \Omega \pm 1 \rangle = -2D \left[ J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1) + S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1) - 1 \right] \left[ S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1) \right]^{1/2} \left[ J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1) \right]^{1/2}$$

$$\langle \Sigma, \Omega | H_D | \Sigma \pm 2 ; \Omega \pm 2 \rangle = -D \left\{ \left[ S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1) \right] \left[ S(S+1) - (\Sigma \pm 1)(\Sigma \pm 2) \right] \left[ J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1) \right] \left[ J(J+1) - (\Omega \pm 1)(\Omega \pm 2) \right] \right\}^{1/2}$$

L'action de la distorsion centrifuge ne se limite pas à donner une dépendance en  $J(J+1)$  à la constante de rotation  $B_v$  de chaque niveau de vibration  $v$ . Elle se traduit de la même façon sur les

paramètres intervenant dans la structure de rotation. Ainsi, on aura (VESETH [19]) :

$$\text{Constante spin-orbite } A_v(J) = A_v + 2A_j J(J+1)$$

$$\text{Dédoublément } \Lambda \quad p_v(J) = p_v + p_j J(J+1)$$

$$\text{Dédoublément de spin } \gamma_v(J) = \gamma_v + \gamma_j J(J+1)$$

Dans le chapitre VI, nous serons amenés à interpréter l'origine des paramètres de distorsion centrifuge. Nous montrerons qu'ils incluent d'autres effets qui peuvent être prépondérants dans la valeur effective du paramètre.

## VII. CONCLUSION.

Ainsi, tous les éléments matriciels ayant été définis, on peut en déduire les niveaux d'énergie, soit par diagonalisation directe du hamiltonien, soit par le développement en formules analytiques qui rendent mieux compte à l'expérimentateur des ordres de grandeurs des phénomènes.

En résumé, les niveaux d'énergie de rotation des différents états que nous rencontrerons obéissent aux formules suivantes :

$${}^2\Sigma : \quad F_{1^2\Sigma^+}^{(e)} = F_{1^2\Sigma^-}^{(f)} = B_v N(N+1) - D_v N^2(N+1)^2 + \frac{1}{2} \gamma N \quad \text{avec } N = J - \frac{1}{2}$$

$$F_{2^2\Sigma^+}^{(f)} = F_{2^2\Sigma^-}^{(e)} = B_v N(N+1) - D_v N^2(N+1)^2 - \frac{1}{2} \gamma (N+1) \quad \text{avec } N = J + \frac{1}{2}$$

$${}^2\Pi_i : \quad F_{2(2\Pi_{1/2})}^{(e)} = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \mp p(J + \frac{1}{2})$$

$$F_{1(2\Pi_{3/2})}^{(e)} = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \pm a(J + \frac{1}{2})(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})$$

$${}^2\Delta_i : \quad F_{1^2\Delta_{5/2}}^{(e)} = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2$$

$$F_{2^2\Delta_{3/2}}^{(e)} = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2$$



e	$ ^2\Sigma_{1/2}^+\rangle$	$ ^2\Pi_{1/2}\rangle$	$ ^2\Pi_{3/2}\rangle$
$ ^2\Sigma_{1/2}^+\rangle$	$T_\Sigma + B_\Sigma \left[ J(J+1) + \frac{1}{4} \right] - B \left( J + \frac{1}{2} \right)$	$\xi - 2\eta \left( J - \frac{1}{2} \right)$	$-2\eta \sqrt{\left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right)}$
$ ^2\Pi_{1/2}\rangle$	$\xi - 2\eta \left( J - \frac{1}{2} \right)$	$T_\pi - \frac{A}{2} + B_\pi \left[ J(J+1) + \frac{1}{4} \right]$	$-B_\pi \sqrt{\left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right)}$
$ ^2\Pi_{3/2}\rangle$	$-2\eta \sqrt{\left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right)}$	$-B_\pi \sqrt{\left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right)}$	$T_\pi + \frac{A}{2} + B_\pi \left[ J(J+1) - \frac{7}{4} \right]$

f	$ ^2\Sigma_{1/2}^+\rangle$	$ ^2\Pi_{1/2}\rangle$	$ ^2\Pi_{3/2}\rangle$
$ ^2\Sigma_{1/2}^+\rangle$	$T_\Sigma + B_\Sigma \left[ J(J+1) + \frac{1}{4} \right] + B \left( J + \frac{1}{2} \right)$	$\xi + 2\eta \left( J + \frac{3}{2} \right)$	$-2\eta \sqrt{\left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right)}$
$ ^2\Pi_{1/2}\rangle$	$\xi + 2\eta \left( J + \frac{3}{2} \right)$	$T_\pi - \frac{A}{2} + B_\pi \left[ J(J+1) + \frac{1}{4} \right]$	$-B_\pi \sqrt{\left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right)}$
$ ^2\Pi_{3/2}\rangle$	$-2\eta \sqrt{\left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right)}$	$-B_\pi \sqrt{\left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right)}$	$T_\pi + \frac{A}{2} + B_\pi \left[ J(J+1) - \frac{7}{4} \right]$

Tableau I Matrices "e" et "f" des états  $^2\Sigma^+$  et  $^2\Pi$ .



	$ ^2\Delta_{3/2} \begin{pmatrix} e \\ f \end{pmatrix}$	$ ^2\Delta_{5/2} \begin{pmatrix} e \\ f \end{pmatrix}$
$ ^2\Delta_{3/2} \begin{pmatrix} e \\ f \end{pmatrix} >$	$E_{\Delta} - A_{\Delta} - \frac{7}{4} B_{\Delta} + B_{\Delta} J(J+1)$	$-B_{\Delta} \sqrt{\left(J - \frac{3}{2}\right) \left(J + \frac{5}{2}\right)}$
$ ^2\Delta_{5/2} \begin{pmatrix} e \\ f \end{pmatrix} >$	$-B_{\Delta} \sqrt{\left(J - \frac{3}{2}\right) \left(J + \frac{5}{2}\right)}$	$E_{\Delta} + A_{\Delta} - \frac{23}{4} B_{\Delta} + B_{\Delta} J(J+1)$

Tableau II Matrice "e,f" d'un état  $^2\Delta$  isolé.



- [1] J.T. HOUGEN      The calculation of rotational energy levels and  
rotational line intensities in diatomic molecules.  
National Bureau of Standards (1970).
- [2] F. HUND            Z. Physik, 42 93 (1927)
- [3] M. BORN et J.R. OPPENHEIMER  
Ann. Physik 84 (1927)
- [4] J.H. VAN VLECK    Rev. Mod. Phys., 23 213 (1951)
- [5] W. HEISENBERG et P. JORDAN  
Z. Phys., 37 268 (1926)
- [6] G. HERZBERG      Spectra of diatomic molecules. VAN NOSTRAND Co. Inc.  
New York.
- [7] I. KÖPP et J.T. HOUGEN  
Can. J. Phys., 45 2581 (1967)
- [8] J.M. BROWN, J.T. HOUGEN, K.P. KUBER, J.W.C. JOHNS, I. KÖPP,  
H. LEFEBVRE-BRION, A.J. MERER, D.A. RAMSAY, J. ROSTAS et R.N. ZARE  
J. Mol. Spectros., 55 500 (1975)
- [9] P.R. BUNKER      J. Mol. Spectros., 28 422 (1968)
- [10] E. ISHIGURO et M. KOBORI  
J. Phys. Soc. (Japan), 22 263 (1967)
- [11] S. LEACH          Acta Physica Polon., 34 705 (1968)
- [12] R.S. MULLIKEN    J. Phys. Chem., 41 5 (1937)
- [13] E.L. HILL et J.H. VAN VLECK  
Phys. Rev., 32 250 (1923)
- [14] H. LEFEBVRE-BRION    Conférences données au G.E.S.E.M.
- [15] R.S. MULLIKEN et A. CHRISTY  
Phys. Rev., 38 87 (1931)

- [16] J.M. VAN VLECK Phys. Rev., 33 467 (1929)
- [17] L. PAULING et E.B. WILSON  
Introduction to Quantum Mechanics  
(Mc. Graw Hill Book Co. New York)
- [18] I. KOVACS Rotational Structure in the Spectra of diatomic  
molecules (A. Hilger London (1969))
- [19] L. VESETH J. Phys. B. Atom. Mol. Phys., 3 1677 (1970)

### Chapitre III.

#### SCHEMA GENERAL D'ANALYSE

#### I. CARACTERISATION DES BRANCHES POUR LES TRANSITIONS METTANT EN JEU LES ETATS $^2\Sigma$ , $^2\Pi$ et $^2\Delta$ .

Dans les différentes transitions analysées, l'état de plus basse énergie est un état  $^2\Pi$  ; nous allons donc caractériser les transitions partant d'un niveau supérieur  $^2\Sigma$ ,  $^2\Pi$  ou  $^2\Delta$  vers un niveau inférieur  $^2\Pi$ .

Ces différentes transitions sont régies par les règles de sélection bien connues  $\Delta J = 0 ; \pm 1$  et  $+\leftrightarrow -$

Dans chacun des trois types de branches ( $\Delta J = 0$  branche Q,  $\Delta J = \pm 1$  branches R et P), on distinguera :

- par un premier indice (1 ou 2) les branches mettant en jeu les niveaux  $F_1$  ou  $F_2$  de l'état supérieur.

- par un deuxième indice (1 ou 2) les branches mettant en jeu les niveaux  $F_1$  ou  $F_2$  de l'état inférieur.

(Le niveau noté  $F_1$  est celui de plus basse énergie ; exemple, pour un état  $^2\Pi_i$  :  $F_1$  correspond à la composante  $^2\Pi_{3/2}$ ).

Deux indices identiques se rapportent à une branche principale ( $\Delta J = \Delta N$ ) tandis que deux indices différents ( $\Delta J \neq \Delta N$ ) se rapportent à une branche satellite. Dans ce dernier cas, l'allure de la branche sera indiquée en haut à gauche du nom de la branche (exemple :  $\Delta N = +2$  : indice S,  $\Delta N = -2$  : indice O, etc ...). Quelle que soit la transition envisagée  $^2\Sigma - ^2\Pi$ ,  $^2\Delta - ^2\Pi$ , chaque sous-bande sera caractérisée par six branches.

Dans le cas d'une transition  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$ , l'écart entre branches principales et branches satellites de même  $\Delta N$  est dû au dédoublement de spin de l'état  ${}^2\Sigma$ . Les raies correspondantes présenteront un dédoublement caractéristique linéaire en  $J$  en première approximation (cas observé dans CuSe).

Dans une transition  ${}^2\Pi - {}^2\Pi$  ou  ${}^2\Delta - {}^2\Pi$  où chaque état est proche d'un cas (a) de HUND, la notion de branche satellite n'a alors plus de signification. Les raies R et P auront deux indices identiques et les raies Q, deux indices différents. On pourra alors remplacer la nomenclature 1, 2 par la nomenclature e, f, si on connaît la parité des niveaux.

Ces différentes transitions apparaissent sur les diagrammes énergétiques des figures III, IV et V.

## II. DETERMINATION DES CONSTANTES ROTATIONNELLES.

### 1. Transition ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$ .

#### a) Etat ${}^2\Sigma$ .

Le problème consiste à déterminer les constantes  $B_v$  et  $D_v$  par la différence d'énergie entre deux niveaux consécutifs que l'on peut désigner par  $\Delta_1 F_1(N)$  et  $\Delta_1 F_2(N)$  ou deux niveaux  $(N-1)$  et  $(N+1)$  désignés par  $\Delta_2 F_1(N)$  et  $\Delta_2 F_2(N)$ . (HERZBERG (1)).

D'après les relations établies au chapitre précédent, on peut écrire :

$$\Delta_1 F_1(N) = F_1(N+1) - F_1(N) = 2B_v(N+1) - 4D_v(N+1)^3 + \frac{1}{2} \gamma + pJ \text{ avec } N = J - \frac{1}{2}$$

$$\Delta_1 F_2(N) = F_2(N+1) - F_2(N) = 2B_v(N+1) - 4D_v(N+1)^3 - \frac{1}{2} \gamma - pJ \text{ avec } N = J + \frac{1}{2}$$

Ces relations sont toutefois peu intéressantes car l'alternance de parité  $\pm$  pour les niveaux représentés dans le cas (a) ne se produit pas pour les niveaux du cas (b), et la constante  $p$  de dédoublement  $\Lambda$  de l'état  ${}^2\Pi$  intervient. Pour retrouver la même

parité  $\ell$  ou  $f$ , on prend la différence entre deux niveaux  $(N-1)$  et  $(N+1)$

$$\Delta_2 F_1(N) = F_1(N+1) - F_1(N-1) = (4B_V - 6D_V) \left(N + \frac{1}{2}\right) - 8D_V \left(N + \frac{1}{2}\right)^3 + \gamma \quad \text{avec } N = J - \frac{1}{2}$$

$$\Delta_2 F_2(N) = F_2(N+1) - F_2(N-1) = (4B_V - 6D_V) \left(N + \frac{1}{2}\right) - 8D_V \left(N + \frac{1}{2}\right)^3 - \gamma \quad \text{avec } N = J + \frac{1}{2}$$

(III-1)

Dans une transition  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$  ces dernières différences pourront être obtenues par différentes relations de combinaisons entre les différentes branches comme on peut le voir sur les diagrammes III et IV. Le choix des branches dépendra de la structure particulière du spectre. On précisera ce choix lors de chaque étude.

On obtiendra les valeurs de  $B_V$  et  $D_V$  soit par représentation graphique des différences précédentes, soit par la méthode des moindres carrés.

La détermination expérimentale de  $\gamma$  pourra se faire si la résolution permet de séparer les raies satellites des raies principales.

On a en effet :

$$F_1(N) - F_2(N) = \frac{1}{2} \gamma N + \frac{1}{2} \gamma (N+1) = \gamma \left(N + \frac{1}{2}\right)$$

b) Etat  ${}^2\Pi$ .

La méthode de détermination des constantes est analogue à celle précédemment exposée.

Pour la composante  ${}^2\Pi_{3/2}$  nous trouvons :

$$\Delta_2 F_1(J) = \left(4B_{3/2} - 6D_{3/2}\right) \left(J + \frac{1}{2}\right) - 8D_{3/2} \left(J + \frac{1}{2}\right)^3$$

$$\Delta_1 F_1(J) = 2B_{3/2} (J+1) - 4D_{3/2} (J+1)^3 \quad \text{(III-2)}$$

Pour la composante  ${}^2\Pi_{1/2}$

$$\Delta_2 F_{2\ell}(J) + \Delta_2 F_{2f}(J) = \left(8B_{1/2} - 12D_{1/2}\right) \left(J + \frac{1}{2}\right) - 16D_{1/2} \left(J + \frac{1}{2}\right)^3$$

$$\Delta_1 F_{2f} F_{2\ell}(J) = (2B_{1/2} + p) (J+1) - 4D_{1/2} (J+1)^3$$

$$\Delta_1 F_{2f} F_{2\ell}(J) = (2B_{1/2} - p) (J+1) - 4D_{1/2} (J+1)^3 \quad \text{(III-3)}$$

Dans ces différences, nous n'avons pas inclus les termes du dédoublement  $\Lambda$  en  $J^3$  ( $p_j$  dans la composante  ${}^2\Pi_{1/2}$ ,  $q$  dans la composante  ${}^2\Pi_{3/2}$ ). Nous en tiendrons compte lors des analyses particulières de spectres, dans les cas où leur influence peut être mise en évidence.

## 2. Transition ${}^2\Pi - {}^2\Pi$ .

L'absence de branche  $Q$  dans une telle transition réduit le nombre de relations de combinaison.

La nature "régulier" ou "inversé" des états ne pourra être précisée que si l'on connaît par ailleurs la nature d'un des états (le fondamental, par exemple).

Les relations de combinaison du type :

$$\begin{aligned}\Delta_2 F'(J) &= F'(J+1) - F'(J-1) = R(J) - P(J) \\ \Delta_2 F''(J) &= F''(J+1) - F''(J-1) = R(J-1) - P(J+1)\end{aligned}\quad (\text{III-4})$$

donnent les constantes des deux états puisqu'elles valent :

$$(4B_V - 6D_V) \left( J + \frac{1}{2} \right) - 8D_V \left( J + \frac{1}{2} \right)^3$$

## 3. Transition ${}^2\Delta - {}^2\Pi$ .

La présence d'une branche  $Q$  fournit de nouvelles relations :

$$\begin{aligned}\Delta_1 F'(J) &= R(J) - Q(J) = Q(J+1) - P(J+1) \\ \Delta_1 F''(J) &= R(J) - Q(J+1) = Q(J) - P(J+1)\end{aligned}\quad (\text{III-5})$$

ces quantités valent  $2B_V(J+1) - 4D_V(J+1)^3$

Si l'un des états ou les deux subissent une perturbation (dédoublement  $\Lambda$ ), il faudra en tenir compte dans les expressions précédentes.



### III. METHODES D'ANALYSE NUMERIQUE.

La détermination des constantes moléculaires se fait, dans un premier temps, par relations de combinaison. On obtient ainsi une numérotation exacte des raies et un ordre de grandeur des différentes constantes si toutefois on observe les premiers niveaux de rotation (source froide). L'affinage de ces constantes nécessite l'utilisation de programmes de calcul sur ordinateur. Nous avons utilisé le calcul bande par bande par ajustement polynomial au moyen d'une méthode de moindres carrés pondérés.

La détermination des constantes moléculaires se ramène à la résolution d'un système de  $p$  équations linéaires de la forme :

$$v_i = \sum_{k=1}^p J_{ik} \cdot C_k$$

où  $v_i$  est le nombre d'onde expérimental,  $C_k$  la  $k^{\text{ième}}$  inconnue et  $J_{ik}$  des coefficients constants connus.

Bien que le nombre d'équations soit supérieur au nombre d'inconnues, il existe une solution approchée :

$$v_i' = \sum_{k=1}^p J_{ik} \cdot C_k'$$

L'ensemble des équations peut être décrit sous forme matricielle

$$[v'] = [J] [C']$$

$[v']$  désigne la matrice unicolonne des valeurs calculées ( $n$  lignes)

$[J]$  désigne la matrice suivant le type de représentation analytique emprunté ( $n$  lignes,  $p$  colonnes)

$[C']$  désigne la matrice unicolonne des paramètres ( $p$  lignes)

Si on désigne par  $[D]$  la matrice différence entre les matrices colonnes  $[v']$  des valeurs calculées et  $[v]$  des données expérimentales, la méthode des moindres carrés consiste à rendre minimale la valeur

du produit :

$$[D^T][D] = \sum_{n=1}^n \left( v_i - \sum_{k=1}^p J_{ik} C'_k \right)^2$$

La détermination des coefficients  $C'_k$  est ramenée à la résolution de l'équation matricielle :

$$[C'] = [N^{-1}] [J^T] [v]$$

où  $[N]$  désigne la matrice normale  $[J] \cdot [J^T]$ .

La variance  $V = \frac{[D^T][D]}{n-p}$  donne la précision du calcul.

Les écarts types sur les paramètres  $C'_k$  sont déterminés à partir de la matrice variance covariance de l'estimation des paramètres.

On peut déterminer également les écarts types sur les données. L'intervalle de confiance statistique pourra alors être connu si on fait abstraction d'éventuelles erreurs systématiques. Un point important est, en outre, le choix du nombre de paramètres à introduire dans les expressions  $v_i$ . Il peut arriver que l'intervalle de confiance sur certains paramètres dépasse la valeur absolue du paramètre. On convient qu'un ensemble de paramètres est significatif si aucun d'entre-eux n'est inférieur à l'intervalle de confiance qu'on lui a associé. Ainsi, la probabilité pour qu'il ne soit pas nul dépasse 90 % si l'intervalle de confiance est pris égal à deux fois l'écart-type et si le nombre de degrés de liberté est supérieur à 5. Les aspects mathématiques de ces problèmes ont été traités en détail par LINNIK [2] et leurs implications en spectroscopie ont fait l'objet de nombreuses études (voir, par exemple, ZARE [3], ATHENOUR [4] ou BERNAGE [5]).

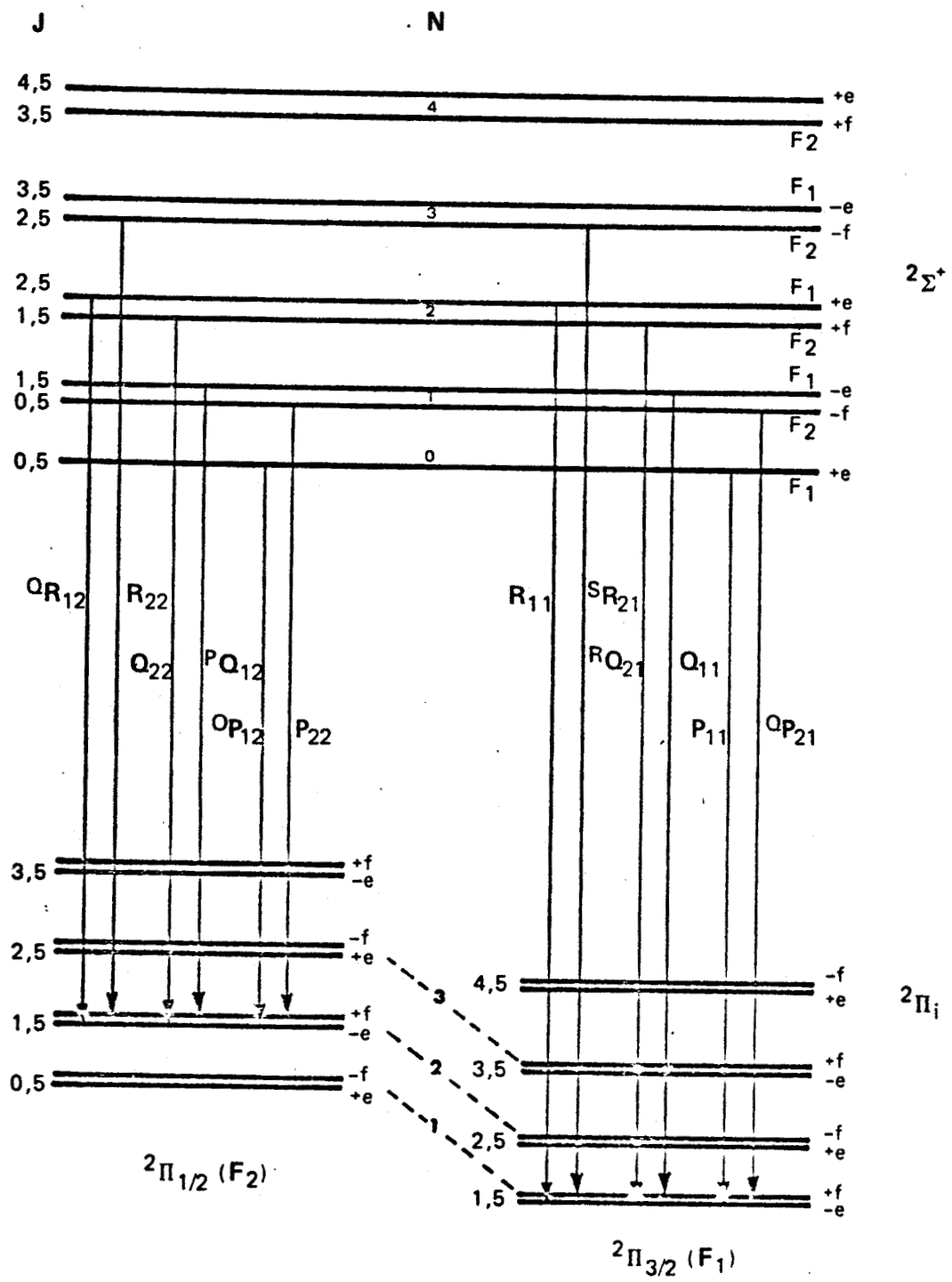


Figure III Diagramme d'énergie d'une transition  $2\Sigma^+ - 2\Pi_i$ .



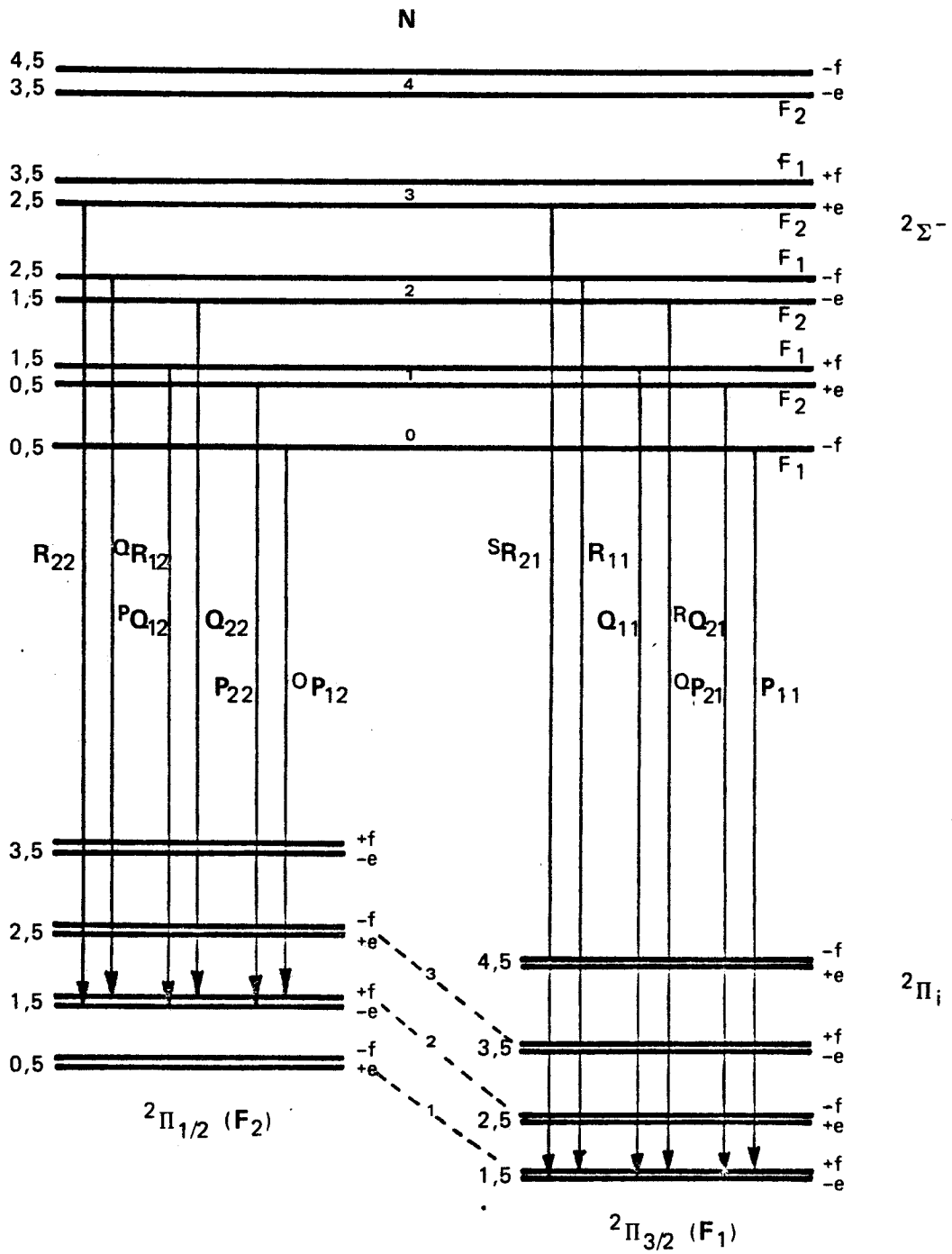


Figure IV Diagramme d'énergie d'une transition  $2\Sigma^- - 2\Pi_i$ .



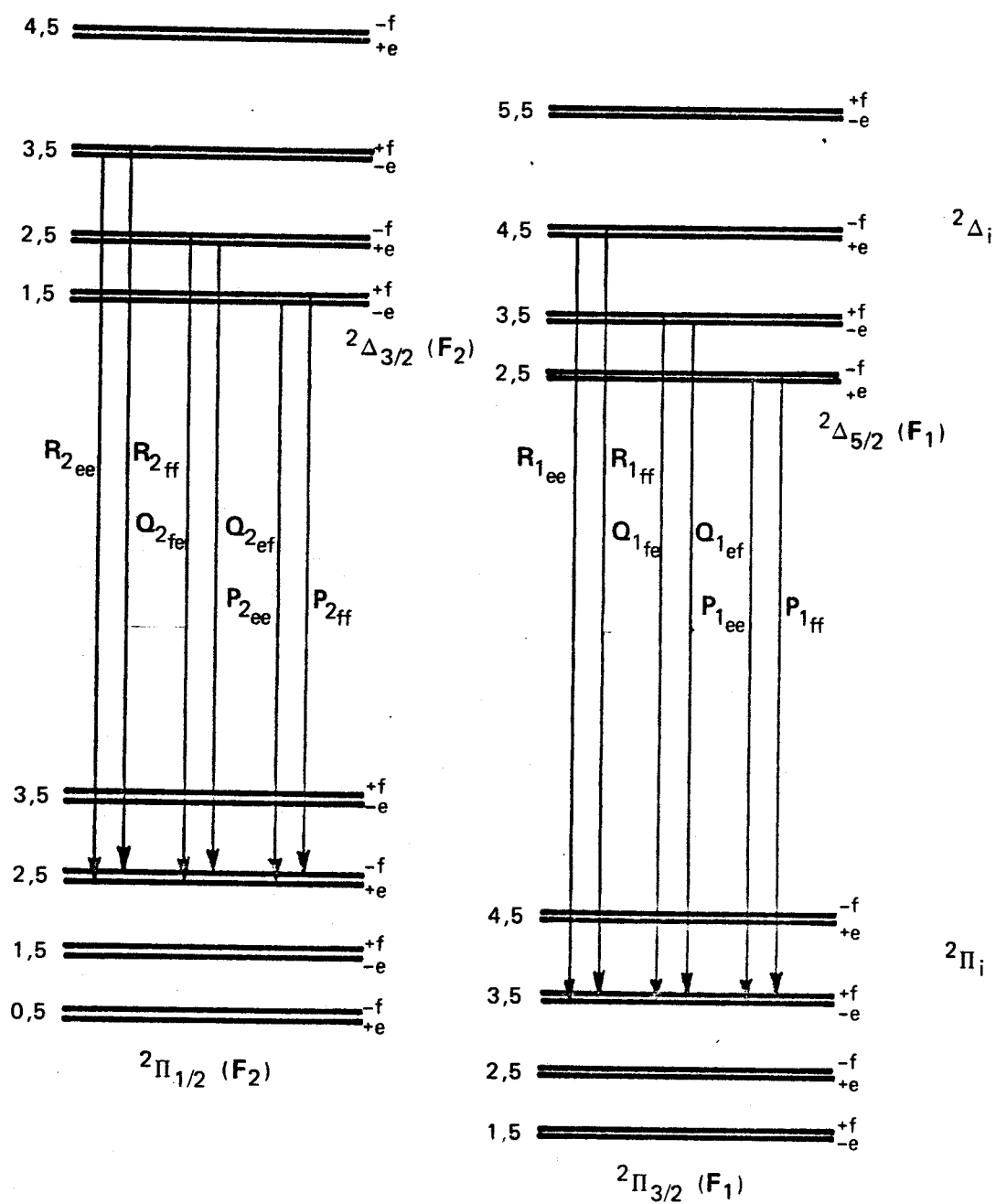


Figure V Diagramme d'énergie d'une transition  $2\Delta_i - 2\Pi_i$ .



- [1] G. HERZBERG      Spectra of diatomic molecules. VAN NOSTRAND Co. Inc.  
New York (1950)
  
- [2] Y.V. LINNIK      "Méthode des moindres carrés". Dunod, Paris (1963).
  
- [3] R.N. ZARE, A.L. SCHMELTEKOFF, W.J. WARROP *et* D.L. ALBRITTON.  
J. Mol. Spectrosc. 46 37 (1973)
  
- [4] C. ATHENOUR      Thèse, Nice (1975).
  
- [5] P. BERNAGE      Thèse, Lille (1976).

## Chapitre IV.

### ANALYSE DES SPECTRES VISIBLES DE CuTe et CuSe

L'étude de la structure électronique et du mode de liaison dans les oxydes d'éléments de transition nous a conduit à nous intéresser en particulier à CuO. Le spectre de cette molécule, bien que mis en évidence depuis 1912 (HERTENSTEIN [1]) était alors l'objet d'interprétations diverses et souvent contradictoires. Il nous est alors apparu utile d'obtenir parallèlement des renseignements sur les autres composés du cuivre avec les éléments de la colonne de l'oxygène.

L'étude de CuS a été faite par BIRON [2]. Il est intéressant de noter que la transition observée vers 5800 Å est analogue à la transition  $A^2\Sigma - X^2\Pi_1$  du système orangé de CuO. L'état fondamental est un  $^2\Pi$  inversé avec large dédoublement spin-orbite ( $A = -430 \text{ cm}^{-1}$ ).

Nous avons étudié à la même époque les spectres de CuTe et CuSe. La structure de la transition vers 6000 Å de la molécule CuSe s'inscrit dans le schéma des transitions de CuO et CuS. On y retrouve une transition  $^2\Sigma - ^2\Pi_1$  vers un état fondamental  $^2\Pi_1$  dont le dédoublement spin-orbite atteint  $1590 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre de CuTe présente une structure différente. L'accroissement du moment d'inertie de la molécule modifie le couplage des moments orbitaux. On retrouve toutefois un état  $^2\Pi$  comme état fondamental.

L'analyse des systèmes verts de CuSe et CuTe a fait l'objet de publications. Nous insérons ici une reproduction de ces articles, que nous ferons suivre de compléments et commentaires.

## ARTICLE n° 1

J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., Vol. 8, No. 8, 1975. Printed in Great Britain © 1975

## Spectre visible de la molécule $^{63}\text{Cu}^{130}\text{Te}$ : analyse vibrationnelle et analyse rotationnelle du système rouge

Y Lefebvre et J L Bocquet

Laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques, Équipe de Recherche associée au CNRS no 303, UER de Physique Fondamentale, Université des Sciences et Techniques de Lille, 59 650-Villeneuve d'Ascq, France

Reçu 8 Octobre 1974, présentation définitive 21 Janvier 1975

**Résumé.** Nous avons étudié à grande dispersion le spectre d'émission de la molécule CuTe. Outre le système A-x déjà observé, nous avons mis en évidence un nouveau système B-x situé à  $1700\text{ cm}^{-1}$  vers le violet de A-x.

L'analyse vibrationnelle du système rouge A-x a été faite. L'analyse de rotation de plusieurs bandes de A-x montre qu'il s'agit d'une transition  $\Delta\Omega = 0$ , et a permis de déduire les constantes moléculaires suivantes

Etat	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$B_e(\text{cm}^{-1})$	$D_{e,x}(\text{cm}^{-1})$	$r_e(\text{Å})$
A	15991.92	200.58	2.009	0.06730	$3.41 \times 10^{-8}$	2.431
x	0	252.67	0.701	0.07205	$2.65 \times 10^{-8}$	2.349

L'analyse de vibration du système vert a permis de l'attribuer à une transition B-x vers le même état inférieur que le système rouge.

**Abstract.** High dispersion emission spectra of the CuTe molecule have been observed. Apart from the previously reported A-x system, there is a new B-x system at wavenumbers about  $1700\text{ cm}^{-1}$  greater. The vibrational analysis of the A-x system has been performed. The rotational analysis of several bands of this system allows us to assign them to a  $\Delta\Omega = 0$  transition and to give the following specific constants:

State	$T_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$B_e(\text{cm}^{-1})$	$D_{e,x}(\text{cm}^{-1})$	$r_e(\text{Å})$
A	15991.92	200.58	2.009	0.06730	$3.41 \times 10^{-8}$	2.431
x	0	252.67	0.701	0.07205	$2.65 \times 10^{-8}$	2.349

From a vibrational analysis, the green system is assigned to a B-x transition with the same lower state as the red system.

### 1. Introduction

En 1963, Maheshwari et Sharma signalent l'existence d'un système de bandes situé dans le rouge appartenant au spectra de la molécule CuTe et en donnent une formule vibrationnelle approchée. La faible dispersion du spectrographe qu'ils ont utilisé ne leur a pas permis de mettre en évidence le double effet isotopique du cuivre et du tellure.



Nous avons photographié le spectre avec un spectrographe à réseau de quatre mètres de distance focale dont la dispersion dans le domaine de longueurs d'onde 6100–6900 Å atteint  $0.7 \text{ \AA mm}^{-1}$  avec une résolution effective supérieure à 350 000. L'observation des premiers films nous a incités à utiliser des isotopes enrichis

## 2. Experimentation et résultats

On obtient le spectre de la molécule CuTe en émission thermique dans un four de King vers  $1900^\circ\text{C}$ , température légèrement inférieure à la température minimale nécessaire pour qu'apparaisse le spectre d'émission de  $\text{Cu}_2$  étudié par Kleman et Lindqvist (1954) et par Ruamps (1954). Le spectre de  $\text{Te}_2$  (Rosen 1970) disparaît après quelques minutes de chauffage. On observe alors deux systèmes l'un dans le rouge (signalé par Maheshwari et Sharma) l'autre dans le vert. Ce deuxième système apparaît faiblement et les têtes de bandes sont très floues. Les spectres obtenus avec le cuivre naturel (deux isotopes) et le tellure naturel (huit isotopes) sont évidemment inexploitable en vue d'une analyse rotationnelle. Par contre ceux que l'on obtient avec les isotopes enrichis en tellure 130 (99.49%) et en cuivre 63 (99.43%) présentent une structure de rotation bien résolue.

## 3. Analyse vibrationnelle

### 3.1. Le système rouge

Le système rouge est formé de huit séquences de bandes dégradées vers les grandes longueurs d'onde. L'analyse des deux systèmes obtenus à partir de tellure 130 et de cuivre naturel (l'abondance relative des isotopes est  $69.1 \text{ } 30.9\%$  et la constante caractéristique moléculaire  $\rho = 0.98958$ ) permet une identification et un classement précis des bandes.

Les nombres d'ondes dans le vide des têtes de bandes sont groupés dans le tableau 1(a). Le traitement de ces données par une méthode de moindres carrés permet d'en tirer les constantes vibrationnelles suivantes pour la molécule  $^{63}\text{Cu}^{130}\text{Te}$  (valeurs en  $\text{cm}^{-1}$ ):

$$\begin{aligned} \nu_e &= 15\,991.92 & \omega'_e &= 200.58 & \omega''_e &= 252.67 \\ \omega'_e x'_e &= 2.009 & \omega''_e x''_e &= 0.701. \end{aligned}$$

L'écart type est de l'ordre de  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2. Le système vert

Le système vert est beaucoup moins intense que le précédent et les quelques têtes observées sont très peu contrastées. Pour obtenir ces bandes, on doit augmenter la température du four; alors viennent se superposer les bandes du système  $\Lambda^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$  de  $\text{Cu}_2$ . Les nombres d'ondes des têtes figurant au tableau 1(b) comportent une erreur probable de plusieurs dixièmes de  $\text{cm}^{-1}$ . Il est toutefois intéressant de remarquer que l'on retrouve la fréquence de  $253 \text{ cm}^{-1}$  dans l'état inférieur. La fréquence de l'état supérieur, de l'ordre de  $170 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  semble s'écarter nettement de celle de l'état supérieur du système rouge.

**Tableau 1.** Nombres d'ondes des têtes de bandes du spectre visible de la molécule CuTe.

(a)

$v' v''$	$\nu_T(\text{cm}^{-1})$	$\nu_T(\text{cm}^{-1})$	$v' v$	$\nu_T(\text{cm}^{-1})$	$\nu_T(\text{cm}^{-1})$
0-0	15965.65	(15965.90)	0-3	15215.73+	(15223.70+)
1-1	15910.85		1-4	15165.44	(15173.77)
2-2	15853.38+		2-5	15112.07	(15121.18)
1-0	16162.12	(16160.27)	3-6	15056.76	
2-1	16103.42	(16102.25)	4-7	15998.48+	
2-0	16354.52		0-4	14969.29+	(14980.06+)
3-1	16292.04	(16289.00+)	1-5	14919.87+	
4-2	16226.52+		2-6	14868.08	
0-1	15714.43	(15717.18)	3-7	14813.93+	
1-2	15660.78	(15664.58+)	4-8	14756.40+	
0-2	15464.52	(15469.61)	3-8	14572.50	
1-3	15412.42	(15418.29)	4-9	14517.37	(14532.61+)
2-4	15358.15	(15364.78)	5-10	14459.14	(14475.09)
3-5	15301.04+				

Les nombres d'ondes entre parenthèses correspondent à la molécule  $^{65}\text{Cu}^{130}\text{Te}$ .

(b)

$v' v''$	$\nu_T(\text{cm}^{-1})$	$v' v''$	$\nu_T(\text{cm}^{-1})$
0-0	17704.5	1-0	17872.6+
1-1	17620.2+	2-0	18039.3
0-1	17450.9	3-0	18198.9+
0-2	17200.6+		

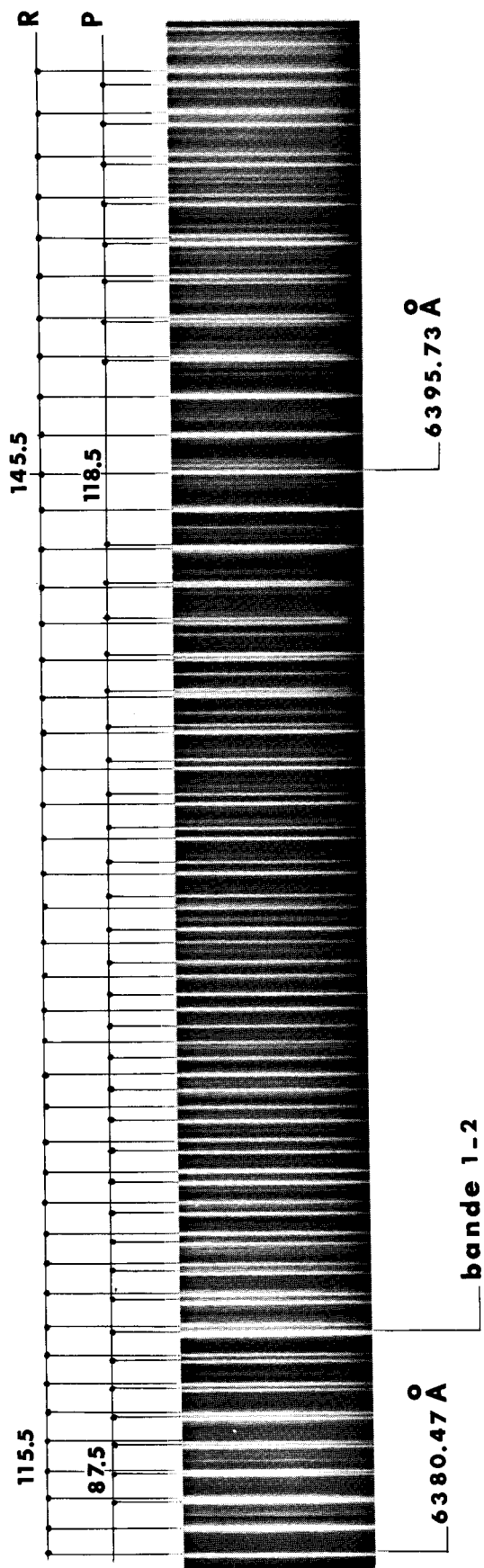
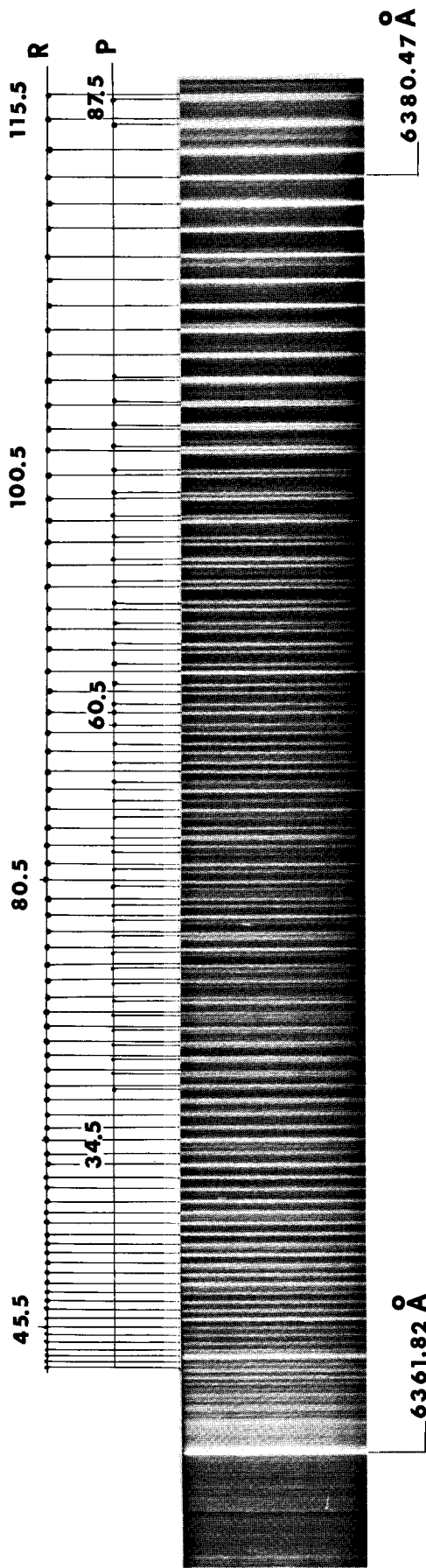
Les têtes marquées + sont peu sûres.

#### 4. Analyse rotationnelle

La structure de rotation est parfaitement résolue à quelques  $\text{cm}^{-1}$  de la tête, dans les bandes 0-0, 0-1, 0-2 et 1-0 du système rouge A-X. Les bandes analysées (tableaux 2 à 5) sont constituées d'une branche P et d'une branche R de même intensité sans doublement apparent. L'absence de branche Q fait penser à une transition caractérisée par  $\Delta\Omega = 0$ . On peut retenir l'hypothèse d'une transition  ${}^2\Pi-{}^2\Pi$  dans le cas a de Hund, ou pour des molécules lourdes comme CuTe l'hypothèse d'un cas de couplage c de Hund (Veseth 1973). En première approximation le terme spectral dépendant de  $J$  peut donc s'écrire quelque soit le cas de couplage a ou c:

$$E(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2.$$

Par suite de l'absence de branche Q et de l'impossibilité de résoudre le spectre de rotation près de la tête on ne peut parvenir à la numérotation exacte des raies si l'on étudie les bandes indépendamment les unes des autres. Par contre le traitement numérique des polynômes du quatrième degré en  $J$  pour les bandes ayant un niveau commun de vibration, permet de déterminer de façon univoque les coefficients  $B'$  et  $D'$  pour les bandes (0-0) et (0-1) et les coefficients  $B''$  et  $D''$  pour les bandes (0-0) et (1-0).



Structure rotationnelle de la bande 0-1 du système A - X (molécule  $^{63}\text{Cu } ^{130}\text{Te}$ ).



Spectre visible de la molécule  $^{63}\text{Cu}^{130}\text{Te}$ 

1325

Tableau 2. Spectre visible de la molécule  $^{63}\text{Cu}^{130}\text{Te}$ : nombres d'ondes des raies de rotation de la bande 0-0 du système  $\Lambda$ -X.

J	R	P	J	R	P	J	R	P
27.5	—	15957.18	67.5	15951.06	15932.96	107.5	15921.06	15892.46
28.5	—	56.79	68.5	50.54	32.12	108.5	20.05	91.19
29.5	—	56.38	69.5	49.99	—	109.5	19.08	89.95
30.5	—	55.89	70.5	49.43	—	110.5	18.07	88.70
31.5	—	55.51	71.5	48.84	29.45	111.5	17.09	87.47
32.5	—	55.07	72.5	48.25	28.78	112.5	16.10	86.17
33.5	—	54.60	73.5	47.66	27.95	113.5	15.04	84.92
34.5	—	54.11	74.5	47.07	27.05	114.5	14.05	83.60
35.5	—	53.62	75.5	46.44	26.13	115.5	12.97	82.29
36.5	—	53.16	76.5	45.81	25.24	116.5	11.92	80.99
37.5	—	52.66	77.5	45.18	24.37	117.5	10.85	79.67
38.5	—	52.13	78.5	44.53	23.44	118.5	09.77	78.31
39.5	—	51.61	79.5	43.87	22.54	119.5	08.63	76.97
40.5	—	51.06	80.5	43.23	21.60	120.5	07.55	75.63
41.5	—	50.54	81.5	—	20.66	121.5	06.41	74.24
42.5	—	49.99	82.5	—	19.72	122.5	05.28	72.86
43.5	15961.10	49.43	83.5	—	18.77	123.5	04.18	71.44
44.5	60.79	48.84	84.5	—	17.75	124.5	03.05	70.02
45.5	60.49	48.25	85.5	—	16.77	125.5	01.89	68.59
46.5	60.20	47.66	86.5	38.92	15.78	126.5	00.72	67.18
47.5	59.85	47.07	87.5	—	14.75	127.5	15899.56	—
48.5	59.53	46.44	88.5	37.39	13.73	128.5	98.36	—
49.5	59.11	45.81	89.5	36.67	12.75	129.5	97.13	—
50.5	58.74	45.18	90.5	35.89	11.69	130.5	95.85	—
51.5	58.39	44.53	91.5	35.07	10.65	131.5	94.67	—
52.5	57.97	43.87	92.5	34.32	09.58	132.5	93.44	—
53.5	57.56	42.23	93.5	33.45	08.45	133.5	92.16	—
54.5	57.18	—	94.5	32.66	07.41	134.5	90.90	—
55.5	56.79	—	95.5	31.85	06.41	135.5	89.62	—
56.5	56.38	—	96.5	30.99	05.28	136.5	88.30	—
57.5	55.89	—	97.5	30.14	04.18	137.5	87.02	—
58.5	55.51	—	98.5	29.30	03.05	138.5	85.71	—
59.5	55.07	39.08	99.5	28.41	01.89	139.5	84.39	—
60.5	54.60	38.21	100.5	27.54	00.72	140.5	83.05	—
61.5	54.11	37.55	101.5	26.63	15899.56	141.5	81.72	—
62.5	53.62	—	102.5	25.72	98.56	142.5	80.38	—
63.5	53.16	—	103.5	24.82	97.13	143.5	78.96	—
64.5	52.66	35.30	104.5	23.89	96.05	144.5	77.58	—
65.5	52.13	—	105.5	22.97	94.87	145.5	76.18	—
66.5	51.61	33.68	106.5	21.99	93.66	—	—	—

L'établissement des relations de combinaison, proposées par Herzberg (1950) du type  $\Delta_2 F(J)/(J + \frac{1}{2})$  en fonction de  $(J + \frac{1}{2})^2$  corrobore les résultats de l'analyse numérique.

Les valeurs des constantes de rotation sont données dans le tableau 6. On en déduit les constantes à l'équilibre suivantes (en  $\text{cm}^{-1}$ ):

$$B'_e = 0.0673_0 \quad \alpha'_e = 0.0005_2 \quad D'_e = 3.41 \times 10^{-8} \quad \beta'_e = 0.14 \times 10^{-8}$$

$$r'_e = 2.431 \text{ \AA}$$

$$B''_e = 0.0720_5 \quad \alpha''_e = 0.0002_8 \quad D''_e = 2.65 \times 10^{-8} \quad \beta''_e = 0.01 \times 10^{-8}$$

$$r''_e = 2.349 \text{ \AA}$$



**Tableau 3.** Spectre visible de la molécule  $^{63}\text{Cu}^{130}\text{Te}$ : nombres d'ondes des raies de rotation de la bande 1-0 du système  $\Lambda-X$ .

J	R	P	J	R	P	J	R	P
26.5	—	16153.82	74.5	16140.58	16120.75	122.5	16093.63	16061.41
27.5	—	53.39	75.5	39.86	19.80	123.5	92.37	59.88
28.5	—	—	76.5	39.14	18.82	124.5	91.07	58.34
29.5	—	52.50	77.5	38.43	17.83	125.5	89.76	56.80
30.5	—	52.03	78.5	37.67	16.84	126.5	88.41	55.21
31.5	—	—	79.5	36.94	15.82	127.5	87.13	53.65
32.5	—	—	80.5	36.17	14.81	128.5	85.77	52.04
33.5	—	—	81.5	35.41	13.78	129.5	84.44	50.45
34.5	—	50.07	82.5	34.63	12.73	130.5	83.05	48.83
35.5	—	49.54	83.5	33.84	11.68	131.5	81.66	47.20
36.5	—	—	84.5	33.04	10.60	132.5	80.28	45.58
37.5	—	48.50	85.5	32.24	09.53	133.5	78.85	43.90
38.5	—	47.94	86.5	31.41	08.46	134.5	77.45	42.25
39.5	—	47.36	87.5	30.57	07.34	135.5	76.03	40.57
40.5	—	46.80	88.5	29.73	06.24	136.5	74.61	38.86
41.5	—	46.24	89.5	28.87	05.12	137.5	73.18	37.17
42.5	—	45.62	90.5	27.97	03.97	138.5	71.68	35.45
43.5	—	45.02	91.5	27.10	02.84	139.5	70.18	33.72
44.5	—	44.40	92.5	26.20	01.68	140.5	68.69	31.94
45.5	—	43.79	93.5	25.28	00.51	141.5	67.16	30.22
46.5	—	43.12	94.5	24.36	16099.34	142.5	65.65	28.44
47.5	16155.18	42.48	95.5	23.44	98.14	143.5	64.12	26.68
48.5	54.80	41.84	96.5	22.48	96.93	144.5	62.57	24.86
49.5	54.40	41.16	97.5	21.52	95.71	145.5	60.99	23.06
50.5	53.98	40.48	98.5	20.55	94.50	146.5	59.42	21.25
51.5	53.55	39.76	99.5	19.57	93.24	147.5	57.83	19.40
52.5	53.14	39.10	100.5	18.59	92.01	148.5	56.25	17.53
53.5	52.66	38.37	101.5	17.57	90.73	149.5	54.60	—
54.5	52.20	37.63	102.5	16.56	89.46	150.5	52.95	—
55.5	51.73	36.94	103.5	15.52	88.16	151.5	51.36	—
56.5	51.25	36.17	104.5	14.49	86.87	152.5	49.65	—
57.5	50.74	35.41	105.5	13.42	85.55	153.5	48.01	—
58.5	50.23	34.63	106.5	12.36	84.23	154.5	46.32	—
59.5	49.71	33.84	107.5	11.27	82.91	155.5	44.62	—
60.5	49.19	33.04	108.5	10.18	81.56	156.5	42.90	—
61.5	48.63	32.24	109.5	09.09	80.20	157.5	41.17	—
62.5	48.10	31.41	110.5	07.97	78.85	158.5	39.44	—
63.5	47.54	30.57	111.5	06.85	77.45	159.5	37.69	—
64.5	46.98	29.73	112.5	05.71	76.03	160.5	35.94	—
65.5	46.39	28.87	113.5	04.55	74.61	161.5	34.16	—
66.5	45.75	28.00	114.5	03.40	73.25	162.5	32.33	—
67.5	45.15	27.15	115.5	02.22	71.80	163.5	30.52	—
68.5	44.54	26.25	116.5	01.04	70.33	164.5	—	—
69.5	43.89	25.38	117.5	16099.83	68.89	165.5	26.83	—
70.5	43.26	24.47	118.5	98.60	67.43	166.5	24.99	—
71.5	42.61	23.53	119.5	97.39	65.95	167.5	23.11	—
72.5	41.99	22.64	120.5	96.14	64.45	168.5	21.25	—
73.5	41.29	21.70	121.5	94.90	62.93	169.5	19.40	—



Spectre visible de la molécule  $^{63}\text{Cu}^{130}\text{Te}$

1327

Tableau 4. Spectre visible de la molécule  $^{63}\text{Cu}^{130}\text{Te}$ : nombres d'ondes des raies de rotation de la bande 0-1 du système A-X.

J	R	P	J	R	P	J	R	P
34.5	—	15703.06	82.5	15692.50	15670.38	130.5	15649.58	15615.05
35.5	—	02.61	83.5	91.84	69.46	131.5	48.44	13.67
36.5	—	—	84.5	91.18	68.53	132.5	47.26	12.24
37.5	—	01.72	85.5	90.50	67.60	133.5	46.08	10.81
38.5	—	01.19	86.5	89.82	66.65	134.5	44.89	09.38
39.5	—	—	87.5	89.13	65.69	135.5	43.69	07.92
40.5	—	00.20	88.5	88.43	64.73	136.5	42.49	06.46
41.5	—	15699.69	89.5	87.71	63.78	137.5	41.28	05.00
42.5	—	99.18	90.5	87.00	62.78	138.5	40.04	03.50
43.5	—	98.69	91.5	—	61.77	139.5	38.80	02.00
44.5	15710.12	98.13	92.5	85.52	60.76	140.5	37.54	00.49
45.5	09.84	—	93.5	84.76	59.73	141.5	36.29	15598.95
46.5	09.56	96.94	94.5	83.99	58.70	142.5	35.10	97.43
47.5	09.25	96.39	95.5	83.22	—	143.5	—	95.92
48.5	08.93	—	96.5	82.44	56.66	144.5	32.39	94.36
49.5	08.60	95.23	97.5	81.65	55.61	145.5	31.11	92.80
50.5	08.27	94.64	98.5	80.83	54.55	146.5	29.82	91.24
51.5	07.94	94.03	99.5	80.03	53.46	147.5	—	89.63
52.5	07.59	93.39	100.5	79.20	52.38	148.5	27.12	88.06
53.5	07.21	92.76	101.5	78.35	51.29	149.5	25.75	86.46
54.5	06.83	92.15	102.5	77.50	50.17	150.5	24.39	84.87
55.5	06.46	91.51	103.5	76.63	49.06	151.5	—	83.19
56.5	06.07	90.84	104.5	75.80	47.94	152.5	21.60	81.56
57.5	05.68	90.16	105.5	74.93	46.80	153.5	20.21	79.91
58.5	—	89.47	106.5	—	45.66	154.5	18.80	78.25
59.5	—	88.81	107.5	73.15	44.50	155.5	17.37	76.58
60.5	04.40	88.11	108.5	72.26	43.34	156.5	15.90	74.91
61.5	03.95	87.40	109.5	71.30	42.16	157.5	14.47	73.19
62.5	03.53	86.70	110.5	70.38	40.97	158.5	13.00	71.47
63.5	03.06	85.97	111.5	69.46	39.76	159.5	11.54	69.77
64.5	02.61	85.23	112.5	68.48	38.57	160.5	10.06	68.03
65.5	02.12	84.45	113.5	67.55	37.36	161.5	08.56	66.26
66.5	01.63	83.72	114.5	66.54	36.12	162.5	07.01	64.52
67.5	—	82.98	115.5	65.57	34.90	163.5	05.52	62.73
68.5	00.61	82.19	116.5	64.59	33.67	164.5	03.97	—
69.5	00.10	81.44	117.5	63.59	32.39	165.5	02.40	—
70.5	—	80.63	118.5	62.57	31.11	166.5	00.89	—
71.5	15699.04	79.82	119.5	61.54	29.82	167.5	15599.26	—
72.5	98.49	79.01	120.5	60.51	28.52	168.5	97.71	—
73.5	97.94	78.19	121.5	59.45	27.24	169.5	96.12	—
74.5	97.36	77.37	122.5	58.41	25.94	170.5	—	—
75.5	96.80	76.52	123.5	57.35	24.59	171.5	92.87	—
76.5	96.19	75.68	124.5	56.25	23.26	172.5	91.24	—
77.5	95.60	74.81	125.5	55.18	21.94	173.5	89.59	—
78.5	—	73.98	126.5	54.10	20.57	174.5	87.94	—
79.5	94.37	73.10	127.5	52.99	19.21	175.5	86.24	—
80.5	93.76	72.21	128.5	51.86	17.86	176.5	84.56	—
81.5	93.14	71.30	129.5	50.72	16.47	177.5	82.86	—



1328

Y Lefebvre et J L Bocquet

**Tableau 5.** Spectre visible de la molécule  $^{63}\text{Cu}^{130}\text{Te}$ : nombres d'ondes des raies de rotation de la bande 0-2 du système A-X.

J	R	P	J	R	P	J	R	P
24.5	—	15457.41	57.5	15456.70	15441.20	90.5	15439.47	15415.28
25.5	—	57.06	58.5	56.29	40.55	91.5	38.79	14.35
26.5	—	56.70	59.5	55.93	39.90	92.5	38.09	13.41
27.5	—	56.29	60.5	55.54	39.26	93.5	37.39	—
28.5	—	55.93	61.5	55.11	38.59	94.5	36.68	—
29.5	—	55.54	62.5	54.69	37.91	95.5	35.97	—
30.5	—	55.11	63.5	54.28	37.21	96.5	35.24	—
31.5	—	54.69	64.5	53.83	36.51	97.5	34.51	—
32.5	—	54.28	65.5	53.40	35.84	98.5	33.65	—
33.5	—	53.83	66.5	52.97	35.11	99.5	32.93	—
34.5	15462.89	53.40	67.5	52.52	34.40	100.5	32.15	—
35.5	62.71	52.97	68.5	52.06	33.65	101.5	31.43	—
36.5	62.53	52.60	69.5	51.57	32.93	102.5	30.64	—
37.5	62.39	—	70.5	51.08	32.15	103.5	29.86	—
38.5	62.15	51.71	71.5	50.59	31.43	104.5	29.05	—
39.5	—	—	72.5	50.10	30.64	105.5	28.24	—
40.5	61.72	50.75	73.5	49.56	29.86	106.5	27.46	—
41.5	—	—	74.5	49.05	29.09	107.5	26.65	—
42.5	61.29	—	75.5	48.54	28.29	108.5	25.81	—
43.5	61.02	—	76.5	48.00	27.46	109.5	24.96	—
44.5	60.78	48.71	77.5	47.42	26.65	110.5	24.06	—
45.5	60.50	48.19	78.5	46.89	25.81	111.5	23.19	—
46.5	60.24	47.66	79.5	46.29	25.02	112.5	22.31	—
47.5	59.97	—	80.5	45.75	24.19	113.5	21.42	—
48.5	59.67	—	81.5	45.17	23.33	114.5	20.49	—
49.5	59.37	—	82.5	44.54	22.47	115.5	19.62	—
50.5	59.08	45.41	83.5	43.97	21.61	116.5	18.67	—
51.5	58.76	44.88	84.5	43.32	20.73	117.5	17.74	—
52.5	—	44.24	85.5	42.73	19.86	118.5	16.81	—
53.5	58.12	43.66	86.5	42.06	18.96	119.5	15.87	—
54.5	57.76	—	87.5	41.44	18.05	120.5	14.89	—
55.5	57.41	42.42	88.5	40.77	17.12	121.5	13.91	—
56.5	57.06	41.83	89.5	40.13	16.23	122.5	12.94	—

**Tableau 6.** Spectre rouge de la molécule  $^{63}\text{Cu}^{130}\text{Te}$ . Valeurs expérimentales des constantes de rotation des états A et X (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

$B'_0 = 0.06704_2$	$D'_0 = 3.4_8 \times 10^{-8}$
$B'_1 = 0.06652_4$	$D'_1 = 3.6_2 \times 10^{-8}$
$B''_0 = 0.07191_1$	$D''_0 = 2.6_3 \times 10^{-8}$
$B''_1 = 0.07162_6$	$D''_1 = 2.6_6 \times 10^{-8}$
$B''_2 = 0.07134_1$	$D''_2 = 2.6_7 \times 10^{-8}$

### 5. Conclusion

D'après l'analyse de rotation faite ici du système A-X de CuTe il semble que la transition observée soit telle que  $\Delta\Omega = 0$ . Le fait qu'on n'observe pas de dédoublement  $\Omega$  serait en faveur d'une transition  $\frac{3}{2} - \frac{3}{2}$  mais on ne peut pas exclure la possibilité d'une transition



$\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$  telle que le dédoublement  $\Omega$  soit le même dans les deux états. Si l'on se réfère aux analyses du spectre de CuO par Jovanovic *et al* (1968) reprises par Appelblad et Lagerqvist (1973), celles du spectre du CuS par Biron (1972) et celles du spectre de CuSe par Joshi (1962), l'état électronique fondamental de ces molécules serait un état  ${}^2\Pi$ . On peut donc penser que l'état fondamental de CuTe est un  ${}^2\Pi$  qui alors dérive d'une configuration  $\dots(p\sigma)^2(p\pi)^3$ , il est donc inversé.

Seule l'analyse de vibration du système B-x s'est révélée possible : elle montre que l'état inférieur est probablement le même que dans la transition A-x soit la composante  $\frac{1}{2}$ , soit la composante  $\frac{3}{2}$ . L'écart entre les systèmes B-x et A-x de  $1700\text{ cm}^{-1}$  semble trop faible pour correspondre à la constante de couplage de l'état x  ${}^2\Pi$  (CuO  $\sim 275\text{ cm}^{-1}$ , CuS  $\sim 430\text{ cm}^{-1}$ , CuSe  $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ ); il est possible qu'il représente la différence des constantes de couplage dans une transition  ${}^2\Pi_i-{}^2\Pi_i$ . Bien que la fréquence observée dans l'état A ( $\sim 200\text{ cm}^{-1}$ ) diffère de celle observée dans l'état B ( $\sim 170\text{ cm}^{-1}$ ) l'écart peut être dû à une perturbation homogène dans l'état supérieur du type  $\Delta\Omega = 0$  d'après Hougen (1970).

### Références

- Appelblad et Lagerqvist 1973 *Annual Report Molecular Physics Institute of Physics, University of Stockholm*  
 Biron 1972 *C.R. Acad. Sci., Paris* 274 978  
 Herzberg G 1965 *Spectra of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand)  
 Hougen J T 1970 *NBS Monograph* 115  
 Joshi 1962 *J. Molec. Spectrosc.* 8 79  
 Jovanovic A, Pesic D S et Gaydon A G 1968 *Proc. R. Soc. A* 307 399  
 Kleman B et Lindkvist S 1954 *Ark. Fys.* 8-32 333  
 Maheshwari R C et Sharma D 1963 *Proc. Phys. Soc.* 81 893  
 Rosen B 1970 *Données Spectroscopiques* (Oxford: Pergamon)  
 Ruamps J 1954 *C.R. Acad. Sci., Paris* 238 1489  
 Veseth L 1973 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 6 1473



REMARQUES ET COMMENTAIRES SUR L'ARTICLE N°1

---

★ Identification des bandes

Dans la première analyse donnée par MAHESHWARI et SHARMA, certains pointés de bandes différaient de plusieurs  $\text{cm}^{-1}$  des nôtres. Nous faisons figurer, dans les tableaux III et IV, la longueur d'onde et le nombre d'ondes de toutes les têtes observées dans ce spectre, nous donnons également une intensité relative estimée sur une échelle 0-10.

★ Détermination des constantes vibrationnelles par une méthode de moindres carrés.

Si les distances tête-origine sont faibles, la position des têtes de bandes caractérisées par les nombres quantiques de vibration  $v'$ ,  $v''$  est donnée par :

$$v_{v', v''} = v_e + G'(v') - G''(v'')$$

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

Dans le schéma de DESLANDRES une différence horizontale s'écrit :

$$\Delta G'(v') = G'(v'+1) - G'(v') = 3 \omega_e' y_e' (v'+1)^2 - 2 \omega_e' x_e' (v'+1) + \omega_e' + \frac{\omega_e' y_e'}{4}$$

Une différence verticale a la même expression en échangeant les notations (' ) et ( '' )

Les valeurs expérimentales des nombres d'ondes  $v_{v', v''}$  affectées aux transitions entre niveaux de vibration permettent d'accéder aux différences expérimentales  $\delta G$  et de donner une représentation polynomiale de  $\Delta G$  en accord avec la formule précédente. On pourra alors en tirer les constantes caractéristiques par moindres carrés en

$$\text{cherchant : } d \sum_0^{n-1} (\Delta G - \delta G)^2 = 0 \quad \text{où } n \text{ est le nombre de valeurs}$$

de  $v'$  ou  $v''$  allant de 0 à  $n-1$ .

Ce calcul précis par moindres carrés se justifie si les distances tête-origine n'évoluent pas trop rapidement. On peut s'en rendre compte sur la valeur de l'écart-type. Un décalage systématique prouverait une évolution non négligeable de la distance tête-origine. Ce type de calcul a été fait sur les systèmes A et B de la molécule CuBi (LEFEBVRE *et al.* [3]). Le calcul sur les têtes conduit à un écart type de  $0,7 \text{ cm}^{-1}$  tandis que le calcul sur les origines conduit à un écart type de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas de CuTe, l'écart type de  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  indique que l'origine est proche de la tête et que les constantes obtenues sont certainement très proches de celles qu'on obtiendrait avec les origines des bandes.

★ Analyse rotationnelle.

La configuration particulière des bandes (absence de branche Q, distance tête-origine très faible) fait que la numérotation des raies ne peut être déterminée de manière sûre par les relations de combinaisons habituelles (III-4). En traçant la quantité  $\frac{\Delta_2 F'(J)}{\left(J + \frac{1}{2}\right)^2}$  en fonction de  $\left(J + \frac{1}{2}\right)^2$  on doit obtenir une droite. Toutefois, si on se trompe de une unité sur  $R(J)$  ou  $P(J)$ , la courbe s'écartera peu d'une droite. Nous avons alors résolu le problème par analyse numérique. Dans un premier temps, nous recherchons la numérotation relative des raies R par rapport aux raies P, ce qui peut être obtenu d'après la position de la tête à une unité près. On recherche ensuite par moindres carrés les coefficients du polynôme du quatrième degré en faisant varier la numérotation et en ne gardant toutefois que les solutions physiquement acceptables. On obtient donc un ensemble de solutions possibles pour les différentes bandes analysées. On recherche alors graphiquement parmi ces solutions celles qui doivent posséder des coefficients communs (parce que les transitions sont issues d'un même niveau : exemple, bande 0-0 et 1-0) et qui satisfont les relations connues dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur anharmonique (HERZBERG [6])

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

$$D_v = D_e + \beta_e \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

On accède ainsi à la solution unique du problème.

★ Nature des états.

Selon la classification de Hund rappelée au chapitre II, les molécules où les interactions spin-orbite sont fortes, auront des niveaux d'énergie se rapprochant du cas (c). L'étude de ce cas de couplage a été faite par VESETH [4] [5]. On peut inclure  $H_{SO}$  dans le calcul de la courbe de potentiel et se servir de la base du cas (c) où  $\Omega$  reste le seul nombre quantique électronique bien défini (LEFEBVRE-BRION [7]). On obtient des courbes d'énergie potentielle différentes pour chaque sous-état  $\Omega = \frac{1}{2}$  et  $\Omega = \frac{3}{2}$ , c'est-à-dire avec des  $\omega_e$  différents et des  $B_e$  différents. C'est la situation rencontrée dans le spectre de CuTe où nous avons mis en évidence, dans le vert, un deuxième système avec une constante  $\omega_e''$  proche de celle du système rouge, mais une constante  $\omega_e'$  différente. La structure de rotation très confuse, ainsi que la faible intensité du spectre de ce système vert, peut être due entre autres au " $\Omega$ -doubling" de cet état qui serait alors  $\Omega = \frac{1}{2} \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$  tandis que le système rouge serait  $\Omega = \frac{3}{2} \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$ , l'état inférieur étant certainement très proche du cas (a) et l'état supérieur du cas (c).

$\lambda_{\text{air}} (\text{\AA})$	$\nu_{\text{vide}} (\text{cm}^{-1})$	$v'-v''$	I
6112,83	16354,52	2-0	2
6136,27	16292,04	3-1	3
6161,04	16226,52	4-2	1
6185,60	16162,12	1-0	6
6208,14	16103,42	2-1	4
6261,71	15965,65	0-0	7
6283,30	15910,85	1-1	3
6306,06	15853,38	2-2	1
6361,82	15714,43	0-1	7
6383,61	15660,78	1-2	2
6464,74	15464,52	0-2	3
6486,48	15412,42	1-3	4
6509,40	15358,15	2-4	2
6533,70	15301,04	3-5	1
6570,33	15215,73	0-3	1
6592,12	15165,44	1-4	4
6615,40	15112,07	2-5	3
6639,70	15056,76	3-6	2
6665,50	14998,48	4-7	1
6678,50	14969,29	0-4	1
6694,20	14934,18	5-8	1
6700,62	14919,87	1-5	1
6723,96	14868,08	2-6	2
6748,54	14813,93	3-7	1
6774,85	14756,40	4-8	1
6860,34	14572,50	3-8	1
6886,40	14517,37	4-9	1
6914,13	14459,14	5-10	1



Tableau III Têtes de bandes du système A-X de  $^{63}\text{Cu } ^{130}\text{Te}$

$\lambda_{\text{air}} (\text{\AA})$	$\nu_{\text{vide}} (\text{cm}^{-1})$	$v'-v''$	I
5493,3	18198,9	3-0	1
5541,9	18039,3	2-0	2
5593,6	17872,6	1-0	1
5646,7	17704,5	0-0	2
5672,5	17620,2	1-1	1
5728,8	17450,9	0-1	2
5812,1	17200,6	0-2	1

Tableau IV Têtes de bandes du système B-X de  $^{63}\text{Cu } ^{130}\text{Te}$



1664

## Analyse vibrationnelle et rotationnelle de la transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_1$ de la molécule $^{63}\text{Cu}^{80}\text{Se}$

Y. LEFEBVRE ET J. L. BOCQUET

Laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques, Equipe de recherche associée au C.N.R.S. 303, U.E.R. de Physique Fondamentale, Université des Sciences et Techniques de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

Reçu le 10 mars 1976

L'analyse vibrationnelle et rotationnelle d'un système visible de la molécule  $^{63}\text{Cu}^{80}\text{Se}$  a été réalisée sur des spectres obtenus en émission thermique à grande dispersion.

La présence d'un dédoublement linéaire en  $(J + \frac{1}{2})$  dans chacun des deux sous-systèmes observés indique que les bandes résultent de la transition d'un état  $^2\Sigma$  (avec dédoublement  $\gamma$ ) vers un état  $^2\Pi$ . Ce schéma nous permet d'accéder aux constantes moléculaires caractéristiques de ces deux états.

High dispersion vibrational and rotational analysis of a  $^{63}\text{Cu}^{80}\text{Se}$  visible band system has been performed.

The presence of a splitting proportional to  $(J + \frac{1}{2})$  in each observed subsystem indicates that these bands arise from a transition from a  $^2\Sigma$  state (with  $\gamma$ -type doubling) to a  $^2\Pi$  state. This hypothesis allows us to derive specific molecular constants of these two states.

Can. J. Phys., 54, 1664 (1976)

### Introduction

En 1962, Joshi, étudiant les spectres d'émission thermique des molécules formées avec un élément du groupe Ib, a signalé l'existence de la molécule CuSe. Il a effectué une analyse vibrationnelle approchée de deux systèmes situés, l'un vers 6100 Å, l'autre vers 5600 Å. La faible dispersion et le manque de résolution du spectrographe utilisé ne lui ont pas permis l'analyse des bandes observées. Nous avons repris cette étude à haute résolution.

### Moyens expérimentaux et aspect du système

On obtient le spectre de la molécule CuSe en émission thermique dans un four de King vers 1850 °C en introduisant le mélange cuivre-sélénium sous atmosphère d'argon selon une technique déjà décrite (Lefebvre et Bocquet 1975). La tension de vapeur de CuSe à 1850° est supérieure à celle de Cu<sub>2</sub>. On arrive ainsi à éliminer les bandes de la molécule Cu<sub>2</sub> relativement nombreuses dans la région verte du spectre (Kleman et Lindkvist 1954; Ruamps 1954). Le spectre de la molécule Se<sub>2</sub> n'apparaît qu'en début de chauffage et son élimination est rapide (Barrow *et al.* 1966).

Le spectrographe utilisé comporte un réseau de 4 m de distance focale dont la dispersion dans le domaine spectral étudié atteint 0.7 Å/mm

avec une résolution effective supérieure à 350 000. A grande dispersion, les bandes apparaissent floues et non résolues. Ceci est dû à la présence de plusieurs molécules isotopiques de masses réduites voisines. (Le cuivre naturel possède deux isotopes et le sélénium six, dont deux d'abondance prépondérante.) Nous avons donc utilisé du cuivre enrichi en isotope  $^{63}\text{Cu}$  (99.43%) et du sélénium enrichi en isotope  $^{80}\text{Se}$  (97.75%). Le spectre de la molécule  $^{63}\text{Cu}^{80}\text{Se}$  apparaît bien contrasté et présente une structure de rotation particulièrement développée dans les bandes 0-0.

Le système étudié se compose de deux sous-systèmes distants de 1590 cm<sup>-1</sup>, d'aspect semblable, chaque bande possédant une double tête: il résulte vraisemblablement d'une transition entre états électroniques doublets.

### Analyse vibrationnelle

Dans le sous-système le plus violet, nous pouvons distinguer sept séquences s'étalant depuis 5400 Å (séquence  $\Delta r = +3$ ) jusque 5900 Å (séquence  $\Delta r = -3$ ) tandis que dans l'autre sous-système on distingue six séquences depuis 5940 Å (séquence  $\Delta r = +2$ ) jusque 6560 Å (séquence  $\Delta r = -3$ ).

L'analyse faite avec les deux molécules isotopiques  $^{63}\text{Cu}^{80}\text{Se}$  et  $^{65}\text{Cu}^{80}\text{Se}$  permet une

TABLEAU 1. Têtes  $R_1$  du sous-système  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{3/2}$ 

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6
0	17 935.85	17 635.68	17 337.35				
1	18 183.25		17 584.60	17 288.13	16 993.66		
2	18 424.98	18 124.90		17 530.27	17 236.23	16 943.69	
3		18 361.59				17 180.27	16 889.42
4		18 594.23	18 294.39				17 120.03
5			18 520.24				

TABLEAU 2. Têtes  $Q_2$  du sous-système  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{3/2}$ 

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	16 344.67	16 043.99	15 745.42					
1	16 591.99		15 993.12	15 696.39	15 401.65			
2	16 834.32	16 534.03		15 938.53	15 644.17	15 351.50		
3		16 770.18	16 471.81			15 587.86	15 296.75	
4			16 702.63					15 239.05

identification et un classement précis des bandes. On peut remarquer que contrairement à l'interprétation de Joshi (1962), les bandes situées vers 5880 Å appartiennent à la séquence  $\Delta v = -3$  du système vert et non au système rouge. Les nombres d'ondes dans le vide des têtes de bandes (têtes  $Q_2$  pour le sous-système rouge, têtes  $R_1$  pour le sous-système vert) sont données dans les tableaux 1 et 2. Le traitement de ces données par une méthode de moindres carrés permet d'en tirer les constantes vibrationnelles rassemblées dans le tableau 3 pour la molécule  ${}^{63}\text{Cu}^{80}\text{Se}$ . Compte tenu des résultats de cette analyse, on peut admettre que les deux systèmes étudiés correspondent à des transitions entre les deux composantes d'états doublets.

Plusieurs autres bandes viennent se superposer aux séquences  $\Delta v = -2$  et  $\Delta v = -3$  du système rouge. Elles forment un système différent de celui que nous analysons ici; la bande 0-0 se situe à 6450 Å, elle est dégradée vers le rouge.

#### Description des bandes analysées

Les bandes 0-0 dégradées vers le rouge se composent chacune de deux têtes, la tête la plus rouge étant la plus intense. La présence d'une branche  $Q$  dans chacune des bandes montre que la transition est du type  $\Delta\Lambda \neq 0$ . Les récents résultats relatifs à la molécule CuO ont montré que l'état de plus basse énergie observé est un état  ${}^2\Pi_1(a)$  (Appelblad et Lagerqvist 1974). Dans les conditions d'excitation du four de King, les

TABLEAU 3. Constantes de vibration des états  ${}^2\Sigma$  et  ${}^2\Pi$ , de la molécule  ${}^{63}\text{Cu}^{80}\text{Se}$  (valeurs en  $\text{cm}^{-1}$ )

	Sous-système ${}^2\Sigma - X^2\Pi_{1/2}$	Sous-système ${}^2\Sigma - X^2\Pi_{3/2}$
$\nu_e$	16 369.48	17 961.18
$\omega_e$	253.25	252.69
$\omega_e x_e$	2.79	2.68
$\omega_e''$	302.40	302.33
$\omega_e''' x_e$	0.97	1.00

L'écart type est de l'ordre de  $0.2 \text{ cm}^{-1}$

transitions observées se font vers les états de plus basse énergie: on peut donc admettre pour la molécule CuSe, par analogie avec CuO que l'état inférieur est un état  ${}^2\Pi_1$ . Le spectre observé ici peut alors correspondre à une transition  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$  ou à une transition  ${}^2\Delta - {}^2\Pi$ .

Le peuplement de hauts niveaux de rotation engendre des bandes s'étendant jusqu'à des niveaux  $J = 150$ : le recouvrement des différentes branches complique l'analyse. Toutefois, quelque soit le cas de couplage envisagé, l'hypothèse d'une transition  ${}^2\Delta - {}^2\Pi$  ne peut être retenue. On observe un dédoublement linéaire en  $J$  sur les branches  $R_1$  et  $Q_2$ . Ce dédoublement ne peut correspondre à un dédoublement  $\Lambda$  sur chacune des composantes des doublets car il apparaît identique dans chaque sous-système. Ceci ne serait pas le cas dans une transition  ${}^2\Delta - {}^2\Pi$  où le dédoublement  $\Lambda$  est beaucoup plus faible dans

la composante  ${}^2\Delta_{5/2}-{}^2\Pi_{3/2}$  que dans la composante  ${}^2\Delta_{3/2}-{}^2\Pi_{1/2}$ . Ce dédoublement équivalent dans chaque sous-système est caractéristique d'un dédoublement de spin  $\gamma$  d'un état  ${}^2\Sigma$ . Nous retenons donc l'hypothèse d'une transition

${}^2\Sigma-{}^2\Pi_i$  avec le niveau  ${}^2\Pi_i$  dans le cas de couplage (a) de Hund comme en témoigne le large dédoublement spin-orbite observé. Dans une telle transition, chaque sous-système se compose de six branches qui se répartissent du violet au rouge de la manière suivante:

$$\begin{aligned} \text{sous-bandes } {}^2\Sigma-{}^2\Pi_{3/2}: & \quad {}^S R_{21}^*, ({}^R Q_{21} + R_1)^*, {}^Q P_{21} + Q_1, P_1 \\ \text{sous-bandes } {}^2\Sigma-{}^2\Pi_{1/2}: & \quad R_2^*, (Q_2 + {}^Q R_{12})^*, P_2 + {}^P Q_{12}, {}^O P_{12} \end{aligned}$$

Les branches marquées (\*) forment têtes et les branches associées par le signe + diffèrent par le dédoublement  $\gamma$  de spin de l'état  ${}^2\Sigma$ . Pour identifier les branches, il est important de calculer la répartition d'intensité (Earls 1935). Pour ce faire, nous avons déterminé l'ordre de grandeur des constantes de rotation  $B$  à partir de la position des têtes. Il faut alors remarquer que les coefficients de Hönl-London évoluent très différemment suivant la valeur du coefficient  $Y = A/B$ . Lorsque  $Y$  est petit, les branches  $Q_1, Q_2, R_1$  et  $R_2$  sont les plus intenses. Par contre, lorsque  $Y$  est grand comme c'est le cas ici où il est de l'ordre de 16 000, la répartition d'intensité est différente: les branches  ${}^R Q_{21}$  et  $Q_1$  dans le sous-système  ${}^2\Sigma-{}^2\Pi_{3/2}$ ,  $Q_2$  et  ${}^P Q_{12}$  dans le sous-système  ${}^2\Sigma-{}^2\Pi_{1/2}$  sont les plus intenses.

La fig. 1 montre que la bande 0-0 du sous-système  ${}^2\Sigma-{}^2\Pi_{3/2}$  se compose d'une tête  ${}^S R_{21}$  d'intensité appréciable: les constantes de rotation  $B'$  et  $B''$  étant peu différentes, il y a en effet accumulation des raies au niveau de la tête. On rencontre ensuite la tête  ${}^R Q_{21}$  puis les raies qui se dédoublent en  ${}^R Q_{21} + R_1$ . La branche  $Q_1$  vient se superposer aux deux précédentes tandis que la branche  $P_1$  apparaît très faiblement même pour les niveaux de rotation correspondant au maximum d'intensité ( $J \sim 80$ ).

La bande 0-0 du sous-système  ${}^2\Sigma-{}^2\Pi_{1/2}$  se compose d'une tête  $R_2$  puis d'une tête  $Q_2$  intense dont la branche se dédouble en  $Q_2 + {}^Q R_{12}$ . La branche  ${}^P Q_{12}$  d'intensité comparable à  $Q_2$  vient se superposer aux branches précédentes. Les branches  ${}^Q P_{21}$  et  $P_2$  ne semblent pas visibles *a priori* en raison de leur faible intensité et du recouvrement des branches. Seules quelques raies ont pu être repérées. On observe le même phénomène dans CuS (Biron 1975).

### Evaluation des constantes moléculaires

#### (a) Niveaux d'énergie

Les niveaux d'énergie de l'état supérieur  ${}^2\Sigma$  peuvent être représentés par les expressions de Van Vleck (1929):

$$F_1'(N) = B'N(N+1) - D'N^2(N+1)^2 + \frac{1}{2}\gamma N \quad \text{avec } N = J - \frac{1}{2}$$

$$F_2'(N) = B'N(N+1) - D'N^2(N+1)^2 - \frac{1}{2}\gamma(N+1) \quad \text{avec } N = J + \frac{1}{2}$$

Les parités sont données par la symétrie de l'état  $\Sigma$ : à l'état  ${}^2\Sigma^+$  correspondent les composantes  $F_{1e}$  et  $F_{2f}$ , à l'état  ${}^2\Sigma^-$  correspondent les composantes  $F_{1f}$  et  $F_{2e}$ .

L'état inférieur  ${}^2\Pi_i$  obéit au cas de couplage (a) de Hund. Ses niveaux d'énergie de rotation s'écrivent:

$${}^2\Pi_{3/2} \begin{matrix} F_{1e}(J) \\ F_{1f}(J) \end{matrix} = B_{3/2}J(J+1) - D_{3/2}J^2(J+1)^2 \pm \frac{1}{2}a(J + \frac{1}{2})(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})$$

$${}^2\Pi_{1/2} \begin{matrix} F_{2e}(J) \\ F_{2f}(J) \end{matrix} = B_{1/2}J(J+1) - D_{1/2}J^2(J+1)^2 \mp \frac{1}{2}[p + p_J J(J+1)](J + \frac{1}{2})$$

Ces expressions tiennent compte des interactions  $\Delta\Lambda = \pm 1$  et  $\Delta S = 0$  avec d'autres états électroniques. Les effets des opérateurs dus au découplage du moment orbital électronique et au couplage spin-orbite ne sont pas identiques sur

les composantes de parités différentes. Ils lèvent la dégénérescence entre les niveaux  $e$  définis par la parité  $(-1)^{J-\frac{1}{2}}$  et  $f$  définis par la parité  $(-1)^{J-\frac{1}{2}}$  (Kopp et Hougen 1967; Brown *et al.* 1975).



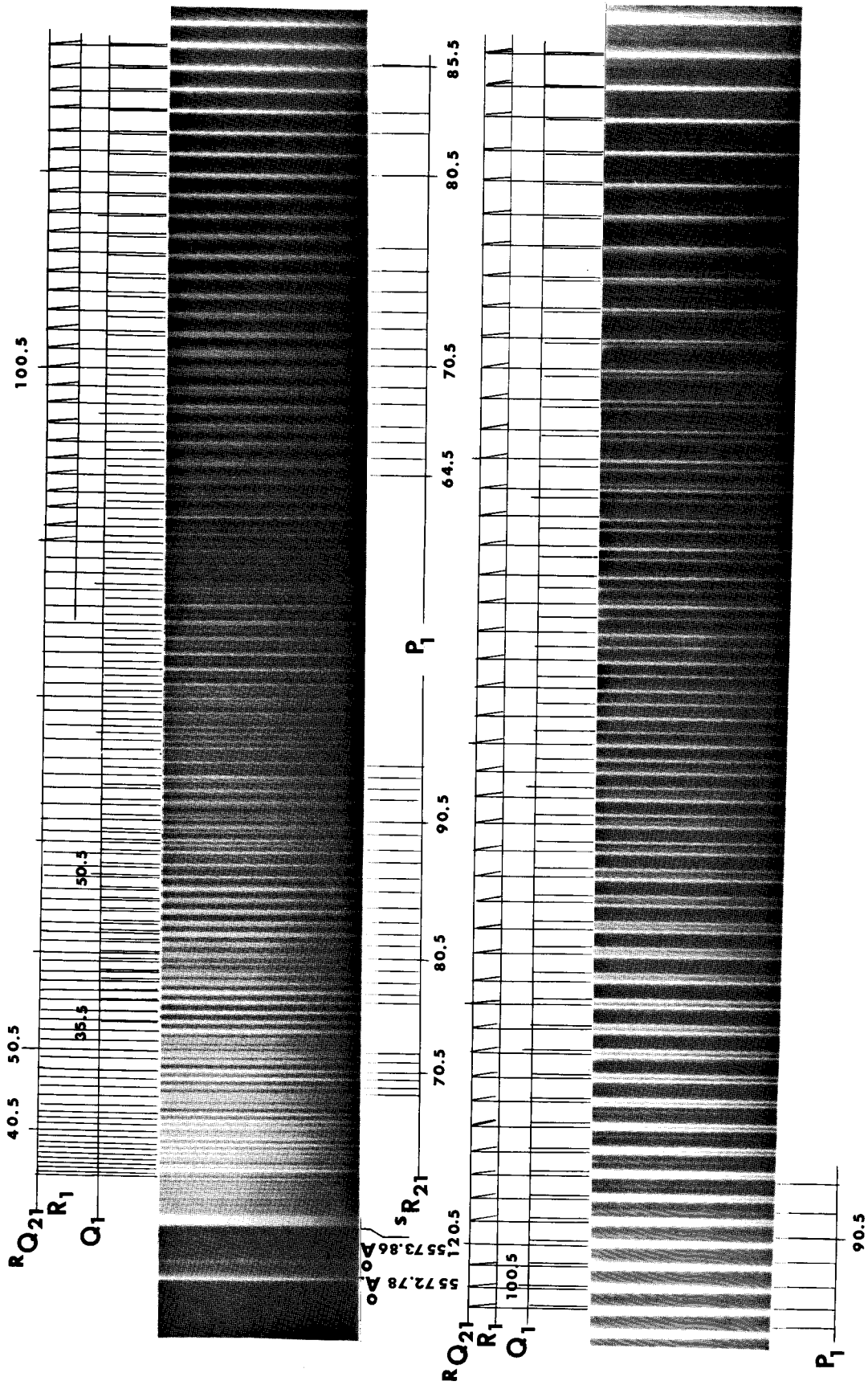


Figure 1- Bande 0-0 de la transition  $A^2\Sigma - X^2\Pi_{3/2}$  de la molécule  $^{63}\text{Cu}^{80}\text{Se}$  obtenue au four de King.



TABLEAU 4. Constantes moléculaires en  $\text{cm}^{-1}$  des états  $A^2\Sigma^-$  et  $X^2\Pi$ , de la molécule  $^{63}\text{Cu}^{80}\text{Se}$ 

Etats	$T_0$	$B_0$	$D_0 (\times 10^6)$	$p$	$p_J (\times 10^6)$	$a (\times 10^6)$	$\gamma$
$X^2\Pi_{3/2}$	0	0.10774	0.05 <sub>6</sub>			-2.150	
$X^2\Pi_{1/2}$	1 590.95	0.10775	0.05 <sub>8</sub>	-0.0284	2.080		
$A^2\Sigma^-$	17 935.32	0.10169	0.07 <sub>0</sub>				-0.0022

*(b) Analyse numérique*

La configuration particulière des bandes, configuration due à la répartition d'intensité ne nous permet pas d'exploiter toutes les relations de combinaison (Herzberg 1950). Nous avons alors réalisé l'analyse numérique des différentes branches observées par un programme de moindres carrés. On peut déterminer l'évolution des différents coefficients des branches traitées simultanément et faire entrer dans un schéma cohérent toutes les raies observées<sup>1</sup>. On obtient un ensemble de valeurs d'où nous tirons les constantes moléculaires données dans le tableau 4. Les écarts entre fréquences expérimentales et fréquences calculées à partir de ces constantes sont inférieures aux incertitudes de mesures ( $0.05 \text{ cm}^{-1}$ ).

**Discussion et conclusion**

La cohérence de l'ensemble de l'interprétation confirme l'hypothèse d'une transition  $^2\Sigma^- \rightarrow ^2\Pi_i$ . On peut remarquer que les constantes de rotation  $B_{1/2}''$  et  $B_{3/2}''$  de l'état  $^2\Pi$  obéissent au calcul du découplage de spin par rotation. La différence entre les valeurs de  $B_{\text{eff}}$  est ainsi reliée à la valeur de la constante spin-orbite  $A$ :  $B_{3/2}'' - B_{1/2}'' = B(1 \mp (B/A))$ . Cette différence est très faible ici puisque  $A$  est grand.

L'état  $^2\Sigma$  observé n'est pas en pure précession avec l'état  $X^2\Pi_i$ . Par analogie avec  $\text{CuO}$ , nous lui avons attribué la parité électronique +, car il est plus probable de trouver des états  $^2\Sigma^-$  de

plus basse énergie que des  $^2\Sigma^-$ . Avec cette hypothèse, on a déterminé le signe de la constante  $p$  de dédoublement  $\Lambda$  définie sur les termes spectraux par  $\Delta v_{fc} = p(J + \frac{1}{2})$  selon les conventions recommandées (Kopp et Hougen 1967). On notera cependant que, comme dans  $\text{CuO}$ , le signe de  $p$  trouvé dans ce cas ( $p < 0$ ) implique, en terme de pure précession, une interaction de l'état  $X^2\Pi_i$  avec un état supérieur  $^2\Sigma^-$ . L'observation d'autres bandes dans le spectre prouve qu'il existe effectivement d'autres états transitant avec l'état  $X^2\Pi_i$ . L'analyse de ces transitions semble délicate principalement en raison du recouvrement des bandes des différents systèmes (systèmes situés à 6450 Å et 5200 Å). Cependant, elle pourrait décider de la parité électronique de l'état  $A^2\Sigma$ .

**Remerciements**

Nous remercions Dr. J. Schamps pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour les discussions fructueuses que nous avons eues avec lui.

- APPELBLAD, O. et LAGERQVIST, A. 1974. Phys. Scr. **10**, 307.  
 BARROW, R. F., CHANDLER, G. G. et MEYER, C. B. 1966. Philos. Trans. R. Soc. Lond. A, **260**, 395, 456.  
 BIRON, M. 1975. C.R. Acad. Sci. (Paris), **281**, 403.  
 BROWN, J. M. *et al.* 1975. J. Mol. Spectrosc. **55**, 500.  
 EARS, L. T. 1935. Phys. Rev. **48**, 423.  
 HERZBERG, G. 1950. Spectra of diatomic molecules (Van Nostrand Co. New York, NY).  
 JOSHI, K. C. 1962. J. Mol. Spectrosc. **8**, 79, 85.  
 KLEMAN, B. et LINDKVIST, S. 1954. Ark. Fys. **8**, 333.  
 KOPP, I. et HOUGEN, J. T. 1967. Can. J. Phys. **45**, 2581.  
 LEFEBVRE, Y. et BOCQUET, J. L. 1975. J. Phys. B, **8**, 1322.  
 REAMPS, J. 1954. C.R. Acad. Sci. (Paris), **238**, 1489.  
 VAN VLECK, J. H. 1929. Phys. Rev. **33**, 467.

<sup>1</sup>On peut obtenir la série complète des données des tableaux à un prix nominal, en s'adressant au Dépôt de données non publiées, ICIST, Conseil national de recherches du Canada, Ottawa, (Ont.), Canada K1A 0S2.

REMARQUES ET COMMENTAIRES SUR L'ARTICLE N° 2

★ L'analyse vibrationnelle et rotationnelle du système le plus intense de la molécule CuSe qui semble l'analogue des systèmes orangés de CuO et CuS, a été rendue possible par l'emploi d'isotopes enrichis  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{80}\text{Se}$  fournis par un laboratoire de Oak Ridge (U.S.A.). Nous rappelons, dans le tableau ci-dessous, la teneur isotopique du sélénium et du cuivre naturel [8] :

$^{63}\text{Cu}$ : 69.1	$^{74}\text{Se}$ : 0.87	$^{78}\text{Se}$ : 23.52
$^{65}\text{Cu}$ : 30.9	$^{76}\text{Se}$ : 9.02	$^{80}\text{Se}$ : 49.82
	$^{77}\text{Se}$ : 7.58	$^{82}\text{Se}$ : 9.19

L'observation des spectres  $^{63}\text{Cu}^{80}\text{Se}$  et  $^{65}\text{Cu}^{80}\text{Se}$  a permis de faciliter l'analyse vibrationnelle et de montrer certaines différences notables tant sur les pointés que sur l'affectation des niveaux de vibration donnés par JOSHI en 1962. Toutes les têtes observées sont répertoriées dans les tableaux V et VI.

★ Analyse rotationnelle.

Le système étudié ici est caractéristique d'une transition cas(b) - cas(a). Comme il est le seul observé et étudié de la molécule, la transition peut être  $^2\Sigma - ^2\Pi$  ou  $^2\Pi - ^2\Sigma$ . Toutefois, l'analogie avec le spectre orangé de CuO et le spectre rouge de CuTe nous invite à prendre comme état de plus basse énergie un état  $^2\Pi$ .

Il faut remarquer que les bandes présentent l'aspect caractéristique du mode d'excitation thermique de la molécule. Néanmoins, une source plus froide ne simplifierait pas le spectre car la distance tête-origine est faible et les premières raies résolues n'apparaissent que vers les niveaux  $J \sim 40.5$ . Une telle source ne ferait que peupler moins les hauts niveaux ; les effets de distorsion centrifuge seraient alors difficilement mis en évidence.

L'identification des douze branches a posé quelques problèmes car certaines d'entre elles sont très faibles. Nous avons alors calculé la répartition d'intensité à partir des coefficients de Hönl-London des différentes branches de la transition  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_i$  donnés par EARLS [9] - (tableau VII).

On remarque que l'évolution de ces coefficients dépend beaucoup de la constante spin-orbite de l'état  ${}^2\Pi$  par l'intermédiaire du coefficient  $Y = \frac{A}{B}$ . Nous avons représenté, sur la figure VI, l'intensité des branches en fonction  $J$  pour différentes valeurs de  $Y$  (appelé  $\lambda$  par EARLS). On constate que si les branches les plus intenses sont les branches principales (P,Q,R) lorsque  $\lambda$  est faible, par contre lorsque  $\lambda$  tend vers de grandes valeurs, l'intensité relative des branches varie. Ainsi, dans le cas de CuSe, les branches  ${}^R Q_{21}$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$  et  ${}^P Q_{12}$  sont les plus intenses, ce qui nous a permis de les identifier.

L'établissement de certaines relations de combinaison du type (III-3) :  $\Delta_1 F''(J) = Q_2(J) - P_2(J+1) = R_2(J) - Q_2(J+1)$  permet d'obtenir, en traçant la courbe  $\frac{\Delta_1 F''(J)}{(J+1)}$  en fonction de  $(J+1)^2$ , la valeur de  $(2B'' - p)$  qui en est l'ordonnée à l'origine. Toutefois, ces relations n'étant établies qu'à partir de  $J \sim 40.5$ , un glissement de numérotation d'une ou deux unités ne change guère l'allure des courbes. Par ailleurs, un effet en  $J^3$  du dédoublement  $\Lambda$  (termes  $p_j$  et  $a$ ) apporte une contribution non négligeable vers les hauts niveaux de rotation. On obtient néanmoins un schéma cohérent de l'ensemble du spectre par analyse numérique des branches dont les formules sont les mêmes que celles données dans le tableau IX (en corrigeant toutefois le signe de  $p$  (voir chapitre V-B)). On a tenu compte, dans cette analyse, des informations tant numériques (écart-type - intervalle de confiance) que physiques (position des têtes, de la raie nulle).

★ Parité des états.

Les signes des différences constantes calculées ont été établis en respectant les conventions énoncées au chapitre II, en prenant pour hypothèse que l'état supérieur est un état  ${}^2\Sigma^+$ .

Dans ces conditions,  $\gamma$  est négatif et  $p$  également. La constante de dédoublement  $\Lambda$  négative implique, en termes de pure précession, une interaction avec un état  $^2\Sigma^-$  d'une énergie plus élevée (formule II-12  $A < 0, E_{\Pi} - E_{\Sigma} < 0$ ). Si nous donnons la parité électronique (-) à l'état  $A^2\Sigma$  étudié, le schéma d'analyse reste le même mais le signe de  $p$  change ainsi que la nomenclature des branches, comme on peut le voir sur les figures III et IV, pages 41 et 42.

Branches	$\lambda_{\text{air}}$	$\nu_{\text{vide}}$	$\nu' - \nu''$	I
Q <sub>2</sub>	5938,60	16834,32	2-0	2
Q <sub>2</sub>	5961,31	16770,18	3-1	3
Q <sub>2</sub>	5985,42	16702,63	4-2	4
Q <sub>2</sub>	6011,16	16631,11	5-3	3
R <sub>2</sub>	6024,07	16595,47	1-0	3
Q <sub>2</sub>	6025,33	16591,99	1-0	6
R <sub>2</sub>	6045,50	16537,53	2-1	3
Q <sub>2</sub>	6046,47	16534,03	2-1	6
Q <sub>2</sub>	6069,30	16471,81	3-2	2
R <sub>2</sub>	6115,04	16348,62	0-0	5
Q <sub>2</sub>	6116,51	16344,67	0-0	8
R <sub>2</sub>	6229,45	16048,33	0-1	2
Q <sub>2</sub>	6231,14	16043,99	0-1	5
R <sub>2</sub>	6249,27	15997,43	1-2	2
Q <sub>2</sub>	6250,96	15993,12	1-2	5
Q <sub>2</sub>	6272,37	15938,53	2-3	1
R <sub>2</sub>	6347,34	15750,28	0-2	1
Q <sub>2</sub>	6349,30	15745,42	0-2	3
R <sub>2</sub>	6367,31	15700,88	1-3	2
Q <sub>2</sub>	6369,13	15696,39	1-3	4
R <sub>2</sub>	6388,65	15648,42	2-4	2
Q <sub>2</sub>	6390,39	15644,17	2-4	5
R <sub>2</sub>	6412,18	15591,01	3-5	1
Q <sub>2</sub>	6413,61	15587,86	3-5	3
Q <sub>1</sub>	6401,16	15401,65	1-4	2
Q <sub>2</sub>	6512,22	15351,50	2-5	2
R <sub>2</sub>	6533,72	15300,99	3-6	1
Q <sub>1</sub>	6535,52	15296,75	3-6	3
Q <sub>1</sub>	6560,28	15239,05	4-7	1

Tableau V Têtes de bandes du sous-système  $A^2\Sigma - X^2\Pi_{1/2}$   
de la molécule  $^{63}\text{Cu } ^{80}\text{Se}$



Branches	$\lambda_{\text{air}}$	$\nu_{\text{vide}}$	$\nu' - \nu''$	I
R <sub>1</sub>	5376,52	18594,23	4-1	1
R <sub>1</sub>	5398,00	18520,24	5-2	1
R <sub>1</sub>	5425,90	18424,98	2-0	1
S <sub>R21</sub>	5444,21	18363,00	3-1	1
R <sub>1</sub>	5444,64	18361,59	3-1	2
S <sub>R21</sub>	5464,21	18295,82	4-2	1
R <sub>1</sub>	5466,63	18294,39	4-2	2
S <sub>R21</sub>	5497,14	18186,21	1-0	3
R <sub>1</sub>	5498,04	18183,25	1-0	6
S <sub>R21</sub>	5515,00	18127,42	2-1	4
R <sub>1</sub>	5515,74	18124,90	2-1	2
S <sub>R1</sub>	5572,80	17939,35	0-0	6
R <sub>21</sub>	5573,88	17935,85	0-0	10
R <sub>1</sub>	5590,40	17882,90	1-1	4
S <sub>R21</sub>	5667,55	17639,41	0-1	6
R <sub>1</sub>	5668,75	17635,68	0-1	10
S <sub>R1</sub>	5683,97	17588,45	1-2	4
R <sub>21</sub>	5685,25	17584,60	1-2	8
R <sub>1</sub>	5702,84	17530,27	2-3	3
S <sub>R21</sub>	5765,00	17341,23	0-2	2
R <sub>1</sub>	5766,29	17337,35	0-2	4
S <sub>R21</sub>	5781,50	17292,00	1-3	4
R <sub>1</sub>	5782,71	17288,13	1-3	8
S <sub>R21</sub>	5799,00	17239,64	2-4	4
R <sub>1</sub>	5800,18	17236,23	2-4	8
R <sub>1</sub>	5819,02	17180,27	3-5	3
R <sub>1</sub>	5839,49	17120,03	4-6	2
S <sub>R21</sub>	5881,50	16997,76	1-4	1
R <sub>1</sub>	5882,92	16993,66	1-4	2
S <sub>R21</sub>	5898,93	16947,52	2-5	1
R <sub>1</sub>	5900,27	16943,69	2-5	2
S <sub>R21</sub>	5918,09	16892,66	3-6	2
R <sub>1</sub>	5919,23	16889,42	3-6	4



Tableau VI Têtes de bandes du sous-système  $A^2\Sigma - X^2\Pi_{3/2}$   
de la molécule  $^{63}\text{Cu } ^{80}\text{Se}$

$$\left. \begin{array}{l} R_2 \\ S_{R_{21}} \end{array} \right\} \frac{(2J+1)^2 \pm (2J+1) U (4J^2 + 4J + 1 - 2\lambda)}{32(J+1)}$$

$$\left. \begin{array}{l} Q_{R_{12}} \\ R_1 \end{array} \right\} \frac{(2J+1)^2 \mp (2J+1) U (4J^2 + 4J - 7 + 2\lambda)}{32(J+1)}$$

$$\left. \begin{array}{l} Q_2 \\ R_{Q_{21}} \end{array} \right\} \frac{(2J+1) \left[ (4J^2 + 4J - 1) \pm U (8J^3 + 12J^2 - 2J + 1 - 2\lambda) \right]}{32(J+1)}$$

$$\left. \begin{array}{l} P_{Q_{12}} \\ Q_1 \end{array} \right\} \frac{(2J+1) \left[ (4J^2 + 4J - 1) \mp U (8J^3 + 12J^2 - 2J - 7 + 2\lambda) \right]}{32(J+1)}$$

$$\left. \begin{array}{l} P_2 \\ Q_{P_{21}} \end{array} \right\} \frac{(2J+1)^2 \pm (2J+1) U (4J^2 + 4J - 7 + 2\lambda)}{32J}$$

$$\left. \begin{array}{l} O_{P_{12}} \\ P_1 \end{array} \right\} \frac{(2J+1)^2 \mp (2J+1) U \left[ 4J^2 + 4J + 1 - 2\lambda \right]}{32J}$$

où  $U = \left[ \lambda^2 - 4\lambda + (2J+1)^2 \right]^{-1/2}$  avec  $\lambda = \frac{A}{B}$

Tableau VII Intensités des branches d'une transition  $^2\Sigma - ^2\Pi$





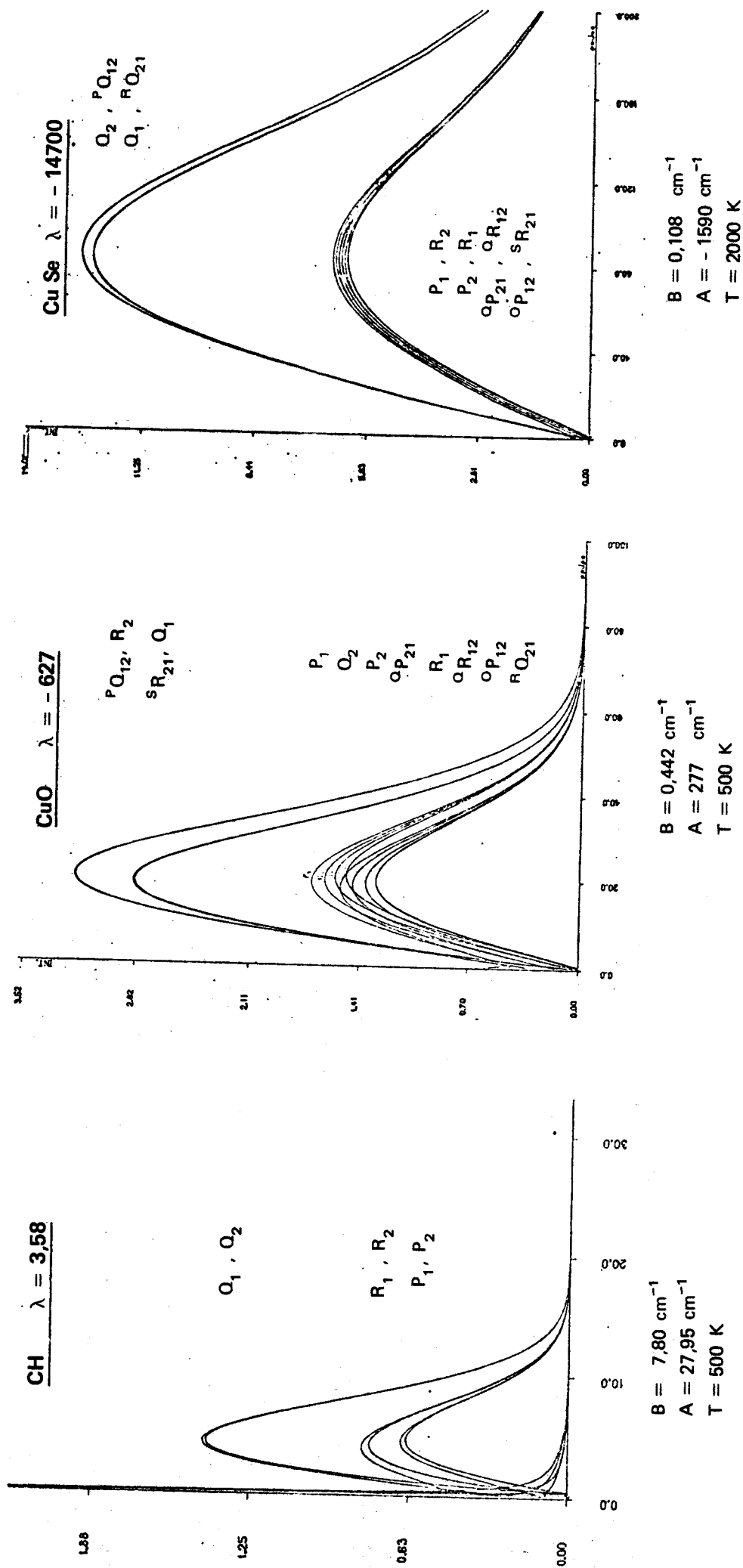


Figure VI Répartition d'intensité dans les branches d'une transition  $2\Sigma - 2\Pi$ .



Tableau VIII Nombres d'ondes des raies de rotation des bandes 0-0  
du système  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_j$  de la molécule  $^{63}\text{Cu } ^{80}\text{Se}$

J	$S_{R_{21}}$	$R_{Q_{21}}$	$R_1$	$Q_1$	$P_1$	$R_2$	$Q_2$	$Q_{R_{12}}$	$P_{Q_{12}}$	$O_{P_{12}}$	
23.5	-	-	-	-	-	-	-	-	16.338.78	-	
		17.934.30							338.35		
		934.06							337.99		
		933.84							337.55		
		933.61							337.13		
		933.37							336.69		
		933.10							336.25		
30.5		932.84							335.79		
31.5		932.55							335.32		
		932.24							334.84		
		931.93							334.33		
		931.62		17.924.28					333.80		
		931.30		923.76					333.30		
		930.96		923.24					332.77		
		930.57		922.64					332.21		
		930.20		922.04			16.338.71		331.67		
		929.85		921.43			338.32		331.07		
		929.45		920.77			379.90		330.48		
40.5		929.03		920.25			337.41		329.92		
		928.61		919.62			336.97		329.29		
		928.19		918.98			336.54		328.69		
		927.76		918.34			336.11		328.05		
		927.32		917.66			335.64		327.38		
		926.84		917.00			335.18		326.72		
		926.33		916.31			334.64		326.04		
		925.84		915.60			334.20		325.39		
		925.37		914.91			333.67		324.65		
50.5		924.83		914.18			333.15		323.95		
51.5		924.30		913.41			332.59		323.24		
		923.76		912.64			332.12		322.48		
		923.24		911.90			331.47		321.72		
		922.70		911.11			330.95		320.96		
		922.12		910.33			330.34		320.23		
		921.54		909.52			329.74		319.40		
		920.95		908.85			329.12		318.57		
		920.38		907.91			328.52		317.70		
		919.76		907.03			327.89		316.90	16.303.70	
		919.11		906.15			327.23		316.05	302.60	
	60.5		918.47		905.30			326.60		315.16	301.50
		917.85		904.43			325.91		314.34	300.35	
		917.20		903.54			325.33		313.44	299.47	
		916.49		902.63	17.890.18		324.51		312.57	298.30	
		915.80		901.70	889.09		323.82		311.67	297.20	
		915.11		900.77	888.00		323.07		310.76	296.10	
		914.40		899.82	886.92		322.36		309.80	294.90	
		913.67		898.84	885.79	16.337.13	321.62		308.88	293.85	
		912.93		897.90	884.60	336.54	320.85		307.92	292.71	
		912.20		896.91	-	-	320.16		306.94	291.55	
70.5		17.927.65	914.40		899.82	886.92		322.36		309.80	294.90
		927.07	913.67		898.84	885.79	16.337.13	321.62		308.88	293.85
		926.43	912.93		897.90	884.60	336.54	320.85		307.92	292.71
	925.90	912.20		896.91	-	-	320.16		306.94	291.55	
	71.5	925.37	911.42		895.93	882.41	335.33	319.32		305.97	290.35
		924.83	910.60		894.90	881.26	334.74	318.55		304.86	289.10
		-	909.83	17.909.66	893.88	879.90	334.19	317.75		303.97	287.85
		-	909.05	908.86	892.87	878.69	333.60	316.86		302.93	-
		-	908.22	-	891.80	877.40	332.95	316.05		301.85	285.56
		922.12	907.40	-	890.70	876.20	-	315.33		300.80	284.30
		921.43	906.57	906.37	889.61	-	331.57	314.45		299.75	282.90
		920.76	905.73	905.53	888.55	-	330.95	313.60		298.67	281.65
		920.05	904.85	904.65	887.46	-	330.20	312.70		297.61	280.44
		919.30	903.99	903.80	886.34	871.40	-	311.80		296.47	279.20
80.5		918.70	903.07	902.88	885.21	-	-	310.90		295.34	277.90
		918.00	902.16	-	884.07	968.75	328.05	310.02		294.19	276.50
		917.19	901.27	-	882.92	867.40	327.30	309.07		293.06	275.20
		916.31	900.32	-	881.73	-	326.60	308.11		291.88	-
	915.59	899.37	899.20	880.56	864.80	-	307.17		290.73	-	
	914.70	898.43	898.24	879.36	863.45	324.98	306.21	16.305.97	289.52	-	
	913.92	897.45	-	878.14	862.09	-	305.22	305.00	288.33	-	
	913.15	896.50	896.23	876.94	860.64	323.40	304.22	304.00	287.11	268.35	
	912.20	895.51	-	875.68	859.30	-	303.21	-	285.88	266.95	
	911.41	894.52	894.32	874.42	857.87	321.72	302.19	-	284.63	265.50	
	81.5	918.70	903.07	902.88	885.21	-	-	310.90		295.34	277.90
		918.00	902.16	-	884.07	968.75	328.05	310.02		294.19	276.50
		917.19	901.27	-	882.92	867.40	327.30	309.07		293.06	275.20
		916.31	900.32	-	881.73	-	326.60	308.11		291.88	-
915.59		899.37	899.20	880.56	864.80	-	307.17		290.73	-	
914.70		898.43	898.24	879.36	863.45	324.98	306.21	16.305.97	289.52	-	
913.92		897.45	-	878.14	862.09	-	305.22	305.00	288.33	-	
913.15		896.50	896.23	876.94	860.64	323.40	304.22	304.00	287.11	268.35	
912.20		895.51	-	875.68	859.30	-	303.21	-	285.88	266.95	
911.41		894.52	894.32	874.42	857.87	321.72	302.19	-	284.63	265.50	



J	$S_{R_{21}}$	$R_{Q_{21}}$	$R_1$	$Q_1$	$P_1$	$R_2$	$Q_2$	$Q_{R_{12}}$	$P_{Q_{12}}$	$O_{P_{12}}$
91.5	-	17.893.50	17.893.30	17.873.15	17.857.37	-	16.301.16	16.300.92	16.283.39	16.264.15
	17.909.65	892.46	892.26	871.85	854.95	16.320.00	300.12	299.91	282.12	
	908.75	891.43	891.22	870.70		319.00	299.02	298.83	280.84	
	907.70	890.38	890.18	869.35			297.94	297.74	279.55	
	906.80	889.31	889.09	867.95			296.86	296.68	278.23	
		888.23	888.01	866.62			295.76	295.57	276.91	
		887.16	886.93	865.30			294.65	294.44	275.56	
		886.04	885.81	863.96			293.51	293.32	274.21	
		884.91	884.68	862.48			292.36	292.12	272.86	
100.5		883.79	883.56	861.10			291.22	290.96	271.47	
101.5		882.65	882.42	859.78			290.03	289.81	270.06	
		881.49	881.26	858.31			288.86	-	268.68	
		880.33	880.07	856.88			287.69	287.45	267.25	
		879.15	878.91	855.43			286.46	286.24	265.81	
		877.96	877.70	853.97			285.25	285.01	264.36	
		876.75	876.49	852.52			284.03	-	262.88	
		875.53	875.27	851.03			282.77	282.53	261.40	
		874.30	874.01	849.54			281.51	281.35	259.89	
		873.05	872.78	848.02			280.24	-	258.41	
110.5		871.79	871.49	846.49			278.92	-	256.87	
111.5		870.53	870.25	844.94			277.64	-	255.35	
		869.25	868.97	843.39			276.39	276.11	253.79	
		867.95	867.66	841.80			275.01	274.75	252.22	
		866.62	866.34	840.21			273.65	-	250.60	
		865.30	-	838.60			272.30	272.02	249.02	
		863.96	-	836.99			270.96	270.65	247.42	
		862.57	-	835.35			269.54	-	245.79	
		861.22	-	833.70			268.16	267.85	-	
		859.86	-	832.03			266.74	267.85	-	
120.5		858.49	-	830.36			265.33	265.07	-	
121.5		857.08	-	828.67			263.89	263.60	-	
		855.67	-	826.96			262.45	262.16	-	
		854.24	853.98	825.22			260.98	260.70	-	
		852.80	852.51	823.49			259.51	-	-	
		851.32	851.01	821.73			258.08	-	-	
		849.84	849.54	819.97			256.58	-	-	
		848.36	848.03	818.20			255.00	-	-	
		846.84	846.52	816.37			253.54	-	-	
		845.35	845.06	814.57			-	-	-	
130.5		843.82	843.53	812.75			-	-	-	
131.5		842.27	841.98	810.89			-	-	-	
		840.71	840.43	809.00			-	-	-	
		839.15	838.84	807.14			-	-	-	
		837.57	837.26	805.21			-	-	-	
		835.96	835.66	803.31			-	-	-	
		834.36	834.05	801.38			-	-	-	
		832.75	832.43	799.39			-	-	-	
		831.10	830.79	797.40			-	-	-	
		829.46	829.14	795.36			-	-	-	
140.5		827.82	827.51				-	-	-	
141.5		826.10	825.78				-	-	-	
		824.42	824.10				-	-	-	
		822.70	822.36				-	-	-	
		820.98	820.64				-	-	-	
		819.25	818.93				-	-	-	
		817.49	817.17				-	-	-	
		815.71	815.37				-	-	-	
		813.94	813.61				-	-	-	
		812.14	811.78				-	-	-	
150.5		810.35	809.99				-	-	-	
151.5		808.52	808.17				-	-	-	
		806.70	806.34				-	-	-	
		804.83	804.46				-	-	-	
		802.96	802.59				-	-	-	
		801.08	799.70				-	-	-	
		799.19	798.83				-	-	-	
157.5		797.28	-				-	-	-	



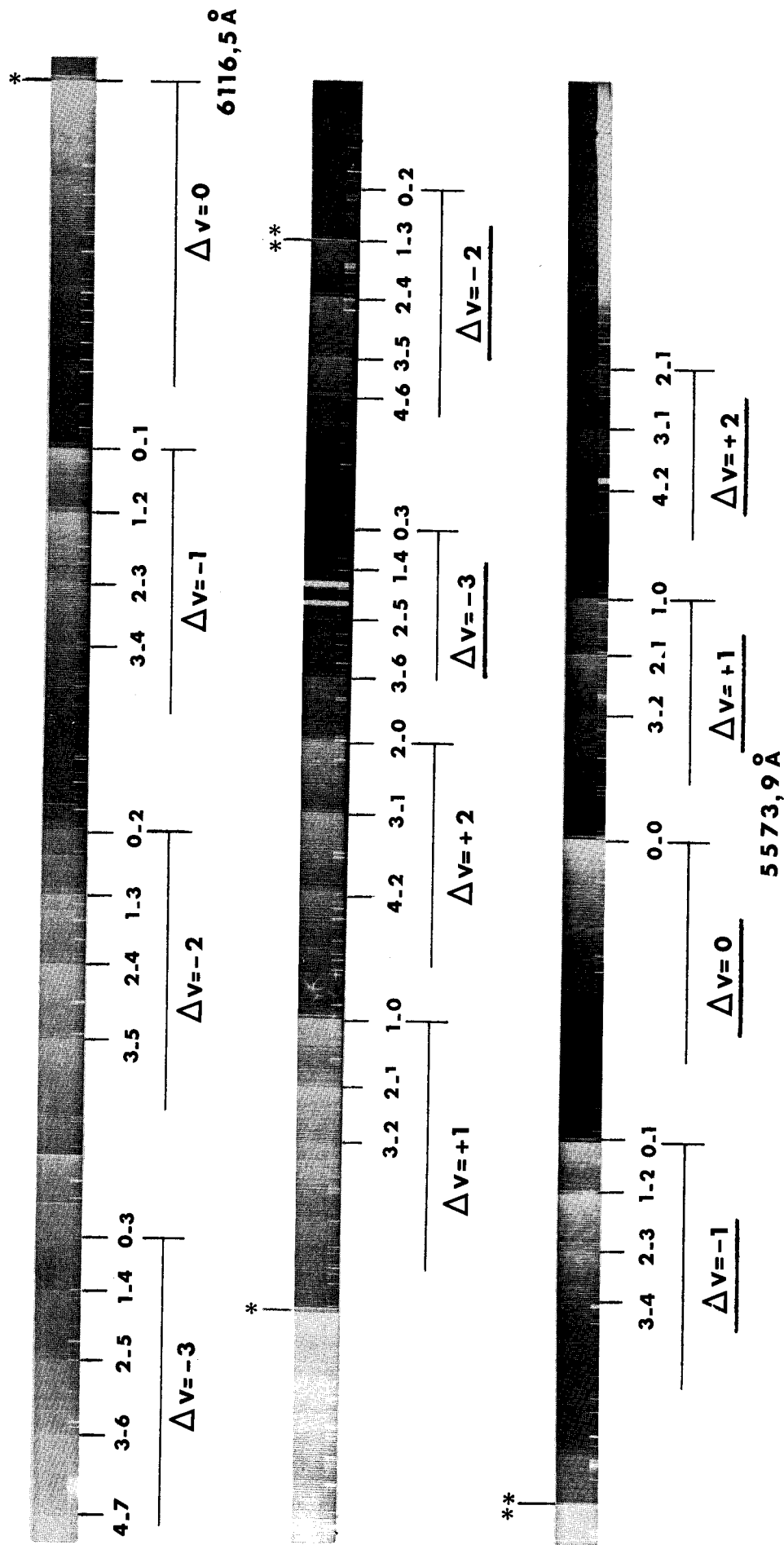


Figure VII: Système  $A^2\Sigma - X^2\Pi_i$  de la molécule  $^{63}\text{Cu } ^{80}\text{Se}$ .

(Les séquences soulignées correspondent au sous-système  $A^2\Sigma - X^2\Pi_{3/2}$ )



- [1] H. HERTENSTEIN      Zeits Wiss Phot. 11,69 (1912).
  
- [2] M. BIRON              Thèse, Bordeaux (1977).
  
- [3] Y. LEFEBVRE, J.L. BOCQUET et R. HOUDART.  
                                Revue de Phys. Appl. 8 149 (1973)
  
- [4] L. VESETH              J. Phys. B, 6 1473 (1973)
  
- [5] L. VESETH              J. Phys. B, 6 1484 (1973)
  
- [6] G. HERZBERG            Structure of diatomic molecules.  
                                VAN NOSTRAND (New York).
  
- [7] H. LEFEBVRE-BRION    Conférences données au GESEM, Paris (1969).
  
- [8] Handbook of Chemistry and Physics, 59<sup>th</sup> ed. The Chemical Rubber Co.  
                                Cleveland (U.S.A.).
  
- [9] L.T. EARLS              Physical Review, 48 423 (1935).

## Chapitre V

### OBSERVATION ET ANALYSE DE NOUVEAUX SYSTEMES DANS LE SPECTRE DE L'OXYDE DE CUIVRE



#### A. - HISTORIQUE ET CONFIRMATION DE L'ANALYSE DU SYSTEME ORANGE.

Les premières observations du spectre de l'oxyde de cuivre par *HEDER* et *VALENTA* [1] remontent à 1911 et les premières analyses, par *HERTENSTEIN* [2], à 1912. *MULLIKEN* publie également en 1925 des mesures sur le système orangé. Ce n'est qu'en 1930 que *MAHANTI* [4] suggère, dans une note très brève, que les bandes orangées sont probablement dues à une transition  ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ . *LOOMIS* et *WATSON* [5] émettent quelques doutes sur cette hypothèse et concluent que seule une analyse rotationnelle "which promises to be difficult" selon leurs propos, pourrait élucider le caractère de ce spectre orangé.

*LEJEUNE* et *ROSEN* [6] donnent un schéma vibrationnel regroupant les bandes les plus intenses situées à 6045 Å, 6059 Å, 6147 Å et 6161 Å, et en déduisent les fréquences vibrationnelles  $\omega_2'' = 625 \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega_2' = 274 \text{ cm}^{-1}$ . *GUNTSCH* [7] reprend l'étude du spectre à grande dispersion et fait l'analyse rotationnelle de cinq bandes dans l'hypothèse d'une transition  ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ . Il donne comme fréquence vibrationnelle [8]  $318 \text{ cm}^{-1}$  pour l'état fondamental et  $285 \text{ cm}^{-1}$  pour l'état supérieur. Toutes ces analyses cependant étaient erronées. En 1967, *LAGERQVIST* et *UHLER* [9], étudiant une bande située dans le proche ultra-violet à 4182 Å, constatent que cette bande constitue une sous-bande  ${}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{3/2}$  d'une transition vers le même état inférieur  ${}^2\Pi$  que celui impliqué dans la transition orangée. Néanmoins, l'analyse de cette dernière transition reste très délicate en raison surtout du recouvrement des bandes 0-0, 1-1, 2-2 ... Dès lors, une

étude de déplacement isotopique, ou encore un enregistrement des spectres à basse température pouvait apporter des informations déterminantes quant à l'attribution vibrationnelle des têtes.

L'étude du déplacement isotopique par utilisation de l'oxygène 18 a été faite en 1968 par ANTIC-JOVANOVIC *et al* [10]. Toutefois, ces auteurs utilisent comme source un arc sous atmosphère contrôlée ; aussi la superposition des différentes branches les gêne-t-elle encore dans leur analyse rotationnelle. L'analyse vibrationnelle devient néanmoins plus aisée, et la reconnaissance des séquences secondaires ne pose plus de problème (le déplacement isotopique  $\text{Cu}^{16}\text{O}/\text{Cu}^{18}\text{O}$  est de  $28 \text{ cm}^{-1}$  sur la tête  $Q_2(0-1)$ ). Ces auteurs peuvent, de plus, différencier les têtes R (pour lesquelles le déplacement isotopique dû à la rotation intervient : par exemple, pour  $R_2(0-0)$ , le déplacement total est  $\Delta\nu = 1,6 \text{ cm}^{-1}$ ) des têtes Q proches de l'origine (où, pratiquement seul le déplacement isotopique dû à la vibration intervient : pour  $Q_2(0-0)$ , il n'est que de  $0,7 \text{ cm}^{-1}$ ). Dès lors, la transition observée ayant branches R et Q est du type  $\Delta\Lambda = \pm 1$ , et l'analyse rotationnelle de la bande 0-0 du système orangé est publiée en 1973 par ces mêmes auteurs [11]. Si l'hypothèse d'une transition  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$  ne fait plus doute, certains points de leur analyse restent toutefois troublants. C'est ce qui nous a amené à nous intéresser à ce système.

Tout d'abord, le type de source utilisée (l'arc électrique) n'est pas adapté à l'étude de ce spectre trop complexe. Les auteurs n'observent que les niveaux de rotation compris entre  $J = 20,5$  et  $J = 50,5$ . Par ailleurs, l'attribution vibrationnelle des têtes dans la séquence principale paraît douteuse. La tête située à  $6059 \text{ \AA}$  est double ( $16499,1 \text{ cm}^{-1}$  et  $16498,5 \text{ cm}^{-1}$ ) ; le classement n'en rend pas compte. Dans la sous-bande  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{1/2}$  la répartition d'intensité des bandes  $R_2(0-0)$ , (1-1), (2-2) est anormale ; la bande la plus intense ( $16262,98 \text{ cm}^{-1}$ ) est appelée (1-1). Par contre, les bandes  $Q_2$  ont une répartition normale d'intensité. Les mêmes anomalies d'analyse existent entre les branches  $S_{R_{21}}$  et  $R_{Q_{21}}$  du sous-système  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{3/2}$ .

C'est donc le fait que les constantes vibrationnelles des deux états soient très peu différentes (superposition des bandes) et la nature des transitions (superposition de différentes branches) qui viennent compliquer l'allure du spectre. Pourtant, la nature l'état inférieur est bien  $^2\Pi$ . C'est ce que prévoient les considérations théoriques sur les configurations électroniques de plus basse énergie de la molécule et c'est ce qu'observent les expérimentateurs dans des expériences d'absorption et de fluorescence laser en matrice d'isolation. Les premières expériences ont été réalisées en 1969 par SHIRK et BASS [12] au National Bureau of Standards. La fluorescence est excitée par un laser argon ionisé, la molécule CuO est piégée en matrice d'argon ou de krypton. SHIRK et BASS observent toute une progression de bandes dont ils déduisent une fréquence vibrationnelle de l'ordre de  $620\text{ cm}^{-1}$ . Toutefois, ils pensent que les bandes du système orangé n'ont pas le même état fondamental que celles des systèmes bleus. De nouvelles expériences sont entreprises en 1972 par K.R. THOMPSON *et al* [13]. Ils concluent que l'état fondamental de la molécule est bien un état  $^2\Pi$  avec un dédoublement spin-orbite de l'ordre de  $275\text{ cm}^{-1}$ .

C'est finalement le laboratoire suédois du Professeur LAGERQVIST qui élucide le premier ce spectre très complexe du système orangé. Il y parvient par le biais d'analyses d'autres bandes et par l'amélioration des techniques expérimentales (nature de la source, dispersion et résolution du spectrographe, méthode d'exploitation numérique). En particulier, l'étude de bandes situées dans le bleu (système  $F^2\Pi_1 - X^2\Pi_1$  : APPELBLAD et LAGERQVIST [14] [15]) montre qu'elles ont même état fondamental que la bande  $4182\text{ \AA}$  ( $M^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$ ) et que les bandes du système orangé ( $A^2\Sigma - X^2\Pi_1$ ). Cette interprétation est en accord avec celle des spectres obtenus en absorption par une technique flash-photolyse sur  $\text{Cu}_2\text{O}$  solide par KAV.

Ainsi, les différents problèmes que nous avons soulevés à propos de l'analyse d'ANTIC-JOVANOVIC [11] se trouvent résolus dans l'analyse très précise du système orangé publié, fin 1974, par APPELBLAD et LAGERQVIST [15]. En particulier les deux têtes situées à  $6059\text{ \AA}$  s'inscrivent dans ce nouveau schéma vibrationnel comme



têtes  $R_{Q_{21}}$  (0-0) et (1-1). La complexité du spectre provient, comme nous l'avons déjà dit, du recouvrement des bandes mais aussi d'un aspect inhabituel des branches dû à un dédoublement de spin important dans l'état supérieur  $^2\Sigma^+$  ( $\gamma = -0,19 \text{ cm}^{-1}$ ).

Les spectres de cathode creuse à très basse température que nous avons obtenus de ce système nous ont permis, d'une part de confirmer l'analyse vibrationnelle et, d'autre part de mettre en évidence les premiers niveaux de rotation qui n'avaient pu l'être avec la source utilisée par APPELBLAD et LAGERQVIST. Ces observations confirment l'analyse et attestent la précision des constantes publiées par les auteurs précités. Nous ne donnerons comme autres détails sur ce système qu'une planche (Figure VIII) mettant en évidence le rôle que joue la source dans la recherche de l'analyse du spectre. On remarquera que les têtes de bandes de niveau de vibration élevé disparaissent sur le spectre le plus froid. Corrélativement, les premiers niveaux de rotation apparaissent et, sur l'enregistrement photodensitométrique de la figure IX, on distingue clairement le "zéro-gap".

Nous avons poursuivi l'étude du spectre de CuO par l'analyse de bandes situées dans le rouge à 6500 Å et dans le vert à 5300 Å.

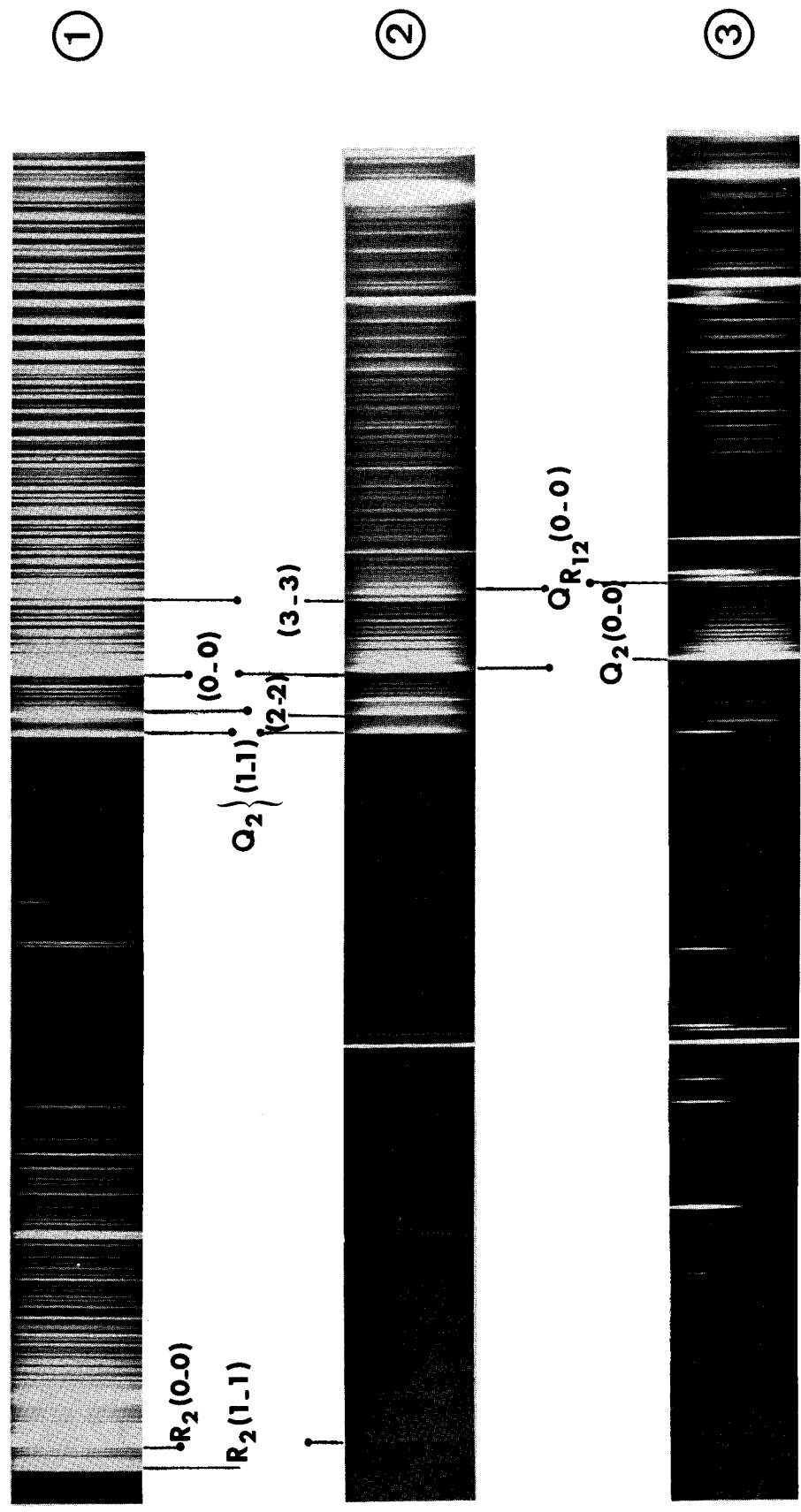


Figure VIII : Bandes  $\Delta v = 0$  du sous-système  $A^2\Sigma - X^2\Pi_{1/2}$  de la molécule CuO.

- ① Spectre obtenu en arc
- ② Spectre obtenu en cathode creuse ( $T \sim 600\text{ K}$ )
- ③ Spectre obtenu en cathode creuse ( $T \sim 300\text{ K}$ )



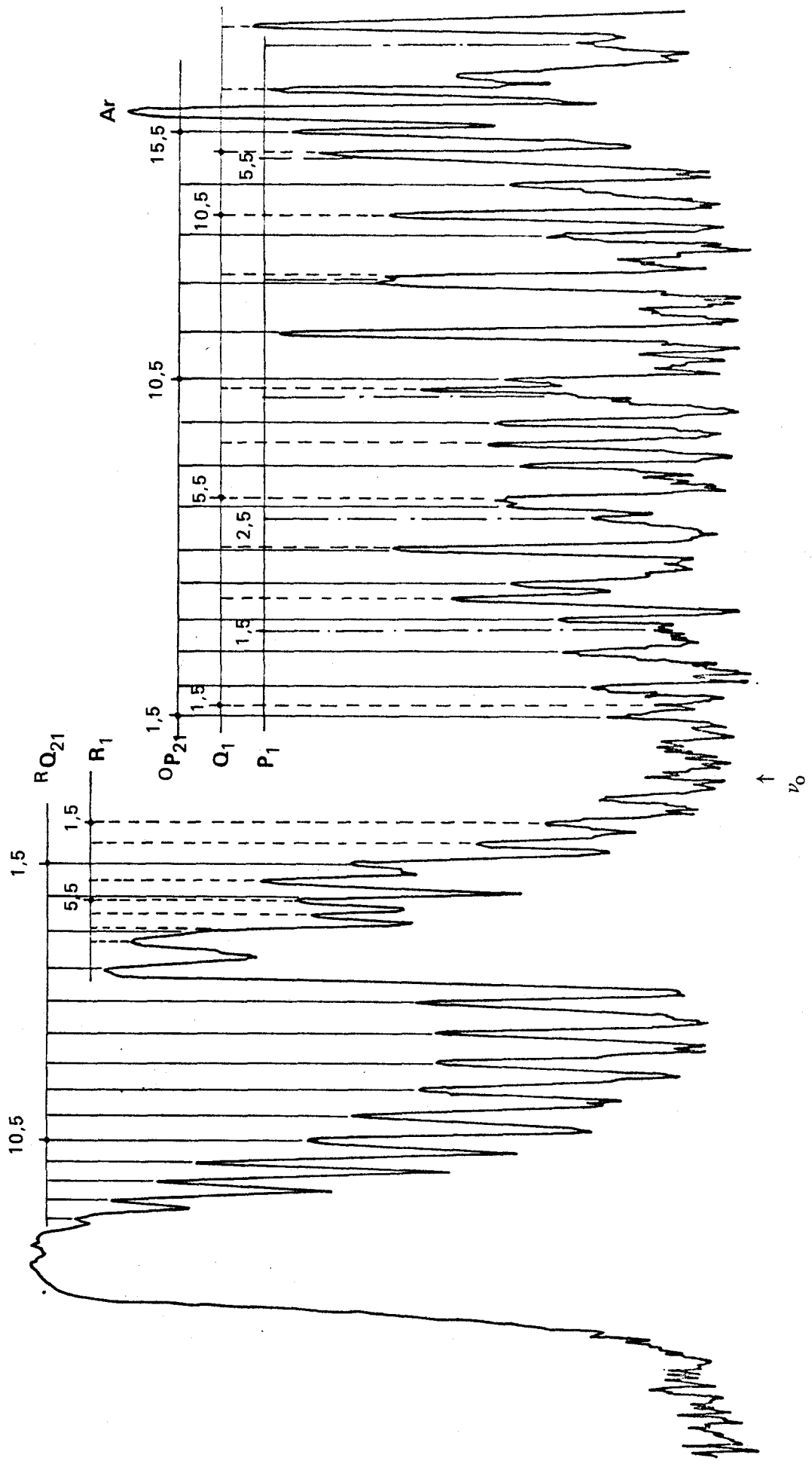


Figure IX Enregistrement photodensitométrique de la bande (0-0)  $A^2\Sigma - X^2\Pi_{3/2}$  de la molécule CuO à 6059 Å (tête  $RQ_{21}$ ).



## B. - ANALYSE D'UN SYSTEME ROUGE $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_1$ de CuO [16].

### 1. Introduction.

Nous nous sommes intéressés aux bandes situées au delà du système orangé  $A^2\Sigma - X^2\Pi_1$  vers 6500 Å. L'utilisation de la lampe à cathode creuse à paroi composite [17] nous a permis d'observer, dans de très bonnes conditions, des bandes appartenant à deux nouvelles transitions de CuO. Certaines de ces bandes avaient été observées par LEJEUNE et ROSEN [6] qui utilisaient la méthode d'explosion de fils minces. L'explosion se produisait dans un toron constitué de plusieurs brins de fil de cuivre de 0,1 mm de diamètre en faisant passer un courant d'une centaine d'ampères sous 110 volts. Les bandes leur étaient apparues, selon leur propre expression, comme "larges et diffuses" et ils n'avaient pu en effectuer l'analyse. Nous avons donc enregistré ces bandes avec une dispersion inverse de l'ordre de 0,65 Å/mm et une résolution effective de 300 000. En dépit de la grande luminosité de la source, des temps de pose de l'ordre de huit heures ont été nécessaires pour obtenir des clichés suffisamment exposés. La basse température de la décharge nous a permis d'obtenir des structures de rotation bien résolues. Elle a permis également de réduire fortement l'intensité des bandes des séquences secondaires  $\Delta V = -1$  et  $\Delta V = -2$  du système orangé, bandes qui, avec d'autres sources telles que l'arc électrique, seraient venues se mêler à celles des nouveaux systèmes que nous désirions étudier.

### 2. Description et nature des bandes.

Les bandes situées vers 6500 Å sont constituées de nombreuses branches. L'ensemble forme deux sous-systèmes distincts, dont les têtes dégradées vers le rouge se situent à 6429,7 Å et 6436,3 Å pour le premier sous-système, et à 6546,3 Å et 6553,1 Å pour le second. Près du second se situe une bande d'aspect différent des précédentes : son analyse nous a montré qu'il s'agit d'une transition  $^2\Delta_{5/2} - X^2\Pi_{3/2}$  ; elle figure un peu plus loin dans l'article n°3. La structure des deux premiers sous-systèmes apparaît très semblable. Ils sont séparés par 277  $\text{cm}^{-1}$ , valeur de la constante spin-orbite

de l'état fondamental  $X^2\Pi_1$ . L'allure du spectre et le nombre de branches observées nous a conduit à considérer que ces bandes constituaient les deux sous-systèmes d'une transition  $^2\Sigma - X^2\Pi$  et c'est sur cette base qu'est réalisée l'analyse qui suit. A la lumière des résultats de cette analyse, nous reviendrons sur la dénomination  $^2\Sigma$  attribuée à l'état supérieur (chapitre VI). Cependant, l'aspect des branches n'est pas exactement celui que présente normalement une transition cas(b) - cas(a). Habituellement, le coefficient de J dans l'équation des branches est de l'ordre de B ou 3B (HERZBERG [18]). Ici, cette dépendance est de l'ordre de zéro, 2B ou 4B selon les branches. Ceci nous conduit à envisager l'hypothèse d'une valeur élevée du coefficient de dédoublement  $\gamma$  de l'état  $^2\Sigma$ . La disposition relative des branches étant particulièrement sensible à la valeur de  $\gamma$ , les solutions possibles ont pu être déterminées à l'aide du schéma de la figure X construite à l'aide du raisonnement qui suit. Les expressions des différentes branches d'une transition  $^2\Sigma - ^2\Pi_1$  sont rappelées dans le tableau IX. Si on se limite à un développement à l'ordre deux en J, ces différentes branches peuvent se représenter deux par deux sur une même parabole. On vérifie, par exemple, qu'en posant  $J = -m$  dans l'expression de  $R_{Q_{21}f\ell}$  et  $J = -m - 1$  dans l'expression de  $Q_{1\ell f}$ , ces deux branches s'écrivent :

$$\left. \begin{array}{l} R_{Q_{21}} \\ Q_1 \end{array} \right\} = v_{02} + \frac{3}{4} B' - \frac{3}{4} \gamma + \left( 2B' - B'' - \frac{\gamma}{2} \right) m + (B' - B'') m^2 \quad (V-1)$$

Des expressions semblables peuvent être obtenues avec les autres branches en faisant les substitutions indiquées dans le Tableau X.

En étudiant l'équation (V-1), on constate que la tête va se trouver sur la branche  $R_{Q_{21}}$  ou sur la branche  $Q_1$  selon les valeurs relatives de  $\gamma$  et de B.

$$\text{On peut calculer : } v_{T_{Q_1}} - v_0 = -\frac{1}{4} B' - \frac{1}{4} \gamma - \frac{\left( B'' - \frac{\gamma}{2} \right)^2}{4(B' - B'')}$$

Comme  $B' - B''$  est toujours faible, on peut encore écrire :

$$v_{T_{Q_1}} - v_0 \simeq - \frac{\left(B'' - \frac{\gamma}{2}\right)^2}{4(B' - B'')}$$

ou encore  $\left(v_{T_{Q_1}} - v_0\right) - \frac{4(B' - B'')}{B''^2} \simeq -1 - \left(\frac{\gamma}{2B''}\right)^2 + 2\left(\frac{\gamma}{2B''}\right)$

La représentation de cette courbe est donnée sur la figure X ainsi que les représentations des autres branches que l'on peut déduire du tableau X. Sur ce graphe, nous avons repéré également les valeurs  $B, 2B \dots$  sur l'axe horizontal (en prenant  $B \simeq 0,44 \text{ cm}^{-1}$ ).

Si une branche a un coefficient en J de l'ordre de  $2B$ , cela signifie que  $(v_T - v_0) \times \frac{4(B' - B'')}{B''^2} \simeq 4$ . Il suffit donc, sur le graphique, de repérer l'intersection de la verticale passant par  $2B$  avec les courbes représentant la position des têtes.

La situation expérimentale rencontrée ne peut correspondre qu'à deux valeurs de  $\gamma$  bien déterminées. Ainsi qu'il a été noté, le coefficient en J est en effet, selon les branches, de l'ordre de  $0B, 2B, 4B$ . Seules les valeurs  $\frac{\gamma}{2} \simeq 3B''$  ou  $\frac{\gamma}{2} \simeq -1,5B''$  sont compatibles avec de tels coefficients. La nomenclature des branches en découle. On la retrouve sur la figure XI pour les deux valeurs de  $\gamma$  ainsi que pour une valeur faible, plus habituelle, de ce paramètre ( $\gamma \simeq 0,2B$ ) prise arbitrairement à titre d'exemple. On notera que les deux valeurs de  $\gamma$  sont symétriques par rapport à la valeur  $\frac{\gamma}{2B} = +1$ .

REMARQUE : L'exemple choisi pour commenter la figure X utilise le nom des branches de la composante  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{1/2}$ . Dans le cas de la composante  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{1/2}$  le terme  $p$  du dédoublement  $\Lambda$  intervient sur le coefficient en J. Toutefois, dans le cas de  $\text{CuO}$ ,  $p$  est négligeable par rapport à  $B$  et n'aurait aucune influence visible sur les figures présentées.

$$\begin{aligned}
R_{2ff} &= v_{02} + \frac{15}{4} B' - \frac{5}{4} \gamma + \frac{1}{4} P + \left( 4B' - B'' - \frac{\gamma}{2} + \frac{P}{2} - \frac{19}{4} \gamma_D - 30 D' \right) J + \left( B' - B'' - \frac{11}{4} \gamma_D - \frac{47}{2} D' + D'' \right) J^2 - 2 \left( 4D' - D'' + \frac{\gamma_D}{4} - \frac{P_j}{4} \right) J^3 - \left( D' - D'' + \frac{17}{4} \gamma_H \right) J^4 - \frac{1}{2} \gamma_H J^5 \\
Q_{2fe} &= v_{02} + \frac{3}{4} B' - \frac{3}{4} \gamma - \frac{1}{4} P + \left( 2B' - B'' - \frac{\gamma}{2} - \frac{P}{2} - \frac{3}{4} \gamma_D - 3 D' \right) J + \left( B' - B'' - \frac{5}{4} \gamma_D - \frac{11}{2} D' + D'' \right) J^2 - 2 \left( 2D' - D'' + \frac{\gamma_D}{4} + \frac{P_j}{4} \right) J^3 - \left( D' - D'' + \frac{7}{4} \gamma_H \right) J^4 - \frac{1}{2} \gamma_H J^5 \\
{}^{2\Sigma^+ - 2\Pi_{1/2}} Q_{R12ee} &= v_{02} + \frac{3}{4} B' + \frac{1}{4} \gamma - \frac{1}{4} P + \left( 2B' - B'' + \frac{\gamma}{2} - \frac{P}{2} + \frac{7}{4} \gamma_D - 3 D' \right) J + \left( B' - B'' + \frac{7}{4} \gamma_D - \frac{11}{2} D' + D'' \right) J^2 - 2 \left( 2D' - D'' - \frac{\gamma_D}{4} + \frac{P_j}{4} \right) J^3 - \left( D' - D'' - \frac{13}{4} \gamma_H \right) J^4 + \frac{1}{2} \gamma_H J^5 \\
P_{2ff} &= v_{02} - \frac{1}{4} B' - \frac{1}{4} \gamma + \frac{1}{4} P - \left( B'' + \frac{\gamma}{2} - \frac{P}{2} - \frac{1}{4} \gamma_D \right) J + \left( B' - B'' + \frac{1}{4} \gamma_D + \frac{D'}{2} + D'' \right) J^2 + 2 \left( D'' - \frac{\gamma_D}{4} + \frac{P_j}{4} \right) J^3 - \left( D' - D'' - \frac{3}{4} \gamma_H \right) J^4 - \frac{1}{2} \gamma_H J^5 \\
P_{Q12ef} &= v_{02} - \frac{1}{4} B' - \frac{1}{4} \gamma + \frac{1}{4} P - \left( B'' - \frac{\gamma}{2} - \frac{P}{2} + \frac{1}{4} \gamma_D \right) J + \left( B' - B'' + \frac{1}{4} \gamma_D + \frac{D'}{2} + D'' \right) J^2 + 2 \left( D'' - \frac{\gamma_D}{4} + \frac{P_j}{4} \right) J^3 - \left( D' - D'' - \frac{3}{4} \gamma_H \right) J^4 + \frac{1}{2} \gamma_H J^5 \\
O_{P12ee} &= v_{02} + \frac{3}{4} B' - \frac{3}{4} \gamma - \frac{1}{4} P - \left( 2B' + B'' - \frac{\gamma}{2} + \frac{P}{2} - \frac{3}{4} \gamma_D \right) J + \left( B' - B'' - \frac{5}{4} \gamma_D - \frac{11}{2} D' + D'' \right) J^2 + 2 \left( 2D' + D'' + \frac{\gamma_D}{4} - \frac{P_j}{4} \right) J^3 - \left( D' - D'' + \frac{7}{4} \gamma_H \right) J^4 + \frac{1}{2} \gamma_H J^5 \\
\\
{}^S R_{21ff} &= v_{01} + \frac{15}{4} B' - \frac{5}{4} \gamma + \left( 4B' - B'' - \frac{\gamma}{2} - \frac{19}{4} \gamma_D - 30 D' \right) J + \left( B' - B'' - \frac{11}{4} \gamma_D - \frac{47}{2} D' + D'' \right) J^2 - 2 \left( 4D' - D'' + \frac{\gamma_D}{4} - \frac{a}{4} \right) J^3 - \left( D' - D'' + \frac{17}{4} \gamma_H \right) J^4 - \frac{1}{2} \gamma_H J^5 \\
{}^R Q_{21fe} &= v_{01} + \frac{3}{4} B' - \frac{3}{4} \gamma + \left( 2B' - B'' - \frac{\gamma}{2} - \frac{3}{4} \gamma_D - 3 D' \right) J + \left( B' - B'' - \frac{5}{4} \gamma_D - \frac{11}{2} D' + D'' \right) J^2 - 2 \left( 2D' - D'' + \frac{\gamma_D}{4} + \frac{a}{4} \right) J^3 - \left( D' - D'' + \frac{7}{4} \gamma_H \right) J^4 - \frac{1}{2} \gamma_H J^5 \\
{}^{2\Sigma^+ - 2\Pi_{3/2}} R_{11ee} &= v_{01} + \frac{3}{4} B' + \frac{1}{4} \gamma + \left( 2B' - B'' + \frac{\gamma}{2} + \frac{7}{4} \gamma_D - 2 D' \right) J + \left( B' - B'' + \frac{7}{4} \gamma_D - \frac{11}{2} D' + D'' \right) J^2 - 2 \left( 2D' - D'' - \frac{\gamma_D}{4} + \frac{a}{4} \right) J^3 - \left( D' - D'' - \frac{13}{4} \gamma_H \right) J^4 + \frac{1}{2} \gamma_H J^5 \\
P_{P21ff} &= v_{01} - \frac{1}{4} B' - \frac{1}{4} \gamma - \left( B'' + \frac{\gamma}{2} - \frac{1}{4} \gamma_D \right) J + \left( B' - B'' + \frac{1}{4} \gamma_D + \frac{D'}{2} + D'' \right) J^2 + 2 \left( D'' - \frac{\gamma_D}{4} + \frac{a}{4} \right) J^3 - \left( D' - D'' - \frac{3}{4} \gamma_H \right) J^4 - \frac{1}{2} \gamma_H J^5 \\
Q_{1f} &= v_{01} - \frac{1}{4} B' - \frac{1}{4} \gamma - \left( B'' - \frac{\gamma}{2} + \frac{1}{4} \gamma_D \right) J + \left( B' - B'' + \frac{1}{4} \gamma_D + \frac{D'}{2} + D'' \right) J^2 + 2 \left( D'' - \frac{\gamma_D}{4} + \frac{a}{4} \right) J^3 - \left( D' - D'' - \frac{3}{4} \gamma_H \right) J^4 + \frac{1}{2} \gamma_H J^5 \\
P_{1ee} &= v_{01} + \frac{3}{4} B' - \frac{3}{4} \gamma - \left( 2B' + B'' - \frac{\gamma}{2} - \frac{3}{4} \gamma_D \right) J + \left( B' - B'' + \frac{5}{4} \gamma_D - \frac{11}{2} D' + D'' \right) J^2 + 2 \left( 2D' + D'' + \frac{\gamma_D}{4} - \frac{a}{4} \right) J^3 - \left( D' - D'' + \frac{7}{4} \gamma_H \right) J^4 + \frac{1}{2} \gamma_H J^5
\end{aligned}$$

- Dans les composantes  ${}^{2\Sigma} - {}^{2\Pi}_{1/2}$  (resp.  $\frac{3}{2}$ )  $B'' = B''_{1/2}$  (resp.  $\frac{3}{2}$ )  $D'' = D''_{1/2}$  (resp.  $\frac{3}{2}$ )
- Les termes en  $\gamma_H$  de degré inférieur à  $J^3$  sont négligeables.
- Les termes en  $a$  et  $p_j$  de degré inférieur à  $J^2$  sont négligeables.



Tableau IX Equations des branches d'une transition  ${}^{2\Sigma^+} - {}^{2\Pi}_i$

Branches	m	$J_{t\hat{e}te}$	$\nu_{t\hat{e}te} - \nu_{01}$
$\left\{ \begin{array}{l} R_{Q_{21fe}} \\ Q_{1ef} \end{array} \right.$	J	$-\frac{2B' - B'' - \frac{\gamma}{2}}{2(B' - B'')}$	$+\frac{3}{4}B' - \frac{3}{4}\gamma - \frac{\left(2B' - B'' - \frac{\gamma}{2}\right)^2}{4(B' - B'')}$
	-J - 1	$+\frac{B'' - \frac{\gamma}{2}}{2(B' - B'')}$	$-\frac{1}{4}B' - \frac{1}{4}\gamma - \frac{\left(B'' - \frac{\gamma}{2}\right)^2}{4(B' - B'')}$
$\left\{ \begin{array}{l} R_{1ee} \\ Q_{P_{21ff}} \end{array} \right.$	-J	$-\frac{2B' - B'' + \frac{\gamma}{2}}{2(B' - B'')}$	$+\frac{3}{4}B' + \frac{1}{4}\gamma - \frac{\left(2B' - B'' + \frac{\gamma}{2}\right)^2}{4(B' - B'')}$
	-J - 1	$+\frac{B'' + \frac{\gamma}{2}}{2(B' - B'')}$	$-\frac{1}{4}B' - \frac{1}{4}\gamma - \frac{\left(B'' + \frac{\gamma}{2}\right)^2}{4(B' - B'')}$
$\left\{ \begin{array}{l} S_{R_{21ff}} \\ P_{1ee} \end{array} \right.$	J + 1	$-\frac{4B' - B'' - \frac{\gamma}{2}}{2(B' - B'')}$	$+\frac{15}{4}B' - \frac{5}{4}\gamma - \frac{\left(4B' - B'' - \frac{\gamma}{2}\right)^2}{4(B' - B'')}$
	-J	$+\frac{2B' + B'' - \frac{\gamma}{2}}{2(B' - B'')}$	$-\frac{1}{4}B' - 2B'' - \frac{1}{4}\gamma - \frac{\left(3B'' - \frac{\gamma}{2}\right)^2}{4(B' - B'')}$

Tableau X Transition  $2\Sigma^+ - 2\Pi_i$  : Disposition des têtes (réelles ou virtuelles).





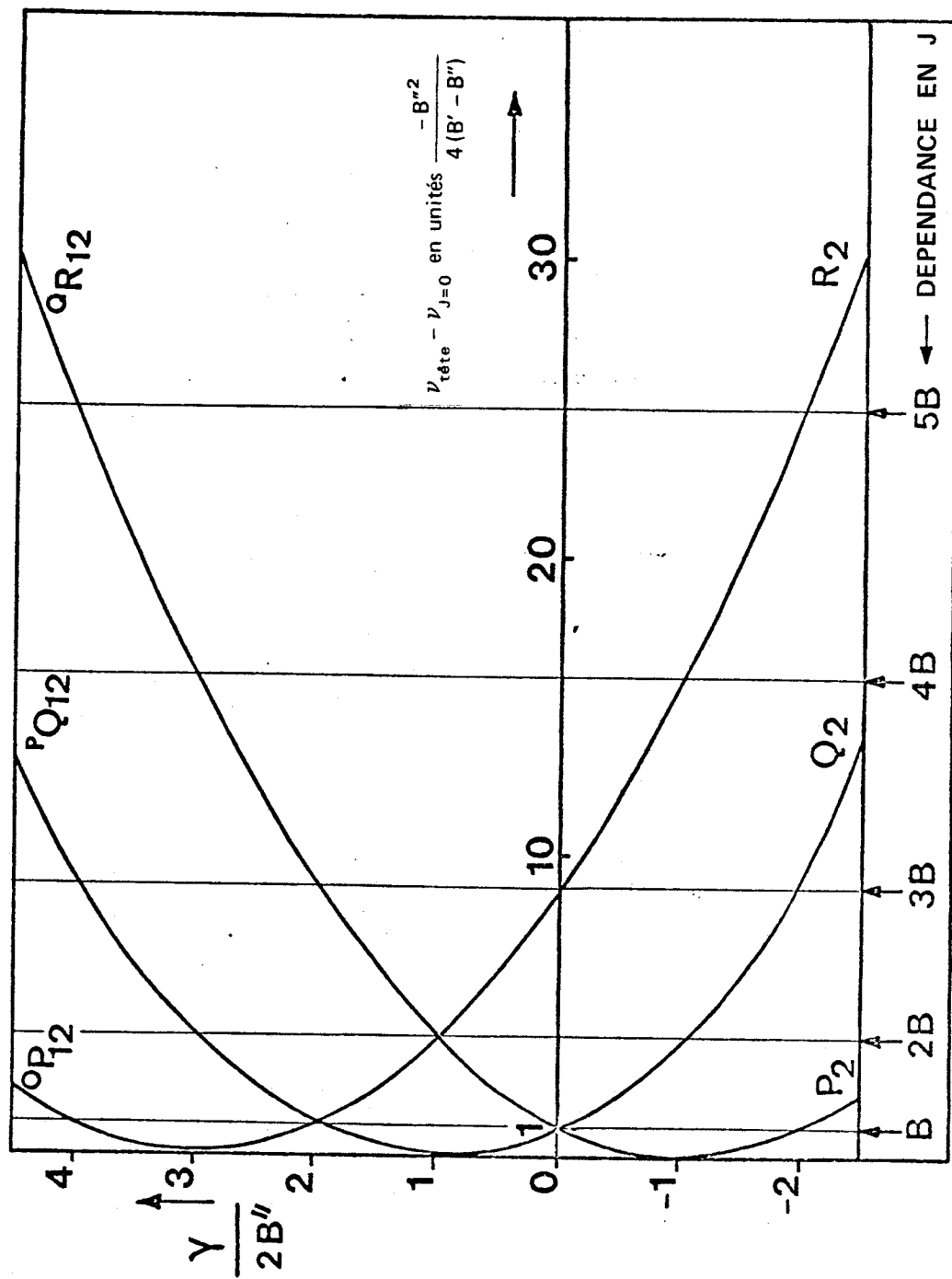
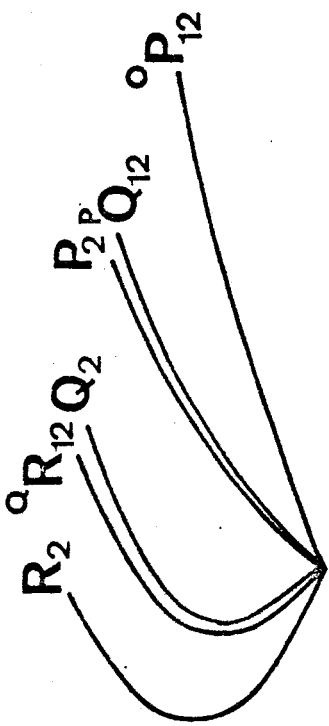
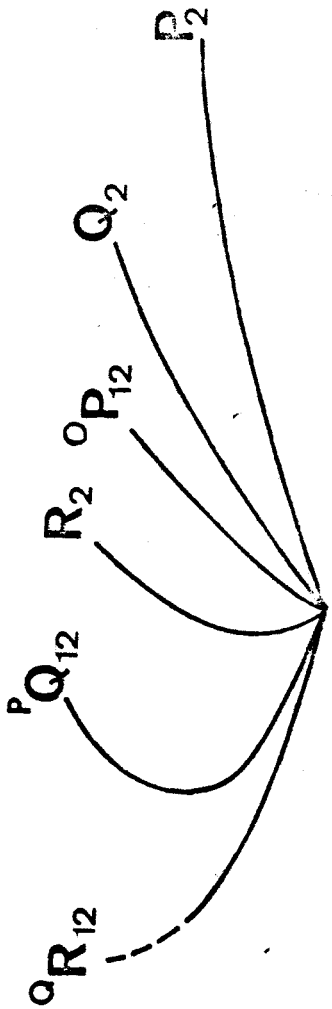


Figure X Position des têtes d'une transition  $2\Sigma - 2\Pi$  en fonction du paramètre  $\gamma$  de dédoublement de spin.

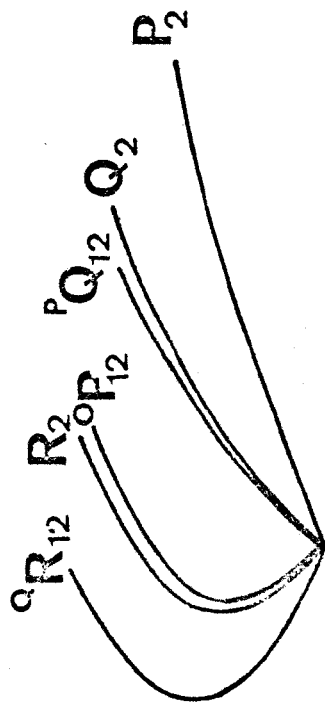




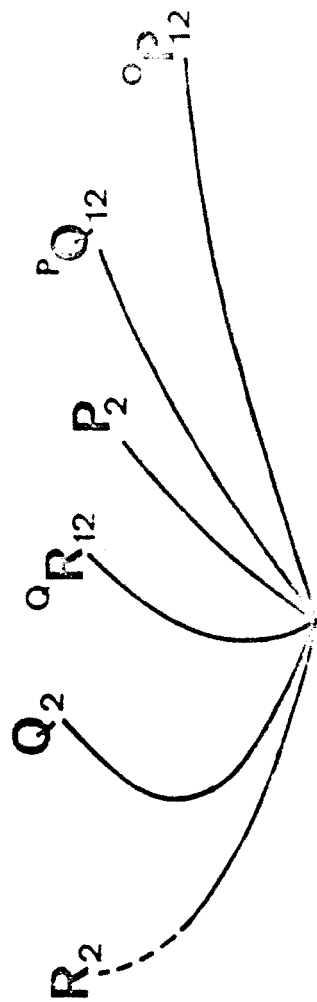
$Y \approx +0.2B$



$Y \approx +6B$



$Y \approx +3.8B$



$Y \approx -2B$



Figure XI Position relative des branches suivant la valeur de  $\gamma$

### 3. Analyse et résultats.

#### a) Niveaux d'énergie.

Nous serons amené à discuter certains résultats donnés par APPELBLAD et LAGERQVIST [15] concernant les états  ${}^2\Sigma$  de CuO. Aussi, allons-nous utiliser leur notation dans cette partie du mémoire afin de conserver la nomenclature établie par nos prédécesseurs sur CuO. La principale différence concerne le paramètre  $p$  dont le signe est l'opposé de celui qui résulte de la définition communément admise telle que nous l'avons donnée au chapitre II.

Nous rappelons donc les formules des niveaux d'énergie de l'état  $X^2\Pi_i$  :

$${}^{2\Pi_{3/2}} \begin{matrix} F_{1e}(J) \\ F_{1f}(J) \end{matrix} = B_{3/2} J(J+1) - D_{3/2} J^2(J+1)^2 \pm \frac{1}{2} a \left( J + \frac{1}{2} \right) \left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right) \quad (V-2)$$

$${}^{2\Pi_{1/2}} \begin{matrix} F_{2e}(J) \\ F_{2f}(J) \end{matrix} = B_{1/2} J(J+1) - D_{1/2} J^2(J+1)^2 \pm \frac{1}{2} \left[ p + p_j J(J+1) \right] \left( J + \frac{1}{2} \right) \quad (V-3)$$

Les expressions des niveaux d'énergie d'un état  ${}^2\Sigma(b)$  sont généralement bien représentés par les expressions (II-7)

$${}^{2\Sigma} F_1(N) = BN(N+1) - DN^2(N+1)^2 + \frac{1}{2} \gamma N \quad \text{avec } N = J - \frac{1}{2} \quad (V-4)$$

$${}^{2\Sigma} F_2(N) = BN(N+1) - DN^2(N+1)^2 - \frac{1}{2} \gamma(N+1) \quad N = J + \frac{1}{2} \quad (V-5)$$

où, pour un état  ${}^2\Sigma^+$ , les parités s'écrivent  $F_{1e}$  et  $F_{2f}$  tandis que pour un état  ${}^2\Sigma^-$ , les parités s'écrivent  $F_{1f}$  et  $F_{2e}$ .

Cependant, les expressions des niveaux d'énergie mesurées dans l'état  $A^2\Sigma$  s'écartent fortement de ces formules (tableau XI). Une telle anomalie a déjà été rencontrée, quoique moins prononcée, dans certaines molécules. KOVACS [19] et VESETH [20] ont proposé des interprétations sur lesquelles nous reviendrons au chapitre VI.

Dans le cas de l'état  $A'^2\Sigma$  de  $\text{CuO}$ , nous avons ainsi été amené à remplacer le paramètre  $\gamma$  des formules (V-4) et (V-5) par un paramètre effectif de la forme :

$$\gamma_{\text{eff}} = \gamma + \gamma_D J(J+1) + \gamma_H J^2(J+1)^2 \quad (\text{V-6})$$

Cette modification est essentielle pour interpréter l'allure du spectre observé. Nous reviendrons sur son interprétation dans la suite.

b) Parité électronique de l'état  $A'^2\Sigma$ .

L'établissement de relations de combinaison permet de fixer la numérotation des raies. Ainsi, en adoptant la nomenclature des branches relative à une valeur positive de  $\gamma$  on peut calculer la différence :  $Q_2(J) - P_2(J+1)$ . Cette différence, entre deux termes de l'état fondamental dépend pourtant de la parité électronique de l'état  $^2\Sigma$ . En effet, si  $\gamma$  est positif, la branche  $Q_2$  sera  $Q_{2fe}$  pour un état  $\Sigma^+$  ou  $Q_{2ef}$  pour un état  $\Sigma^-$  ( $P_2$  respectivement  $P_{2ff}$  et  $P_{2ee}$ ). La différence  $Q_2(J) - P_2(J+1)$  vaudra  $2B'' - p$  pour un état  $^2\Sigma^+$  et  $2B'' + p$  pour un état  $^2\Sigma^-$ .

Si  $\gamma$  est négatif, la nomenclature des branches change et on calcule la différence  ${}^P Q_{12} - {}^O P_{12} = 2B'' \pm p$  avec le signe  $+$  pour un état supérieur  $^2\Sigma^+$ .

Expérimentalement, on trouve que  $(2B'' \pm p)$  est supérieur à  $2B''$ . Cela signifie que si la constante  $p$  du dédoublement  $\Lambda$  de l'état fondamental est positive comme l'indiquent APPELBLAD et LAGERQVIST [15] l'état supérieur est  $\Sigma^+$  si  $\gamma$  est négatif ; et  $\Sigma^-$  si  $\gamma$  est positif. La conclusion serait inverse si  $p$  était négatif.

En résumé, quel que soit le signe de  $p$ , les relations de combinaison montrent que si  $\gamma$  est négatif, l'état  $A'^2\Sigma$  présentement étudié a la même parité que l'état  $A^2\Sigma$  du système orangé (avec la valeur négative de sa constante  $\gamma = -0,195 \text{ cm}^{-1}$ ). Si  $\gamma$  est positif, les deux états  $A'$  et  $A$  sont de parité opposée. Ces résultats figurent dans les deux premières lignes du tableau XIII, hypothèse (a) et (b).

J	$T_0$ (e)	$T_0$ (f)
1.5		15530.90
2.5		532.32
3.5	15540.75	534.67
4.5	545.43	537.82
5.5	550.90	541.90
6.5	557.45	546.80
7.5	564.85	552.70
8.5	572.97	559.44
9.5	582.06	566.96
10.5	591.93	575.51
11.5	602.73	584.87
12.5	614.35	595.10
13.5	626.86	606.18
14.5	640.25	618.22
15.5	654.50	631.11
16.5	669.61	644.86
17.5	685.63	659.52
18.5	702.39	675.08
19.5	720.26	691.48
20.5	738.66	708.81
21.5	758.10	726.97
22.5	778.40	746.02
23.5	799.53	765.96
24.5	821.57	786.78
25.5	844.44	808.46
26.5	868.16	830.99
27.5	892.71	854.42
28.5	918.11	878.75
29.5	944.39	903.88
30.5	971.40	929.96
31.5	999.46	956.86
32.5	16028.24	984.62
33.5	057.94	16013.23
34.5	088.42	042.74
35.5	119.74	073.11
36.5	151.96	104.36



Tableau XI Niveaux d'énergie de l'état  $A'^2\Sigma^+$

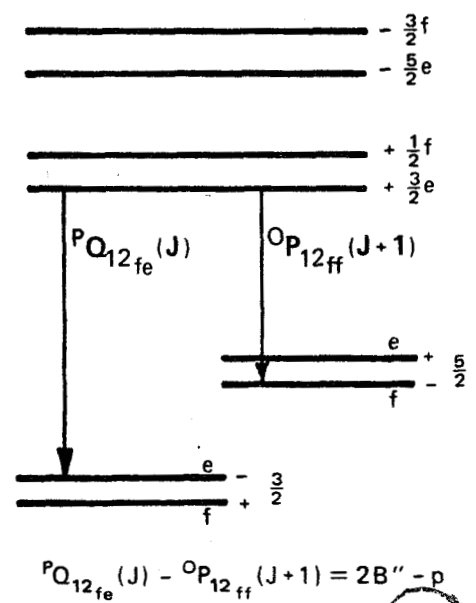
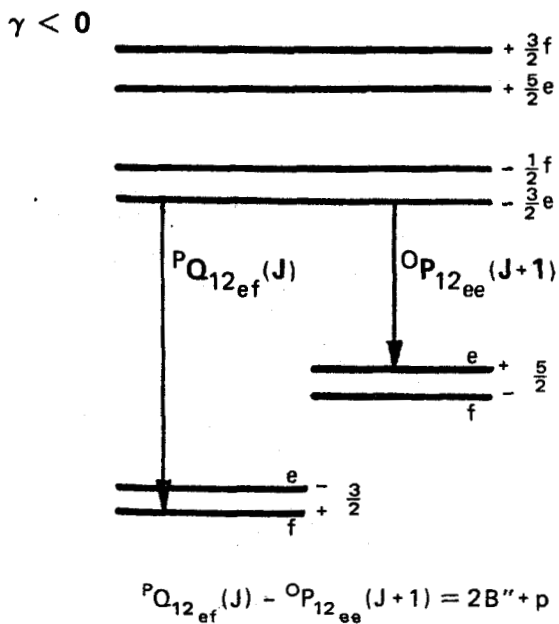
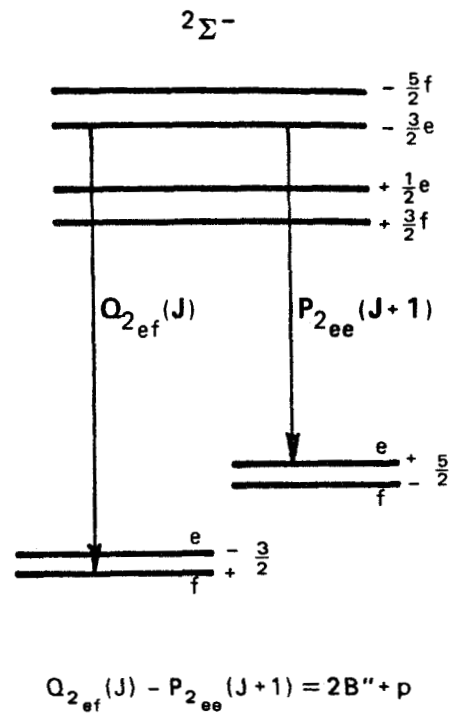
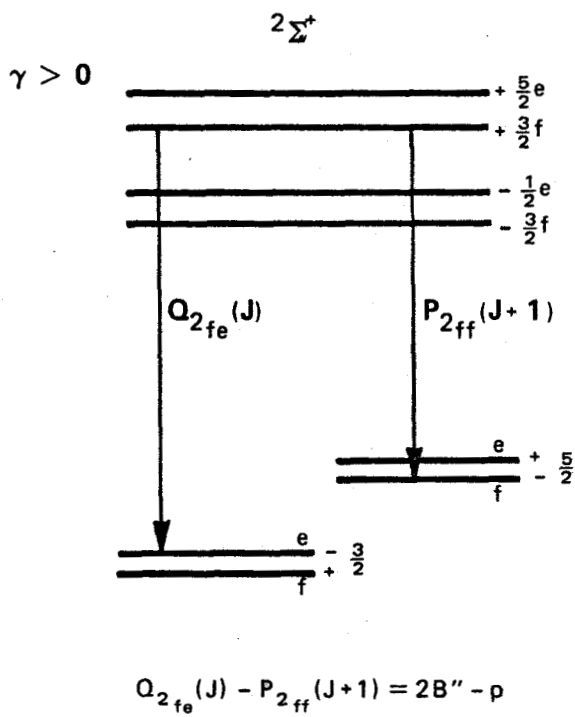


Tableau XII Influence de la parité de l'état  $2\Sigma$  et du signe de  $\gamma$  sur les relations de combinaison.



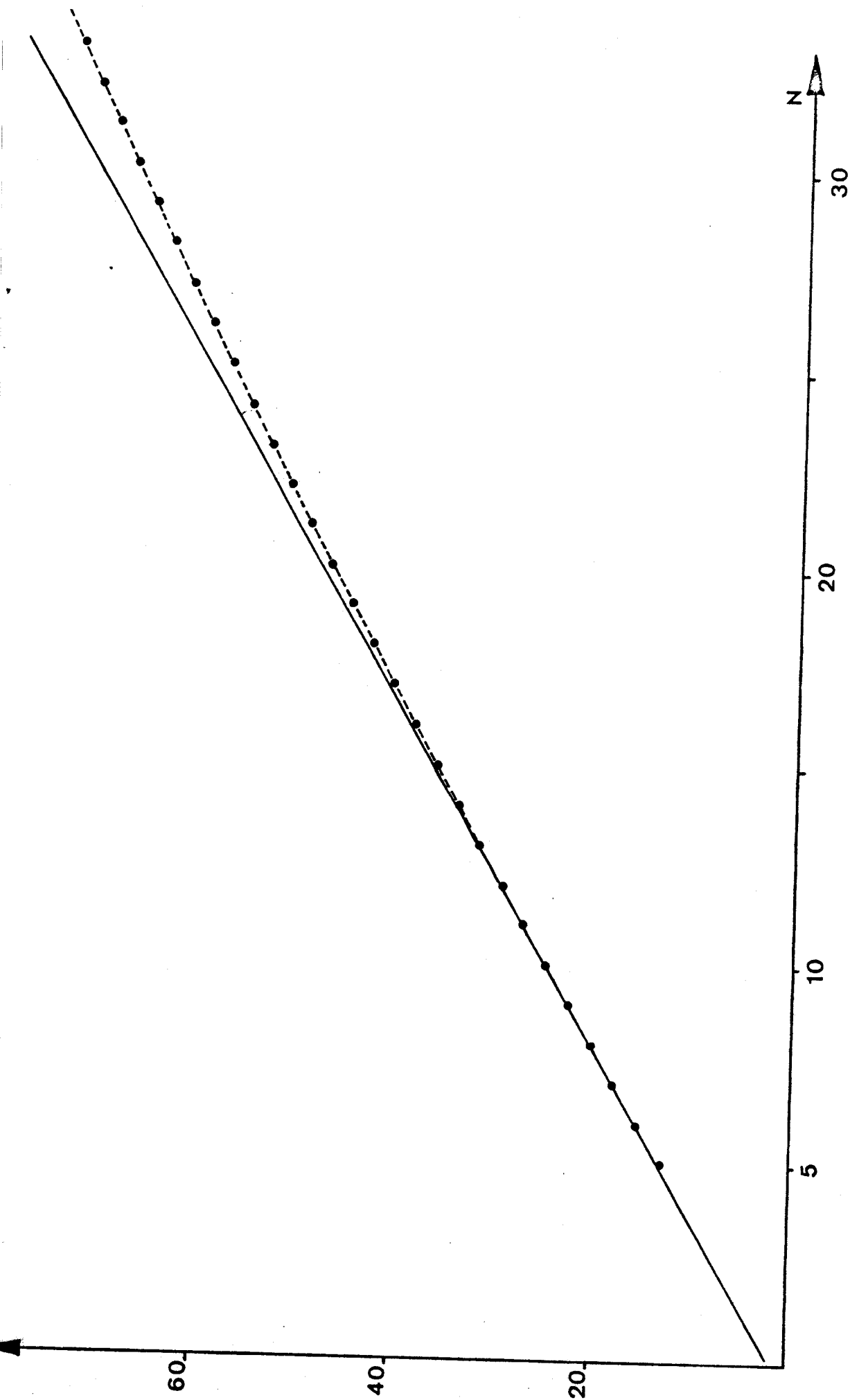


Figure XII. Mise en évidence de la distorsion centrifuge sur le paramètre  $\gamma$  de l'état  $A'^2\Sigma^+$  de  $\text{CuO}$ .



Il faut noter cependant que le signe positif de  $p$  ne repose que sur l'attribution arbitraire du caractère  $\Sigma^+$  à l'état A étudié par APPELBLAD et LAGERQVIST [15]. Un caractère  $\Sigma^-$  semble tout aussi possible. De plus, si on se reporte à la définition de  $p$  (Eq. II-12), et en remarquant, sur la base des configurations, que l'état qui influence l'état fondamental  $X^2\Pi_1$  doit être un état  $2\Sigma^+$ , on en déduit que  $p$  doit être négatif avec la convention d'écriture des équations (V-3). Eu égard aux relations de combinaison des transitions A-X et A'-X, cette hypothèse ( $p < 0$ ) conduit aux conclusions des lignes (c) et (d) du tableau XIII. Dans ce tableau, nous avons également reporté la possibilité d'une valeur positive de la constante  $\gamma$  relative au système  $A^2\Sigma$  ( $\gamma = +1,92 \text{ cm}^{-1}$ ) ; comme l'a montré la figure X, cette hypothèse peut tout aussi bien rendre compte du spectre du système orangé que celle d'une valeur négative  $-0,195 \text{ cm}^{-1}$ . Toutefois, une valeur aussi grande de  $\gamma$  induirait une valeur significative de  $\gamma_D$  dans l'état  $A^2\Sigma$ , ce qui n'est pas le cas expérimentalement. Par contre, les valeurs relativement grandes de  $\gamma_D$  et  $\gamma_H$  dans l'état  $A'^2\Sigma$  nous amènent à penser que la valeur de  $\gamma$  dans cet état est plus grande que dans l'état A. A la lecture du tableau XIII, la solution qui tient compte de ces différents arguments correspond à l'hypothèse (d) :

$$P(X^2\Pi_{1/2}) = -0.0159 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma(A^2\Sigma^-) = -0.1952 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma(A'^2\Sigma^+) \text{ positif (sera déterminé ci-dessous)}$$

c) Résultats.

Sur la base des niveaux d'énergie donnés par les équations (V.2 à V.6), l'établissement des différentes relations de combinaison et l'utilisation d'un programme d'analyse numérique par moindres carrés conduisent aux constantes suivantes pour l'état  $A'^2\Sigma$  (en  $\text{cm}^{-1}$ )

$$T_0 = 15531.90$$

$$\gamma = 2.400$$

$$B_0 = 0.4382_8$$

$$\gamma_D = -2.36 \times 10^{-4}$$

$$D_0 = 1.38_4 \times 10^{-6}$$

$$\gamma_H = 4.28 \times 10^{-8}$$



Avec ces constantes, toutes les raies mesurées du spectre sont représentées avec une erreur inférieure à  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  (tableau XIV).

Il faut bien sûr remarquer que la constante du dédoublement de spin est beaucoup plus grande que dans les cas habituellement rencontrés. C'est la valeur élevée de ce coefficient qui explique l'apparence inhabituelle du spectre (figure XII) qui fait qu'on observe des branches dont la dépendance en  $J$  est zéro  $B$ ,  $2B$ ,  $4B$  au lieu d'être  $B$  et  $3B$ . Les termes  $\gamma_D$  et  $\gamma_H$  entraînent, de plus, un déplacement des niveaux correspondant aux valeurs élevées de  $J$ .

Bien que la différence  $(B' - B'')$  représente encore la plus grande partie du coefficient de  $J^2$ ,  $\gamma_D$  intervient notablement dans la valeur numérique de ce coefficient. Comme la contribution de  $\gamma_D$  n'est pas la même dans chacune des branches (tableau IX) le coefficient de  $J^2$  change. Ainsi, il passe de  $-0.00303 \text{ cm}^{-1}$  dans la branche  $R_2$  à  $-0.00407 \text{ cm}^{-1}$  dans la branche  $Q_{R_{12}}$ . De la même manière, le coefficient en  $J^4$  est différent de  $D' - D''$  en raison de l'existence du terme  $\gamma_H$ . C'est un phénomène exceptionnel qu'il convenait de signaler.

La valeur de la constante  $B_0$  est très voisine de celle de l'état fondamental ; aussi les coefficients des termes en  $J^2$  des branches sont-ils très faibles. Ceci explique pourquoi, aux faibles valeurs de  $J$ , plusieurs branches telles  $Q_2$ ,  $P_2$ ,  $R_{Q_{21}}$  et  $Q_{P_{21}}$  apparaissent sur le spectre avec des raies de rotation presque équidistantes.

On peut encore noter que pour les valeurs de  $J$  élevées, de l'ordre de 70, correspondant à des niveaux faiblement peuplés par la source à cathode creuse, donc à des transitions de faible intensité, les branches  $Q_{12}^P$  et  $Q_1$  présentent une "extra-tête". De même, l'effet de distorsion centrifuge dû à  $\gamma$  empêche les branches  $Q_{R_{12}}$  et  $R_1$  de présenter l'extremum attendu : elles ne forment pas de tête (figure XII).

signe de p en accord avec la relation (V-3)	$A^2\Sigma$		$A'^2\Sigma$	
	symétrie électronique	$\gamma$ en $\text{cm}^{-1}$	symétrie électronique	$\gamma$ en $\text{cm}^{-1}$
$p > 0$	$\Sigma^+$	-0.19	$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma^+ \\ \Sigma^- \end{array} \right.$	-0.68 (a) +2.40 (b)
$p < 0$	$\Sigma^-$	-0.19	$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma^- \\ \Sigma^+ \end{array} \right.$	-0.68 (c) +2.40 (d)
$p > 0$	$\Sigma^-$	+1.92	$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma^+ \\ \Sigma^- \end{array} \right.$	-0.68 (e) +2.40 (f)
$p < 0$	$\Sigma^+$	+1.92	$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma^- \\ \Sigma^+ \end{array} \right.$	-0.68 (g) +2.40 (h)

Tableau XIII Parité électronique des états  $A^2\Sigma$  et  $A'^2\Sigma$  de CuO.



d) Classement vibrationnel.

La distance entre les origines des deux sous-systèmes observés est de  $277.10 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est très proche de la distance des niveaux  $v=0$  des deux composantes spin-orbite de l'état fondamental  $X^2\Pi_1$  déterminée par APPELBLAD et LAGERQVIST [15] dans l'analyse d'autres systèmes :  $277.04 \text{ cm}^{-1}$ .

Cet accord confirme la prévision initiale que les bandes observées résultent de transitions vers les niveaux de vibration  $v=0$  des deux composantes de l'état  $X^2\Pi$ . Par ailleurs, le déplacement isotopique dû à la présence des deux molécules  $^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}$  (abondance 69,1 %) et  $^{65}\text{Cu}^{16}\text{O}$  (abondance 30,9 %) est très faible ; aussi, la transition ne peut-elle être que du type  $\Delta v=0$ , c'est-à-dire que le niveau vibrationnel de l'état  $A'^2\Sigma$  observé est le niveau  $v=0$ . La bande 0-0 que nous avons analysée ici recouvre d'autres têtes peu intenses qui ne sont pas entrées dans le schéma rotationnel. Ce sont des têtes de bandes de la séquence  $\Delta v=0$ . On les observe à

$$15249.1 \text{ cm}^{-1} \quad (P_{Q12} \quad (1-1))$$

$$15226.2 \text{ cm}^{-1} \quad (P_{Q12} \quad (2-2))$$

$$15532.7 \text{ cm}^{-1} \quad (Q_1 \quad (1-1))$$

L'analyse rotationnelle de ces bandes semble impossible. On peut néanmoins déduire de la position des têtes les constantes vibrationnelles approchées de l'état  $A'^2\Sigma$  :

$$\omega'_e = 614.0 \text{ cm}^{-1} \quad \omega'_e x'_e = 4.5 \text{ cm}^{-1}$$

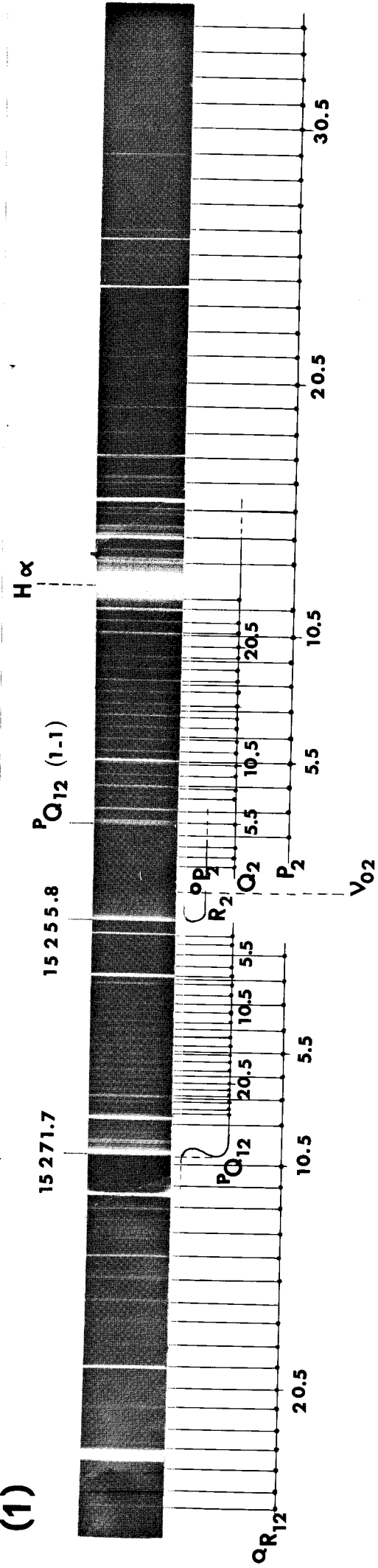
REMARQUE : A partir de la constante vibrationnelle  $\omega'_e$  de l'état  $A'^2\Sigma$  nous pouvons, connaissant  $B_0$ , constante rotationnelle de ce même état, évaluer la constante de distorsion centrifuge. En effet, on sait (HERZBERG [18]) que si la courbe de potentiel est voisine d'un potentiel de Morse  $D_0 \simeq 4 \frac{B_0^3}{\omega_e^2}$ . Dans le cas présent, la valeur calculée ( $0,89 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ) s'écarte de la valeur expérimentale ( $1,38 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ). La cause en est que ce paramètre expérimental est un paramètre effectif dans lequel entre, outre la distorsion centrifuge telle qu'elle a été définie au chapitre II, un autre effet de distorsion dû à l'interaction d'un état  $^2\Pi$  proche de l'état  $^2\Sigma$  comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

J	R <sub>1</sub>	Q <sub>1</sub>	S <sub>R21</sub>	P <sub>1</sub>	R <sub>Q21</sub>	Q <sub>P21</sub>	Q <sub>R12</sub>	P <sub>Q12</sub>	R <sub>2</sub>	Q <sub>P12</sub>	Q <sub>2</sub>	P <sub>2</sub>	
1.5	15535.30						-				15252.22		
	536.90				15528.55	15525.37	-				251.43		
	538.47	15533.80			527.78	525.37	15261.43				250.66	15248.24	
	540.10	534.51			526.90	523.73	263.05	15257.42			249.88	246.60	
6.5	541.70	535.20			-	522.05	264.60	258.10			249.09	244.93	
	543.20	535.95			525.37	520.38	266.20	258.78			248.26	243.25	
	544.72	536.54			524.54	-	267.74	259.46			247.49	241.51	
	546.30	537.29			523.73	517.02	269.29	260.13	15251.43		246.71	239.86	
10.5	-	537.88			522.94	515.30	270.81	260.78		15251.43	245.93	238.17	
	549.37	538.51			522.12	513.65	272.35	261.43		251.71	245.12	236.46	
	11.5	550.89	539.14			521.33	511.95	273.86	262.02		251.43	244.33	234.81
		552.30	539.80			520.50	510.29	275.37	262.61		251.15	243.56	-
553.80		540.38			519.68	508.58	276.85	263.21		250.94	242.72	231.43	
555.30		540.97			-	506.88	278.33	263.83		250.66	241.93	-	
15.5	556.65	541.47		15527.25	518.08	505.19	279.70	264.32		250.40	241.15	228.05	
	558.05	542.02		526.90	517.26	-	281.15	264.90		-	240.36	226.34	
	559.45	542.49		526.60	516.45		282.53	265.45		249.78	239.56	224.64	
	-	543.05		-	515.63	501.81	283.94	265.94			238.78	-	
20.5	562.10	543.55		-	514.81	500.14	-	266.43			237.98	221.28	
	563.43	-		525.45	514.03	498.40	286.65	266.86			237.18	219.59	
	21.5	564.70			-	513.22	496.73	287.90	267.29			236.42	217.91
		565.98			524.60	512.41	495.05	289.20	267.74			235.61	216.22
567.25				524.10	511.60	493.30	-	268.13			234.81	214.53	
568.50				523.60	510.75		291.75	268.54			233.99	212.85	
25.5	569.63			523.16	509.98		293.03	-				211.16	
					509.14		294.25	-			232.44	209.48	
					508.32		295.40	269.59			231.62	207.80	
					507.49		296.57				230.83	206.11	
30.5					506.65		297.64				229.99	204.43	
					505.83		298.82				229.20	202.73	
	31.5					505.00		299.90				228.41	201.04
						504.13		300.99				227.57	199.33
					503.27		302.00				226.78	197.65	
				head	502.41		302.98		head		225.98		
			15532.7	501.53		303.98		15255.8		225.06			
				500.65		304.96				224.21			



Tableau XIV Nombres d'ondes des raies de rotation des bandes (0-0) de la transition  $A'^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ .

(1)



(2)

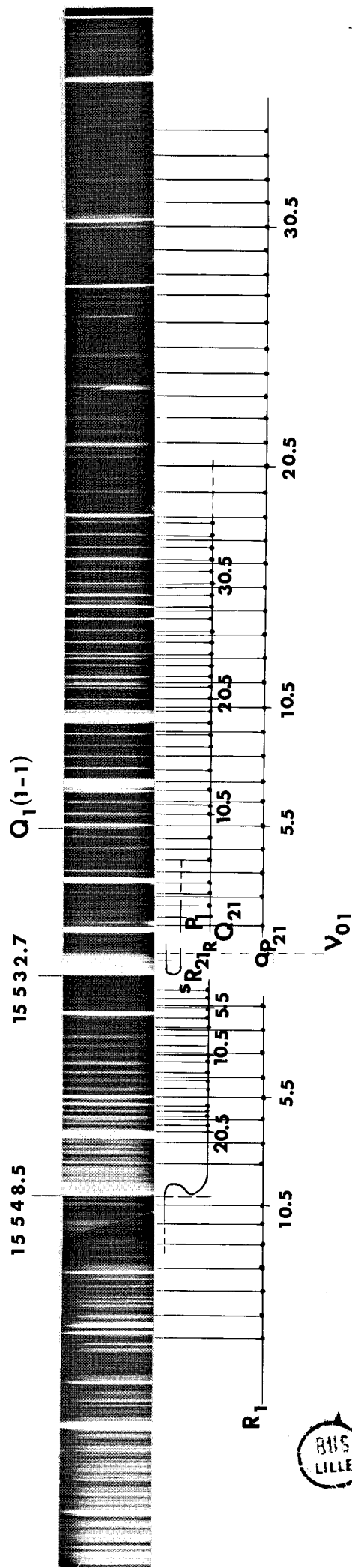


Figure XIII : Bandes (0-0) du système  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_1$  de la molécule  $CuO$ .  
 (1) transition  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$  (2) transition  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$



MS 805(B811)

J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., Vol. 10, No. 11, 1977. Printed in Great Britain. © 1977

Spectrum of CuO: a red  ${}^2\Delta-x{}^2\Pi_i$  transition

B Pinchemel, Y Lefebvre and J Schamps

Laboratoire de Spectroscopie des Molécules Diatomiques, Equipe de Recherche associée au CNRS No 303, Université de Lille I, Bâtiment P5, BP36, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

Received 4 March 1977, in final form 14 June 1977

**Abstract.** A new band of CuO with head at 6522.1 Å has been analysed and interpreted as a  ${}^2\Delta_{5,2}-x{}^2\Pi_{3,2}$  transition. The constants derived for the new  ${}^2\Delta_{5,2}$  state are (in  $\text{cm}^{-1}$ ):  $T_0 = 15317.24$ ,  $B_0 = 0.4253_6$ ,  $D_0 = 0.84_5 \times 10^{-6}$ .

The red part of the emission spectrum of CuO has been reinvestigated using a composite-wall hollow cathode (CWHC) previously described elsewhere (Bacis 1976, Lefebvre *et al* 1976). Spectra were photographed in the second order of a 4 m plane-grating spectrograph with an aperture of  $f/20$  (inverse dispersion at 6500 Å:  $0.65 \text{ Å mm}^{-1}$ ; effective resolution: 300000).

Among the numerous heads occurring between 6450 and 6550 Å, one red-degraded band with a head at 6522.1 Å, exhibits a remarkably regular structure and cannot be associated with any other band analysed in the region. This band has very low intensity and has not been observed before: exposures of 15 hours were necessary to produce workable spectrograms such as that of figure 1 (plate).

The appearance of a Q branch and the higher intensity of the R branch compared to the P branch suggest that the transition corresponds to  $\Delta\Lambda = +1$ . The  $R(J-1) - Q(J)$  combination differences establish the line numbering (table 1) and indicate that the lower state is the  $v = 0$  level of the  $x{}^2\Pi_i$  ground state whose spectroscopic constants were given by Appelblad and Lagerqvist (1974, 1976). No  $\Lambda$ -type doubling is visible: the band is therefore assigned to the transition  ${}^2\Delta_{5,2}-x{}^2\Pi_{3,2}$ . In such a transition the  $x{}^2\Pi_{3,2}$   $\Lambda$ -type splitting, which would be the largest cause of  $\Lambda$ -type doubling for the band, is negligible (it is about  $0.013 \text{ cm}^{-1}$  at  $J = 40.5$ ), far below the resolving power of the spectrograph. Consequently the term values in each transition state can be approximated by the classical case (a) formula (Herzberg 1950):

$$T(J) = T_0 + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2.$$

Least-squares fitting yields the following constants for the  ${}^2\Delta_{5,2}$  state:

$$T_0({}^2\Delta_{5,2}) = 15317.24 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = 0.4253_6 \text{ cm}^{-1}$$

$$D = 0.84_5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}.$$



2

*B Pinchemel, Y Lefebvre and J Schamps*Table 1. Lines of the 0-0 band of the  ${}^2\Delta_5 - X{}^2\Pi_{3/2}$  system.

<i>J</i>	<i>R</i> <sub>1</sub>	<i>Q</i> <sub>1</sub>	<i>P</i> <sub>1</sub>
1.5	15319.28		
	20.10		
	20.75		
	21.52		
	22.12		
6.5	22.77	15316.41	
	23.40	16.16	15309.79
	23.91	15.87	8.60
	24.49	15.57	7.50
	24.97	15.20	6.25
11.5	25.42	14.81	5.01
	25.86	14.40	3.74
	26.25	13.94	2.45
	26.60	13.45	1.05
	26.91	12.91	15299.70
16.5	27.21	12.36	98.35
	27.47	11.75	96.90
	27.69	11.10	95.40
	27.89	10.47	
	28.04	9.79	
21.5		9.05	
		8.30	
		7.50	
	head 28.30	6.66	
		5.79	
26.5		4.96	
		4.05	
	28.04	2.99	
	27.89	2.01	
	27.70	0.99	
31.5	27.47	299.93	
	27.21	98.82	
	26.91	97.74	
	26.60	96.57	
	26.24	95.32	
36.5	25.85	94.09	
	25.42	92.82	
	24.97		
	24.45	90.19	
	23.88	88.84	
41.5	23.35	—	
		85.96	
		84.51	

The accuracy of the wavenumbers is about  $0.03 \text{ cm}^{-1}$ . Isotopic shifts between the  ${}^{63}\text{Cu}{}^{16}\text{O}$  and  ${}^{65}\text{Cu}{}^{16}\text{O}$  molecules (respective abundances 70% and 30%) confirm that the system is a  $r' = 0 \rightarrow r'' = 0$  transition.

The enhancement of intensity of the lines beyond the Q(27.5) line is probably due to the R head of the  $r' = 1 \rightarrow r'' = 1$  transition but the intensity of this head



*Spectrum of CuO: a red  ${}^2\Delta-x{}^2\Pi_1$  transition*

3

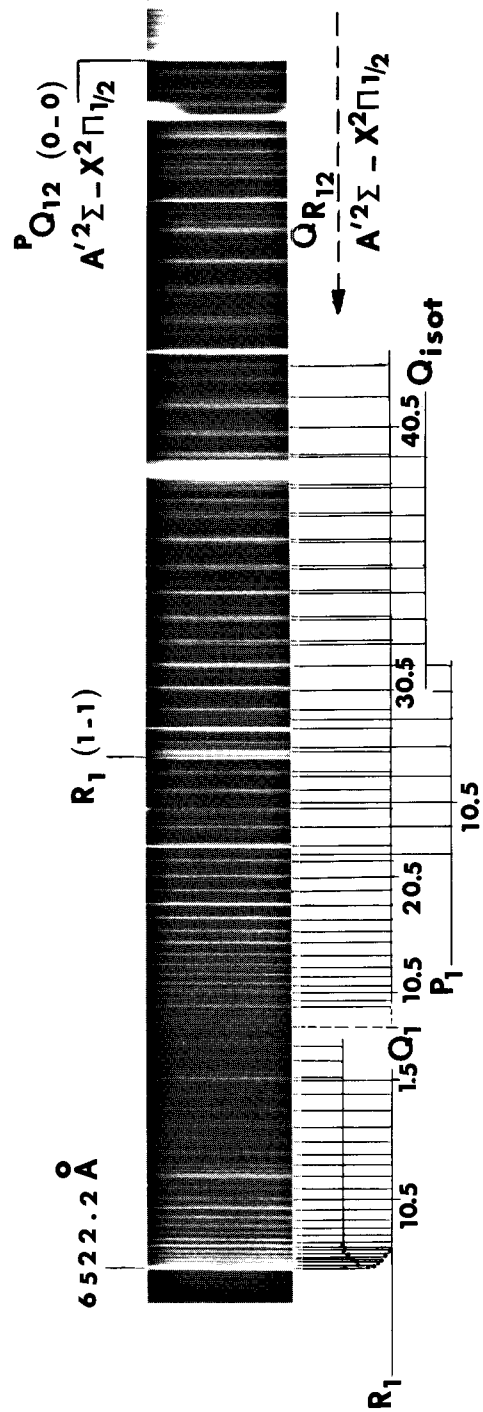
observed at 6532.3 Å is too weak to allow any rotational analysis which would confirm this assignment. Anyway, this would give  $\Delta G'(\frac{1}{2}) = 607.3 \text{ cm}^{-1}$  for the  ${}^2\Delta_{5,2}$  state.

An unresolved weak band lying at 6493.4 Å shows R and Q branches similar to the 6522 Å band. Although rotational analysis is not possible, it is not out of the question that this band may be the 0-0 band of the  ${}^2\Delta_{3,2}-x{}^2\Pi_{1,2}$  sub-system. Under these circumstances, the distance between the  $Q_1$  and  $Q_2$  heads should be about  $69.9 \text{ cm}^{-1}$  corresponding to a spin-orbit splitting of about  $-347 \text{ cm}^{-1}$  for the  ${}^2\Delta$  state of inverted character. This character is confirmed by the normal intensity distribution of branches whereas a  ${}^2\Delta_r \rightarrow {}^2\Pi_i$  transition would give an abnormal intensity distribution (Douglas and Routly 1955).

**References**

- Appelblad O and Lagerqvist A 1974 *Phys. Scr.* **10** 307  
 —1976 *Phys. Scr.* **13** 275  
 Bacis R 1976 *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **9** 1081  
 Douglas A E and Routly P M 1955 *Astrophys. J. Suppl.* **1** 295  
 Herzberg G 1950 *Spectra of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand)  
 Lefebvre Y, Pinchemel B and Bacis R 1976 *Can. J. Phys.* **54** 735





Bandes (0-0) de la transition  $^2\Delta_{5/2} - X^2\Pi_{3/2}$ .



## D. - ANALYSE DE BANDES SITUEES DANS LE VERT.

### 1. Introduction.

Outre le système orangé ( $A^2\Sigma - X^2\Pi_{1/2}$ ) et les différents systèmes bleus publiés par APPELBLAD et LAGERQVIST ([15] [21] [22]), il subsistait dans la région verte du spectre plusieurs bandes d'aspect particulier. Trois d'entr'elles avaient été repérées par ANTIC JOVANOVIC *et al* [10] ; ils y avaient mesuré le déplacement isotopique dû à l'introduction de  $Cu^{18}O$ . Il s'agissait des bandes situées à 5240 Å - 5312 Å et 5390 Å. Néanmoins, aucune analyse n'en était faite. Nous avons donc étudié cette région spectrale et les premiers clichés obtenus en spectre d'arc nous ont persuadé que l'utilisation d'une source froide était, dans ce cas aussi, indispensable à l'élu- cidation du spectre. Nous avons utilisé la cathode creuse à paroi composite, dont les caractéristiques procurent ici un moyen d'investigation nouveau. La réalisation des différents spectres a nécessité des temps de pose variant de 6 à 24 heures. En effet, nous avons dû refroidir la source et opérer à très basse intensité pour étudier les bandes au voisinage de l'origine.

De plus, certaines bandes étaient très peu intenses. Certes, la présensibilisation des films permet d'augmenter le rapport signal sur bruit, mais au cours de poses aussi longues on ne peut guère échapper à des variations de température et de pression atmosphérique qui provoquent une perte de résolution et un glissement éventuel du spectre d'étalonnage. Aussi, certains films ont été tirés avec la collaboration de R. BACIS sur le spectrographe de Lyon, équipé d'un dispositif à lames de quartz, correcteur de pression (BACIS [22]).

### 2. Attribution vibrationnelle des bandes à partir du déplacement isotopique.

Les bandes situées entre 5100 et 5500 Å étant nombreuses, il est important de repérer celles qui correspondent à une transition  $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ . La comparaison des spectres de cathode creuse à différentes températures fournit une première information mais pour certains systèmes, un doute peut subsister. Le déplacement isotopique permettra de décider.

Considérons d'abord une transition de type  $\Delta v = 0$ . Le déplacement isotopique  ${}^63\text{Cu}^{16}\text{O}/{}^65\text{Cu}^{16}\text{O}$  ( $\rho^2 = 0,99376$ ) y est faible et son effet sur une branche R formant tête est à peine visible (compensation due aux termes en J et  $J^2$  de signes opposés). Sur une branche Q ou P, il sera résolu vers les niveaux  $J = 25.5$  compte tenu des constantes déterminées dans la suite. Dans les séquences secondaires, l'effet sera plus sensible mais l'affectation vibrationnelle restera encore délicate. Par contre, le glissement isotopique par utilisation de l'oxygène 18 s'interprète aisément. L'expérience a été réalisée par APPELBLAD et LAGERQVIST et nous les remercions ici de nous avoir communiqué plusieurs de leurs mesures. Ces mesures nous ont permis d'établir sans ambiguïté la numérotation des bandes (tableau XV).

### 3. Analyse de la transition $C^2\Pi_i - X^2\Pi_i$

#### a) Aspect du système.

Parmi toutes les bandes observées dans la région 5100 - 5500 Å une bande dégradée vers le rouge dont la tête est située à 5312 Å ( $18820 \text{ cm}^{-1}$ ) possède une structure simple et bien contrastée ne faisant apparaître qu'une branche P et une branche R. L'absence de branche Q nous conduit à prendre pour hypothèse de départ une transition caractérisée par  $\Delta\Lambda = 0$  et plus précisément une transition  ${}^2\Pi - X^2\Pi_i$  si l'on admet qu'elle met en jeu l'état fondamental de la molécule. On doit, dans ce cas, pouvoir associer à cette sous-bande, une autre sous-bande d'aspect semblable à une distance correspondant à la somme ou à la différence des valeurs absolues des constantes spin-orbite des deux états.

L'observation de la structure des autres bandes, particulièrement au voisinage de l'origine, nous a conduit à associer à la bande 5312 Å la bande 5345 Å ( $18703 \text{ cm}^{-1}$ ) qui présente une structure analogue.

#### b) Analyse des bandes 5312 Å et 5345 Å

★ Bande 5312 Å (LEFEBVRE et al. [23])

Dans cette bande, on peut observer les raies de rotation depuis l'origine et en déterminer la numérotation sans ambiguïté.

Transition	$v' - v''$	Branche	$\lambda(\text{\AA})_{\text{Cu}^{16}\text{O}}$	$\nu(\text{Cu}^{16}\text{O}) - \nu(\text{Cu}^{18}\text{O}) \text{cm}^{-1}$
$\text{C}^2\Pi_{3/2} - \text{X}^2\Pi_{3/2}$	0-0	$\text{R}_e + \text{R}_f$	5312,2	+0,6
$\text{C}^2\Pi_{3/2} - \text{X}^2\Pi_{1/2}$	0-0	$\text{R}_f$	5391,4	+0,6
$\text{D}^2\Delta_{3/2} - \text{X}^2\Pi_{1/2}$	0-0	$\text{R}_f$	5274,0	+2,9
	1-1	$\text{R}_f$	5279,0	+4,2
	2-2	$\text{R}_f$	5282,7	+4,5
	3-3	$\text{R}_f$	5285,8	+5,2
$\text{D}^2\Delta_{5/2} - \text{X}^2\Pi_{3/2}$	0-0	$\text{Q}_{ef} + \text{Q}_{fe}$	5241,5	-0,1
	1-1	$\text{Q}_{ef} + \text{Q}_{fe}$	5240,0	-1,8
	0-0	$\text{R}_e + \text{R}_f$	5235,7	+2,6

**Tableau XV** Déplacement isotopique  $\text{Cu}^{16}\text{O} - \text{Cu}^{18}\text{O}$   
de bandes des systèmes verts de  $\text{CuO}$   
(d'après O. Appelblad et A. Lagerqvist)



Les relations de combinaison du type (III-4) permettent de calculer les constantes caractéristiques des états. Ainsi la différence :  $\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1) = (4B'' - 6D'') \left( J + \frac{1}{2} \right) - 8D_V \left( J + \frac{1}{2} \right)$  nous indique que la transition se fait vers l'état  $X^2\Pi_1$  de la molécule. L'importance du "zero gap" montre que la bande analysée correspond à la transition  $^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{3/2}$  pour laquelle le dédoublement  $\Lambda$  est négligeable. En effet, en élevant la température de la source, nous pouvons pointer sans qu'il nous gêne les raies R de retour jusqu'au niveau  $J \sim 45,5$ . Néanmoins nous ne pouvons mettre en évidence l'effet de  $\ell$ -uncoupling non diagonal [paramètre  $a$  dans la formule (V-2)].

D'après l'écart observé entre les deux sous-bandes ( $117 \text{ cm}^{-1}$ ) et compte tenu du dédoublement spin-orbite de l'état fondamental inversé ( $A = 277 \text{ cm}^{-1}$ ), l'état supérieur ne peut être qu'inversé lui aussi avec un dédoublement spin-orbite de l'ordre de  $160 \text{ cm}^{-1}$ . Ses niveaux d'énergie pourront donc être représentés dans le cas (a) par les mêmes formules que les niveaux de l'état fondamental (formules V-2 et V-3).

L'analyse numérique de la bande (tableau XVII) nous permet de déterminer les constantes moléculaires suivantes (en  $\text{cm}^{-1}$ )

$$B' = 0,4196_5 \pm 0,0001 \quad D' = 0,72 \cdot 10^{-6} \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$$

$$B'' = 0,4423_2 \pm 0,0001 \quad D'' = 0,73 \cdot 10^{-6} \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$$

$$\nu_0 = 18811,45 \pm 0,01$$

Nous constatons que l'on retrouve la valeur de la constante  $B''$  de l'état fondamental ( $B'' = 0,44226 \text{ cm}^{-1}$ ) donnée par APPELBLAD et LAGERQVIST [15] ainsi que l'ordre de grandeur de la constante  $D''$ . Cette bande correspond donc bien à une transition d'un état nommé  $C^2\Pi_{3/2}$  vers l'état  $X^2\Pi_{3/2}$ .

REMARQUES : Les quelques raies très peu intenses au voisinage de la raie nulle correspondent aux premières raies Q d'intensité rapidement décroissante lorsque  $J$  augmente (KOVACS [24]).

Le dédoublement isotopique qui apparaît bien résolu dès la raie P(20.5) correspond bien au rapport des masses réduites ( $\rho^2 = \mu^{63}\text{CuO} / \mu^{65}\text{CuO} = 0,993764$ ).

★ Bande 5345 Å

On retrouve, sur la bande située à 5345 Å, dégradée vers le rouge (figure XIV) une structure rotationnelle semblable à celle de la bande 5312 Å. La présence de raies atomiques de l'argon au voisinage de la raie nulle gêne l'observation des premières raies de rotation d'intensité faible. Toutefois, on peut penser que l'on est en présence de la bande 0-0 du sous-système  $C^2\Pi_{1/2} - X^2\Pi_{1/2}$ . (le dédoublement isotopique observé sur les raies P exactement le même que sur l'autre sous-bande, nous confirme qu'il s'agit bien d'une transition  $v' = 0 \quad v'' = 0$ ). Il faut alors s'attendre à voir apparaître un dédoublement  $\Lambda$  sur chacune des branches R et P. En effet, la constante  $p''$  dont dépend le terme de premier ordre en  $\left(J + \frac{1}{2}\right)$  du dédoublement  $\Lambda$  de l'état fondamental est égale à  $0,0159 \text{ cm}^{-1}$  (APPELBLAD et LAGERQVIST [15]). Pourtant, nous n'avons pu observer en première analyse qu'une série intense de raies R et P au lieu des deux séries attendues. Notons toutefois que la présence de la tête 1-1 près de l'origine ne facilitait pas l'observation du spectre (en particulier de quelques raies Q).

On peut exploiter avec intérêt les relations de combinaison donnant les constantes de l'état inférieur. Nous les écrivons en tenant compte du dédoublement  $\Lambda$  sur chaque état. On trouve, à partir des équations (III)

$$R_e(J-1) - P_f(J+1) = \left[ 4B'' + (p' - p'') \right] \left( J + \frac{1}{2} \right) \quad (V-6)$$

$$R_f(J-1) - P_e(J+1) = \left[ 4B'' - (p' - p'') \right] \left( J + \frac{1}{2} \right) \quad (V-7)$$

$$R_e(J-1) - P_e(J+1) = 4B'' \left( J + \frac{1}{2} \right) - (p' - p'') \quad (V-8)$$

$$R_f(J-1) - P_f(J+1) = 4B'' \left( J + \frac{1}{2} \right) + (p' - p'') \quad (V-9)$$

Dans la branche 5345 Å et avec la numérotation la plus probable, la relation de combinaison entre les branches R et P observées conduit à une valeur constante du rapport  $\frac{\Delta_2 F}{4 \left( J + \frac{1}{2} \right)} \simeq 0,474 \text{ cm}^{-1}$ . Les raies R et P observées sont donc de nature différente et, eu égard

aux relations (V-6) et (V-7), elles seront :

soit  $R_e$  et  $P_f$  avec  $p' - p'' = +0,127 \text{ cm}^{-1}$  donc  $p' = +0,143 \text{ cm}^{-1}$

soit  $R_f$  et  $P_e$  avec  $p' - p'' = -0,127 \text{ cm}^{-1}$  donc  $p' = -0,111 \text{ cm}^{-1}$

Avant de discuter l'unicité de la numérotation, il faut savoir où doivent se situer les branches non observées. Nous allons choisir l'une des deux solutions trouvées ci-dessus, par exemple celle qui correspond à  $p' > 0$  (choix que nous justifierons par la suite). Partant donc de l'observation des branches  $R_e$  et  $P_f$ , nous cherchons par moindres carrés les coefficients des représentations de ces deux branches et nous en déduisons les constantes approchées de l'état  $C^2\Pi_{1/2}$ . On peut alors calculer les nombres d'ondes des branches  $R_f$  et  $P_e$  et les situer sur le spectre. Ces raies peuvent effectivement être repérées ; principalement les raies  $P_e$  comprises entre  $J = 14.5$  et  $J = 25.5$ . La tête  $R_f$  semble également visible sur la figure XIV bien qu'une raie de l'argon se situe à cet endroit. Nous reprenons alors l'analyse numérique des quatre branches dont nous déduisons les constantes suivantes pour la composante  $C^2\Pi_{1/2}$  (exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ )

$$\begin{aligned} \nu_0 &= 18692,09 \pm 0,03 & B' &= 0,4227 \pm 0,0001 & D' &= 0,74 \cdot 10^{-6} \pm 0,05 \cdot 10^{-6} \\ & & p' &= 0,1427 \pm 0,0005 & p_j' &= 1,9 \cdot 10^{-6} \pm 0,3 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

La constante de distorsion centrifuge ainsi que la constante  $p_j$  sont peu précises : d'une part, nous n'observons pas de niveaux rotationnels très élevés ( $J < 45.5$ ), d'autre part les raies R ne sont pas pointées avec une grande précision (élargissement isotopique - superpositions dues à  $R_e - R_f$  et aux raies de retour).

La structure de la bande 5345 Å est donc maintenant établie mais il reste à prouver que la numérotation retenue est exacte. Le problème se pose ici car deux des branches sont faibles et nous n'avons pu pointer qu'une dizaine de raies  $P_e$  seulement. Un décalage des raies R par rapport aux raies P n'est pas envisageable mais un décalage global de la numérotation est possible parce qu'il

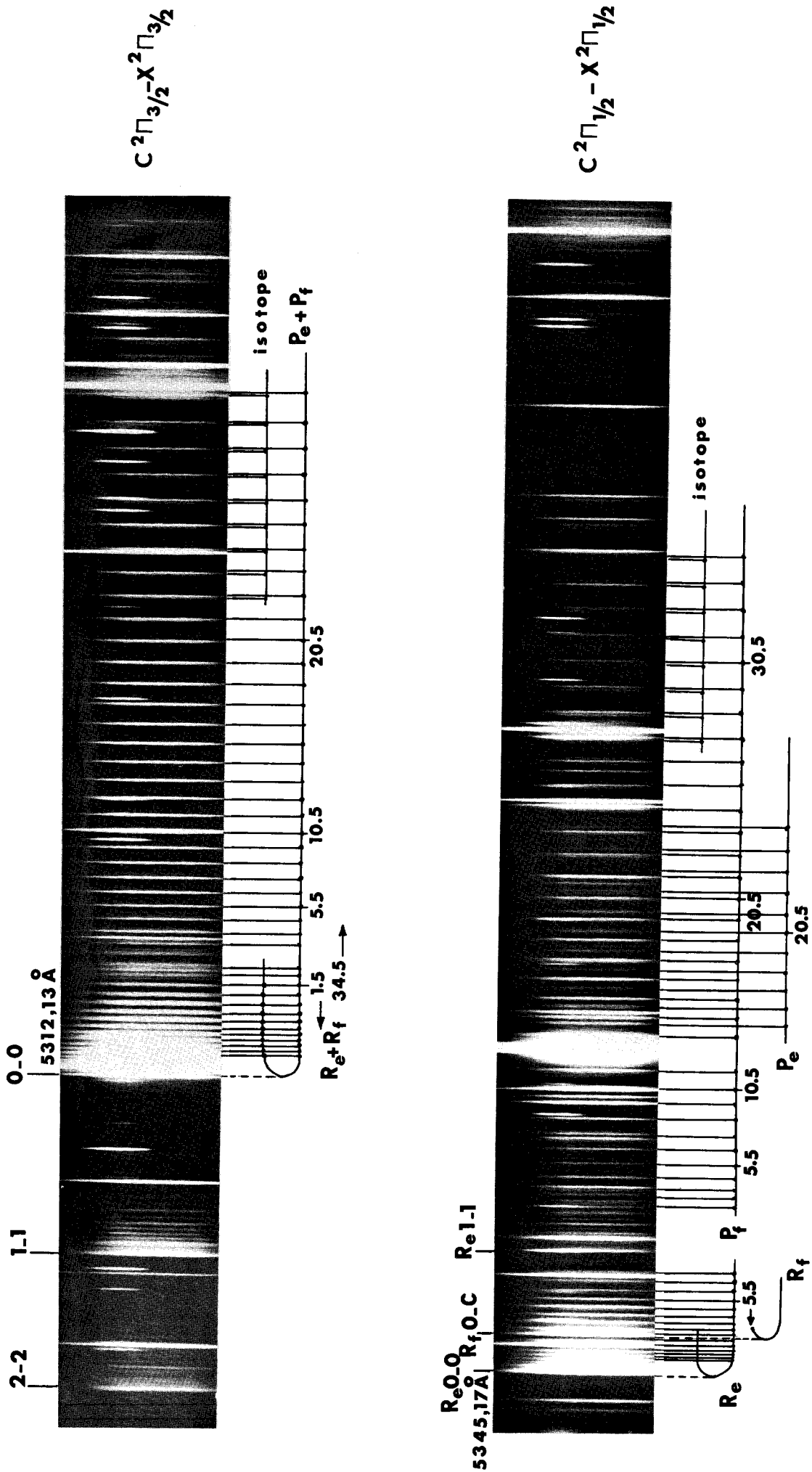


Figure XIII : Structure des bandes (0-0) de la transition  $C^2\Pi_j - X^2\Pi_j$  de  $CuO$ .



Transition	v'-v''	Branche	$\lambda$ (Å)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
$C^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$	1-0	R <sub>e</sub> + R <sub>f</sub>	5135,47	19467,0
	0-0	"	5312,13	18819,6
	1-1	"	5307,81	18834,9
	2-2	"	5304,64	18846,2
	0-1	"	6495,96	18190,1
	1-2	"	5488,61	18214,5
	2-3	"	5482,59	18234,5
	3-4	"	5477,51	18251,4
	4-5	"	5473,10	18266,1
	5-6	"	5469,18	18279,2
	6-7	"	5465,86	18290,3
	1-3	"	5678,78	17604,5
	2-4	"	5669,76	17632,5
	3-5	"	5661,43	17658,5
	4-6	"	5654,01	17681,7
	5-7	"	5647,50	17702,0
	6-8	"	5641,47	17721,0
7-9	"	5635,96	17738,3	
$C^2\Pi_{1/2} - X^2\Pi_{1/2}$	0-0	R <sub>e</sub>	5345,17	18703,3
	0-0	R <sub>f</sub>	5446,05	18700,3
	1-1	R <sub>e</sub>	5347,98	18693,5
	0-1	R <sub>e</sub>	5529,71	18079,2
$C^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{1/2}$	0-0	R <sub>f</sub>	5391,47	18542,7
	0-0	R <sub>e</sub>	5391,52	18542,5
	1-1	R <sub>f</sub>	5385,88	18561,9
	1-1	R <sub>e</sub>	5385,92	18561,7
	2-2	R <sub>f</sub>	5381,62	18576,6
	2-2	R <sub>e</sub>	5381,65	18576,5
$C^2\Pi_{1/2} - X^2\Pi_{3/2}$	0-0	Q <sub>ef</sub> - Q <sub>fe</sub>	5270,26	18969,1



Tableau XVI Têtes de bandes du système  $C^2\Pi_i - X^2\Pi_i$

J	$C^2\Pi_{1/2} - X^2\Pi_{1/2}$				$C^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$	
	$R_e$	$R_f$	$P_e$	$P_f$	$R_e + R_f$	$P_e + P_f$
1.5	18695,10			18690,69	18813,45	
	695,82			689,66	814,17	18809,16
	696,59	18695,95		688,56	814,81	808,17
	697,34	696,45		687,50	815,47	807,14
5.5	697,95	697,06		686,38	816,07	806,05
	698,59	697,55		685,23	816,60	804,93
	699,23	697,95	18683,92	684,01	817,12	803,73
	699,76		682,78	682,78	817,58	802,52
10.5	-		681,55	-	817,98	801,25
	700,70		-	-	818,35	-
	-		-	678,83	818,66	798,57
	701,56		-	677,41	-	797,16
15.5	701,91 <sup>82</sup>		675,10	676,02	-	795,72
	702,23 <sup>14</sup>		673,69	674,60	-	794,23
	702,50 <sup>41</sup>		672,22	673,05	-	792,63
			670,75	671,50	-	791,09
20.5		tête : 700,40	669,24	669,95	tête : 819,60	789,44
			667,66	668,38	-	787,79
			666,07	666,71	-	786,04
			664,43	664,99	-	784,26
25.5			662,75	663,26	-	782,47
	tête : 703,25		661,47	661,47	-	780,60
			661,04	659,66	-	778,71
			659,29	657,86	818,66	-
30.5				655,96	818,35	774,77
				654,01	817,98	772,77
				652,08	817,58	770,65
				650,05	817,12	768,53
35.5	702,50			648,02	816,60	766,37
	702,23			645,96	816,07	-
	701,91			643,85	815,47	-
	701,56			641,72	814,81	759,56
40.5	-			639,54	814,08	757,27
	700,78			-	813,37	754,85
	-			635,08	812,55	752,43
	699,76(?)			632,77	811,78	749,96
45.5	699,23(?)			630,46	810,92	747,45
	698,59(?)			628,09	809,95	744,86
	697,95(?)			625,58	809,03	742,27
				623,27	808,02	739,63
			620,80	806,93	736,86	
				805,85		
				804,70		
				803,53		
				802,32		
				801,00		



Tableau XVII Nombres d'ondes des raies de rotation de la transition  $C^2\Pi_i - X^2\Pi_i$  de CuO

est difficile de localiser l'origine. Si on prend en compte toutes les premières raies réellement observées, seul un décalage d'origine vers le rouge est possible. Ainsi, en substituant à la raie P(J) la nouvelle numérotation P(J-1) (resp. R(J) → R(J+1)), on peut faire une autre analyse de la bande, l'écart type sur les constantes n'étant guère plus élevé que dans la précédente. Le coefficient p' vaudrait alors +0,072 cm<sup>-1</sup> (resp. -0,040 cm<sup>-1</sup>). La clé qui va permettre de trancher entre ces diverses solutions nous est donnée par l'observation d'une bande d'intercombinaison entre la composante  $\Omega = \frac{1}{2}$  de l'état C et la composante  $\Omega = \frac{3}{2}$  de l'état X.

c) Analyse de la bande d'intercombinaison C<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub> - X<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>

Chronologiquement, c'est l'analyse de la bande 5392 Å (identifiée comme transition C<sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub> - X<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub>) qui nous a amené à rechercher l'autre bande d'intercombinaison possible.

C'est une transition interdite par la règle de sélection sur le nombre quantique Σ (composante du spin sur l'axe internucléaire) ΔΣ = 0 ; mais cette règle n'est stricte que dans un cas de couplage (a) pur. On observe donc, vers 5270 Å, une bande d'intensité très faible, comparée aux autres bandes de la même région spectrale. Cette bande dont on n'observe qu'une branche Q ne peut entrer dans le schéma d'analyse des bandes voisines (section IV). Le fait de ne pas observer d'autres branches (dû à leur trop faible intensité) ne permet pas de voir si cette bande correspond à une transition avec l'état fondamental. Toutefois, si on l'admet, on peut déterminer la valeur de la constante B' égale à (0,423 ± 0,0001) cm<sup>-1</sup> et la position de l'origine à 18969,1 cm<sup>-1</sup>. Cette valeur de B' est justement celle de la composante C<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub>, ce qui est une première confirmation que la bande faible est la transition d'intercombinaison cherchée. On peut alors calculer la position des raies Q à partir des constantes connues des états C et X dans les différentes hypothèses retenues dans la section 2. Deux remarques peuvent alors être faites :

- Les origines des deux bandes 5345 Å et 5270 Å doivent être distantes de A = 277,1 cm<sup>-1</sup> (constante spin-orbite de l'état fondamental). Ainsi, un décalage de l'origine de la bande 5345 Å

à  $18692,95 \text{ cm}^{-1}$  (qui entraîne un décalage correspondant de numérotation) n'est pas possible puisqu'alors les origines des deux bandes précitées ne seraient distantes que de  $276,2 \text{ cm}^{-1}$ . Cette remarque confirme la numérotation retenue pour l'analyse de la bande  $5345 \text{ \AA}$  (tableau XVII).

- Dans la bande d'intercombinaison à  $5270 \text{ \AA}$ , seul le dédoublement  $\Lambda$  de l'état supérieur  $C^2\Pi_{1/2}$  va intervenir : on pourra donc lever l'indétermination sur le signe de  $p'$ . Nous avons alors calculé les branches  $Q_{f\ell}$  et  $Q_{\ell f}$  de la bande d'intercombinaison avec  $p' = +0,143 \text{ cm}^{-1}$  et  $p'' = -0,111 \text{ cm}^{-1}$ . Seule la valeur positive de  $p'$  rend compte du spectre expérimental comme on le constate sur le tableau XVIII. Les raies larges enregistrées correspondent en fait à la superposition  $Q_{f\ell}(J) + Q_{\ell f}(J+3)$  (figure XV).

d) Analyse de la bande d'intercombinaison  $C^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{1/2}$ .

La bande située à  $5392 \text{ \AA}$  est caractérisée par une branche Q relativement intense où apparaît nettement le dédoublement  $\Lambda$  caractéristique de l'état fondamental  $X^2\Pi_{1/2}$  (figure XVI-1). La distance mesurée entre l'origine de cette branche et l'origine de la bande  $5312 \text{ \AA}$  correspond à la valeur de la constante spin-orbite de l'état fondamental ( $277,1 \text{ cm}^{-1}$ ). On pourrait penser qu'il s'agit de deux sous-bandes d'une transition de type cas (b) - cas (a), mais le nombre de branches observées est faible et la différence de structure entre les deux bandes ne rend pas possible cette hypothèse. La branche Q "vraie" intense est dédoublée linéairement en  $(J + \frac{1}{2})$ , dédoublement issu de la constante  $p'' = 0,0159 \text{ cm}^{-1}$  de l'état fondamental. La bande  $5392 \text{ \AA}$  doit donc être considérée comme une transition entre un état  $\Omega = \frac{3}{2}$  et l'état fondamental  $\Omega = \frac{1}{2}$ . Les premières analyses numériques nous confirment qu'il s'agit bien d'une transition entre l'état  $C^2\Pi_{3/2}$  et l'état  $X^2\Pi_{1/2}$ . Les constantes de rotation étant connues par les analyses antérieures, nous avons pu vérifier la position des raies des différentes branches à mieux de  $0,05 \text{ cm}^{-1}$  près (tableau XIX).

On peut noter que le coefficient de distorsion centrifuge de l'état C est très proche de celui de l'état inférieur.

Les constantes B étant très différentes, la tête de la branche R se forme pour une valeur de J relativement basse ( $\sim 18,5$ ).

Si le dédoublement des cinq premières raies  $R_e$  et  $R_f$  n'est pas résolu, il devrait l'être pour les suivantes mais ces raies subissent un élargissement dû à la présence de l'isotope d'une part ( $0,04 \text{ cm}^{-1}$  à  $J=10,5$ ) et à la présence des raies de retour d'autre part ( $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ). L'attribution de la bande  $5392 \text{ \AA}$  à la transition d'intercombinaison  $C^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{1/2}$  est également corroborée par l'observation des bandes (1-1) et (2-2).

e) Analyse vibrationnelle de la transition  $C^2\Pi_i - X^2\Pi_i$  (tableau XV).

Un autre moyen d'identification des états "C" et "X" est d'effectuer l'analyse vibrationnelle du système. Les deux composantes  $X^2\Pi_{1/2}$  et  $X^2\Pi_{3/2}$  ont en effet des constantes de vibration différentes (APPELBLAD et LAGERQVIST [21])

$$X^2\Pi_{1/2} : \omega_e = 636,18 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_e x_e = 4,36 \text{ cm}^{-1}$$

$$X^2\Pi_{3/2} : \omega_e = 640,14 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_e x_e = 4,43 \text{ cm}^{-1}$$

Il paraît alors aisé de voir quelle est la composante de l'état fondamental mise en jeu dans chaque transition.

Ainsi, on observe la séquence  $\Delta v = -1$  du sous-système  $C^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$  dans la région  $5460 - 5500 \text{ \AA}$ . Comme on s'y attendait d'après le calcul, la séquence est dégradée vers le violet alors que les bandes sont dégradées vers le rouge comme en témoigne l'observation des têtes (1-1) et (2-2) de la séquence principale plus violettes que la tête (0-0). La séquence  $\Delta v = -2$  apparaît également vers  $5680 \text{ \AA}$  mais avec une intensité très faible même en utilisant l'arc comme source. Seules les bandes (1-0) et (2-1) de la séquence  $\Delta v = +1$  apparaissent. On peut déduire des bandes observées les constantes vibrationnelles suivantes :

$$\omega'_e \sim (658 \pm 1) \text{ cm}^{-1} \quad \omega'_e x'_e \sim (6,5 \pm 0,5) \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega''_e \sim (639 \pm 1) \text{ cm}^{-1} \quad \omega''_e x''_e \sim (4,5 \pm 0,5) \text{ cm}^{-1}$$

L'état fondamental est donc bien l'état  $X^2\Pi_{3/2}$

Quand la constante de vibration de l'état supérieur  $\omega_e'$  est plus grande que celle de l'état inférieur  $\omega_e''$ , la séquence est dégradée vers le violet. C'est également ce que l'on observe dans la séquence principale des bandes d'intercombinaison  $C^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{1/2}$  (têtes :  $R_f(1-1) : 18561,7 \text{ cm}^{-1}$ .  $R_2(2-2) : 18576,6 \text{ cm}^{-1}$ ). La position de ces têtes est en accord avec les constantes vibrationnelles de l'état  $C^2\Pi_{3/2}$  et avec la dépendance vibrationnelle de la constante spin-orbite de l'état  $X^2\Pi_{1/2}$ . On mesure ainsi :  $T_{1/2}^{(0)} - T_{3/2}^{(0)} = 277,10 \text{ cm}^{-1}$  ;  $T_{1/2}^{(1)} - T_{3/2}^{(1)} = 273,18 \text{ cm}^{-1}$  ;  $T_{1/2}^{(2)} - T_{3/2}^{(2)} = 269,59 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans le sous-système  $C^2\Pi_{1/2} - X^2\Pi_{1/2}$ , on observe, outre la bande (0-0), la tête de bande (1-1) près de l'origine de la (0-0) située à  $18693,5 \text{ cm}^{-1}$ . On peut en déduire  $\Delta G'(\frac{1}{2}) \sim 615 \text{ cm}^{-1}$ . La séquence  $\Delta v = -1$  apparaît très faiblement. De la tête R de la bande 0-1 située à  $18079,10 \text{ cm}^{-1}$  on déduit  $\Delta G''(\frac{1}{2}) \sim 625 \text{ cm}^{-1}$  valeur en accord avec celle de l'état  $X^2\Pi_{1/2}$ . Cette bande (0-1) est pratiquement la seule observée dans le spectre obtenu en cathode creuse refroidie. Par contre, dans l'arc on observe trois ou quatre têtes très serrées sur quelques  $\text{cm}^{-1}$  : ce sont les têtes 0-1, 1-2, 2-3 très proches les unes des autres ; par exemple :

$$v_{(1-2)} - v_{(0-1)} = \omega_e' - \omega_e'' - 2\omega_e'x_e' + 4\omega_e''x_e'' = \Delta G'(\frac{1}{2}) - \Delta G''(\frac{1}{2}) + 2\omega_e''x_e'' \sim 3 \text{ cm}^{-1}$$

#### 4. Analyse du système $D^2\Delta - X^2\Pi_1$

##### a) Bandes vers 5270 Å

On rencontre, dans la région 5270 Å - 5300 Å plusieurs bandes dégradées vers le rouge appartenant au spectre de la molécule CuO qui n'ont jamais été signalées dans la littérature. La bande la plus intense et la mieux résolue apparaît, en cathode froide, avec une tête R à  $18955,7 \text{ cm}^{-1}$  et une tête Q à  $18944,3 \text{ cm}^{-1}$  (figure XV-2).

Cette bande a une structure assez analogue à celle de la bande 5392 Å précédemment étudiée. On y observe un dédoublement linéaire des branches qui rappelle le dédoublement  $\Lambda$  de l'état fondamental.

$J_{-1/2}$	$Q_{fe}^*$	$Q_{ef}^*$	raies mesurées
4	18968,29	18968,83	
5	68,01	68,65	
6	67,68	68,43	
7	67,32	68,18	
8	66,91	67,88	18967,91
9	66,47	67,54	67,60
10	65,98	67,17	67,18
11	65,48	66,75	66,76
12	64,90	66,30	66,33
13	64,30	65,81	65,83
14	63,66	65,27	65,32
15	62,99	64,70	64,77
16	62,27	64,10	64,15
17	61,51	63,45	63,53/40
18	60,72	62,76	62,95/80
19	58,82	62,04	62,20/08
20	59,01	61,27	61,40/30
21	58,10	60,47	60,46
22	57,16	59,63	59,75
23	56,16	58,75	58,70
24	55,13	57,83	57,95
25	54,07	56,88	56,90
26	52,96	55,88	56,10
27	51,82	54,85	
28	50,64	53,78	
29	49,42	52,67	
30	48,16	51,53	

\* calculées à partir des constantes de la bande 5345 Å

(La mesure correspond au maximum de la raie élargie ( $\sim 0,2 \text{ cm}^{-1}$ ))



Tableau XVIII Nombres d'ondes des raies de la branche Q (5270 Å)

J	R <sub>e</sub>	R <sub>f</sub>	Q <sub>ef</sub>	Q <sub>fe</sub>	P <sub>e</sub>	P <sub>f</sub>
0.5	18535,69	18535,69				
	536,45	536,45				
	537,16	537,16				
	537,86	537,86				
	538,46	538,50				
5.5	538,97	539,04	18533,63			
	539,50	539,61	533,34			
	540,00	540,10	532,03	18532,98		
	540,45	540,55	532,64	532,50		
	540,90	540,95	532,22	532,16		
10.5	541,27	541,35	531,77	531,69	18522,84	18522,98
	541,57	541,65	531,18	531,05	521,45	521,65
			530,69	530,60	520,05	520,25
			530,12	529,96	518,60	518,83
			529,47	529,32	517,05	517,32
15.5			528,79	528,58	515,57	515,85
	tête	tête	528,06	527,88	513,96	514,25
	18542,5	18542,7	527,30	527,04	512,35	512,68
			526,47	526,19	510,69	510,94
			525,59	525,28	508,96	509,30
20.5			524,73	524,38	507,25	507,53
			523,75	523,36	505,42	505,72
			522,84	522,41	503,53	503,85
			521,70	521,43	501,65	502,00
			520,63	520,26	499,75	500,10
25.5			519,50	519,10		
			518,31	517,85		
			517,09	516,63		
			515,87	515,40		
			514,51	514,04		
30.5			513,23	512,68		
			511,75	511,21		
			510,33	509,78		
			508,90	508,30		
			507,25			
35.5			505,75			

Tableau XIX Nombres d'ondes des raies de la bande (0-0)  
du sous-système  $C^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{1/2}$





L'intensité relative des branches P,Q,R nous montre qu'il s'agit du type de transition  $\Delta\Lambda = +1$ . Le dédoublement  $\Lambda$  mesuré correspond à celui de l'état  $v'' = 0$  de  $X^2\Pi_{1/2}$  ( $p = 0,0159 \text{ cm}^{-1}$ ). La transition est donc  $D^2\Delta_{3/2} - X^2\Pi_{1/2}$ , l'état  $^2\Delta$  étant appelé D, en accord avec la nomenclature des autres états. Par ailleurs, le déplacement isotopique pour l'oxygène 18, mesuré sur la tête R ( $: 2,9 \text{ cm}^{-1}$ ) confirme que la bande correspond à la transition  $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ .

De l'analyse des différentes branches observées (tableau XX), nous pouvons déduire les constantes données dans le tableau XXII. Nous n'avons pu évaluer les paramètres d'un éventuel dédoublement  $\Lambda$  de l'état supérieur  $D^2\Delta_{3/2}$ . Les effets de ces paramètres sont certainement très faibles : ils apparaissent au quatrième ordre dans la théorie des perturbations et nous ne pouvons suivre les raies au delà des niveaux  $J \sim 35,5$  ; en effet, à température de source plus élevée, apparaissent différentes bandes qui viennent se superposer à la précédente et dont les analyses sont très délicates. Il s'agit de bandes situées à  $5279,0 \text{ \AA}$ ,  $5282,7 \text{ \AA}$  et  $5285,8 \text{ \AA}$ . Le déplacement isotopique pour l'oxygène 18 donné dans le tableau XVI ainsi que la valeur relative des intensités enregistrées à différentes températures de source indiquent que ces trois bandes correspondent respectivement à  $R_f(1-1)$ ,  $R_f(2-2)$  et  $R_f(3-3)$ . On observe également beaucoup plus faiblement encore la bande  $Q(1-1)$  dont l'origine est visible sur un enregistrement photo-densitométrique à  $5282,0 \text{ \AA}$ .

#### b) Bandes vers $5240 \text{ \AA}$

La région spectrale, aux environs de  $5240 \text{ \AA}$ , présente plusieurs bandes ayant un aspect bien particulier et qui évolue fortement avec la température de la source (Figure XVI-3). Ainsi vers  $300 \text{ K}$ , on enregistre une bande dégradée vers le rouge avec tête à  $5241,5 \text{ \AA}$  ( $19073,2 \text{ cm}^{-1}$ ) dont la structure comporte une branche Q et une branche P bien résolues. La branche R ne semble pas former tête ; on y observe plusieurs renforcements d'intensité correspondant aux bandes (1-1), (2-2) ..., la bande intense et nette correspondant à la transition (0-0) (tableau XVI).

L'analyse de cette bande montre que la transition se fait vers la composante  $X^2\Pi_{3/2}$ . La présence d'une branche Q nous conduit donc à faire l'hypothèse d'une transition  $D^2\Delta_{5/2} - X^2\Pi_{3/2}$ . Il s'agirait de l'autre composante  $\Omega = \frac{5}{2}$  du doublet  $\Delta$  dont la composante  $\Omega = \frac{3}{2}$  a été étudiée précédemment (paragraphe IV-1), ce qui fournit la valeur  $A_{\Delta} = -74 \text{ cm}^{-1}$  pour la constante spin-orbite de l'état  $D^2\Delta$ . La valeur des constantes obtenues (tableau XXII) rend compte de l'aspect particulier des branches. Les constantes de rotation de l'état supérieur et de l'état inférieur ( $B' - B'' = -0,0091 \text{ cm}^{-1}$ ) étant presque égales, la branche Q n'apparaît résolue qu'à partir du niveau de rotation  $J \sim 15,5$  : il y a accumulation des raies au voisinage de l'origine. Pour la même raison, la branche R ne forme tête qu'au niveau  $J \sim 47,5$ . Ce niveau élevé est peu peuplé à basse température et la tête apparaît très peu intense. Elle est par contre nettement visible à température plus élevée (spectre d'arc (3000 K), partie supérieure du cliché XVI-3). Elle se situe à  $5235,7 \text{ \AA}$  ; on observe également à cette température les têtes  $R(1-1) : 5234,2 \text{ \AA} - R(2-2) : 5232,6 \text{ \AA} - R(3-3) : 5231,2 \text{ \AA}$   
 $- R(4-4) : 5229,8 \text{ \AA}$

On peut enfin noter que pour cette composante  $D^2\Delta_{5/2}$  la constante de vibration  $\omega'_2$  est supérieure à celle de l'état  $X^2\Pi_{3/2}$  : la séquence  $\Delta v = 0$  progresse vers le violet. De la position de l'origine de la branche Q(1-1) :  $19078 \text{ cm}^{-1}$  on peut déduire  $\Delta G' \left( \frac{1}{2} \right) \sim 636,8 \text{ cm}^{-1}$ . Il y a peu d'espoir d'observer des séquences secondaires, sachant que les constantes de rotation et de vibration des deux états sont très voisines.

## 5. Discussion et conclusion.

L'analyse des nombreuses bandes de la région avoisinant  $19000 \text{ cm}^{-1}$  du spectre de la molécule CuO a mis en évidence deux nouveaux états  $C^2\Pi_1$  et  $D^2\Delta_1$  qui transitent avec l'état de plus basse énergie connu :  $X^2\Pi_1$

Ces deux états sont proches du cas (a). La distance séparant les deux sous-systèmes  $C^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$  et  $C^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{1/2}$  conduit à une constante spin-orbite  $A = -157,7 \text{ cm}^{-1}$  pour l'état  $C^2\Pi$ , cet

état est donc inversé. Le large dédoublement  $\Lambda$  observé sur la composante  ${}^2\Pi_{1/2}$  et la présence de transitions d'intercombinaison montrent toutefois qu'il ne s'agit pas d'un cas (a) pur, mais probablement d'un cas de couplage intermédiaire entre (a) et (c), puisque la règle de sélection sur le nombre quantique de spin du cas (a) :  $\Delta\Sigma = 0$ , n'est plus stricte. On peut supposer que l'état supérieur C de la transition est un état  ${}^2\Pi_{1/2}$  contaminé, par couplage spin-orbite hors-diagonale, par la composante  $\Omega = \frac{3}{2}$  de l'état  ${}^2\Delta$  proche. On peut alors écrire la fonction d'onde de l'état C

$$|\psi'(c)\rangle = (1 - \alpha^2)^{1/2} |{}^2\Pi_{3/2}\rangle + \alpha |{}^2\Delta_{3/2}\rangle$$

dans ce cas, la contribution  ${}^2\Delta_{3/2}$  à l'état supérieur permet d'observer une transition vers l'état fondamental dont l'intensité est proportionnelle au carré de l'élément matriciel du moment dipolaire :

$$\left| \langle X^2\Pi_{1/2} | M | \psi'(c) \rangle \right|^2 = \alpha^2 \left| \langle X^2\Pi_{1/2} | M | {}^2\Delta_{3/2} \rangle \right|^2$$

Ce calcul simple montre que les intensités de transition sont particulièrement sensibles à la contamination de l'état C par d'autres états électroniques alors que l'influence de cette contamination sur la position des raies ne se traduit que par la transformation des paramètres vrais en paramètres "effectifs" pour les éléments diagonaux. On trouve, dans la littérature, quelques exemples de telles transitions d'intercombinaison (CHEETAM et BARROW [26] dans le spectre de TaO - AMIOT et al [27] dans le spectre de NO). La présence de l'état  $D^2\Delta_{3/2}$  situé à  $400 \text{ cm}^{-1}$  de la composante C  $C^2\Pi_{3/2}$  peut être la cause de cette perturbation. Dans cette hypothèse, la composante  $\Omega = \frac{5}{2}$  de l'état  $D^2\Delta$  serait celle que nous avons située à  $19073,35 \text{ cm}^{-1}$ . Néanmoins, les valeurs des constantes  $B_{3/2}$  et  $B_{5/2}$  (tableau XXII) ne satisfont pas la relation caractéristique du cas (a) pur. Mais ces paramètres B sont des paramètres effectifs dont l'un, au moins, peut être fortement perturbé par des interactions avec l'état  $C^2\Pi_{3/2}$ .

têtes  $R_e + R_f$  à 5274 Å  
 (système  $D^2\Delta_{3/2} - X^2\Pi_{1/2}$ )

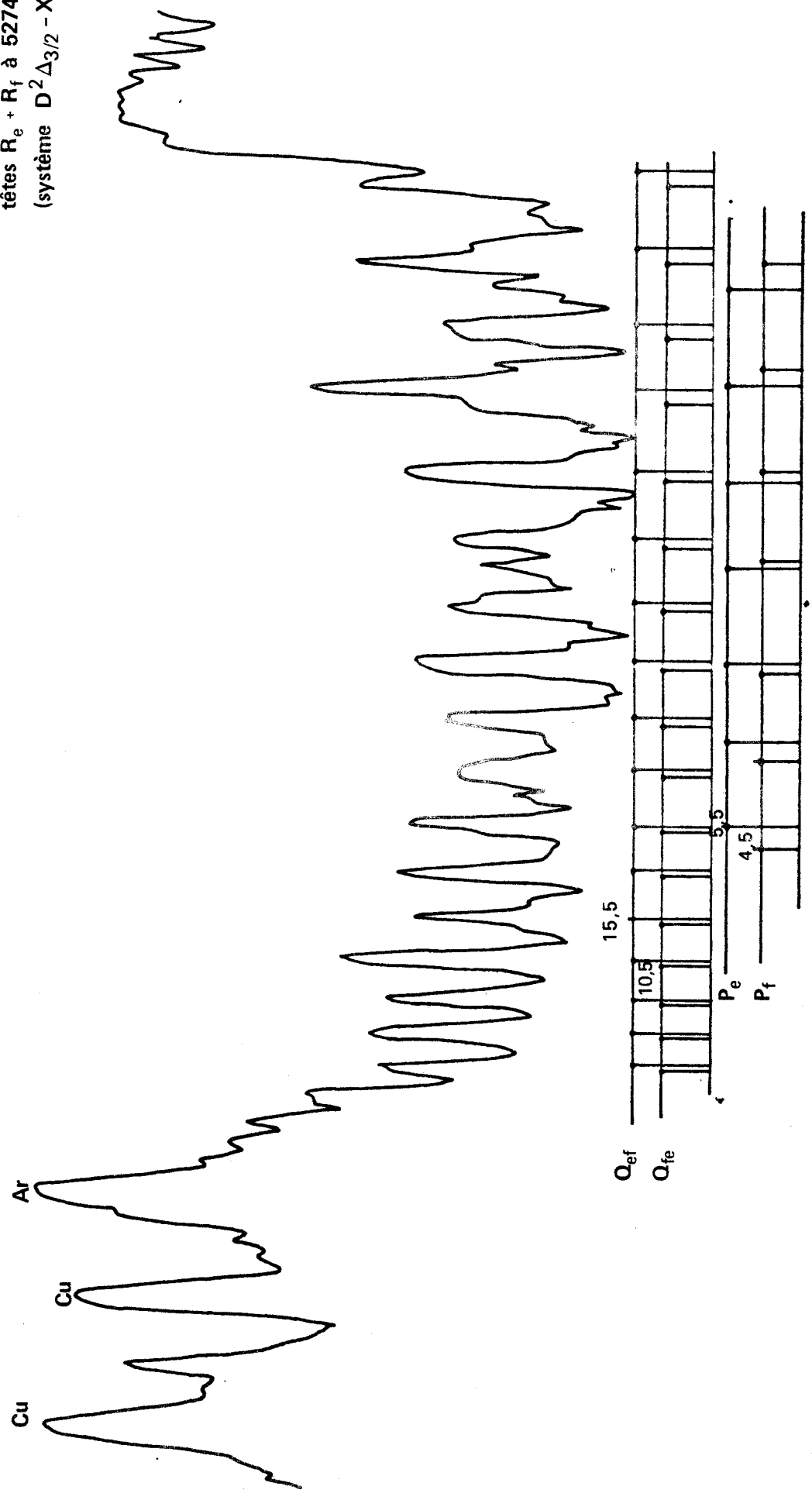


Figure XV Enregistrement photodensitométrique de la bande  $C^2\Pi_{1/2} - X^2\Pi_{3/2}$  de CuO à 5270 Å.  
 (La position des raies calculées a été représentée au-dessous du spectre)

Transition	v' - v''	Branche	$\lambda$ (Å)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
D <sup>2</sup> $\Delta_{3/2}$ - X <sup>2</sup> $\Pi_{1/2}$	0-0	R <sub>f</sub>	5274,00	18955,7
	0-0	R <sub>e</sub>	5275,10	18955,3
	1-1	R <sub>f</sub>	5279,02	18937,6
	2-2	R <sub>f</sub>	5282,74	18924,3
	3-3	R <sub>f</sub>	5285,80	18913,4
D <sup>2</sup> $\Delta_{5/2}$ - X <sup>2</sup> $\Pi_{3/2}$	0-0	Q <sub>ef</sub> - Q <sub>fe</sub>	5241,50	19073,19
	0-0	R <sub>e</sub> + R <sub>f</sub>	5235,72	19094,1
	1-1	Q <sub>ef</sub> + Q <sub>fe</sub>	5240,00	19078,7
	1-1	R <sub>e</sub> + R <sub>f</sub>	5234,20	19099,7
	2-2	R <sub>e</sub> + R <sub>f</sub>	5232,65	19105,3
	3-3	R <sub>e</sub> + R <sub>f</sub>	5231,16	19110,7
	4-4	R <sub>e</sub> + R <sub>f</sub>	5229,78	19115,9

Tableau XX Têtes de bandes du système D<sup>2</sup> $\Delta$  - X<sup>2</sup> $\Pi$



J	R <sub>e</sub>	R <sub>f</sub>	Q <sub>ef</sub>	Q <sub>fe</sub>	P <sub>e</sub>	P <sub>f</sub>
0.5	18945.55	18945.55				
	946.40	946.40				
	947.15	947.21				
	947.80	947.93				
5.5	948.50	948.64				
	949.20	949.31	18943.70	18943.70		
	949.81	949.92	949 <sup>3</sup> .50	943.50		
	950.40	950.59	943.35	943.20	936.80	936.90
10.5	950.99	951.09	943.05	942.90	935.69	935.80
	951.50	951.69	942.74	942.60	934.50	934.58
	952.00	952.19	942.36	942.20	933.30	933.45
	952.50	952.67	942.04	941.80	932.03	932.20
15.5	952.90	953.09	941.62	941.45	930.76	931.03
	953.26	953.50	941.15	941.00	929.45	929.65
	953.60	953.90	940.69	940.50	-	-
	953.90	954.20	940.20	940.00	-	927.04
20.5	954.20	954.54	939.65	939.42	925.40	925.60
	954.43	954.79	939.05	938.83	924.00	-
			938.45	938.18	-	-
			-	-	921.00	-
25.5	tête	tête	937.13	936.90	919.50	919.75
			936.40	936.11	917.90	918.20
			935.69	935.35		
			934.90	934.58		
30.5	18955.3	18955.7	934.10	933.76		
			933.30	-		
			932.39	932.03		
			931.45	931.03		
35.5			930.50	930.10		
			929.55	929.11		
			928.50	-		
			927.49	927.04		
40.5			926.44	926.00		
			925.40	924.93		



Tableau XXI Nombres d'ondes des raies de la bande (0-0)  
 du sous-système  $D^2\Delta_{3/2} - X^2\Pi_{1/2}$

J	$R_e + R_f$	$Q_{ef} + Q_{fe}$	$P_e + P_f$
1.5	19075.54		
	76.28		
	77.09		
5.5	77.90		
	78.64		
	79.40		
10.5	80.10		66.24
	80.80		65.30
	81.52		64.22
	82.20		63.17
	82.85		62.18
	83.55		60.97
	84.10	19071.57	59.85
15.5	84.70	71.31	58.80
	85.28	71.04	57.62
	85.85	70.75	56.47
	86.37	70.40	55.27
	86.90	70.08	54.10
	87.42	69.72	52.92
20.5	87.95	69.34	51.64
	88.42	68.95	50.40
	88.85	68.55	49.11
	89.30	68.11	47.83
	89.70	67.68	46.52
25.5	90.05	67.22	45.21
		66.75	43.85
		66.24	42.48
		65.71	41.13
		65.17	39.72
		64.64	38.32
30.5		64.09	36.88
		63.45	35.45
		62.87	33.99
		62.18	-
		61.61	31.03
35.5		60.97	29.50
		60.27	
		59.61	
		58.80	
40.5		58.13	
		57.38	
		-	
		55.90	

Tableau XXII      Nombres d'ondes des raies de la bande (0-0)  
 du sous-système  $D^2\Delta_{5/2} - X^2\Pi_{1/2}$



Etat $v=0$	$T_0$	$B_v$	$D_v \times 10^6$	$F$	$P_j \times 10^5$	$a \times 10^5$
$D^2\Delta_{3/2}$	19221,36	0,4253 <sub>0</sub>	0,83			
$D^2\Delta_{5/2}$	19073,35	0,43313	0,80			
$C^2\Pi_{1/2}$	18969,13	0,42270	0,74	0,143	0,19	
$C^2\Pi_{3/2}$	18811,45	0,41965	0,83			
* $X^2\Pi_{1/2}$	277,04	0,44193(1)	0,839(3)	0,0159(4)	-0,14(2)	
* $X^2\Pi_{3/2}$	0	0,44226(1)	0,847(2)			0,019(5)

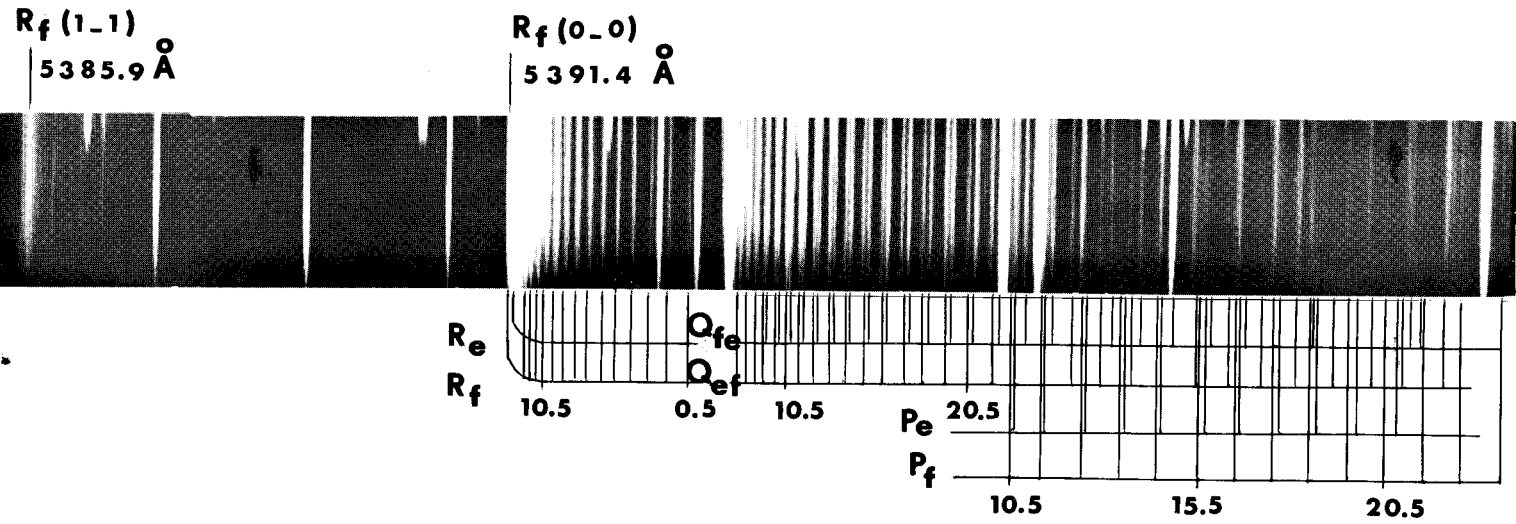
\* d'après Appelblad et Lagerqvist [15]

**Tableau XXIII** Constantes moléculaires en  $\text{cm}^{-1}$  des états C, D et X  
de la molécule CuO

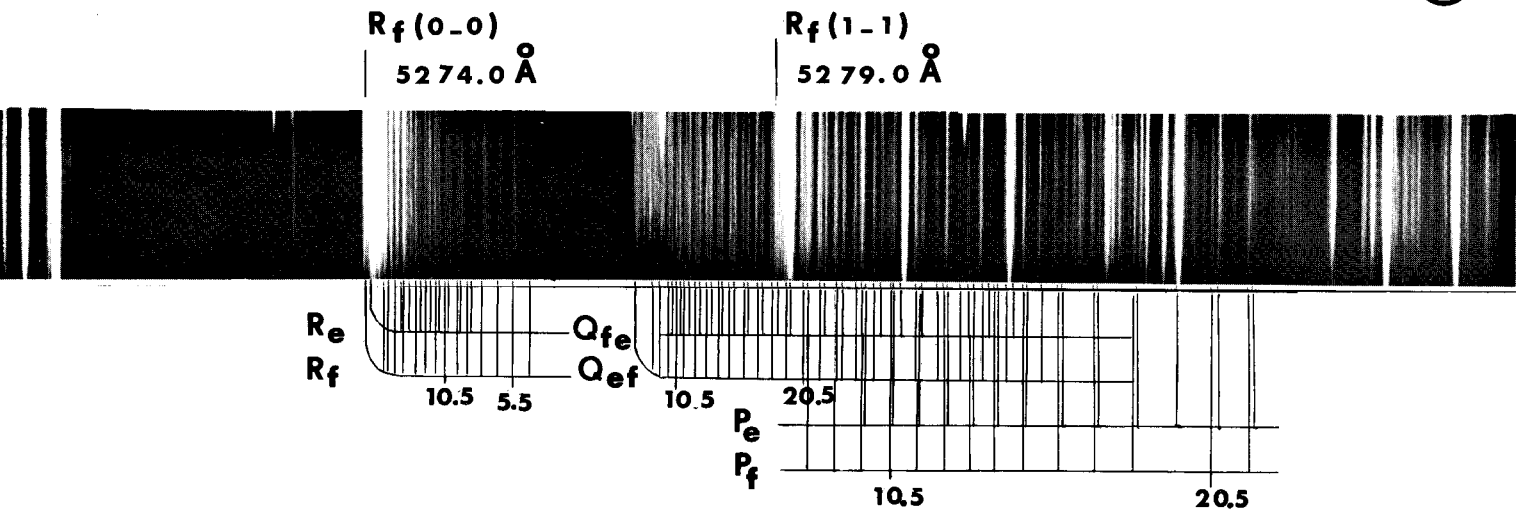




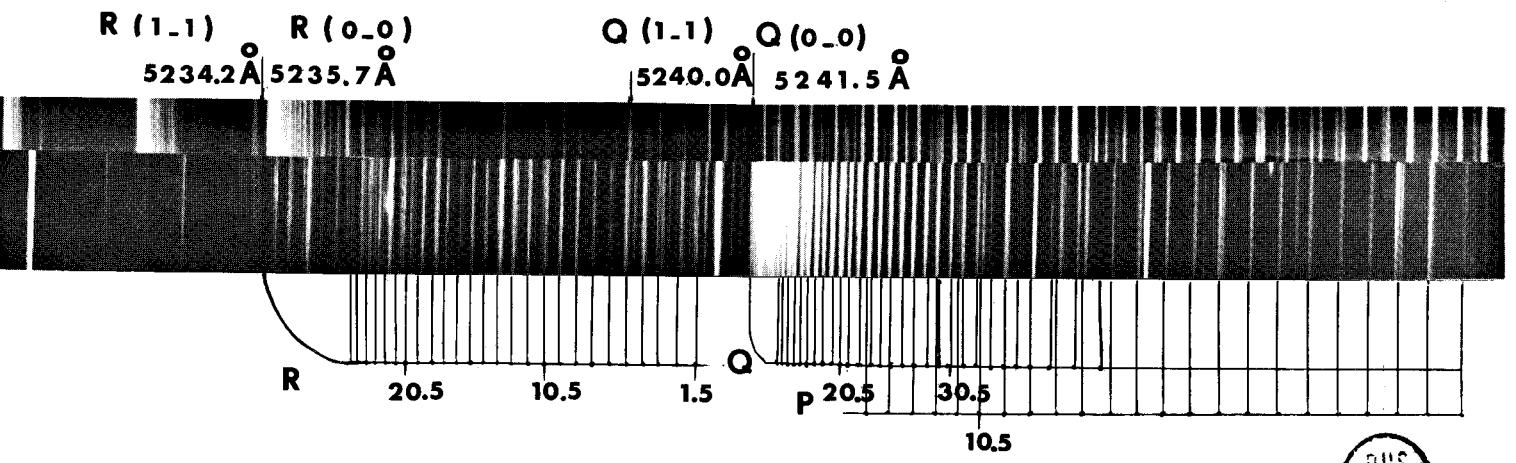
①



②



③



BUS  
LILLE

Molécule CuO : Structure des bandes situées dans le vert.

- 1- bandes  $C^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{1/2}$     2- bandes  $D^2\Delta_{3/2} - X^2\Pi_{1/2}$     3- bandes  $D'^2\Delta_{5/2} - X^2\Pi_{3/2}$

- [1] J.M. EDER *et* E. VALENTA  
Atlas typischer Spektren, Wien (1911)
- [2] H. HERTENSTEIN Zeits. Wiss. Phot. 11,69 (1912)
- [3] R.S. MULLIKEN Phys. Rev. 26,1 (1925)
- [4] P.C. MAHANTI Nature. 125 819 (1930)
- [5] F.W. LOOMIS *and* T.F. WATSON  
Phys. Rev. 48 280 (1935)
- [6] J.M. LEJEUNE *et* B. ROSEN  
Bull. Soc. Roy. Sci. Liège. 14 81 (1945)
- [7] A. GUNTSCHE Arkiv. f. Mat. Ast. O. Fysik 33 A n°2 (1945)
- [8] A. GUNTSCHE Nature. 157 662 (1946)
- [9] A. LAGERQVIST *et* U. UHLER  
Z. Naturf. 226 551 (1967)
- [10] A. ANTIC-JOVANOVIC, D.S. PESIC *and* A.G. GAYDON  
Proc. Roy. Soc. G.B. A.307 399-406 (1968)
- [11] A. ANTIC-JOVANOVIC, D.S. PESIC *and* A.G. GAYDON  
J. Phys. B. Atom. Mol. Phys. 2473 (1973)
- [12] J.S. SHIRK *et* A.M. BASS  
J. of Chem. Phys. 52 n°4 1894 (1970)
- [13] K.R. THOMPSON, W.C. EARLEY *and* L.B. KNIGHT  
J. of Phys. Chem. 77 n°1 49 (1972)
- [14] O. APPELBLAD *and* A. LAGERQVIST  
J. of Molec. Spect. 48 607 (1973)
- [15] O. APPELBLAD *and* A. LAGERQVIST  
Physica Scripta 10 307-324 (1973)

- [16] Y. LEFEBVRE, B. PINCHEMEL, J. SCHAMPS  
J. Mol. Spectrosc. (1977).
- [17] R. BACIS J. Phys. E. Sci. Instrum. 9 1081 (1976)
- [18] G. HERZBERG Spectra of diatomic molecules. VAN NOSTRAND  
New York (1950)
- [19] I. KOVACS Bull. Scient. Chem. Ind. Bologna. 21 44 (1963)
- [20] L. VESETH J. Phys. B. Atom. Mol. Phys. 3 1677 (1970)
- [21] O. APPELBLAD and A. LAGERQVIST  
Physica Scripta, 13 274 (1976)
- [22] R. BACIS et B. FEMELAT  
Applied Optics. 12 2881 (1973)
- [23] Y. LEFEBVRE, B. PINCHEMEL et R. BACIS  
Can. J. Phys. 54, 7 735 (1976)
- [24] I. KOVACS Rotational Structure in the Spectra of Diatomic  
molecules. Adam Hilger LTD. London.
- [25] CHEETAM et R. BARROW  
Trans. Faraday. Soc. G.B. 63 1835 (1967)
- [26] C. AMIOT, R. BACIS, G. GUELACHVILI  
Can J. Phys. (à paraître).

## Chapitre VI.

INTERPRETATION DU LARGE DEDOUBLEMENT DE

---

SPIN DE L'ETAT  $A'^2\Sigma^+$  DE  $\text{CuO}$

---

I. POSITION DU PROBLEME.

Nous avons constaté, lors de l'analyse de différents systèmes de la molécule  $\text{CuO}$  que nombre d'états n'ont pas une structure rotationnelle classique. En particulier, l'analyse du système  $A'^2\Sigma^+ - X^2\Pi_1$  nous a conduit à une valeur inhabituellement élevée du paramètre caractérisant le dédoublement de spin de l'état  $A'^2\Sigma$  et nous a montré que des effets de distorsion centrifuge affectent ce paramètre.

Il y a peu de publications où l'on rapporte l'observation d'un dédoublement  $\gamma$  très important. On le signale toutefois dans certains hydrures ou deutérures alcalino-terreux (HULTHEN [1] - WATSON [2-3] - KOPP [5]) ou encore dans  $\text{HgH}$  (VESETH [6]) et  $\text{Hg Ar}^+$  (BRIDGE [7] - HOUGEN [8]). On observe également, dans tous les cas, un écart par rapport à la représentation simple en  $\gamma \left( N + \frac{1}{2} \right)$  donnée par les expressions de VAN VLECK reproduites au chapitre II.

Plusieurs auteurs ont entrepris d'interpréter ces effets anormaux :

- Dans la base du cas (b) de HUND, VESETH [9] propose un calcul du dédoublement de spin d'un état  $^2\Sigma$  perturbé par un état  $^2\Pi$  proche. Il développe les résultats jusqu'au quatrième ordre de la théorie des perturbations. Cependant, ce calcul repose sur une hypothèse que nous ne pouvons adopter dans le cas de  $\text{CuO}$  où on sait que les effets spin-orbite liés à la couche  $3d$  du cuivre sont importants. En effet, il suppose a priori que la constante  $A$  de l'état  $^2\Pi$  est petite vis-à-vis de la distance entre les termes électroniques  $T(^2\Pi_{1/2})$  et  $T(^2\Sigma)$ . C'est peut-être cette hypothèse trop restrictive

qui peut expliquer, au moins partiellement, les écarts que trouve VESETH entre les paramètres expérimentaux et leurs valeurs théoriques dans le cas des hydrures alcalino-terreux les plus lourds.

• KOPP et HOUGEN [10] s'affranchissent de cette hypothèse et présentent une étude théorique de l'interaction entre un état  $^2\Sigma$  et un état  $^2\Pi$  où la constante spin-orbite A est grande par rapport à BJ mais où aucune restriction n'est faite sur la valeur de A comparée à la distance des états  $\Pi$  et  $\Sigma$ . Toutefois, ce calcul effectué dans la base du cas (c) se limite au premier ordre en J du dédoublement de spin. Il est par conséquent insuffisant pour s'appliquer à nos analyses de rotation dans CuO, puisqu'elles mettent en évidence une distorsion centrifuge sur le paramètre  $\gamma$ .

Nous nous proposons donc d'établir, par un développement jusqu'au cinquième ordre en J, l'expression des niveaux d'énergie de rotation dans le cas d'interactions spin-orbite fortes ; nous adopterons les hypothèses suivantes :

1°) Le calcul sera effectué dans une base de vecteurs d'état du cas (a).

2°) L'interaction principale responsable du dédoublement de spin se produit entre un seul niveau de vibration de l'état  $^2\Pi_{1/2}$  et un seul niveau de vibration de l'état  $^2\Sigma$ .

3°) L'écart entre les états  $^2\Pi_{1/2}$  et  $^2\Sigma_{1/2}$  en interaction et la constante spin-orbite de l'état  $^2\Pi$  sont beaucoup plus grands que l'écart  $2BJ$  entre niveaux de rotation consécutifs, ce qui permettra en particulier de négliger les effets de découplage de spin.

4°) Il n'est fait aucune restriction sur les grandeurs comparées de l'écart entre les états  $^2\Pi_{1/2}$  et  $^2\Sigma_{1/2}$  et l'énergie d'interaction spin-orbite qui les couple.

II. NIVEAUX D'ENERGIE DE ROTATION DANS LE CAS D'UN COUPLAGE FORT ENTRE UN ETAT  ${}^2\Pi_{1/2}$  et UN ETAT  ${}^2\Sigma$  EN L'ABSENCE DE DISTORSION CENTRIFUGE.

1. Diagonalisation de la matrice énergie.

Les matrices d'interaction "e" et "f" ont été données au chapitre II (tableau I). Nous les récrivons ici sous forme condensée :

	$ {}^2\Sigma_{1/2} >$	$ {}^2\Pi_{1/2} >$
$ {}^2\Sigma_{1/2} >$	$T_\Sigma + B_\Sigma \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 \mp B_\Sigma \left( J + \frac{1}{2} \right)$	$\xi \mp 2\eta \begin{pmatrix} J - \frac{1}{2} \\ J + \frac{3}{2} \end{pmatrix}$
$ {}^2\Pi_{1/2} >$	$\xi \mp 2\eta \begin{pmatrix} J - \frac{1}{2} \\ J + \frac{3}{2} \end{pmatrix}$	$T_\Pi + B_\Pi \left( J + \frac{1}{2} \right)^2$

On notera ici l'importante convention de signe qui sera utilisée dans la suite du calcul :

★ Le signe supérieur correspond :

- à un état  ${}^2\Sigma_e^+$  en interaction avec un état  ${}^2\Pi_e$
- ou à un état  ${}^2\Sigma_f^-$  en interaction avec un état  ${}^2\Pi_f$

★ Le signe inférieur correspond :

- à un état  ${}^2\Sigma_f^+$  en interaction avec un état  ${}^2\Pi_f$
- ou à un état  ${}^2\Sigma_e^-$  en interaction avec un état  ${}^2\Pi_e$

Dans cette matrice, les éléments diagonaux constants dus au terme  $B(L^2 - L_z^2)$  de  $H_R$  ont été incorporés dans  $T_\Sigma$  et  $T_\Pi$ .

La diagonalisation de cette matrice conduit aux valeurs propres :

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \left( T_\Sigma - T_\Pi \right) + \left( B_\Sigma + B_\Pi \right) \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 \mp \frac{1}{2} B_\Sigma \left( J + \frac{1}{2} \right) \right\} \\ \pm \sqrt{ \left\{ \left( T_\Sigma - T_\Pi \right) + \left( B_\Sigma - B_\Pi \right) \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 \mp B_\Sigma \left( J + \frac{1}{2} \right) \right\}^2 + 4 \left\{ \xi \mp 2\eta \begin{pmatrix} J - \frac{1}{2} \\ J + \frac{3}{2} \end{pmatrix} \right\}^2 }$$

La quantité R sous le radical peut se développer en série de

puissance de  $\left(J + \frac{1}{2}\right)$  ou  $\left(J - \frac{1}{2}\right)$   
 $\left(J + \frac{3}{2}\right)$

Un calcul simple permet d'écrire sous la forme :

$$R = \left\{ (T_{\Sigma} - T_{\Pi}) + (B_{\Sigma} - B_{\Pi}) \left(J + \frac{1}{2}\right) \mp B_{\Sigma} \left(J + \frac{1}{2}\right) \right\}^2 + 4 \left\{ \xi \mp 2\eta \left( \frac{J - \frac{1}{2}}{J + \frac{3}{2}} \right) \right\}^2 =$$

$$\left\{ (T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2 + 4\xi^2 \right\} \left\{ 1 \mp \frac{16\eta\xi \left( \frac{J - \frac{1}{2}}{J + \frac{3}{2}} \right) + 2B_{\Sigma}(T_{\Sigma} - T_{\Pi}) \left(J + \frac{1}{2}\right)}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2 + 4\xi^2} + \frac{|B_{\Sigma}^2 + 2(T_{\Sigma} - T_{\Pi})(B_{\Sigma} - B_{\Pi})| \left(J + \frac{1}{2}\right)^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2 + 4\xi^2} \right.$$

$$\left. + \frac{16\eta^2 \left( \frac{J - \frac{1}{2}}{J + \frac{3}{2}} \right)^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2 + 4\xi^2} \mp \frac{2B_{\Sigma}(B_{\Sigma} - B_{\Pi})}{T_{\Sigma} - T_{\Pi} + 4\xi^2} \left(J + \frac{1}{2}\right)^3 + \frac{(B_{\Sigma} - B_{\Pi})^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2 + \xi^2} \left(J + \frac{1}{2}\right)^4 \right\}$$

La quantité  $\left\{ (T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2 + 4\xi^2 \right\}$  peut alors être sortie du radical sous la forme :

$$(T_{\Sigma} - T_{\Pi}) \cdot \sqrt{1 + \frac{4\xi^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2}}$$

Ainsi, dans l'expression  $E_{\pm}$  (Eq. VI-8)  $E_{+}$  correspond à l'énergie de l'état à prédominance  ${}^2\Sigma$  et  $E_{-}$  correspond à l'énergie de l'état à prédominance  ${}^2\Pi^*$ . Par ailleurs, le signe  $\pm$  en fins caractères, devant certaines expressions, correspond à la différenciation des composantes e et f.

---

\* Notons dès maintenant que, lorsque  $(T_{\Sigma} - T_{\Pi})$  est faible devant  $\xi$ , ou du même ordre de grandeur, ce caractère de prédominance peut être très peu accusé. Pratiquement, on ne peut plus alors parler que d'états  $\Omega = \frac{1}{2}$ .

Si, dans un premier temps, on se limite aux termes en  $J^2$  dans le développement du radical, on obtient :

$$\begin{aligned}
 E = & \frac{1}{2}(T_{\Sigma} - T_{\Pi}) + \frac{1}{2}(B_{\Sigma} - B_{\Pi}) \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{2} B_{\Sigma} \left(J + \frac{1}{2}\right) \\
 & \pm \frac{1}{2}(T_{\Sigma} - T_{\Pi}) \sqrt{1 + \frac{4\xi^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2}} \left\{ 1 \mp \frac{8\eta\xi}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2 \left[1 + \frac{4\xi^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2}\right]} \left(J - \frac{1}{2}\right) \right. \\
 & \left. + \frac{B_{\Sigma}}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi}) \left[1 + \frac{4\xi^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2}\right]} \left(J + \frac{1}{2}\right) + \frac{\frac{1}{2} B_{\Sigma}^2 + (T_{\Sigma} - T_{\Pi})(B_{\Sigma} - B_{\Pi})}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2 \left[1 + \frac{4\xi^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2}\right]} \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 \right. \\
 & \left. + \frac{8\eta^2 - \frac{32\eta^2\xi^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2 \left[1 + \frac{4\xi^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2}\right]}}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2 \left[1 + \frac{4\xi^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2}\right]} \left\{ \left(J - \frac{1}{2}\right)^2 \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2 \left[1 + \frac{4\xi^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2}\right]}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2 \left[1 + \frac{4\xi^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2}\right]} \left(J + \frac{3}{2}\right)^2 \right\} \right. \\
 & \left. - \frac{1}{2} \frac{B_{\Sigma}^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2 \left[1 + \frac{4\xi^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2}\right]^2} \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{8\eta\xi B_{\Sigma}}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^3 \left[1 + \frac{4\xi^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2}\right]} \left(J - \frac{1}{2}\right) \left(J + \frac{1}{2}\right) \right\}
 \end{aligned}$$

On peut remarquer que :

$$\left(J - \frac{1}{2}\right)^2 = \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(J + \frac{1}{2}\right) - \left(J - \frac{1}{2}\right)$$

$$\left(J + \frac{3}{2}\right)^2 = \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(J + \frac{1}{2}\right) + \left(J + \frac{3}{2}\right)$$

et  $\left(J - \frac{1}{2}\right) \left(J + \frac{1}{2}\right) = \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(J + \frac{1}{2}\right)$

$$\left(J + \frac{3}{2}\right) \left(J + \frac{1}{2}\right) = \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(J + \frac{1}{2}\right)$$



Alors, en posant  $\lambda = \frac{2\xi}{T_{\Sigma} - T_{\Pi}}$ , l'expression E s'écrit :

$$E = \frac{1}{2} \left[ T_{\Sigma} - T_{\Pi} \pm (T_{\Sigma} - T_{\Pi}) \sqrt{1 + \lambda^2} \right]$$

$$\pm \left\{ \frac{1}{2} B_{\Sigma} \pm \frac{\frac{1}{2} (T_{\Sigma} - T_{\Pi}) B_{\Sigma}}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi}) \sqrt{1 + \lambda^2}} \pm \frac{-4\eta^2 \xi B_{\Sigma}}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2 (1 + \lambda^2)^{3/2}} \pm \frac{\mp 4\eta^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi}) (1 + \lambda^2)^{3/2}} \right\} \left( J + \frac{1}{2} \right)$$

$$\pm \left\{ \frac{1}{2} (B_{\Sigma} + B_{\Pi}) \pm \frac{-\frac{1}{4} B_{\Sigma}^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi}) (1 + \lambda^2)^{3/2}} \pm \frac{\frac{1}{4} B_{\Sigma}^2 + \frac{1}{2} (T_{\Sigma} - T_{\Pi}) (B_{\Sigma} - B_{\Pi})}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi}) \sqrt{1 + \lambda^2}} \pm \frac{-4\eta^2 \xi B_{\Sigma}}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2 (1 + \lambda^2)^{3/2}} \pm \frac{\mp 4\eta^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi}) (1 + \lambda^2)^{3/2}} \right\} \left( J + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\pm \left\{ \frac{\mp 4\eta \xi}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi}) \sqrt{1 + \lambda^2}} \pm \frac{\mp 4\eta^2}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi}) (1 + \lambda^2)^{3/2}} \right\} \left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right)$$

## 2. Expression des niveaux d'énergie ; paramètres de dédoublement.

Il est d'usage d'exprimer les niveaux d'énergie des états  ${}^2\Pi$  dans un cas (a) de Hund en fonction du nombre quantique J sous la forme :

$$F(J)_{e,f} = B J(J+1) \mp \frac{p}{2} \left( J + \frac{1}{2} \right)$$

et les niveaux d'énergie des états  ${}^2\Sigma$  dans un cas (b) de Hund en fonction du nombre quantique N, sous la forme :

$$F(N)_{e,f} = B N(N+1) \pm \frac{\gamma N}{N+1}$$

comme nous l'avons vu au chapitre II.

Ceci se justifie lorsque  $\lambda$  est très faible parce que les paramètres p et  $\gamma$  sont alors également très faibles et que les effets qu'ils produisent dans le spectre apparaissent bien comme des dédoublements. Dès que  $\lambda$  est de l'ordre de l'unité (ou plus), les effets des paramètres p et  $\gamma$  deviennent si forts qu'on ne peut plus savoir, à partir des spectres, s'il faut plutôt considérer que les niveaux qu'ils affectent étaient groupés en N ou en J avant dédoublement. Alors il est aussi justifié d'employer les formules du cas (a) ou du cas (b) si bien que, selon la représentation adoptée, on peut définir pour un même état un paramètre p et un paramètre  $\gamma$ . Les deux aspects devront donc être développés simultanément.

Il est facile de trouver la relation qui lie ces deux paramètres caractéristiques d'un même état. Il suffit d'écrire l'équivalence des deux représentations :

$$E_e = T_0 + B_{\text{eff}} J(J+1) - \frac{1}{2} p \left( J + \frac{1}{2} \right) = T'_0 + B_{\text{eff}} N(N+1) + \frac{1}{2} \gamma N \quad \text{avec } N = J - \frac{1}{2}$$

$$E_f = T_0 + B_{\text{eff}} J(J+1) + \frac{1}{2} p \left( J + \frac{1}{2} \right) = T'_0 + B_{\text{eff}} N(N+1) - \frac{1}{2} \gamma (N+1) \quad \text{avec } N = J + \frac{1}{2}$$

On tire de ces équations :

$$\gamma + p = 2B_{\text{eff}}$$

Rappelons que, dans cette relation, p et  $\gamma$  correspondent à deux représentations différentes des niveaux d'énergie d'un même état.

### 2a. Niveaux d'énergie de l'état corrélé à l'état $^2\Pi$ ( $E_-$ )

D'après le calcul qui précède, on peut obtenir :

$$E_- = \frac{1}{2} \left[ T_\Sigma + T_\Pi - (T_\Sigma - T_\Pi) \sqrt{1 + \lambda^2} \right]$$

$$+ \left\{ \frac{1}{2} (B_\Sigma + B_\Pi) - \frac{1}{2} (B_\Sigma - B_\Pi) \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} - \frac{4\eta^2 - 2\eta B_\Sigma \lambda + \frac{1}{4} B_\Sigma^2 \lambda^2}{(T_\Sigma - T_\Pi) (1 + \lambda^2)^{3/2}} \right\} \left( J + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\mp \left\{ \frac{1}{2} B_\Sigma \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} \right) - \frac{4\eta\xi}{(T_\Sigma - T_\Pi) \sqrt{1 + \lambda^2}} - \frac{8\eta^2 - 2\eta B_\Sigma \lambda}{(T_\Sigma - T_\Pi) (1 + \lambda^2)^{3/2}} \right\} \left( J + \frac{1}{2} \right)$$

qu'on peut mettre sous les formes :

• en J :  $E_- = T_0 + B_{\text{eff}-} J(J+1) \mp \frac{1}{2} p_- \left( J + \frac{1}{2} \right)$

$$B_{\text{eff}-} = \frac{1}{2} \left\{ (B_\Sigma + B_\Pi) - \frac{1}{2} (B_\Sigma - B_\Pi) \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} - \frac{4\eta^2 - 2\eta B_\Sigma \lambda + \frac{1}{4} B_\Sigma^2 \lambda^2}{(T_\Sigma - T_\Pi) (1 + \lambda^2)^{3/2}} \right\}$$

$$p_- = B_\Sigma \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} \right) - \frac{8\eta\xi}{(T_\Sigma - T_\Pi) \sqrt{1 + \lambda^2}} - \frac{16\eta^2 - 4\eta B_\Sigma \lambda}{(T_\Sigma - T_\Pi) (1 + \lambda^2)^{3/2}}$$

• en N :  $E_- = T'_O + B_{\text{eff-}} N(N+1) + \frac{1}{2} \gamma_- N$  avec  $N = J - \frac{1}{2}$

ou  $E_- = T'_O + B_{\text{eff-}} N(N+1) - \frac{1}{2} \gamma_- (N+1)$  avec  $N = J + \frac{1}{2}$

où  $\gamma_- = 2B_{\text{eff-}} - p_-$

$$= \frac{8\eta \xi}{(T_\Sigma - T_\Pi) \sqrt{1+\lambda^2}} + B_\Pi \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \right) - \frac{\frac{1}{2} B_\Sigma^2 \lambda^2 - 8\eta^2}{(T_\Sigma - T_\Pi) (1+\lambda^2)^{3/2}}$$

2b. Niveaux d'énergie de l'état corrélé à l'état  ${}^2\Sigma$  ( $E_+$ )

Un calcul analogue à celui de  $E_-$  conduit :

$$E_+ = \frac{1}{2} \left[ T_\Sigma - T_\Pi + (T_\Sigma - T_\Pi) \sqrt{1+\lambda^2} \right] + \left\{ \frac{1}{2} (B_\Sigma + B_\Pi) + \frac{1}{2} (B_\Sigma - B_\Pi) \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} + \frac{4\eta^2 - 2\eta B_\Sigma \lambda + \frac{1}{4} B_\Sigma^2 \lambda^2}{(T_\Sigma - T_\Pi) (1+\lambda^2)^{3/2}} \right\} \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 + \left\{ \frac{1}{2} B_\Sigma \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \right) + \frac{4\eta \xi}{(T_\Sigma - T_\Pi) \sqrt{1+\lambda^2}} + \frac{8\eta^2 - 2\eta B_\Sigma \lambda}{(T_\Sigma - T_\Pi) (1+\lambda^2)^{3/2}} \right\} \left( J + \frac{1}{2} \right)$$

qu'on peut mettre sous les formes :

• en J :  $E_+ = T_O + B_{\text{eff+}} J(J+1) + \frac{1}{2} p_+ \left( J + \frac{1}{2} \right)$

$$B_{\text{eff+}} = \frac{1}{2} (B_\Sigma + B_\Pi) + \frac{1}{2} (B_\Sigma - B_\Pi) \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} + \frac{4\eta^2 - 2\eta B_\Sigma \lambda + \frac{1}{4} B_\Sigma^2 \lambda^2}{(T_\Sigma - T_\Pi) (1+\lambda^2)^{3/2}}$$

$$p_+ = B_\Sigma \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \right) + \frac{8\eta \xi}{(T_\Sigma - T_\Pi) \sqrt{1+\lambda^2}} + \frac{16\eta^2 - 4\eta B_\Sigma \lambda}{(T_\Sigma - T_\Pi) (1+\lambda^2)^{3/2}}$$

• en N :  $E_+ = T'_O + B_{\text{eff+}} N(N+1) + \frac{1}{2} \gamma_+ N$  avec  $N = J - \frac{1}{2}$

ou  $E_+ = T'_O + B_{\text{eff+}} N(N+1) - \frac{1}{2} \gamma_+ (N+1)$  avec  $N = J + \frac{1}{2}$

où  $\gamma_+ = 2B_{\text{eff+}} - p_+$

$$= \frac{-8\eta \xi}{(T_\Sigma - T_\Pi) \sqrt{1+\lambda^2}} + B_\Pi \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \right) + \frac{\frac{1}{2} B_\Sigma^2 \lambda^2 - 8\eta^2}{(T_\Sigma - T_\Pi)^2 (1+\lambda^2)^{3/2}}$$

III. APPLICATION, A L'INTERPRETATION QUANTITATIVE DU FORT DEDOU-  
BLEMENT DE SPIN DE L'ETAT A'<sup>2</sup>Σ

Nous allons voir si la valeur théorique de  $\gamma$  obtenue par diagonalisation directe de la matrice d'interaction  $^2\Sigma - ^2\Pi$  peut rendre compte de la valeur expérimentale déterminée au chapitre V-B.

1. Etude de la variation de  $\gamma$  en fonction de  $\lambda$ .

L'expression de  $\gamma$  (eq. VI-11) peut s'écrire en fonction du paramètre  $\lambda = \frac{2\xi}{T_\Sigma - T_\Pi}$  sous la forme :

$$\gamma_{\pm} = \mp 4\eta \frac{\lambda}{\sqrt{1+\lambda^2}} + B_{\Pi} \left( 1 \mp \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \right) \pm \frac{B_{\Sigma}^2 \lambda^2 - 16\eta^2}{2(T_{\Sigma} - T_{\Pi})(1+\lambda^2)^{3/2}}$$

On vérifie aisément que, lorsque  $\lambda$  est petit devant l'unité, l'expression de  $\gamma$  se ramène à la forme bien connue :

$$\gamma = \frac{8\eta \xi}{T_{\Pi} - T_{\Sigma}}$$

De plus, en remarquant que la fonction  $\frac{\lambda^2}{(1+\lambda^2)^{3/2}}$  ne dépasse pas en valeur absolue  $\frac{2}{3\sqrt{3}}$  et que le paramètre  $\eta = \frac{1}{\hbar} < ^2\Pi_{1/2} | BL^+ | ^2\Sigma_{-1/2} >$  est borné supérieurement par  $\frac{1}{2} B\sqrt{6}$ , on pourra toujours négliger le dernier terme dans l'expression de  $\gamma$  en  $\frac{1}{T_{\Sigma} - T_{\Pi}}$  devant au moins un des deux autres, si bien que :

$$\begin{aligned} \gamma_{\pm} &\# \mp 4\eta \frac{\lambda}{\sqrt{1+\lambda^2}} + B_{\Pi} \left( 1 \mp \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \right) \\ &\# B_{\Pi} \mp \frac{4\eta \lambda + B_{\Pi}}{\sqrt{1+\lambda^2}} \end{aligned} \tag{VI-5}$$

Par convention, on choisira les phases des fonctions d'onde vibroniques telles que  $\eta$  soit positif. La courbe représentant la variation de  $\gamma$  en fonction de  $\lambda$  fait l'objet de la figure XVII.

On peut remarquer que  $\gamma_{\max \pm} \# B_{\Pi} \left( 1 \mp \sqrt{1 + \frac{16\eta^2}{B_{\Pi}^2}} \right)$  pour  $\lambda = \frac{4\eta}{B_{\Pi}}$  ; or  $\frac{16\eta^2}{B_{\Pi}^2}$  est beaucoup plus grand que l'unité d'où :

$$\gamma_{\max \pm} = B_{\Pi} \left( 1 \mp \frac{4\eta}{B_{\Pi}} \sqrt{1 + \frac{B_{\Pi}^2}{16\eta^2}} \right) \# \mp 4\eta + B_{\Pi} - \frac{B_{\Pi}^2}{8\eta} + \dots$$

Quand  $\lambda \rightarrow +\infty$  ,  $\gamma_{\pm} \rightarrow \mp 4\eta + B_{\Pi}$

$\lambda \rightarrow -\infty$   $\gamma_{\pm} \rightarrow \mp 4\eta + B_{\Pi}$

## 2. Interprétation de la valeur de $\gamma$ dans l'état $A'^2\Sigma^+$

Le but du calcul qui précède est de rendre compte de la valeur élevée de  $\gamma$  dans l'état  $A'^2\Sigma^+$ .

L'interprétation générale des états électroniques observés dans CuO fera l'objet du dernier chapitre de ce travail. Cependant, nous ne pouvons comprendre l'origine de la valeur élevée de  $\gamma$  observée dans l'état  $A'$  qu'en donnant dès maintenant certains résultats de cette interprétation.

Nous montrerons en effet que l'état  $A'$  fait partie d'un groupe de cinq composantes électroniques bâties sur la structure  $(3d^9)^2D$  du cuivre. Il en résulte que l'on peut s'attendre à des effets spin-orbite très importants et ceci est confirmé par l'apparition d'effets qui seraient anormaux dans les cas de couplage plus usuels que sont les cas (a) et (b). En d'autres termes, on peut s'attendre à ce que le paramètre  $\lambda = \frac{2\xi}{T_{\Sigma} - T_{\Pi}}$  soit en valeur absolue relativement grand, au moins de l'ordre de l'unité. En effet, en pure précession, en tenant compte que l'interaction se fait entre les couches  $3d\sigma$  et  $3d\pi$ , donc que  $\ell = 2$ , le paramètre d'interaction spin-orbite  $\xi$  est égal à :  $\xi = \frac{1}{2} a_{3d} \sqrt{6}$

où  $a_{3d}$  est le paramètre d'interaction spin-orbite caractéristique de la couche  $3d$  du cuivre (il serait égal à la constante  $A$  du  $^2\Pi$  si celui-ci existait sous la forme du cas (a))

En prenant pour  $a_{3d}$  la valeur  $813 \text{ cm}^{-1}$  donnée par un calcul Hartree-Foch de FROESE-FISHER, on trouve  $\xi \simeq 1000 \text{ cm}^{-1}$  en hypothèse de pure précession. De même, le paramètre  $\eta$  vaut :

$$\eta = \frac{1}{2} B\sqrt{6}$$

En prenant pour B la valeur  $0,44 \text{ cm}^{-1}$  trouvée pour l'état A' on obtient  $\eta = 0,54 \text{ cm}^{-1}$ .

En examinant la courbe de la figure XVII, on peut remarquer que, lorsque  $\lambda$  varie,  $\gamma$  tend asymptotiquement vers des valeurs limites, l'une positive ( $4\eta + B_{\Pi}$ ) et l'autre négative ( $-4\eta + B_{\Pi}$ ). Seule, la valeur positive de  $\gamma$  nous intéresse ici ; sa valeur limite est :  $\gamma_{\text{asympt}} = 2,60 \text{ cm}^{-1}$ .

(Avant d'atteindre cette limite,  $\gamma$  passe par un maximum égal à  $2,66 \text{ cm}^{-1}$  dans l'hypothèse de pure précession).

En outre, la courbe s'approche très rapidement de la valeur limite ; on peut considérer que cette limite est pratiquement atteinte dès que  $\lambda$  est au moins égal à 2 en valeur absolue. Ceci correspond au cas où l'interaction spin-orbite entre les composantes  $2\Pi_{1/2}$  et  $2\Sigma_{1/2}^+$  est au moins égale à leur différence d'énergie électronique. Une telle situation semble effectivement se produire dans l'état A' $2\Sigma^+$  de CuO puisque la valeur de  $\gamma = 2,4 \text{ cm}^{-1}$  trouvée expérimentalement est très proche de la valeur limite théorique calculée dans le cadre des hypothèses ci-dessus. Cette situation n'est d'ailleurs pas surprenante car on sait l'importance que revêtent les effets d'interaction spin-orbite dans l'atome du cuivre.

#### IV. DESCRIPTION DE L'ETAT A' PAR UN CAS (c) DE HUND.

Il ressort de cette discussion que le cas de couplage dans l'état A' de CuO est certainement plus proche du cas (c) que du cas (a) ou (b). La dénomination A' $2\Sigma^+$  (plutôt que A' $2\Pi_{1/2}$ ) choisie

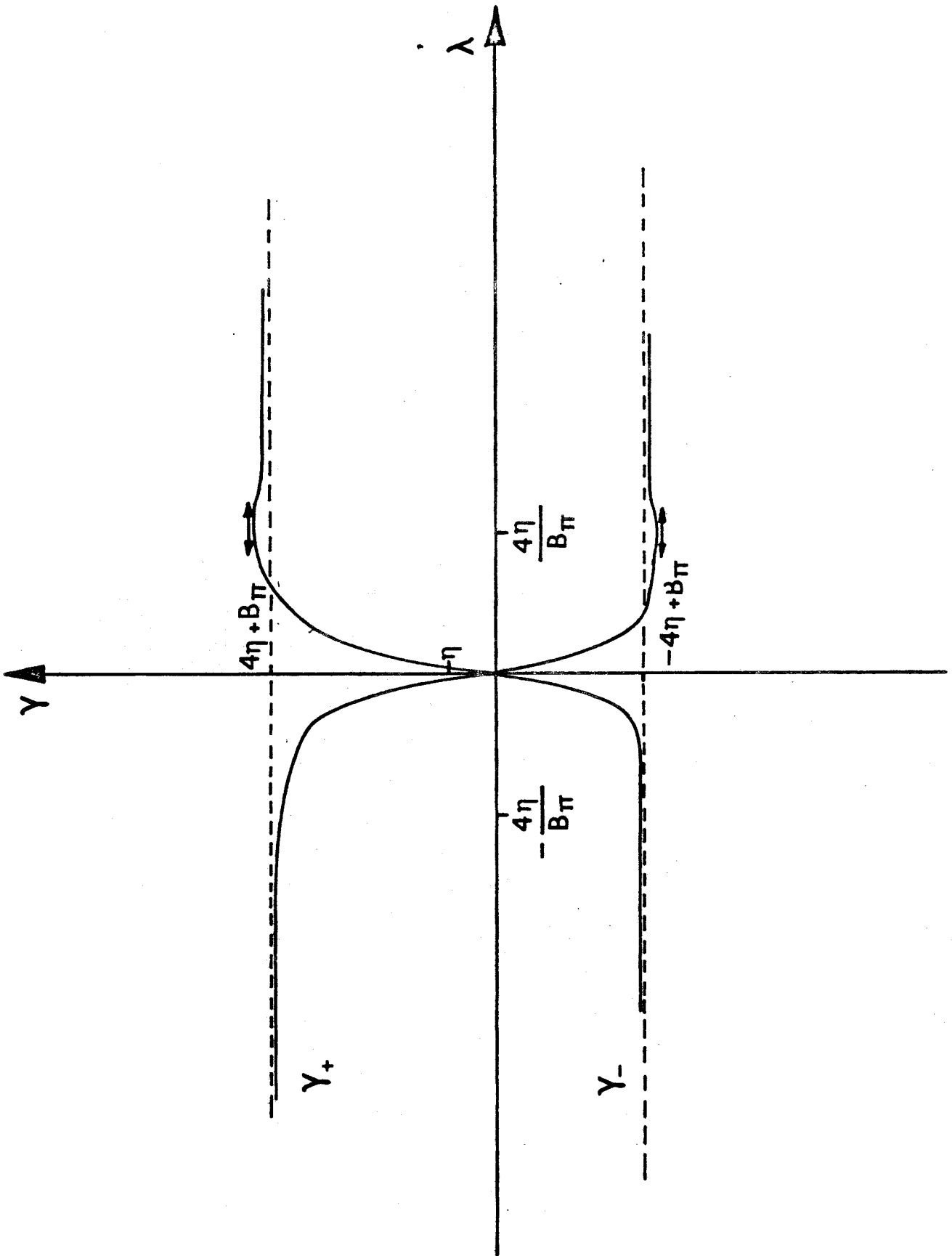


Figure XVII Evolution de la constante de dédoublement de spin avec la valeur du paramètre  $\lambda = \frac{2\epsilon}{V\Sigma^2\eta}$ .



pour cet état n'avait été initialement adoptée qu'en raison de l'allure des branches observées dans le spectre, allure analogue à celle d'une transition  ${}^2\Sigma^+(b) - X^2\Pi_i(a)$ . En fait, il serait plus correct de désigner l'état A' uniquement par la donnée de  $\Omega = \frac{1}{2}$  puisque  $\Lambda$  n'est pas défini. Bien que cette distinction n'ait pas d'importance importante au niveau de la structure rotationnelle de l'état par rapport au calcul fait précédemment dans le cas (a), il est intéressant de montrer la relation qui existe entre ce calcul et un calcul des niveaux d'énergie fait dans la base du cas (c).

Par définition, la base du cas (c) de Hund est celle dans laquelle le hamiltonien partiel  $(H_{ev} + H_{so})$  est diagonal. Dans le type de cas (c) particulier où  $\vec{J}_a = \vec{L} + \vec{S}$  (moment sans rotation nucléaire) est relativement bien défini, les vecteurs de base du cas (c) du sous-espace  $\Omega = \frac{1}{2}$  pour des doublets sont, en fonction des vecteurs du cas (a) :

$$|J_a = \frac{5}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f}\rangle = \cos \alpha |{}^2\Sigma_{1/2}^+ \frac{e}{f}\rangle + \sin \alpha |{}^2\Pi_{1/2} \frac{e}{f}\rangle$$

$$|J_a = \frac{3}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f}\rangle = \sin \alpha |{}^2\Sigma_{1/2}^+ \frac{e}{f}\rangle - \cos \alpha |{}^2\Pi_{1/2} \frac{e}{f}\rangle$$

L'arc  $\alpha$  est déterminé par la condition :

$$\langle J_a = \frac{5}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} | H_{elv} + H_{so} | J_a = \frac{3}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} \rangle = 0$$

$$\cos \alpha \sin \alpha \left[ E_{ev} ({}^2\Sigma_{1/2}^+) - E_{ev} ({}^2\Pi_{1/2}) \right] + (\sin^2 \alpha - \cos^2 \alpha) \xi = 0$$

$$\frac{2 \cos \alpha \sin \alpha}{\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha} = \frac{2\xi}{T_\Sigma - T_\Pi} = \lambda$$

$$\text{tg } 2\alpha = \lambda$$

$$\frac{2 \text{tg } \alpha}{1 - \text{tg}^2 \alpha} = \lambda$$

$$\text{tg}^2 \alpha + \frac{2}{\lambda} \text{tg } \alpha - 1 = 0$$

$$\text{d'où } \text{tg } \alpha = \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} = \frac{1}{\lambda} (-1 \pm \sqrt{1 + \lambda^2})$$



On peut poser 
$$\begin{cases} \cos \alpha = k \\ \sin \alpha = \frac{k}{\lambda} (-1 \pm \sqrt{1 + \lambda^2}) \end{cases}$$

et déterminer k par  $\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha = 1$

$$k^2 = \left[ 1 + \frac{1}{\lambda^2} (-1 \pm \sqrt{1 + \lambda^2})^2 \right] = 1$$

$$\Rightarrow k^2 = \frac{\lambda^2}{2} \frac{1}{1 + \lambda^2 \mp \sqrt{1 + \lambda^2}} = \frac{\lambda^2}{2} \frac{1 + \lambda^2 \pm \sqrt{1 + \lambda^2}}{(1 + \lambda^2)^2 - (1 + \lambda^2)} = \frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} \right)$$

ainsi

$$\begin{cases} |J_a = \frac{5}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}}} |^2 \Sigma_{1/2}^+ \frac{e}{f} \rangle + \sqrt{1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}}} |^2 \Pi_{1/2} \frac{e}{f} \rangle \right\} \\ |J_a = \frac{3}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}}} |^2 \Sigma_{1/2}^+ \frac{e}{f} \rangle + \sqrt{1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}}} |^2 \Sigma_{1/2} \frac{e}{f} \rangle \right\} \end{cases}$$

Les formules précédentes sont valables pour tout cas (c) résultant de deux états  $^2\Sigma_{1/2}$  et  $^2\Pi_{1/2}$  même si  $\vec{J}_a$  n'est pas très bien défini. La donnée de  $J_a$  n'indique ici qu'une prédominance d'une valeur par rapport à l'autre. Elle a surtout pour rôle de différencier les états de même  $\Omega$ . A la limite, lorsque  $\lambda \rightarrow 0$ , cette différenciation en  $J_a$  n'a plus de sens. Dans ce cas, la base ci-dessus se ramène à celle du cas (a). En ce sens, on peut la considérer comme une base bien adaptée aux cas intermédiaires entre (a) et (c).

Mais si  $\vec{J}_a = \vec{L} + \vec{S}$  est parfaitement défini, cela signifie que ni  $\vec{L}$  ni  $\vec{S}$  ne sont couplés avec l'axe internucléaire et on dira que l'on se trouve dans une situation de cas (c) pur "idéal". Dans ce cas :

$$\langle ^2\Sigma_{1/2}^+ | H_{ev} | ^2\Sigma_{1/2}^+ \rangle = \langle ^2\Pi | H_{ev} | ^2\Pi \rangle = \langle ^2\Pi_{1/2} | H_{ev} + H_{so} | ^2\Pi_{1/2} \rangle + \frac{A_{\Pi}}{2}$$

donc 
$$T_{\Sigma} - T_{\Pi} = \frac{A_{\Pi}}{2}$$

et 
$$\lambda = \frac{4\xi}{A_{\Pi}} = 4 \frac{\langle ^2\Sigma_{1/2} | H_{so} | ^2\Pi_{1/2} \rangle}{\langle ^2\Pi_{1/2} | H_{so} | ^2\Pi_{1/2} \rangle}$$

Dans notre cas de pure précession où  $\ell = 2$ , on a vu que :

$$\xi = -\frac{1}{2} a_{3d} \sqrt{6} \quad \text{et} \quad A_{\Pi} = -\frac{1}{2} a_{3d}$$

d'où  $\lambda = 2\sqrt{6}$

Ainsi, lorsque  $\vec{J}_a$  est défini ( $J_a = \frac{5}{2}$  ou  $\frac{3}{2}$ ) et dans le cas de pure précession où  $\ell = 2$ , les fonctions d'onde du cas (c) de Hund s'écrivent :

$$\begin{cases} |J_a = \frac{5}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} \rangle = \frac{1}{\sqrt{10}} \left\{ \sqrt{6} |^2\Sigma_{1/2}^+ \frac{e}{f} \rangle + 2 |^2\Pi_{1/2} \frac{e}{f} \rangle \right\} \\ |J_a = \frac{3}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} \rangle = \frac{1}{\sqrt{10}} \left\{ 2 |^2\Sigma_{1/2}^+ \frac{e}{f} \rangle - \sqrt{6} |^2\Pi_{1/2} \frac{e}{f} \rangle \right\} \end{cases}$$

Bien entendu, ces fonctions d'onde sont analogues à celles de l'atome dans les états  $|^2D_{5/2}, m = \frac{1}{2} \rangle$  et  $|^2D_{3/2}, m = \frac{1}{2} \rangle$  puisque le découplage total de  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  avec l'axe internucléaire correspond à une situation atomique où cet axe n'existe pas.

La base du cas (c) ayant été construite pour que  $H_{ev}$  et  $H_{so}$  soient diagonaux, les valeurs propres correspondantes sont :

$$\langle J_a = \frac{5}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} | H_{ev} + H_{so} | J_a = \frac{5}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} \rangle = E_{ev} - a_{3d}$$

$$\langle J_a = \frac{3}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} | H_{ev} + H_{so} | J_a = \frac{5}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} \rangle = E_{ev} + \frac{3}{2} a_{3d}$$

HOUGEN [8] a remarqué que, dans cette base du cas (c) idéal, le hamiltonien de rotation  $H_R$  est lui aussi diagonal. Il est intéressant de l'écrire ici sous la forme :

$$\begin{aligned} H_R = B R^2 &= B \left[ (J_x - J_{ax})^2 + (J_y - J_{ay})^2 \right] \\ &= B \left[ (J^2 - J_z^2) + (J_a^2 - J_{za}^2) - (J_+ J_{a-} + J_- J_{a+}) \right] \end{aligned}$$

On trouve alors aisément :

$$\langle J_a = \frac{5}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} | H_R | J_a = \frac{5}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} \rangle = B \left| \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 + 8 \mp 3 \left( J + \frac{1}{2} \right) \right|$$

$$\langle J_a = \frac{3}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} | H_R | J_a = \frac{3}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} \rangle = B \left| \left( J + \frac{1}{2} \right) + 3 \pm 2 \left( J + \frac{1}{2} \right) \right|$$

Les niveaux d'énergie dans le cas (c) pur "idéal", c'est-à-dire avec  $J_a$  parfaitement défini et dans l'hypothèse de pure précession avec  $\ell = 2$ , sont donc :

$$E \left( J_a = \frac{5}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} \right) = E_{ev} - a_{3d} + B \left| \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 + 8 \mp 3 \left( J + \frac{1}{2} \right) \right|$$

$$E \left( J_a = \frac{3}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} \right) = E_{ev} - \frac{3}{2} a_{3d} + B \left| \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 + 3 \pm 2 \left( J + \frac{1}{2} \right) \right|$$

On remarquera que le dédoublement de type  $\Omega$  apparaît ici dès le premier ordre de la théorie des perturbations. Dans la composante  $J_a = \frac{5}{2}$ , on trouve  $p = 6B$  (donc  $\gamma = -4B$ ) et dans la composante  $J_a = \frac{3}{2}$ , on trouve  $p = -4B$  (donc  $\gamma = 6B$ ). Ces résultats sont en accord avec le calcul de ces paramètres effectué précédemment dans la base du cas (a) de Hund. Sur la figure XVII, la situation décrite par ce cas (c) pur "idéal" correspond à  $\lambda = \frac{4\eta}{B_{\Pi}} = 2\sqrt{6}$ , c'est-à-dire aux extrémums des courbes  $\gamma = f(\lambda)$ .

Revenons maintenant au cas (c) de Hund plus général dans lequel la seule condition est que les fonctions d'onde soient vecteurs propres de  $(H_{ev} + H_{so})$ . Dans notre cas, les valeurs propres correspondantes sont :

$$\langle J_a = \frac{5}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} | H_{ev} + H_{so} | J_a = \frac{5}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} \rangle = \frac{1}{2} (E_{ev,\Gamma} + E_{ev,\Pi}) - \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \right) A_{\Pi} + \frac{\lambda}{\sqrt{1+\lambda^2}} \epsilon$$

$$\langle J_a = \frac{3}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} | H_{ev} + H_{so} | J_a = \frac{3}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} \rangle = \frac{1}{2} (E_{ev,\Gamma} + E_{ev,\Pi}) - \frac{1}{4} \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \right) A_{\Pi} - \frac{\lambda}{\sqrt{1+\lambda^2}} \epsilon$$

Mais la matrice du hamiltonien de rotation n'est plus diagonale.

Le terme de couplage vaut :

$$\langle J_a = \frac{5}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} | H_R | J_a = \frac{3}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} \rangle = \frac{\lambda}{2\sqrt{1+\lambda^2}} \left\{ \left[ BL_{1\Gamma}^2 - BL_{1\Pi}^2 - \frac{4\eta}{\lambda} \right] \mp \left[ B_{\Gamma} - \frac{4\eta}{\lambda} \right] \left( J + \frac{1}{2} \right) + (B_{\Gamma} - B_{\Pi}) \left( J + \frac{1}{2} \right) \right\}$$

Quant aux termes diagonaux, ils sont respectivement :

$$\begin{aligned}
 \langle J_a = \frac{5}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} | H_R | J_a = \frac{5}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} \rangle &= \frac{1}{2} \left( BL_{1\Sigma}^2 + BL_{1\Pi}^2 \right) + \frac{1}{2\sqrt{1+\lambda^2}} \left( BL_{1\Sigma}^2 - BL_{1\Pi}^2 \right) + \frac{2\eta\lambda}{\sqrt{1+\lambda^2}} \\
 &+ \left[ \frac{1}{2} B_\Sigma + \frac{1}{2\sqrt{1+\lambda^2}} (B_\Sigma + 4\eta\lambda) \right] \left( J + \frac{1}{2} \right) \\
 &+ \frac{1}{2} \left[ (B_\Sigma + B_\Pi) + \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} (B_\Sigma - B_\Pi) \right] \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 \\
 \langle J_a = \frac{3}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} | H_R | J_a = \frac{3}{2}, \Omega = \frac{1}{2} \frac{e}{f} \rangle &= \frac{1}{2} \left( BL_{1\Sigma}^2 + BL_{1\Pi}^2 \right) - \frac{1}{2\sqrt{1+\lambda^2}} \left( BL_{1\Sigma}^2 - BL_{1\Pi}^2 \right) - \frac{2\eta\lambda}{\sqrt{1+\lambda^2}} \\
 &+ \left[ \frac{1}{2} B_\Sigma - \frac{1}{2\sqrt{1+\lambda^2}} (B_\Sigma + 4\eta\lambda) \right] \left( J + \frac{1}{2} \right) \\
 &+ \frac{1}{2} \left[ (B_\Sigma + B_\Pi) - \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} (B_\Sigma - B_\Pi) \right] \left( J + \frac{1}{2} \right)^2
 \end{aligned}$$

En examinant, dans ces expressions, le terme en  $\left( J + \frac{1}{2} \right)$ , on retrouve pour l'essentiel la valeur de  $p$  (ou  $\gamma$ ) déterminée précédemment à partir de la base du cas (a). Il est intéressant de noter que l'avantage de la base du cas (c) est que le dédoublement apparaît directement sur les termes diagonaux.

V. INFLUENCE DE LA DISTORSION CENTRIFUGE SUR LE PARAMETRE DE DEDOUBLEMENT DE SPIN.

1. Traitement quantique de la distorsion centrifuge sur les paramètres de dédoublement.

Nous avons vu expérimentalement (figure XIII) que le paramètre caractérisant le dédoublement de spin de l'état A' était touché par la distorsion centrifuge. Un phénomène similaire a déjà été observé dans divers hydrures, particulièrement dans HgH (FUJIOKA et TANAKA [12]). VESETH [13] a entrepris d'interpréter cet effet en étendant le traitement de perturbation de VAN VLECK [14] pour prendre en considération la variation, avec la distance internucléaire, du hamiltonien de rotation et du hamiltonien spin-orbite. Il en résulte alors un couplage entre les niveaux de vibration et l'apparition de nouveaux paramètres caractérisant la distorsion centrifuge des différentes "constantes" spectroscopiques. Nous résumons ci-dessous le calcul de VESETH.

Les fonctions d'onde perturbées sont développées dans une base du cas (a) incluant la vibration :

$$|\psi'\rangle = |v \Lambda \Omega\rangle + \sum_{u \neq v} c_{n v u} |u \Lambda \Omega\rangle$$

avec 
$$c_{n v u} = \frac{\langle u \Lambda \Omega | H_R(R) + H_{SO}(R) | v \Lambda \Omega \rangle}{E_{n v} - E_{n u}}$$

Dans cette nouvelle base, VESETH calcule les éléments de matrice du hamiltonien total et retrouve l'expression habituelle du paramètre D de distorsion centrifuge des niveaux de rotation :

$$D = \sum_{u \neq v} \frac{|\langle u | B | v \rangle|^2}{E_v - E_u}$$

Il explicite également la variation avec J de la constante

spin-orbite selon la formule

$$A = A_v + 2A_J J(J+1)$$

$$\text{où } A_J = \sum_{u \neq v} \frac{\langle \Pi_u | B | \Pi_v \rangle \langle \Pi_v | A | \Pi_u \rangle}{E_{\Pi_v} - E_{\Pi_u}}$$

Faisant ensuite intervenir les termes non-diagonaux, VESETH calcule le paramètre  $\gamma$  de dédoublement de spin qu'il écrit sous la forme :

$$\gamma(J) = \gamma + \gamma_J J(J+1)$$

Il trouve alors :

$$\begin{aligned} \gamma(J) = 2 \sum_{u, 2\Pi} \frac{1}{T_{\Pi} - T_{\Sigma}} \left( \sum_k C_{\Pi_{uk}} \langle \Sigma_v | AL^+ | \Pi_k \rangle \sum_{\ell} C_{\Sigma_{v\ell}} \langle \Pi_u | BL^+ | \Sigma_{\ell} \rangle \right. \\ \left. + \sum_{\ell} C_{\Sigma_{v\ell}} \langle \Pi_u | AL^+ | \Sigma_{\ell} \rangle \sum_k C_{\Pi_{uk}} \langle \Sigma_v | BL^+ | \Pi_k \rangle \right) \end{aligned}$$

Puisque seul nous intéresse le paramètre  $\gamma_J$  traduisant la distorsion centrifuge, il suffit de ne tenir compte que des termes de plus haut degré en  $J$  dans la hamiltonien de rotation, c'est-à-dire de  $BJ^2$ . Les expressions  $C_{\Pi_{uk}}$  et  $C_{\Sigma_{v\ell}}$  s'écrivent alors :

$$C_{\Pi_{uk}} = \frac{\langle \Pi_k | B | \Pi_u \rangle}{E_{\Pi_u} - E_{\Pi_k}} J(J+1)$$

$$C_{\Sigma_{v\ell}} = \frac{\langle \Sigma_{\ell} | B | \Sigma_v \rangle}{E_{\Sigma_v} - E_{\Sigma_{\ell}}} J(J+1)$$

pour  $k \neq u$  et  $\ell \neq v$  tandis que  $C_{\Pi_{uu}} = C_{\Sigma_{vv}} = 1$

En reportant ces valeurs dans l'équation de  $\gamma(J)$  et en ne retenant que les termes en  $\frac{1}{E_{nv} - E_{nu}}$  ( $n$  définit un état  $\Pi$  ou  $\Sigma$ ), on obtient :

$$\gamma(J) = 2 \sum_{u, 2\Pi} \frac{\langle \Pi_u | AL^+ | \Sigma_v \rangle \langle \Sigma_v | BL^+ | \Pi_u \rangle}{T_{\Pi} - T_{\Sigma}} \left\{ \left[ \frac{1}{\langle \Pi_u | AL^+ | \Sigma_v \rangle} \left[ \sum_{k(k \neq u)} \frac{\langle \Pi_k | B | \Pi_u \rangle \langle \Pi_k | AL^+ | \Sigma_v \rangle}{E_{\Pi_u} - E_{\Pi_k}} + \sum_{l(l \neq v)} \frac{\langle \Sigma_l | B | \Sigma_v \rangle \langle \Pi_u | AL^+ | \Sigma_l \rangle}{E_{\Sigma_v} - E_{\Sigma_l}} \right] + \frac{1}{\langle \Sigma_v | BL^+ | \Pi_u \rangle} \left[ \sum_{k(k \neq u)} \frac{\langle \Pi_k | B | \Pi_u \rangle \langle \Sigma_v | BL^+ | \Pi_k \rangle}{E_{\Pi_u} - E_{\Pi_k}} + \sum_{l(l \neq v)} \frac{\langle \Sigma_l | B | \Sigma_v \rangle \langle \Sigma_l | BL^+ | \Pi_u \rangle}{E_{\Sigma_v} - E_{\Sigma_l}} \right] \right\} J(J+1)$$

Une expression analogue est obtenue pour  $p_j$  dans l'état  $2\Pi$ . Ces expressions sont toutefois trop complexes pour être utilisables expérimentalement. Mais si l'on admet que l'interaction se limite à un seul niveau vibrationnel  $u=v$  d'un état  $2\Pi$  et à un seul niveau  $v=u$  d'un état  $2\Sigma$ , alors, compte tenu des définitions ci-dessus de  $D_v$  et  $A_J$ , VESETH obtient :

$$\frac{\gamma_J}{\gamma} = 2 \left( \frac{A_J}{A} - \frac{B_v}{D_v} \right)$$

Dans l'état  $A'2\Sigma^+$  de  $CuO$ , le rapport  $\frac{D_O}{B_O}$  est de l'ordre de  $3.10^{-6}$ . On ne connaît pas le rapport  $\frac{A_J}{A}$  mais son ordre de grandeur peut être évalué à  $10^{-5}$ , par comparaison avec l'état fondamental où il vaut  $0,5.10^{-5}$ . D'après la formule précédente, le rapport  $\frac{\gamma_J}{\gamma}$  vaudrait alors environ  $10^{-5}$ , c'est-à-dire dix fois moins que la valeur expérimentale de  $\frac{\gamma_D}{\gamma}$ . Il semble donc que le paramètre expérimental  $\gamma_D$  ne représente pas la distorsion centrifuge vraie : il est sans doute un paramètre effectif prenant en compte d'autres effets ayant même dépendance en  $J^3$  que la distorsion centrifuge.

Ainsi DOUSMANIS *et al.* [18] ont proposé de prendre en considération des termes du second ordre en  $\frac{T_{\Pi 3/2} - T_{\Pi 1/2}}{T_{\Pi} - T_{\Sigma}}$  ( $T_{\Pi 3/2}$  : énergie du niveau  ${}^2\Pi_{3/2} \dots$ ) dans le développement de l'équation séculaire, mais les dédoublements spin-orbite sont ici tellement forts que cet effet est négligeable (voir Appendice à ce chapitre).

Par contre, l'amélioration du modèle apportée par KOVACS [16] en tenant compte de la variation de la distance des états  ${}^2\Pi$  et  ${}^2\Sigma$  en fonction du nombre quantique de rotation  $J$  semble plus susceptible d'amener des effets importants dans l'état A'. Il pose :

$$v(\Pi, \Sigma) = T_{\Pi} - T_{\Sigma} + (B_{\Pi} - B_{\Sigma}) J(J+1)$$

où  $T_{\Pi} - T_{\Sigma}$  représente la différence d'énergie vibronique entre les états  ${}^2\Pi_{1/2}$  et  ${}^2\Sigma_{1/2}$  et  $B_{\Pi}$ ,  $B_{\Sigma}$  leurs constantes de rotation.

Un développement en série conduit alors à un terme  $\sigma N \left( N + \frac{1}{2} \right) (N + 1)$  dans lequel :

$$\sigma = -\gamma \frac{B_{\Pi} - B_{\Sigma}}{T_{\Pi} - T_{\Sigma}}$$

Si on suppose que  $\sigma$  forme la partie essentielle de  $\gamma_D$  et que  $(B_{\Pi} - B_{\Sigma})$  est de l'ordre du centième de  $\text{cm}^{-1}$ , on trouve que la distance  $T_{\Pi} - T_{\Sigma}$  doit être de l'ordre de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Or le développement en série de KOVACS supposait des distances énergétiques  $T_{\Pi} - T_{\Sigma}$  nettement supérieures au terme de couplage  $\xi$  (ici égal à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  environ). Cette hypothèse essentielle n'est donc pas vérifiée dans notre cas et l'explication de la valeur du paramètre  $\gamma_D$  qui aurait pu paraître satisfaisante par la correction de KOVACS doit être remise en cause.

Il est donc nécessaire de reprendre le calcul en s'affranchissant de l'hypothèse  $(T_{\Sigma} - T_{\Pi}) \gg \xi$ .



2. Correction jusqu'à l'ordre  $J^5$  des niveaux d'énergie de rotation dans le cas d'un couplage fort entre un état  ${}^2\Pi_{1/2}$  et un état  ${}^2\Sigma$  (distorsion centrifuge effective).

Pour effectuer ce calcul, nous repartons du radical R du paragraphe II que nous avons limité au terme en  $J^2$ . Nous recherchons maintenant quelle est la contribution des termes de degré plus élevé jusque  $J^5$ .

a) Terme en  $J^3$  dans le développement du radical.

Le développement conduit à l'expression :

$$\Delta E_{3\left(\begin{smallmatrix} \Sigma \\ \Pi \end{smallmatrix}\right)} = \pm \frac{1}{2} (T_{\Sigma} - T_{\Pi}) \sqrt{1 + \lambda^2} \left\{ \mp \frac{B_{\Sigma} (B_{\Sigma} - B_{\Pi})}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2 (1 + \lambda^2)} \left(J + \frac{1}{2}\right)^3 \right.$$

$$+ \frac{2}{8} \frac{16\eta \xi \left(\begin{smallmatrix} J - \frac{1}{2} \\ J + \frac{3}{2} \end{smallmatrix}\right) + 2B_{\Sigma} (T_{\Sigma} - T_{\Pi}) \left(J + \frac{1}{2}\right)}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^4 (1 + \lambda^2)^2} \left[ \left\{ B_{\Sigma}^2 + 2(T_{\Sigma} - T_{\Pi})(B_{\Sigma} - B_{\Pi}) \right\} \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 + 16\eta^2 \left(J + \frac{3}{2}\right)^2 \right]$$

$$\left. + \frac{1}{16} \frac{\left[ 16\eta \xi \left(\begin{smallmatrix} J - \frac{1}{2} \\ J + \frac{3}{4} \end{smallmatrix}\right) + 2B_{\Sigma} (T_{\Sigma} - T_{\Pi}) \left(J + \frac{1}{2}\right) \right]^3}{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^6 (1 + \lambda^2)^3} \right\}$$

La façon de transformer cette expression dépend du cas de Hund auquel se rattache chacun des états ou, ce qui revient au même, de la forme qu'on veut donner au terme correctif à l'ordre  $J^3$ . Ainsi :

- dans une représentation en N :  $\Delta E_{3\Sigma} = \pm \frac{1}{2} \gamma_D \begin{pmatrix} J - \frac{1}{2} \\ J + \frac{3}{2} \end{pmatrix} J(J+1)$
- dans une représentation en J :  $\Delta E_{3\Pi} = \mp \frac{1}{2} \gamma_D \begin{pmatrix} J + \frac{1}{2} \end{pmatrix} J(J+1)$

Cependant, cette distinction n'amène que des termes correctifs totalement négligeables sur les paramètres  $T_0$ ,  $B$ ,  $\gamma$  ou  $p$  précédemment définis (de l'ordre de  $\frac{1}{T_{\Sigma} - T_{\Pi}}$  fois les termes les plus faibles dans les paramètres calculés à l'ordre  $J^2$ ). Par ailleurs, on notera que, pour un état donné,  $\gamma_D = -p_D$ , les paramètres en  $J^3$  valent après développement et regroupement :

$$\begin{aligned} \gamma_D = & \frac{32\eta^3}{(\tau_\Sigma - \tau_\Pi)^2} \frac{\lambda}{(1 + \lambda^2)^{5/2}} + \frac{B_\Sigma - B_\Pi}{(\tau_\Sigma - \tau_\Pi)} (4\eta - B_\Sigma \lambda) \frac{\lambda}{(1 + \lambda^2)^{3/2}} + \frac{8\eta^2 B_\Sigma}{(\tau_\Sigma - \tau_\Pi)^2} \frac{1 - 2\lambda^2}{(1 + \lambda^2)^{5/2}} \\ & + \frac{2\eta B_\Sigma^2}{(\tau_\Sigma - \tau_\Pi)^2} \cdot \frac{\lambda(\lambda^2 - 2)}{(1 + \lambda^2)^{5/2}} + \frac{\frac{1}{2} B_\Sigma^2}{(\tau_\Sigma - \tau_\Pi)^2} \cdot \frac{\lambda^2}{(1 + \lambda^2)} \end{aligned}$$

b) Terme en  $J^4$  dans le développement du radical.

Si on néglige les termes de degré inférieur à  $\left(J + \frac{1}{2}\right)^4$  (on pourrait inclure ces termes aux ordres précédents du développement mais ils apparaissent tout à fait négligeables à ces ordres), on obtient après développement et regroupement :

$$\begin{aligned} \Delta E_{4\left(\frac{\Sigma}{\Pi}\right)} = & \pm \left\{ \frac{-(B_\Sigma - B_\Pi)}{(1 + \lambda^2)^{5/2}} \left[ \left( \frac{2\eta}{\tau_\Sigma - \tau_\Pi} \right)^2 (1 - 2\lambda^2) + 2 \left( \frac{\eta}{\tau_\Sigma - \tau_\Pi} \right) \left( \frac{B_\Sigma}{\tau_\Sigma - \tau_\Pi} \right) \lambda(\lambda^2 - 2) + \frac{3}{4} \left( \frac{B_\Sigma}{\tau_\Sigma - \tau_\Pi} \right)^2 \lambda^2 - \frac{1}{4} \left( \frac{B_\Sigma - B_\Pi}{\tau_\Sigma - \tau_\Pi} \right) \lambda^2 (1 + \lambda^2) \right] \right. \\ & - \frac{16\eta}{(1 + \lambda^2)^{3/2}} \left( \frac{\eta}{\tau_\Sigma - \tau_\Pi} \right)^3 \left[ 1 + \frac{1}{8} \left( \frac{B_\Sigma}{\eta} \right) \left( \frac{1 - 2\lambda^2}{1 + \lambda^2} + \frac{5B_\Sigma}{(\tau_\Sigma - \tau_\Pi)(1 + \lambda^2)^2} \right) + \frac{\frac{15}{2} B_\Sigma^2}{(\tau_\Sigma - \tau_\Pi)^2 (1 + \lambda^2)^2} + \frac{80}{(1 + \lambda^2)^2} \left( \frac{\eta}{\tau_\Sigma - \tau_\Pi} \right)^4 + \frac{40}{(1 + \lambda^2)^2} \frac{\eta^2 B_\Sigma}{(\tau_\Sigma - \tau_\Pi)^3} \right. \\ & \left. \left. + \frac{B_\Sigma}{(1 + \lambda^2)^{5/2}} \left( \frac{B_\Sigma}{\tau_\Sigma - \tau_\Pi} \right)^3 \left[ \frac{3\eta\lambda}{B_\Sigma} + \frac{1}{16} \frac{\lambda^2(4 - \lambda^2)}{1 + \lambda^2} \right] \right\} \end{aligned}$$

c) Terme en  $J^5$  dans le développement du radical.

Négligeant les termes de degré inférieur à 5, cette correction peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} - \text{ pour l'état } 2\Sigma, \text{ cas b, } \Delta E_{5\Sigma} = & \pm \frac{1}{2} \gamma_H \begin{pmatrix} J - 1 \\ J + 3 \end{pmatrix} J^2 (J+1)^2 \\ - \text{ pour l'état } 2\Pi, \text{ cas a, } \Delta E_{5\Pi} = & \mp \frac{1}{2} \rho_H \begin{pmatrix} J + 1 \\ J + 2 \end{pmatrix} J^2 (J+1)^2 \end{aligned}$$

On trouve alors pour expression du paramètre  $\gamma_H$

$$\begin{aligned} \gamma_H = & \frac{\eta^5}{(\tau_\Sigma - \tau_\Pi)^4 (1 + \lambda^2)^{9/2}} \left\{ 384 \lambda \left( \frac{4}{3} \lambda^2 - 1 \right) + 96 \left( \frac{B_\Sigma}{\eta} \right) \left( -\frac{8}{3} \lambda^4 + 8\lambda^2 - 1 \right) + 8 \left( \frac{B_\Sigma}{\eta} \right)^2 (7\lambda^5 - 36\lambda^3 + 27\lambda) \right. \\ & \left. + 2 \left( \frac{B_\Sigma}{\eta} \right)^3 (27\lambda^4 - 36\lambda^2 + 7) + \left( \frac{B_\Sigma}{\eta} \right)^4 \left( -\frac{3}{2} \lambda^5 + 12\lambda^3 - 4\lambda \right) + \left( \frac{B_\Sigma}{\eta} \right)^5 \left( -\frac{3}{8} \lambda^4 + \frac{1}{2} \lambda^2 \right) \right\} \\ & + \frac{(B_\Sigma - B_\Pi) \eta^3}{(\tau_\Sigma - \tau_\Pi)^3 (1 + \lambda^2)^{7/2}} \left\{ 4\lambda (28\lambda^2 - 12) + 4 \left( \frac{B_\Sigma}{\eta} \right) (-4\lambda^4 + 25\lambda^2 - 1) + 4 \left( \frac{B_\Sigma}{\eta} \right)^2 \left( -\frac{9}{2} \lambda^3 + 3\lambda \right) + \left( \frac{B_\Sigma}{\eta} \right)^3 \left( \frac{1}{2} \lambda^4 - 2\lambda^2 \right) \right\} \\ & + \frac{(B_\Sigma - B_\Pi)^2 \eta}{(\tau_\Sigma - \tau_\Pi)^2 (1 + \lambda^2)^{5/2}} \left\{ (2\lambda^3 - 4\lambda) + \frac{3}{2} \left( \frac{B_\Sigma}{\eta} \right) \lambda^2 \right\} \end{aligned}$$

## d) Application à l'état A' de CuO

Les termes en  $J^3$ ,  $J^4$  et  $J^5$  que nous venons de déterminer théoriquement s'ajoutent aux corrections de distorsion centrifuge vraie correspondant aux mêmes ordres en  $J$  telles qu'elles ont été déduites par VESETH [13] (paragraphe V.1). Ainsi, dans le paramètre effectif  $D$  du terme en  $J^4$  trouvé expérimentalement égal à  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ , la part de distorsion centrifuge vraie telle que l'a calculée VESETH peut être évaluée à  $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  par comparaison avec les autres états électroniques de CuO. Le reste, soit  $0,6 \text{ cm}^{-1}$ , serait donc dû à la correction  $\Delta E_4$  calculée au paragraphe (b) précédent. Nous avons également vu que la quasi-totalité de  $\gamma_D$  (égal à  $-2,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) devait venir d'une correction autre que celle due à la distorsion centrifuge vraie normale ; un examen de la formule du paragraphe (a) montre que pour avoir une aussi grande valeur de  $\gamma_D$ , il ne faut pas que  $|\lambda|$  soit plus grand que 5. Par ailleurs, nous savons que  $\gamma = 2,4 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui implique que le paramètre  $|\lambda|$  doit être au moins égal à 3,5. Une étude approfondie des formules des paragraphes (a) et (b) montre que pour réaliser simultanément toutes ces conditions, tout en conservant à  $|B_\Sigma - B_\Pi|$  une valeur physiquement raisonnable, c'est-à-dire inférieure à  $0,03 \text{ cm}^{-1}$ , il faudrait que  $(T_\Sigma - T_\Pi)$  soit très petit, au plus égal à  $30 \text{ cm}^{-1}$ . Dans les limites imposées à  $\lambda$ , cela signifierait que le terme de couplage  $\xi$  serait au plus égal à  $100 \text{ cm}^{-1}$  au lieu des  $1000 \text{ cm}^{-1}$  attendus.

Il semble donc qu'un autre effet que ceux que nous avons considérés jusqu'ici soit nécessaire pour interpréter les valeurs élevées des paramètres effectifs de distorsion centrifuge dans l'état A' de CuO.

Notre étude théorique nous semble cependant avoir pris en compte tous les effets pouvant amener une dépendance en  $J^3$  sauf toutefois les effets de type "accidentel". Par exemple, une quasi dégénérescence du niveau  $v=0$  de l'état A' avec un niveau de vibration d'un autre état électronique  $\Sigma$  inconnu serait susceptible de créer des effets de distorsion centrifuge que le calcul de VESETH, limité aux niveaux de vibration d'un seul état électronique, ne prend pas en compte.

Une telle hypothèse est tout à fait envisageable mais les informations sont trop imprécises pour que nous puissions espérer traiter théoriquement ce problème. Dans une telle situation, le fort effet de distorsion centrifuge résulterait du début d'un phénomène de perturbation intense aux basses valeurs de  $J$ , qui aurait son maximum à des valeurs de  $J$  plus élevées non observables avec nos sources.

## APPENDICE



### EFFETS DE DECOUPLAGE DE SPIN.

Il reste à vérifier si, dans les conditions particulières de structure qui ont été définies, les effets de découplage de spin par intermédiaire des états  ${}^2\Sigma_{1/2}^+$  et  ${}^2\Pi_{1/2}$  avec l'état  ${}^2\Pi_{3/2}$  sont bien négligeables devant les effets dont nous avons tenu compte jusqu'ici.

Nous avons vu que  $\xi$  est de l'ordre de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , B de l'ordre de  $0,40 \text{ cm}^{-1}$  dont  $\gamma = \frac{A}{B}$  de l'ordre de 2500 tandis que  $T_\Sigma - T_\Pi$  est de l'ordre de  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

L'interaction des deux composantes  $\Omega = \frac{1}{2}$  ( $v=0$ ) avec l'état  ${}^2\Pi_{3/2}$  ( $v=0$ ) nettement éloigné d'elles sera donc faible et nous pouvons en tenir compte par un calcul des perturbations.

Ainsi les corrections diagonales dans une base du cas (a) sont au second ordre :

$$\Delta E_{2\Sigma_{1/2}} = \frac{|\langle {}^2\Sigma_{1/2} | H_R | {}^2\Pi_{3/2} \rangle|^2}{E_{2\Sigma_{1/2}} - E_{2\Pi_{3/2}}} = \frac{4\eta^2 \left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right)}{E_{2\Sigma_{1/2}} - E_{2\Pi_{3/2}}} = \frac{4\eta^2 \left[ J(J+1) - \frac{3}{4} \right]}{E_{2\Sigma_{1/2}} - E_{2\Pi_{3/2}}}$$

$$\Delta E_{2\Pi_{1/2}} = \frac{|\langle {}^2\Pi_{1/2} | H_R | {}^2\Pi_{3/2} \rangle|^2}{E_{2\Pi_{1/2}} - E_{2\Pi_{3/2}}} = \frac{B_\Pi^2 \left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right)}{-A} = -\frac{B_\Pi^2}{A} \left[ J(J+1) - \frac{3}{4} \right]$$

Ces corrections se traduisent par des changements négligeables de l'ordre de 1 pour mille sur les constantes  $B_\Sigma$  et  $B_\Pi$  coefficients de  $J(J+1)$  dans les termes diagonaux ainsi que par une modification totalement négligeable de  $T_\Sigma$  et  $T_\Pi$ . Les effets de découplage n'amèneront donc, dans le cas (a), aucune modification sensible des calculs.

La correction sur le terme non diagonal entre les deux états  $\Omega = \frac{1}{2}$  peut se calculer par une transformation de VAN VLECK :

$$\begin{aligned} \Delta H_{1/2} &= \langle {}^2\Sigma_{1/2} | H_R | {}^2\Pi_{3/2} \rangle \langle {}^2\Pi_{3/2} | H_R | {}^2\Pi_{1/2} \rangle \times \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T_{\Sigma_{1/2}} - T_{\Pi_{3/2}}} + \frac{1}{T_{\Pi_{1/2}} - T_{\Pi_{3/2}}} \right) \\ &= 2\eta B \times \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T_{\Sigma_{1/2}} - T_{\Pi_{3/2}}} + \frac{1}{-A} \right) \left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right) \\ &\# -2\eta \frac{B}{A} \left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right) \quad \text{puisque } T_{\Sigma_{1/2}} - T_{\Pi_{3/2}} \# -A \end{aligned}$$

Les perturbations due à l'état  ${}^2\Pi_{3/2}$  fait apparaître, dès le second ordre, un terme en  $J^2$  qui, contrairement à ce qui se passe pour les termes diagonaux, n'existait pas initialement dans le terme de couplage des états  $\Omega = \frac{1}{2}$ . C'est une modification sensible de la forme de la matrice dont il faut maintenant évaluer l'impact sur la diagonalisation et le développement en série de puissances de  $J$  tel que nous l'avons effectué au début de ce chapitre (L'expression sous le radical  $R$  du paragraphe II, page 131 s'écrit maintenant :

$$R' = \left\{ (T_{\Sigma} - T_{\Pi}) + (B_{\Sigma} - B_{\Pi}) \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 \mp B_{\Sigma} \left( J + \frac{1}{2} \right) \right\}^2 + 4 \left\{ \xi \mp 2\eta \frac{B}{A} \left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right) \right\}^2$$

c'est-à-dire :

$$R' = R + 16\eta \xi \frac{B}{A} \left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right) \mp 32\eta^2 \frac{B}{A} \frac{\left( J - \frac{1}{2} \right)}{\left( J + \frac{3}{2} \right)} \left( J - \frac{1}{2} \right) \left( J + \frac{3}{2} \right) + 16\eta^2 \left( \frac{B}{A} \right)^2 \left( J - \frac{1}{2} \right)^2 \left( J + \frac{3}{2} \right)^2$$

Une fois le développement effectué, le premier terme (en  $J^2$ ) donne une contribution supplémentaire à  $B_{\text{eff}}$  de :

$$\frac{4\eta \xi B}{A \sqrt{(T_{\Sigma} - T_{\Pi})^2 + 4\xi^2}} = 2 \frac{B}{A} \eta \frac{\lambda}{\sqrt{1 + \lambda^2}}$$

Cette correction pour les grandes valeurs de  $\lambda$  tend vers  $\frac{2\eta}{\lambda}$  c'est-à-dire qu'elle est de l'ordre de 2 pour mille. Le troisième terme (en  $J^4$ ) agit sur la constante de distorsion centrifuge  $D_{\text{eff}}$  qui est

modifiée seulement de

$$4\eta^2 \frac{B^2}{A^2} \frac{1}{\sqrt{(T_\Sigma - T_\Pi)^2 + 4\xi^2}} = \frac{4\eta^2}{Y^2} \frac{1}{(T_\Sigma - T_\Pi) \sqrt{1 + \lambda^2}}$$

C'est-à-dire environ 0,1 pour mille.

Le second terme (en  $J^3$ ) est le plus intéressant puisqu'il agit sur la valeur du dédoublement de spin en contribuant à  $\gamma_D$  pour :

$$16\eta^2 \frac{B}{A} \frac{1}{(T_\Sigma - T_\Pi) \sqrt{1 + \lambda^2}} = \frac{16\eta^2}{Y} \frac{1}{(T_\Sigma - T_\Pi) \sqrt{1 + \lambda^2}}$$

L'ordre de grandeur de cette contribution est d'environ  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  soit  $\frac{1}{20}$  de la valeur expérimentale.

Toutes ces corrections de second ordre dues à l'interaction avec l'état  $^2\Pi_{3/2}$  sont donc négligeables. On peut s'attendre à ce que leur effet soit encore moins sensible aux ordres supérieurs étant donnée la grande valeur de  $Y$ .

- [1] E. HULTEN                      Phys. Rev. 29 97 (1927)
- [2] W.W. WATSON                    Phys. Rev. 47 27 (1935)
- [3] W.W. WATSON et W.R. FREDRICKSON  
   Phys. Rev. 39 765 (1932)
- [4] P.G. KOONTZ et W.W. WATSON  
   Phys. Rev. 48 937 (1935)
- [5] I. KOPP et R. WIRHED  
   Ark. Fys. 38 277 (1968)
- [6] L. VESETH                        J. Mol. Spectros. 44 251 (1972)
- [7] N.J. BRIDGE                      J. Mol. Spectros. 42 370 (1972)
- [8] J.T. HOUGEN                      J. Mol. Spectros. 42 381 (1972)
- [9] L. VESETH                        Mol. Phys. 21 n°2 287 (1971)
- [10] I. KOPP et J.H. HOUGEN  
   Can. J. Phys. 45 2581 (1967)
- [11] C.E. MOORE                        Atomic Energy Levels. N.B.S. Washington.
- [12] Y. FUJIOKA et Y. TANAKA  
   Sci. Pap. Instr. Phys. Chem. Res. 34 713 (1938)
- [13] L. VESETH                        J. Phys. B. Atom. Mol. Phys. 3 1677 (1970)
- [14] J.H. VAN VLECK                    Phys. Rev. 33 467 (1929)
- [15] G.C. DOUSMANIS, T.M. SANDERS et C.H. TOWNES  
   Phys. Rev. 100 1735 (1955).
- [16] I. KOVACS                         Bull. Sci. Chim. Ind. Bologna 21 44 (1963)



## Chapitre VII

### INTERPRETATION DE LA NATURE DES ETATS OBSERVES DANS CuO EN TERMES D'ORBITALES MOLECULAIRES



Le but de ce dernier chapitre est d'interpréter la nature des états observés dans CuO en termes d'orbitales moléculaires, c'est-à-dire de leur attribuer une configuration électronique en mettant spécialement l'accent sur les relations entre la structure de l'oxyde et la structure atomique du composant métallique.

#### I. ORBITALES MOLECULAIRES DE CuO

Le diagramme de corrélation est traditionnellement le point de départ d'une telle étude. Il représente l'évolution des orbitales moléculaires en fonction de la distance internucléaire  $r$ , en respectant les règles de non-croisement entre orbitales de même symétrie. Les orbitales moléculaires sont reliées, d'une part aux orbitales de "l'atome uni" (le rubidium dans le cas de CuO) qui correspond à la limite  $r=0$  en négligeant les répulsions coulombiennes, d'autre part aux orbitales des atomes séparés du cuivre et de l'oxygène quand  $r$  tend vers l'infini.

Ce diagramme de corrélation de CuO permet de déterminer avec précision la localisation atomique des orbitales internes mais les orbitales externes sont localisées avec une plus grande difficulté. On sait

en effet que le remplissage de la couche  $d$  ouverte n'obéit pas toujours à des règles simples (LANDAU et LIFCHITZ [1]). Bien que les calculs Hartree-Fock de FROESE [2] relatifs aux énergies des états fondamentaux des atomes neutres à couche  $d$  ouverte fassent toujours prévoir une énergie plus basse pour l'orbitale  $3d$  que pour l'orbitale  $4s$ , on constate que dans l'état fondamental de la plupart des métaux de transition neutres, la couche  $4s$  tend à se remplir avant la couche  $3d$ . Le cuivre fait exception à cette règle : grâce au grand nombre d'électrons de valence disponibles et à l'augmentation de la charge nucléaire, la couche  $3d$  y acquiert une stabilité plus forte que la couche  $4s$  et son comblement devient prioritaire. Ce phénomène se rencontre également, plus accentué encore, dans les ions du cuivre.

Le diagramme de corrélation de  $\text{CuO}$  permet d'affirmer que 22 des 37 électrons sont situés dans des couches complètes ( $1\sigma$  à  $7\sigma$ ,  $1\pi$  à  $2\pi$ ) internes, ce qui ne leur permet pas de participer aux transitions de spectroscopie optique. Les quinze électrons restants se répartissent dans les orbitales de valence  $8\sigma$ ,  $9\sigma$ ,  $10\sigma$ ,  $3\pi$ ,  $4\pi$  et  $1\delta$  et éventuellement dans des orbitales plus élevées pour les états excités.

Les orbitales de valence moléculaires sont construites sur les couches  $3d$  et  $4s$  du cuivre et la couche  $2p$  de l'oxygène. Toutes ces orbitales sont d'énergies sensiblement voisines et on doit en conséquence s'attendre à une assez grande complexité dans la structure moléculaire de  $\text{CuO}$ . Heureusement, des calculs ab-initio actuellement en cours dans le laboratoire nous ont fourni des informations quantitatives essentielles et nous ont mené à l'interprétation que nous proposons maintenant. En particulier, ils nous ont permis de connaître la structure des orbitales dans les différents états de valence.

Ainsi, on peut dire que dans tous ces états, les orbitales  $8\sigma$ ,  $3\pi$  et  $1\delta$  sont fortement localisées sur la couche  $3d$  du cuivre ; de même l'orbitale  $4\pi$  est semblable à l'orbitale atomique  $2p\pi$  de l'oxygène. La situation est plus complexe en ce qui concerne les orbitales  $9\sigma$  et  $10\sigma$ , qui selon les cas sont non-liantes ( $9\sigma$  sur  $2p(\text{O})$  et  $10\sigma$  sur  $4s(\text{Cu})$  avec un léger caractère  $4p$ ) ou bien liante ( $9\sigma$ ) et anti-liante ( $10\sigma$ ). Nous avons constaté que la structure la plus favorable est proche de

$\text{Cu}^+\text{O}^-$  avec un degré d'ionicté globale de 70 pour cent, pratiquement le même pour tous les états électroniques. Dans de nombreux cas, cette ionicté ne peut être obtenue qu'avec des orbitales  $9\sigma$  et  $10\sigma$  non liantes. Mais lorsque dans une configuration elle peut l'être avec des orbitales  $9\sigma$  et  $10\sigma$  liante et anti-liante, alors c'est cette dernière structure d'orbitales qui est favorisée ; dans ce cas, l'abaissement du niveau d'énergie dû à l'adoption d'orbitales liantes plutôt que non liantes est grand, de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers de  $\text{cm}^{-1}$ .

## II. ETATS ELECTRONIQUES DU CUIVRE ET DE L'OXYGENE.

Un bref exposé préliminaire sur la structure électronique des atomes de cuivre et d'oxygène est indispensable pour comprendre celle de la molécule  $\text{CuO}$ .

La configuration de l'état fondamental  $a^1S$  de l'ion  $\text{Cu}^+$  est  $(3d^104s^0)$ . Celle des deux premiers états excités,  $^3D$  et  $^1D$ , situés respectivement  $23000 \text{ cm}^{-1}$  et  $26000 \text{ cm}^{-1}$  plus haut est  $(3d^94s^1)$ . L'état  $^3D$  est caractérisé par un effet spin-orbite très important. Les états suivants sont beaucoup plus hauts, le premier étant l'état  $^3P$  de configuration  $(3d^94p^1)$  situé vers  $67000 \text{ cm}^{-1}$  (MOORE [3]).

Cette structure est très semblable à celle de l'atome de cuivre neutre où toutefois les écarts d'énergie sont plus faibles. Dans  $\text{Cu I}$ , le premier état excité  $(3d^94s^2)^2D$  est situé environ  $12000 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus de l'état fondamental  $(4d^104s^1)^2S$  et présente un large dédoublement spin-orbite égal à  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . L'état suivant,  $(3d^104p^1)^2P$  se trouve un peu au-dessus de  $30000 \text{ cm}^{-1}$ .

L'état fondamental de l'ion négatif  $\text{O}^-$  est  $(2p^5)^2P$ . Les états excités doivent se trouver beaucoup plus haut : les configurations analogues dans l'oxygène neutre se situent déjà à plus de  $70000 \text{ cm}^{-1}$  de l'état fondamental.

III. ETATS DE CuO DE STRUCTURE GLOBALE  $\text{Cu}^+ (3d^{10}) - \text{O}^- (2p^5)$ .

Il semble maintenant établi de façon définitive que la configuration fondamentale de CuO est :

$$(8\sigma^2 3\pi^4 1\delta^4 9\sigma^2 4\pi^3) X^2\Pi_i$$

c'est-à-dire, en terme d'orbitales atomiques :

$$3d_{\text{Cu}}^{10} (\sigma^2 \pi^4 \delta^4) 2p_{\text{O}}^5 (\sigma^2 \pi^3)$$

Cette structure à orbitales non liantes (ou tout au moins peu liantes) avait été prédite depuis longtemps, par exemple par CHEETHAM et BARROW [4]. D'autre part, nos résultats expérimentaux sont bien en faveur d'un état fondamental  $^2\Pi_i$ . Il subsiste cependant un point troublant : la constante d'interaction spin-orbite  $A(X^2\Pi_i)$  vaut  $-277 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est presque le double de la valeur à laquelle on peut s'attendre ( $150 \text{ cm}^{-1}$ ) pour une couche ouverte centrée sur l'oxygène. Il est possible que cet écart soit partiellement dû au comportement en ion négatif de l'oxygène (dans ce cas le dédoublement spin-orbite vaut  $181 \text{ cm}^{-1}$  (HOTOP et al. [5])). Le reste pourrait être dû à des effets de polarisation des couches internes (WALKER et RICHARDS [6]) ou à d'autres effets de corrélation électronique.

Un deuxième état électronique correspond à cette structure  $\text{Cu}^+(3d^{10}) + \text{O}^-(2p^5)$ . Il s'agit de l'état :

$$(8\sigma^2 3\pi^4 1\delta^4 9\sigma 4\pi^4) 2\Sigma^+$$

c'est-à-dire :

$$3d_{\text{Cu}}^{10} (\sigma^2 \pi^4 \delta^4) 2p_{\text{O}}^5 (\sigma \pi^4)$$

Il se différencie donc de l'état  $X^2\Pi_i$  par un échange  $2p \sigma_{\text{O}} \leftrightarrow 2p \Pi_{\text{O}}$

Si on suppose que cet état est en pure précession, sur l'orbitale 2p de l'oxygène, avec l'état  $X^2\Pi_i$ , on trouve que sa distance à ce dernier doit être de l'ordre de  $15000 \text{ cm}^{-1}$  pour rendre compte de la valeur du paramètre de dédoublement  $\Lambda$  dans l'état  $^2\Pi$  ( $p = -0,016 \text{ cm}^{-1}$ )

La valeur  $15000 \text{ cm}^{-1}$  est probablement une borne supérieure de la position de l'état  $^2\Sigma^+$  car l'hypothèse de pure précession est une hypothèse limite ; les calculs théoriques semblent en effet le situer dans la zone  $5000 - 10000 \text{ cm}^{-1}$ . La transition de cet état vers l'état fondamental devrait donc se trouver dans le proche infrarouge où nous envisageons de la rechercher.

#### IV. ETATS DE CuO DE STRUCTURE GLOBALE $\text{Cu}^+(3d^9 4s) - \text{O}^-(2p^5)$ .

Tous les états de structure globale  $\text{Cu}^+(3d^9 4s) \text{O}^-(2p^5)$  se greffent sur un état parent  $(3d_{\text{Cu}}^9)^2D$ . On doit donc s'attendre à y observer des effets d'interactions spin-orbite importants engendrant dans certains états des phénomènes particuliers qui trouveraient leur meilleure description dans une représentation du cas (c) où seul  $\Omega$  reste défini. C'est par exemple le cas du grand dédoublement de spin observé dans l'état A' (chapitre V et VI). Cependant, la plupart des résultats expérimentaux peuvent très bien se décrire dans une base où  $\Lambda$  reste à peu près défini (cas (a) ou (b)). Il est donc indiqué d'utiliser autant que faire se peut cette dernière représentation qui a, entre autres avantages, celui de permettre une classification plus détaillée des états et une interprétation plus aisée de la représentation dans un cas intermédiaire entre (a) et (c) que nous développerons parallèlement.

Il y a lieu de distinguer deux groupes d'états de structure globale  $\text{Cu}^+(3d^9 4s) - \text{O}^-(2p^5)$ , ceux dans lesquels l'orbitale  $9\sigma$  est liante ( $4s \sigma_{\text{Cu}} + 2p \sigma_{\text{O}}$ ) et ceux où elle est non liante ( $2p \sigma_{\text{O}}$ ).

##### 1. Structure $3d_{\text{Cu}}^9 (4s \sigma_{\text{Cu}} + 2p \sigma_{\text{O}})^2 2p \pi_{\text{O}}^4$

On notera que cette structure possède bien l'ionicté globale  $\text{Cu}^+ \text{O}^-$  alors que si l'orbitale  $9\sigma$  avait été non liante (et doublement occupée) l'ionicté aurait été  $\text{Cu}^{++} \text{O}^{--}$ , situation moins favorable pour obtenir des états de basse énergie.

Cette structure conduit à cinq composantes  $\Omega$  dont la disposition énergétique dépend du cas de couplage :

• si le moment orbital est fortement couplé à l'axe,  $\Lambda$  est défini, et les cinq composantes  $\Omega$  se regroupent en trois états électroniques dont deux sont dédoublés par effet spin-orbite :

$$\begin{aligned} (8\sigma^2 3\pi^4 1\delta^3 9\sigma^2 4\pi^4) 2\Delta_i & \quad \Omega = \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \\ (8\sigma^2 3\pi^3 1\delta^4 9\sigma^2 4\pi^4) 2\Pi_i & \quad \Omega = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \\ (8\sigma 3\pi^4 1\delta^4 9\sigma^2 4\pi^4) 2\Sigma^+ & \quad \Omega = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

• si le couplage spin-orbite l'emporte largement sur le couple de  $\vec{L}$  à l'axe, il faut alors considérer que les couches complètes se greffent sur l'état-parent  $(3d^9)^2D$  qui dans l'atome, se dédouble en deux composantes distantes de  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , de moment total  $J_a = \frac{5}{2}$  pour la plus basse et  $J_a = \frac{3}{2}$  pour la plus élevée. A  $J_a = \frac{5}{2}$  correspondent dans la molécule trois projections  $\Omega_D = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$  et à  $J_a = \frac{3}{2}$  deux projections  $\Omega_D = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ . Le champ axial lève la dégénérescence sur  $\Omega_D$  de chacune des composantes  $J_a$  (et alors  $J_a$  n'est plus véritablement un bon nombre quantique). Même si on peut estimer que pour la couche  $3d_{Cu}$ , ce couplage avec l'axe est relativement faible, les décalages en énergie qu'il produit peuvent néanmoins atteindre ici l'ordre de grandeur du dédoublement spin-orbite ; la molécule se trouve alors dans un cas intermédiaire entre les cas (a) et (c) de Hund.

La figure XVIII présente le diagramme d'évolution entre les cas (c) et (a) de Hund. Sur la gauche de ce diagramme, on trouve une situation proche du cas (c) dans laquelle la levée de dégénérescence sur  $\Omega$  dans chacune des deux composantes  $J_a = \frac{3}{2}$  et  $\frac{5}{2}$  est faible devant l'écart spin-orbite ( $\lambda$  grand). A droite de la figure, la situation est inverse : le couplage de  $\vec{L}$  avec l'axe se traduit par des écarts plus grands entre états de  $\Lambda$  différents, que les dédoublements spin-orbite dans chacun de ces états ( $\lambda$  petit). L'ordre des différentes composantes dans les cas limites est déduit du fait que l'état  $^2D$  est inversé dans le cuivre ainsi que les états du cas (a) dans  $CuO$  ; par ailleurs, les calculs théoriques ont montré que c'est la couche  $\delta$  qui est la plus stable, suivie des couches  $\pi$  et  $\sigma$ . La corrélation entre les cas extrêmes se fait en reliant les composantes de même  $\Omega$  et en respectant la règle de non-croisement entre elles. Ce schéma permet de proposer une interprétation des états impliqués dans les transitions rouges de  $CuO$ .

a) Etat  $A' \left( \Omega = \frac{1}{2} \right)$  à  $T_0 = 15532 \text{ cm}^{-1}$

Nous avons vu, au chapitre VI, que la valeur  $\gamma = 2,4 \text{ cm}^{-1}$  de la constante de dédoublement de spin de l'état  $A' \left( \Omega = \frac{1}{2} \right)$  ne pouvait s'expliquer que si le couplage dans la molécule se rapproche fortement du cas (c). D'autre part, d'après les calculs théoriques, la différence d'énergie  $\left( T_{\Sigma_{1/2}} - T_{\Pi_{1/2}} \right)$  doit être négative ainsi que le paramètre d'interaction spin-orbite non diagonal  $\xi$ . Le paramètre  $\lambda = \frac{2\xi}{T_{\Sigma} - T_{\Pi}}$  est donc positif et d'après la figure XVII, c'est la courbe  $\gamma$  qui donne la valeur expérimentale  $\gamma = 2,4 \text{ cm}^{-1}$ . Il faut donc faire correspondre  $J_a = \frac{3}{2}$  du  ${}^2D$  à la limite cas (c) et à la composante  ${}^2\Pi_{1/2}$  à la limite cas (a). Ainsi, bien que l'aspect des bandes observées dans le rouge nous ait conduit intuitivement à le baptiser  ${}^2\Sigma^+$ , on voit ici que l'état  $A'$  se corrèle plutôt avec l'état  ${}^2\Pi$ . Cette indétermination au niveau de l'analyse est une conséquence de la dualité de la description d'un état  $\Omega = \frac{1}{2}$  à tendance cas (c), dualité reflétée par la relation  $\gamma + p = 2B$ .

b) Etat  ${}^2\Delta_{5/2}$  à  $T_0 = 15317 \text{ cm}^{-1}$

Cet état a été identifié au chapitre V à partir de l'analyse d'une bande rouge de CuO. Nous pensons pouvoir affirmer qu'il s'agit de l'état  $\Omega = \frac{5}{2}$  de configuration  $(8\sigma^2 3\pi^4 1\delta^3 9\sigma^2 4\pi^4)$ . Comme cet état est le seul à avoir la valeur  $\Omega = \frac{5}{2}$ , la valeur de  $\Lambda = 2$  est aussi bien définie dans le cas (c) que dans le cas (a) : il est justifié de l'appeler  ${}^2\Delta_{5/2}$ .

Cet état est situé à environ  $200 \text{ cm}^{-1}$  au dessous de l'état  $A'$  c'est-à-dire à une distance qui est de l'ordre du dixième de l'écart spin-orbite des composantes  $J_a = \frac{3}{2}$  et  $J_a = \frac{5}{2}$  de l'état  ${}^2D$ . Cette situation correspond à un cas intermédiaire qui se situe légèrement à gauche du point de croisement des courbes  $\Omega = \frac{1}{2}$  et  $\Omega = \frac{5}{2}$  sur la figure XVIII.

c) Autres états.

RENHORN et FIELD [7] ont tout récemment observé un nouveau système de CuO dans le rouge vers  $7700 \text{ \AA}$  ( $13000 \text{ cm}^{-1}$ ). D'après le dia-

gramme de la figure XVIII il pourrait s'agir d'une transition entre l'état fondamental et la composante  $\Omega = \frac{1}{2}$  la plus basse (ou à la rigueur la composante  $\Omega = \frac{1}{2}$ ). L'étude du dédoublement "e - f" dans ce système devrait permettre de trancher. En effet, si l'état supérieur est bien la composante  $\Omega = \frac{1}{2}$  qui interagit avec l'état A', le raisonnement exposé au chapitre VI nous enseigne que le dédoublement sera linéaire en J et que sa valeur sera  $p = 2,4 \text{ cm}^{-1}$  si on utilise des formules en J ou  $\gamma = 1,5 \text{ cm}^{-1}$  si on utilise des formules en N. Si par contre il s'agit d'une composante  $\Omega = \frac{3}{2}$ , le dédoublement sera beaucoup plus faible et proportionnel à  $J^3$ .

Enfin, la dernière composante  $\Omega = \frac{3}{2}$ , la plus haute en énergie, n'a pas non plus été identifiée. S'il en part une transition vers l'état fondamental, les bandes associées sont peut-être trop peu intenses pour être observables ou bien elles sont masquées par les séquences secondaires du système orangé.

## 2. Structure $3d_{\text{Cu}}^9 2p_{\text{O}}^5 (\sigma^2 \pi^3) 4s \sigma_{\text{Cu}}$ .

On passe de la structure de l'état fondamental à cette nouvelle structure par ouverture de la couche  $3d^{10}$  initialement complète. Par rapport à la structure  $[3d_{\text{Cu}}^9 (4s \sigma_{\text{Cu}} + 2p \sigma_{\text{O}})^2 2p \pi_{\text{O}}^4]$  étudiée au paragraphe précédent, l'ouverture de la couche  $2p \pi_{\text{O}}$  initialement complète s'accompagne d'un réarrangement des orbitales  $\sigma$  externes qui, de liantes, deviennent non liantes afin de maintenir l'ionicté globale  $\text{Cu}^+ \text{O}^-$ .

La nouvelle structure ainsi obtenue est plus complexe que celle que nous venons d'étudier. Elle comporte en effet trois couches ouvertes au lieu d'une. Par ailleurs, elle manifestera, elle aussi, une tendance au cas (c) puisque la couche  $3d$  est encore ouverte. Si cette tendance n'est pas trop accusée, c'est-à-dire si le couplage de  $\vec{L}$  avec l'axe inter-nucléaire est suffisamment fort, le nombre quantique  $\Lambda$  restera défini. On aura alors les configurations et états électroniques suivants :

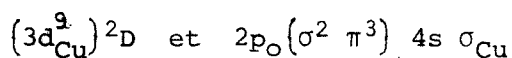
- ①  $(8\sigma^2 3\pi^4 1\delta^3 9\sigma^2 4\pi^3 10\sigma) \ ^4\Phi, \ ^4\Pi, \ ^2\Phi(2), \ ^2\Pi(2)$
- ②  $(8\sigma^2 3\pi^3 1\delta^4 9\sigma^2 4\pi^3 10\sigma) \ ^4\Delta, \ ^4\Sigma, \ ^4\Sigma, \ ^2\Delta(2), \ ^2\Sigma(2), \ ^2\Sigma^+(2), \ ^2\Sigma^-(2)$
- ③  $(8\sigma 3\pi^4 1\delta^4 9\sigma^2 4\pi^3 10\sigma) \ ^4\Pi, \ ^2\Pi(2)$



Nous avons essayé d'effectuer la corrélation entre les états observés dans les nombreuses transitions bleues et vertes, et certains des états répertoriés ci-dessus. Dans ce but, nous avons calculé par la méthode semi-empirique de *ISHIGURO* et *KOBORI* [8], les constantes d'interaction spin-orbite des états  ${}^2\Pi$  et  ${}^2\Delta$  des configurations ci-dessus. Bien que cette méthode soit généralement fiable comme on l'a constaté dans de nombreux travaux (par exemple *SCHAMPS* [9]), son application à  $\text{CuO}$  a été décevante et ne nous a pas permis d'aboutir à la corrélation escomptée. On remarque également qu'il y a plus d'états observés baptisés  ${}^2\Pi_{3/2}$  (*APPELBLAD* et *LAGERQVIST* [10]) que n'en rend compte la structure proposée.

Ces diverses anomalies peuvent très bien s'expliquer si nous considérons que dans la structure  $[3d_{\text{Cu}}^9 2p_{\text{O}}^5 (\sigma^2 \pi^3) 4s \sigma_{\text{Cu}}]$  étudiée ici le type de couplage possède une tendance marquée vers le cas (c). Alors les écarts observés entre composantes électroniques ne peuvent plus être calculés comme de simples dédoublements spin-orbite. De plus, les nombreuses composantes  $\Omega = \frac{3}{2}$  ne peuvent plus être attribuées à des états électroniques dont la valeur de  $\Lambda$  reste bien définie.

Nous proposerons donc cette conclusion : les états de valence de  $\text{CuO}$  mis en jeu dans les transitions avec l'état  $x^2\Pi_i$  qui apparaissent dans le bleu et le vert, proviennent du couplage des configurations parentes :



La première de ces deux configurations a été étudiée dans le paragraphe précédent. Elle est caractérisée par le fort couplage spin-orbite qui sépare l'état  ${}^2D$  en deux groupes d'états parents, distants de  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , l'un correspond à  $J_a = \frac{3}{2}$  ( $\Omega_D = \frac{1}{2}$  et  $\frac{3}{2}$ ) et l'autre à  $J_a = \frac{5}{2}$  ( $\Omega_D = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ ). Le champ axial des noyaux lève la dégénérescence sur  $\Omega_D$  de chacune des deux composantes  $J_a$ .

La deuxième configuration parente met en jeu des effets spin-orbite liés à l'oxygène, c'est-à-dire nettement plus faibles que la première configuration. Elle donne donc naissance à deux états  $\Pi$  séparés, un singulet  ${}^1\Pi(\Omega = 1)$  et un triplet  ${}^3\Pi(\Omega = 0, 1, 2)$  dont les composantes

successives sont séparées de  $\frac{1}{2} \xi_{2p} = 75 \text{ cm}^{-1}$ . La distance entre le singulet et le triplet est égale à deux fois l'intégrale d'échange entre les orbitales ouvertes  $2p \Pi_O$  et  $4s \sigma_{Cu}$  et peut être estimée à environ  $1000 \text{ cm}^{-1}$  à partir des calculs théoriques.

Les états  $\Omega$  résultant du couplage de type cas (c) ainsi défini sont représentés sur la gauche de la figure XIX. Sur la droite de cette figure on trouve les états électroniques correspondant à la situation du cas (a) ou (b). Pour simplifier, nous avons séparé les différentes configurations mais l'ordre des états n'a guère de signification. Nous avons toutefois respecté les règles de Hund à l'intérieur de chaque configuration et classé ces configurations en fonction des énergies moyennes.

Pour effectuer la corrélation entre le cas (c) et le cas (a), il a été nécessaire de respecter trois règles essentielles :

- Les états résultant du couplage de type cas (c) mettant en jeu le singulet  $^1\Pi$  ne peuvent se corréler qu'avec des états doublets du cas (a). Ceux qui mettent en jeu le triplet  $^3\Pi$  peuvent se corréler aussi bien avec des doublets qu'avec des quadruplets. Pour établir la corrélation, il faut donc commencer par les quadruplets.
- Les états du cas (c) correspondant à  $\Omega_D = \frac{5}{2}$  doivent se corréler avec des états du cas (a) de la configuration 1 .  
 Ceux correspondant à  $\Omega_D = \frac{3}{2}$ , avec les configurations (1) et (2)  
 Ceux correspondant à  $\Omega_D = \frac{1}{2}$ , avec les configurations (2) et (3)
- Enfin, les états ayant simultanément même valeur de  $\Omega_D$  et  $\Omega$  ne peuvent se "croiser".

La complexité du diagramme de corrélation montre bien qu'il serait illusoire d'espérer identifier les états observés avec certaines composantes  $\Omega$  bien définies parmi les quarante apparaissant sur le diagramme. La seule conclusion que nous puissions en tirer est que les états observés entre  $16000 \text{ cm}^{-1}$  et  $24000 \text{ cm}^{-1}$  sont des composantes de la structure  $[3d_{Cu}^9 2p_O^5 (\sigma^2 \pi^3) 4s \sigma_{Cu}]$  avec des types de couplage à tendance cas (c) de Hund.

Ceci explique sans doute la valeur souvent élevée des paramètres de dédoublement qu'il conviendrait d'appeler ici dédoublement  $\Omega$  ; l'absence de certains niveaux de vibration et les répartitions d'intensité anormales observées dans le spectre.

En résumé, nous proposons d'attribuer les états observés dans CuO à trois types de structure :

- $3d_{Cu}^{10} 2p_O^5 (\sigma^2 \pi^3) X^2\Pi_1, 2\Sigma^+$  (non observé)
- $3d_{Cu}^9 (4s \sigma_{Cu} + 2p \sigma_O)^2 2p_O \Pi^4$  états supérieurs des systèmes rouges.
- $3d_{Cu}^9 2p \sigma_O^2 2p \Pi_O^3 4s \sigma_{Cu}$  états supérieurs des systèmes orangé, verts et bleus.

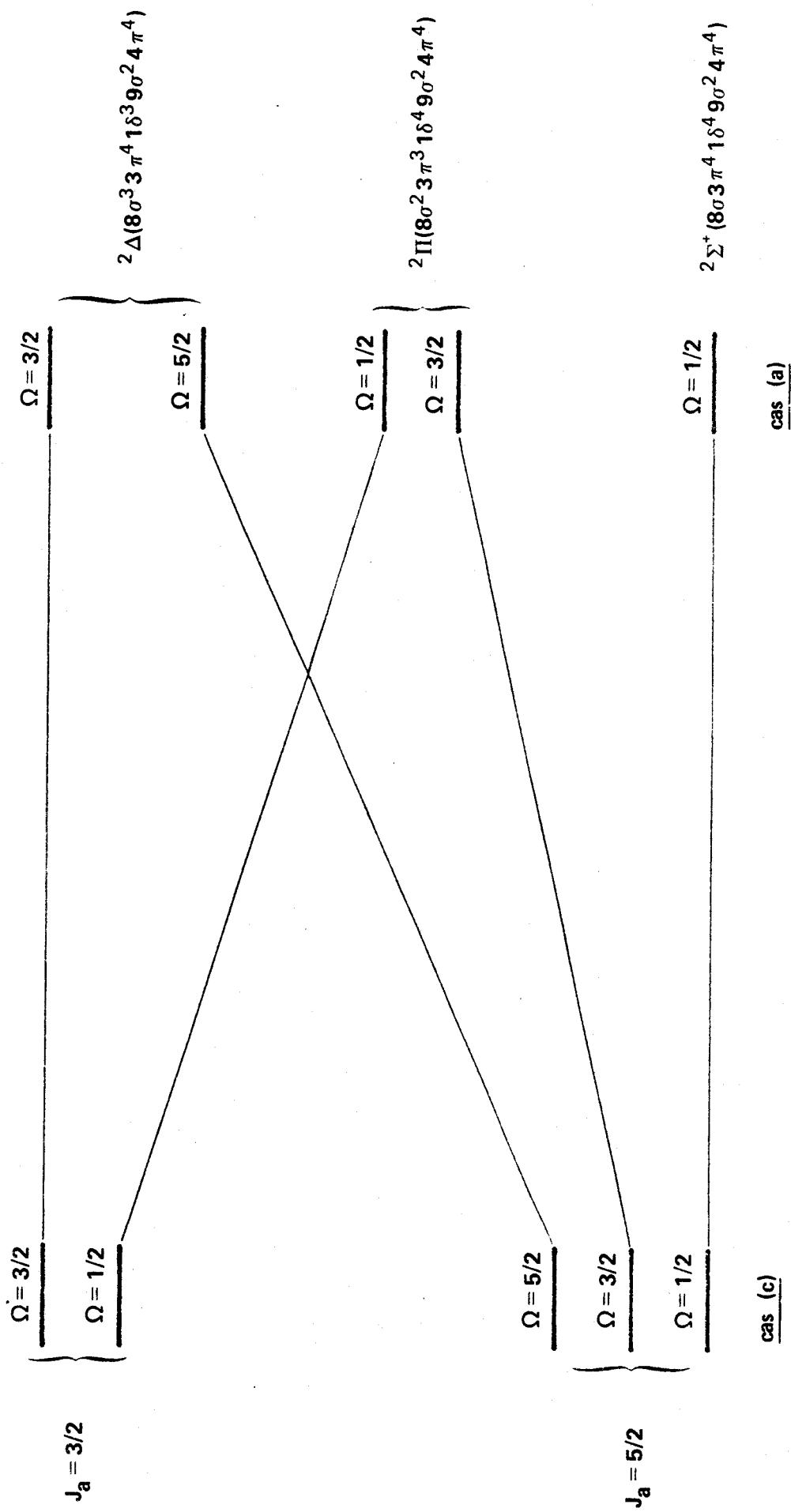


Figure XVIII Diagramme de corrélation entre les cas (c) et (a) de Hund pour une configuration à couche ouverte unique de type  $3d^9$ .

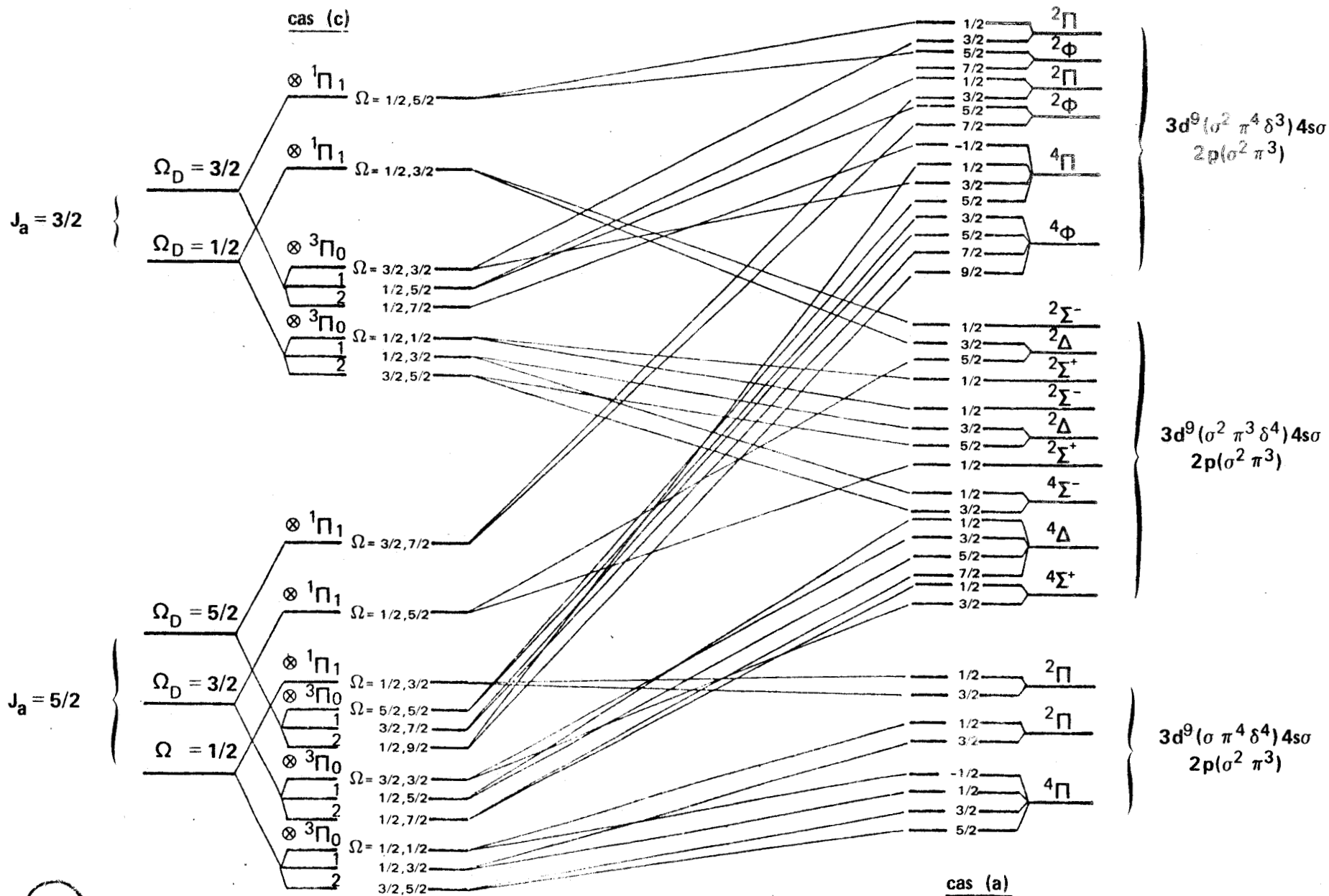


Figure XIX Diagramme de corrélation entre les cas (c) et (a) de Hund pour la configuration à couches ouvertes de type  $3d^9 4s\sigma 2p^5(\sigma^2 \pi^3)$ .



$\nu$   $P^2\Pi_{3/2}$   
25191

$M^2\Pi_{3/2}$   
23898

$H^2\Pi_{3/2}^{(1)}$  22326  
 $I^2\Pi_{3/2}$  22449

$G^2\Sigma^+$  21594

$F^2\Pi_{1/2}$  21228

$F^2\Pi_{3/2}$  21222

$E^2\Delta_{5/2}$  21104

$D^2\Delta_{3/2}$  19221

$D^2\Delta_{5/2}$  19073

$C^2\Pi_{1/2}$  18969

$C^2\Pi_{3/2}$  18811

$A^2\Sigma^-$  16492

$A'(\Omega=1/2)$  15532

$2\Delta_{5/2}$  15317

$X^2\Pi_{1/2}$   
 $X \Pi_{3/2}$

20000

15000

10000

0



Figure XX Niveaux d'énergies des états  $\nu = 0$  analysés dans CuO ( $\nu = 1$  pour H et I, et  $\nu$  inconnu pour M et P).

- [1] L. LANDAU et E. LIFCHITZ  
Mécanique Quantique. Editions M.J.R. Moscou 1967.
- [2] C. FROESE FISCHER. Some Hartree Fock results for the atoms.  
University of British Columbia. Vancouver 8, B.C.
- [3] C.E. MOORE Atomic Energy Levels. National Bureau of Standards  
(1952)
- [4] C.J. CHEETHAM et R.F. BARROW  
Adv. High. Temp. Chem. U.S.A. 1 7 (1967)
- [5] H. HOTOP, T.A. PATTERSON, W.C. LINEBERGER  
Phys. Rev. A.8 762 (1973)
- [6] T.E.H. WALKER et W.G. RICHARDS  
J. Chem. Phys. 52 1311 (1970)
- [7] I. RENHORN et R.W. FIELD  
Communication personnelle.
- [8] E. ISHIGURO et M. KOBORI  
J. Phys. Soc. (Japan) 22 263 (1967)
- [9] J. SCHAMPS Thèse Lille 1973.
- [10] O. APPELBLAD et A. LAGERQVIST  
Physica Scripta 13 275 (1976)

*Qui ne sait se borner,  
ne sut jamais écrire.*

*Boileau.*

Il convient maintenant de tirer les enseignements essentiels de ce travail.

Tout d'abord, nous avons montré combien le choix de la source pouvait être un point fondamental pour la recherche et l'analyse d'un spectre. Dans le cadre des recherches entreprises sur le spectre de l'oxyde de cuivre, la source à cathode creuse à paroi composite a procuré un moyen d'investigation nouveau particulièrement bien adapté à cette molécule : elle a ainsi rendu possible l'analyse de systèmes qui, avec d'autres sources, s'annonçait bien hasardeuse. Par contre, dans le cas des spectres de CuSe et CuTe l'excitation thermique au four de King a permis d'observer de nombreux niveaux très élevés de vibration et de rotation et ainsi, d'évaluer avec précision les paramètres de distorsion centrifuge. Dans ce cas, l'utilisation parcimonieuse de produits isotopiquement purs s'est avérée indispensable.

Que nous les ayons développées dans le cadre des méthodes d'analyse traditionnelle en spectroscopie moléculaire, ou dans le cadre de modèles originaux nécessités par le caractère inhabituel de certains phénomènes nos analyses de spectres ont permis d'obtenir de nombreux résultats nouveaux et précis. C'est ainsi que nous avons pu effectuer les premières analyses de rotation relatives aux composés CuSe et CuTe et que nous avons pu identifier et caractériser quatre nouveaux états de CuO.

Parmi les effets anormaux que nous avons rencontrés, nous avons plus particulièrement développé l'interprétation du fort dédoublement de spin observé dans le nouvel état A'. A partir d'une étude générale faisant le lien entre les cas de Hund limites (a) et (c) et établissant clairement l'équivalence des notions de dédoublement de spin et de dédoublement  $\Lambda$ , nous avons montré que la cause de ce dédoublement anormal était l'importance des effets spin-orbite non diagonaux liés à la couche 3d du cuivre. Ces effets atteignent l'ordre de grandeur des effets du couplage du moment orbital électronique avec l'axe. Ce phénomène nous semble fondamental puisqu'il affecte non seulement l'état A' mais tous les états excités observés dans CuO.

En effet, une étude théorique a montré que tous ces états correspondent à des structures électroniques construites sur la couche ouverte  $3d^9_{Cu}$  et que, par conséquent, le type de couplage doit être intermédiaire entre les cas (a) et (c) de Hund.



On peut remarquer que les transitions entre les niveaux moléculaires correspondant aux excitations  $4s_{\text{Cu}} - 4p_{\text{Cu}}$ , qui donnent les raies les plus intenses dans le spectre atomique du cuivre, n'ont pas été mises en évidence dans la molécule,  $\text{CuO}$ . La raison en est sans doute qu'elles doivent apparaître dans l'ultra-violet lointain où nous comptons les rechercher.

Sur un plan plus général, notre travail montre la corrélation entre orbitales atomiques et orbitales moléculaires dans les oxydes des métaux de transition ; la généralisation à d'autres molécules devrait apporter des informations déterminantes lors de l'analyse de leurs spectres.

