

2107 515

THÈSE

présentée

à l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR TROISIEME CYCLE

par

Abdallah TABCHE-FOUHAILLE

SUJET DE LA THESE

PHOTODISSOCIATION DES IONS MOLECULAIRES O_2^+

Soutenue le 29.10.76 devant la commission d'examen

J. DURUP Président

M. BARAT
R. BOTIER
J. ROSTAS

} Examineurs

THÈSE

présentée

à l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR TROISIEME CYCLE

par

Abdallah TABCHE-FOUHAILLE

ST4/3919

SUJET DE LA THESE

PHOTODISSOCIATION DES IONS MOLECULAIRES O_2^+

Soutenue le 29.10.76 devant la commission d'examen

J. DURUP Président

M. BARAT

R. BOTTER

J. ROSTAS

} Examineurs

Je tiens à remercier le Professeur J. Durup de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je lui exprime ma profonde gratitude pour son enseignement et les conseils qu'il m'a prodigués; c'est grâce à ses attentions quasi-permanentes, ses encouragements et ses interprétations scientifiques que j'ai pu mener à bien ce travail.

Que mes collègues photodissociateurs et "le patron" trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour la formation que j'ai acquise dans l'équipe mais surtout pour leur sympathie et la gentillesse de leur accueil. Je remercie J.B. Ozenne qui m'a aidé à comprendre l'expérience, sa vocation et ses larges connaissances en électronique ont permis de surmonter les difficultés expérimentales. Merci à M.Tadjeddine pour ses conseils et ses encouragements qu'elle m'a donnés, tant sur le plan humain que scientifique. Merci à C. Pernet qui, par ses calculs des trajectoires des ions, nous a aidé à mieux comprendre l'expérience.

Je n'oublie surtout pas R. Odom, l'ami chez qui le travail et la joie de vivre se côtoient.

Que J.T. Moseley trouve ici ma grande appréciation pour les discussions fructueuses auxquelles il a bien voulu se prêter.

Merci à B. Benali pour la mécanique précise sans laquelle cet appareil ne pourrait fonctionner, à D. Lusson pour son aide dans les montages électroniques.

Je n'oublie surtout pas E. Simonneau dont la bonne humeur a eu raison du manuscrit. Merci à C. Pierrot pour son aide précieuse dans la frappe de cette thèse.

Je remercie enfin mes amis du laboratoire en particulier Marie Durup, P.G.Fournier, Pham D., G. Comtet, C. Kubach, R. Ambroise et R. Barbot pour l'aide qu'ils m'ont apportée et la gentillesse avec laquelle ils m'ont aidé à mener à bien ce travail.

Ce travail a pu être effectué grâce à une bourse d'étude accordée par l'Université Libanaise.

إلى ذكرى

نهي و عطفي

S O M M A I R E

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I.	4
1 - Principe de l'expérience. Spectroscopie de translation	4
2 - Description de l'appareil	8
3 - Caractéristiques des lasers utilisés	8
3.1 - Laser à rubis	8
3.2 - Laser à colorants	9
4 - Résolutions angulaire et énergétique	9
4.1 - Résolution angulaire	9
4.2 - Résolution en énergie	14
5 - Relation $H \leftrightarrow W$	14
6 - Calcul du nombre d'ions photodissociés	16
6.1 - Temps de transit des ions primaires et secondaires dans le spectromètre	16
6.2 - Calcul du nombre d'ions susceptible de se photodissocier	17
6.3 - Probabilité d'absorption	18
7 - Mise en évidence de la symétrie de la transition	19
7.1 - Cas d'une transition parallèle à l'axe internucléaire	20
7.2 - Cas d'une transition perpendiculaire à l'axe internucléaire	21
CHAPITRE II - PHOTODISSOCIATION DES IONS MOLECULAIRES HYDROGENE	22
CHAPITRE III- ETUDE DE L'ION MOLECULAIRE O_2^+ - SPECTRES DE PHOTODISSOCIATION	28
1 - Introduction	28
2 - Expérience de photodissociation	35
3 - Résultats	36
4 - Etude des états électroniques de O_2^+	41
4.1 - Structure électronique de O_2^+	41
4.2 - Calcul des positions des limites de dissociation	42
4.3 - Etude de la possibilité de photodissociation des divers états électroniques de O_2^+ .	43
4.3.1- état $X^2\Pi_g$:	43
4.3.2- état $2^2\Pi_u$ (III)	47
4.3.3- état $2^2\Delta_g$	49
4.3.4- états $^2A^2\Pi_u$, $^2\Phi_u$ et $c^4\Sigma_u^-$	49
4.3.5- état $b^4\Sigma_g^-$	51

	Page
5 - Etude du déplacement observé des positions des pics	
5.1 - Déplacement instrumental.....	63
5.2 - Etude de l'effet de la rotation sur les photo- fragments de faible W	63
5.3 - Etude expérimentale de la variation de l'écart observé en fonction de l'énergie W	65
5.4 - Détermination de l'angle ϵ de rotation	66
6 - Effet de l'énergie thermique de rotation à W quasi-nul	69
7 - Etude de la structure fine de l'état $a^4\Pi_u$ de O_2^+	72
8 - Structure fine de l'atome neutre d'oxygène dans l'état 3P	74
9 - Prédissociation	
9.1 - Aperçu général	76
9.2 - Règles de sélection pour la prédissociation ...	77
9.3 - Prédissociation des niveaux rovibroniques d'un état électronique par le continuum d'un autre état électronique	77
9.4 - Mise en évidence d'une prédissociation par la technique d'analyse en énergie des photofrag- ments	78
9.5 - Prédissociation par effet tunnel à travers la barrière de potentiel rotationnelle	81
10 - Populations relatives des niveaux vibrationnels de O_2^+ ($a^4\Pi_u$).....	85
10.1 - Population par ionisation directe	85
10.2 - Population due aux cascades	87
11 - Sections efficaces de photodissociation	98
11.1 - Fraction d'ions collectés	98
11.2 - Détermination de sections efficaces relatives de photodissociation	100
12 - Améliorations techniques nécessaires	103
12.1 - Amélioration de la résolution en énergie et en angle	103
12.2 - Chambre d'interaction à un potentiel	104
12.3 - Une nouvelle source d'ions	104
12.4 - Nouveau détecteur	104
CHAPITRE IV - CONCLUSION.....	106

INTRODUCTION

Le désir de développement des techniques pour l'étude des spectres des ions moléculaires représente une préoccupation permanente pour les spectroscopistes. Les méthodes traditionnelles de spectroscopie électronique ont été utilisées avec un succès considérable tant qu'il s'agissait des ions diatomiques. Ainsi, beaucoup d'ions ont été étudiés à partir de leur spectre d'absorption et d'émission dans le visible ou l'ultraviolet et surtout en émission à la suite d'une décharge électrique. Cependant, cette méthode ne permet pas d'étudier des états non radiatifs. La spectroscopie des photoélectrons a été très appréciable pour la détermination des énergies des états électroniques et de leurs structures vibrationnelles pour un grand nombre d'ions.

Les études de dissociation des ions après absorption de photon peuvent être considérées comme complémentaires à la spectroscopie d'absorption des ions. Elles constituent une méthode très simple pour l'étude des états des ions gazeux qui ne sont pas observés en spectroscopie d'émission.

Cependant, est-ce là leur seul avantage ?

En fait, la photodissociation des ions présente une grande importance dans plusieurs nouveaux domaines de la recherche pour les raisons suivantes :

1) des calculs théoriques approchés pourront être faits pour des sections efficaces de photodissociation pour les systèmes simples et il est essentiel de développer des données expérimentales en vue d'une comparaison avec les prévisions théoriques ;

2) un test rigoureux de la dissociation unimoléculaire est obtenu par la possibilité d'exciter avec un photon d'énergie bien connue un niveau vibrationnel déterminé d'un état quasi-lié ;

3) des expériences de photodissociation à haute résolution vont permettre l'identification des niveaux rovibrationnels, ce qui conduit à la connaissance de l'énergie de liaison de l'état absorbant dans le cas des ions simples ;

4) la distribution angulaire des photofragments avec une lumière polarisée permettra de connaître la symétrie de la transition ainsi que d'identifier l'état répulsif ;

5) la possibilité de déterminer avec assez de précision la population des niveaux vibrationnels des états excités d'un faisceau d'ions préparés de façon différente est caractéristique de cette technique.

En raison de l'intérêt considérable des études de photodissociation, la quasi-totale absence des données expérimentales devrait être attribuée au manque de méthodes adéquates et sensibles permettant de les observer. Ainsi, les mesures de masse, d'énergie et de densité de particules neutres ou chargées qui caractérisent le processus de photodissociation ne sont pas aussi performantes que les mesures de fréquence, de durée et d'intensité de la lumière ; à cela s'ajoute le fait que les sections efficaces de photodissociation sont plutôt faibles. D'autre part, ces expériences ont toutes la difficulté intrinsèque qui est de séparer les photofragments d'autres fragments qui se produisent simultanément et qui proviennent d'autres phénomènes. Des calculs théoriques ainsi que des mesures de la section efficace de photodissociation de H_2^+ et sa variation en fonction de la longueur d'onde ont été faits ⁽²⁵⁾ ⁽⁷⁶⁾². Ozenne, Pham et Durup ⁽⁵⁹⁾ ont obtenu des spectres d'énergie cinétique de H^+ produits par photodissociation des ions H_2^+ accélérés à 4 keV par un laser à rubis polarisé. Des structures correspondant aux niveaux vibrationnels des ions primaires ont été observées ⁽⁶⁰⁾. Van Asselt, Maas et Los ⁽⁷⁴⁾ ont encore étudié la photodissociation de H_2^+ avec une meilleure résolution. Les ions étaient accélérés à 10 keV et la source de lumière était un laser à Argon ionisé. Dunbar ⁽²¹⁾ s'est surtout intéressé à la photodissociation des ions moléculaires polyatomiques (CH_3^+ , Cl^+ , N_2O^+ etc..) Les ions fragments étaient détectés par la technique de la résonance cyclotronique ionique. Moseley, Cosby, Bennett et Peterson ⁽¹⁶⁾ ⁽⁵⁴⁾ ⁽⁵⁵⁾ ont étudié la photodissociation des ions négatifs et plus récemment ils ont élargi leur étude aux ions moléculaires positifs des gaz rares ⁽⁵⁰⁾. Ces mêmes ions ainsi que d'autres à plus de deux atomes ont été photodissociés par Carrington, Sarre et Milverton ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾. Egalement, Vestal et Futrell ⁽⁸⁹⁾ et

Vestal, Eyring, Mauclaire et Futrell (90) (47) ont étudié la photodissociation d'une série d'ions moléculaires positifs et négatifs en utilisant un double spectromètre de masse quadripolaire. Enfin, on peut citer la photodissociation de O_2^+ (70) qui fait l'objet de cette thèse.

Pour résumer, on peut dire que la photodissociation par laser des ions moléculaires connaît actuellement une large expansion. Elle a été poursuivie et développée jusqu'à aujourd'hui par deux méthodes différentes et complémentaires (28) :

a) mesure des sections efficaces totales à des longueurs d'onde d'excitation variables,

b) enregistrement des photofragments en fonction de leur énergie à une longueur d'onde fixée.

A ces deux méthodes d'étude, on peut ajouter maintenant une troisième méthode qui vient d'apparaître et qui pourrait représenter un grand pas dans le développement des techniques de photodissociation des ions, c'est la spectroscopie des photofragments de seuil (53).

Le but essentiel de ce travail sera d'étudier la photodissociation des ions moléculaires par la méthode (b) en insistant particulièrement sur O_2^+ .

Les paragraphes qui vont suivre comprendront le principe de la technique ainsi qu'une description de l'appareil utilisé ; d'autres paragraphes seront consacrés aux généralités concernant la technique et l'expérience ; la photodissociation des ions hydrogène sera évoquée au chapitre 2. Le chapitre 3 sera consacré à l'étude des divers états électroniques de O_2^+ , en vue de l'identification de l'état absorbant. Il comprendra une étude des différentes particularités présentes dans les spectres de photodissociation de O_2^+ . Le chapitre 4 sera la conclusion et donnera une analyse des données que permet d'obtenir cette technique et de ses domaines d'application.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES EXPERIENCES DE PHOTODISSOCIATION DES IONS MOLECULAIRES

1 - PRINCIPE DE L'EXPERIENCE. SPECTROSCOPIE DE TRANSLATION

Le principe fondamental de cette expérience est simple et identique à celui des expériences de spectroscopie de prédissociation d'ions métastables (32) (33) (46).

Supposons que l'absorption d'un photon fasse passer un ion moléculaire d'un niveau vibronique lié à un niveau du continuum vibrationnel d'un état excité, par exemple un état complètement répulsif comme dans le cas de H_2^+ ($1s \sigma_g \rightarrow 2p \sigma_u$), représenté sur la fig. 1. Le niveau atteint est caractérisé par l'excès d'énergie W au-dessus de la limite de dissociation. W apparaîtra comme l'énergie totale de translation des deux fragments dans le référentiel du centre de masse de l'ion parent, et c'est précisément cette grandeur que l'on mesurera.

(46) En spectroscopie de prédissociation d'ions métastables (32) (33), ceux-ci sont formés dans la source d'ions et se dissocient spontanément après avoir été accélérés. Ici, en spectroscopie des photofragments d'ions excités par laser, les ions à l'état fondamental ou dans un état métastable de longue durée de vie sont d'abord accélérés puis rencontrent le faisceau laser qui provoquera leur dissociation. Dans les deux cas un phénomène parasite est la dissociation des ions induite par collision sur les molécules de gaz résiduel.

Pour la détermination de W , les ions fragments peuvent être analysés soit en énergie de translation (par un analyseur électrostatique), soit en quantité de mouvement (par un analyseur électromagnétique). La vitesse de l'ion parent de masse M et d'énergie cinétique T_0 est donnée par :

$$v = \left(\frac{2T_0}{M} \right)^{1/2} \quad (1)$$

En raison de cette vitesse initiale, l'excès d'énergie W sera transformé en énergie cinétique des fragments dans le système du laboratoire (système "L") tout en s'amplifiant.

Dans le cas d'une molécule quelconque, sa quantité de mouvement dans le système "C.M." est nulle. Les deux fragments volent, dans le système "C.M.", sous l'effet de l'énergie W , chacun dans un sens avec une quantité de

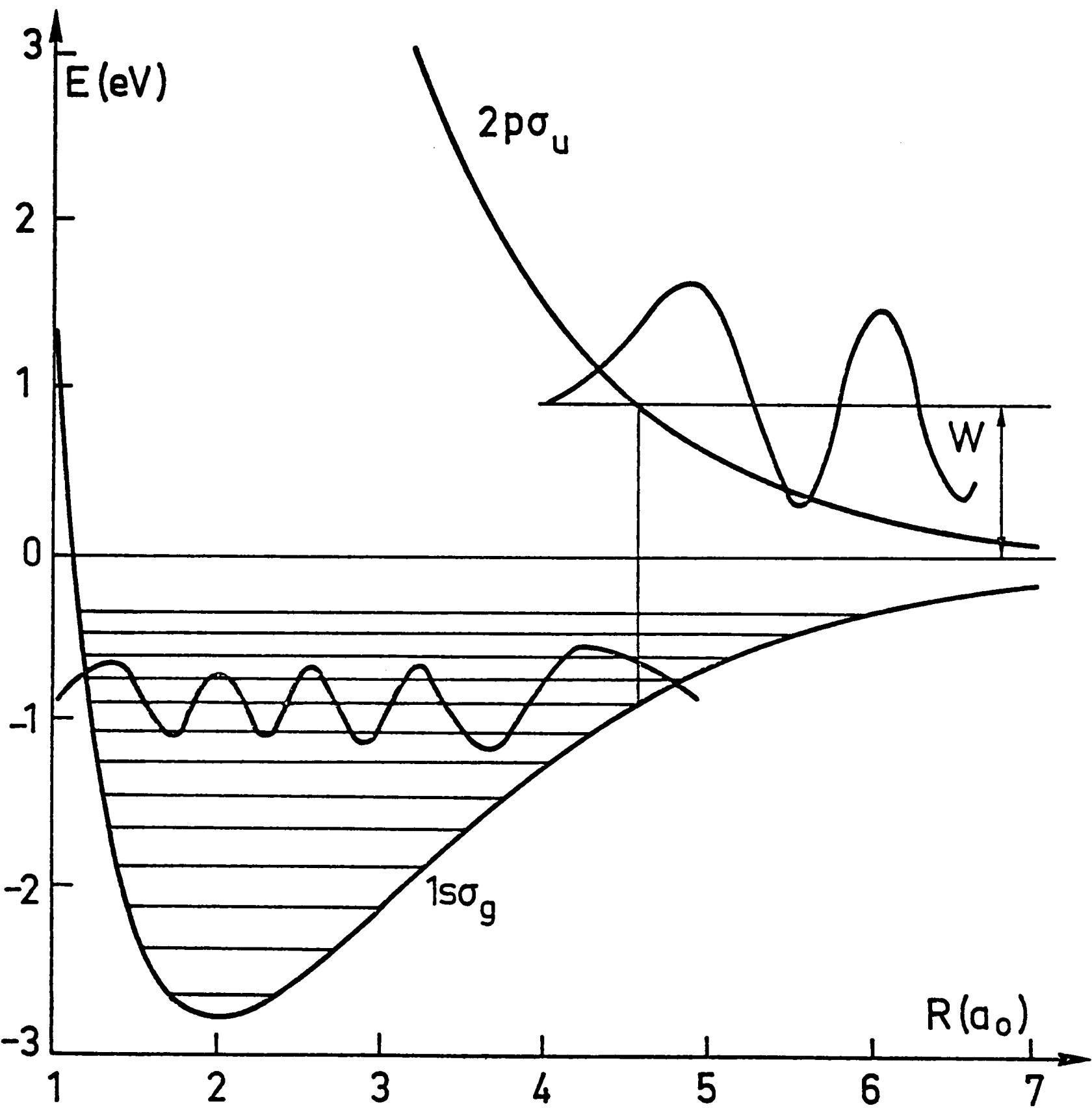


Fig. 1

mouvement égale mais opposée (Fig. 2).

Soient m et m' les masses des deux fragments de vitesse \vec{u} et \vec{u}' respectivement dans le système "C.M.". On peut écrire :

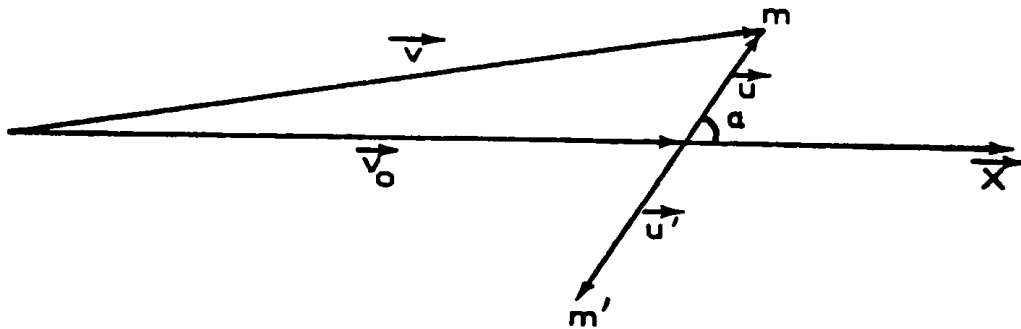


Fig. 2

$$m \vec{u} + m' \vec{u}' = 0$$

D'autre part :

$$W = \frac{1}{2} m u^2 + \frac{1}{2} m' u'^2 \quad (2)$$

Si on remplace u' par sa valeur en fonction de u , l'expression (2) devient :

$$\frac{1}{2} m u^2 = \frac{M-m}{M} W \quad (3)$$

L'expression (3) définit la vitesse u , dans le système "C.M." de la particule de masse m .

La vitesse finale v dans le système "L" se calcule d'après une formule simple de trigonométrie qui donne le carré d'un côté dans un triangle quelconque (Fig. 2)

$$v^2 = v_0^2 + u^2 \pm 2 u v_0 \cos \alpha \quad (4)$$

Le signe est + ou - selon que u est dans le même sens ou dans le sens opposé à v_0 ; $\alpha = (u, v_0)$ est toujours aigu.

L'énergie cinétique T à laquelle apparaît le fragment dans le système "L" sera, d'après (4) :

$$T = \frac{m}{M} T_0 \pm \sqrt{\frac{4(M-m)m}{M^2} W T_0} \cos \alpha + \frac{M-m}{M} W \quad (5)$$

Dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire ($m = \frac{M}{2}$) ; (5) devient :

$$T = \frac{T_0}{2} \pm \sqrt{W T_0} \cos \alpha + \frac{W}{2} \quad (6)$$

D'après (5) et (6), à chaque valeur W de l'énergie cinétique dans le système "C.M." correspondent si $\alpha \approx 0$ deux valeurs de l'énergie cinétique dans le système "L" ; le spectre de photodissociation comprendra donc deux parties, une vers l'avant et l'autre vers l'arrière, correspondant respectivement aux deux valeurs de T obtenues avec les signes + et -. Ces deux valeurs sont symétriques par rapport à $\frac{T_0}{2}$ qui est l'énergie cinétique initiale du fragment, si W est négligeable devant T_0 .

Cette méthode a été appliquée à l'étude des phénomènes de dissociation. La distribution en énergie cinétique des fragments est mesurée dans le système "L" et sera transformée par la suite dans le système "C.M." de la molécule originale (voir § 5). De cette façon, on peut obtenir une information sur la dynamique de la dissociation ; l'énergie cinétique W dans le système "C.M." permet de déterminer directement l'énergie de liaison de la molécule, avant l'absorption de la lumière (Fig. 1). La distribution angulaire des photofragments met en évidence la symétrie de la transition optique. Cela permet de conclure que l'information recueillie par la spectroscopie de translation est très détaillée.

2 - DESCRIPTION DE L'APPAREIL

Le dispositif expérimental ayant été décrit à plusieurs reprises (59) (60) (61) (62) (70), nous allons nous contenter dans ce travail d'une brève description.

La figure 3 montre un schéma de l'appareil ; le spectromètre de masse qu'on avait utilisé a été construit dans le laboratoire par Pham D. pour étudier les dissociations unimoléculaires et induites par collisions. Les ions sont formés dans une source classique de type Nier qui livre des électrons d'énergie contrôlable (0-100 eV) qui ionisent la molécule neutre. Cette source est maintenue à un potentiel $T_0 > 0$ qui sera transformé en énergie d'accélération en dehors de cette source.

Les fentes P_1 , P_2 , S_1 , S_2 , S_3 définissent l'ouverture angulaire des faisceaux primaire et secondaire. L'ensemble des doubles paires de plaques permettent de corriger les défauts d'alignement des fentes. Le secteur magnétique permet d'analyser en énergie ou en impulsion les ions produits qui seront détectés avec une cage de Faraday pour les courants intenses ($> 10^{-12}$ A) ou par un multiplicateur d'électrons pour les courants faibles.

Nous avons utilisé, comme source de photons, deux lasers pulsés dont nous allons discuter les caractéristiques essentielles.

3 - CARACTERISTIQUES DES LASERS UTILISES

3.1 - Laser à rubis relaxé

La lumière émise de longueur d'onde $\lambda = 6943 \text{ \AA}$ est monochromatique, pulsée et linéairement polarisée. Chaque éclair dure environ 500 μs et comprend environ 200 impulsions lumineuses ; la durée de chacune est de l'ordre de la microseconde et son énergie moyenne 50 mJ. L'énergie disponible à la sortie est environ 10 J par éclair, ce qui correspond à $3,5 \cdot 10^{19}$ photons par éclair (énergie du photon : 1,7857 eV) ou $1,75 \cdot 10^{17} \text{ hv}$ par impulsion. La fréquence de répétition est limitée à 1 éclair/mn afin de

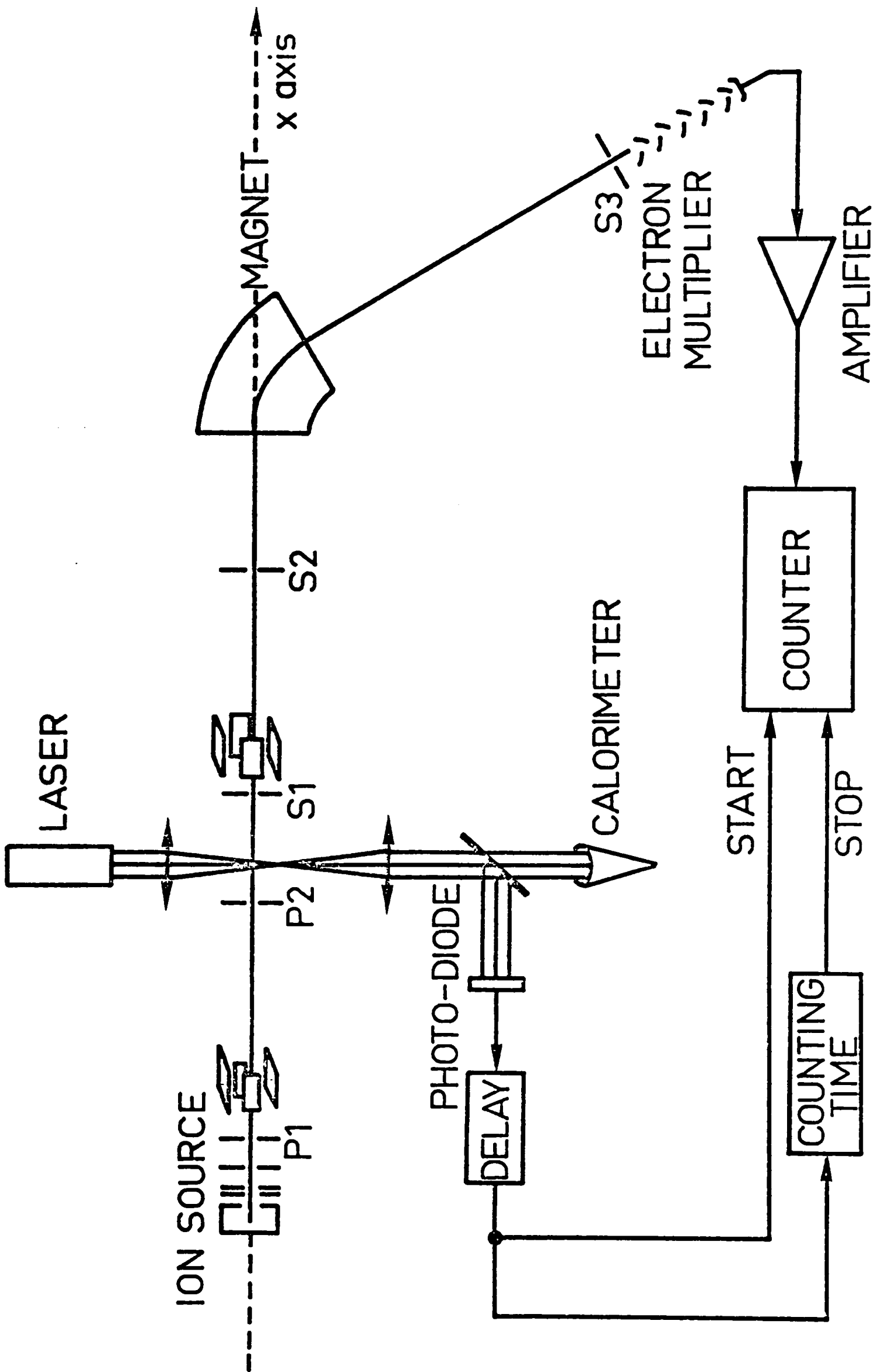


Fig. 3

permettre le refroidissement du barreau de rubis. Le faisceau laser est disposé perpendiculairement au trajet des ions primaires et sa dimension (cercle de diamètre 1 cm) est ramenée à celle du faisceau d'ions (0,1 x 1 cm), ce qui donne une section droite du faisceau laser dans la zone d'interaction de surface $0,1 \text{ cm}^2$. Le flux de photons sera :

$$\Phi = \frac{1,75 \cdot 10^{17}}{0,1 \times 10^{-6}} = 1,75 \cdot 10^{24} \text{ h}\nu / (\text{cm}^2 \text{ sec})$$

Vu la fréquence de répétition très faible, les expériences de photodissociation avec le laser à rubis nécessitent un temps très long (8 heures pour l'expérience de la fig. 10) et nous ne sommes pas sûrs que les conditions expérimentales restent identiques pendant ce temps. Cela explique la nécessité d'utiliser un détecteur multianode comme on va voir plus loin.

3.2 - Laser à colorants

Nous avons utilisé un laser à colorants pompé par flash qui délivre des impulsions lumineuses de durée $0,8 \mu\text{s}$ environ. La longueur d'onde émise est accordable dans le domaine du visible et du proche ultraviolet (en doublant la fréquence). L'énergie lumineuse maximum d'une impulsion est obtenue avec la rhodamine 6G à $\lambda = 6000 \text{ \AA}$; cette énergie, de 20 mJ, diminue ensuite rapidement au bout de quelques milliers d'éclairs. Le faisceau laser, également polarisé linéairement, a un diamètre de 3 mm et la fréquence de répétition maximum est de 20 Hz.

4 - RESOLUTIONS ANGULAIRE ET ENERGETIQUE

4.1 - Résolution angulaire

Cette résolution est définie par les dimensions (hauteur et largeur) des fentes disposées perpendiculairement à la trajectoire des ions. Elle définit l'angle maximum de déviation, dans le système "L", des ions qui peuvent être détectés.

D'après la fig. 4, les ouvertures angulaires des faisceaux primaire et secondaire dans les deux directions perpendiculaires à la direction d'analyse X sont ⁽⁶²⁾ :

$$\alpha(P_Y) = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ rad.}$$

$$\alpha(P_Z) = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ rad.}$$

$$\alpha(S_Y) = 10 \cdot 10^{-3} \text{ rad.}$$

$$\alpha(S_Z) = 21 \cdot 10^{-3} \text{ rad.}$$

P signifie primaire et S secondaire ; Y est la direction dans la hauteur des fentes et Z dans la largeur.

Par suite, l'angle maximum de déviation dans le système "L" sera :

$$D_{\max}(Y) = \frac{1}{2} (\alpha_{P_Y} + \alpha_{S_Y}) = 9 \text{ mrad.}$$

$$D_{\max}(Z) = \frac{1}{2} (\alpha_{P_Z} + \alpha_{S_Z}) = 13 \text{ mrad.}$$

A partir de ces valeurs dans le système "L", nous pouvons calculer, sans difficulté, les angles maximum de collection dans le système "C.M.". En effet, si v_0 est la vitesse initiale (avant l'absorption du photon) de l'ion fragment dans le système "L" et u_0 la valeur maximum de la vitesse dans le système "C.M.", due à l'excès d'énergie W_0 , telle que les ions éjectés dans toutes les directions soient collectés, on peut écrire (voir fig. 20) :

$$D_{\max}(Y) = \frac{u_0}{v_0} \tag{7}$$

Dans la direction Z, u_0 aura une valeur légèrement différente ; cependant, pour la facilité du calcul, nous allons considérer que :

$$D_{\max}(Y) = D_{\max}(Z) = 10 \text{ mrad.}$$

F. L. : faisceau laser
dimensions en mm

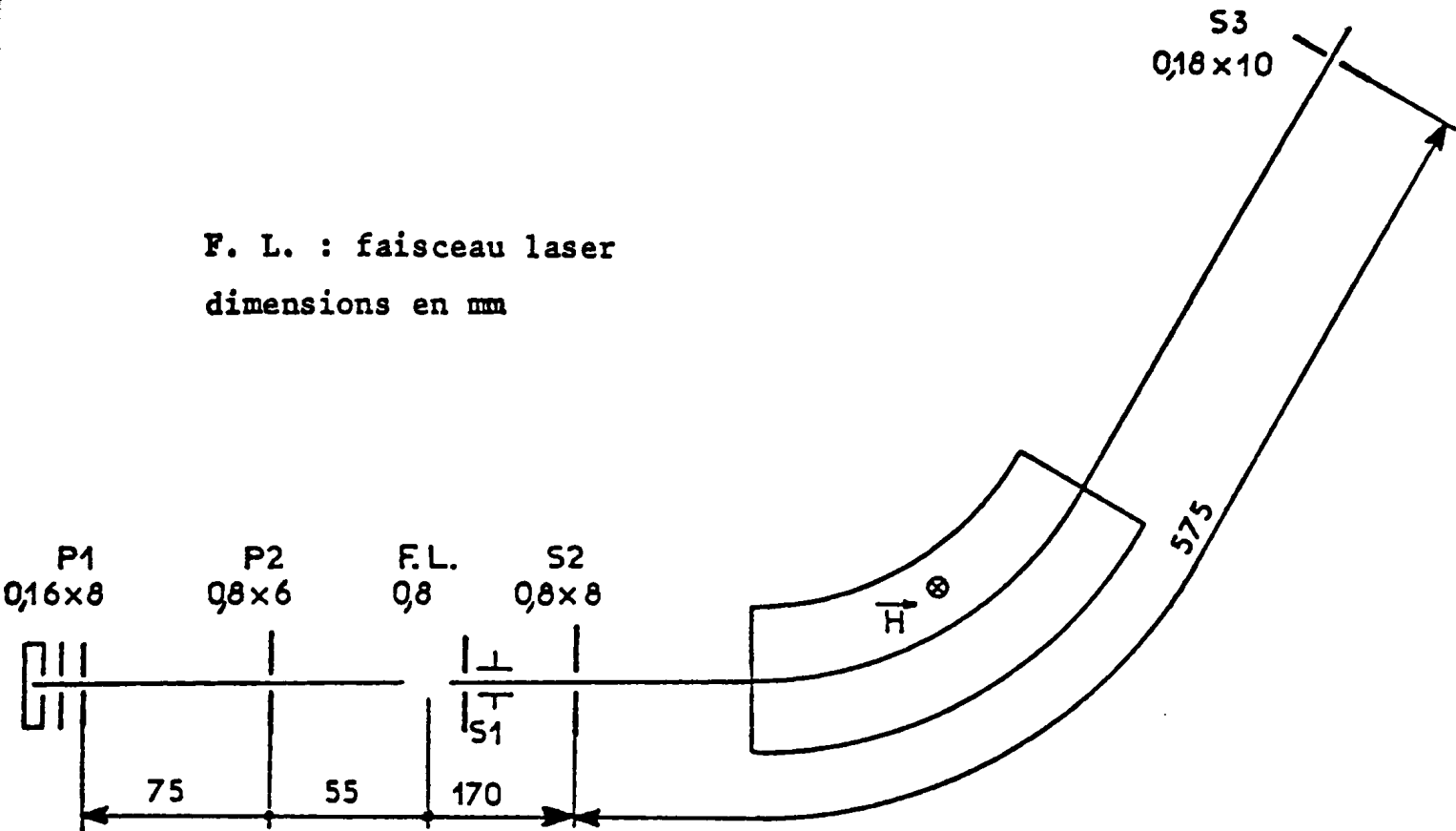


Fig. 4

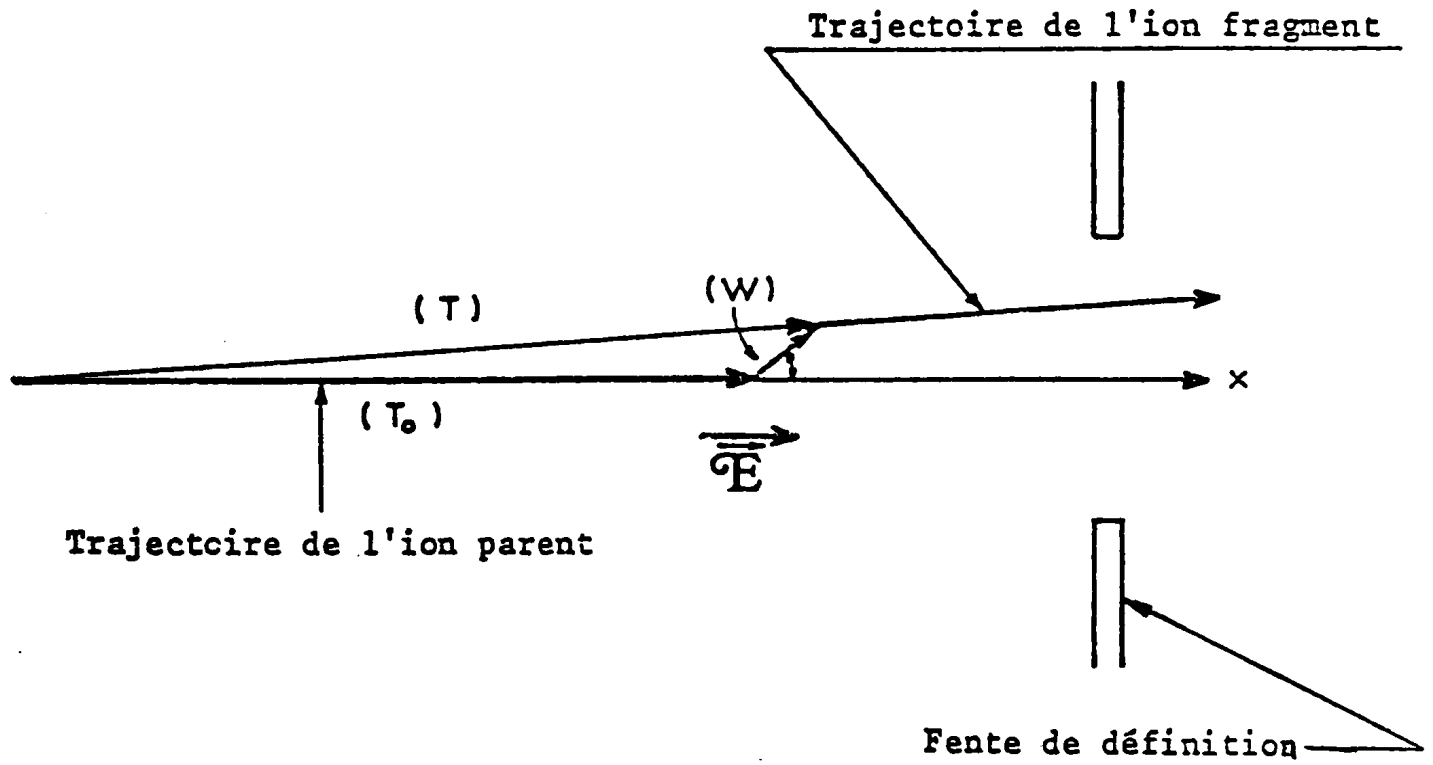


Fig. 5

Dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire, l'expression (7) devient :

$$D_{\max} = \sqrt{\frac{W_0}{T_0}} \quad (8)$$

Pour toutes les valeurs $W < W_0$, les ions fragments sont collectés quelle que soit leur direction d'éjection et sont comptés moitié vers l'avant et moitié vers l'arrière.

D_{\max} et T_0 étant connus, on peut déterminer W_0 .

Pour $T_0 = 2000\text{eV}$ et $D_{\max} = 10$ mrad. on aura $W_0 = 0,20$ eV. Dans le cas où l'énergie $W > W_0$, les ions fragments ne sont pas collectés pour toutes les directions d'éjection. On peut assimiler en première approximation l'angle solide de collection à un cône de demi angle au sommet α_0 , dans le système "C.M." et d'axe l'axe de X, avec (voir fig. 20)

$$\sin \alpha_0 = \frac{u_0}{u} \quad \text{soit} \quad \sin \alpha_0 = \sqrt{\frac{W_0}{W}} \quad (9)$$

En tenant compte de (8), on aura :

$$\alpha_0 = \text{Arc sin} \sqrt{\frac{T_0}{W}} D_{\max} \quad (10)$$

D'autre part, étant donné que le secteur magnétique analyse la composante suivant X de l'impulsion, les photofragments qui sont formés avec un excès d'énergie W apparaissent, d'après la formule (6), entre les valeurs $\frac{T_0}{2} + \sqrt{W T_0}$ et $\frac{T_0}{2} + \sqrt{W T_0} \cos \alpha_0$ de l'énergie. Dans le cas d'une mauvaise résolution angulaire α_0 devient grand, et les différentes composantes du spectre de vitesses des fragments se recouvrent. Le spectre observé sera moins net et plus difficile à exploiter. Ainsi, une bonne résolution angulaire est indispensable pour que l'on puisse séparer les structures correspondant aux divers niveaux vibrationnels de l'ion parent.

4.2 - Résolution en énergie

La résolution en énergie d'un secteur magnétique a pour expression (23) :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{2} \frac{F_1 + F_2}{R_E} \quad (11)$$

T étant l'énergie cinétique de l'ion analysé,
F₁ et F₂ les largeurs respectivement des fentes source et collecteur qui correspondent aux foyers de l'analyseur.

Ainsi (voir fig. 4) :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{2} \frac{0,16 + 0,18}{210} = 8.10^{-4}$$

Nous avons vérifié, en mesurant la largeur à mi-hauteur du courant d'ions primaires O₂⁺, que la résolution expérimentale dans le cas de O₂⁺ est 9,4 10⁻⁴.

5 - RELATION H ↔ W

Dans le cas où l'analyseur énergétique est un secteur magnétique, les spectres de photodissociation sont obtenus en faisant varier le champ magnétique. Ainsi, afin d'identifier les structures observées ou de repérer une structure attendue, nous sommes amenés à calculer l'expression de l'énergie cinétique W en fonction du champ magnétique et inversement. La formule générale de spectrométrie de masse s'écrit :

$$H^2 R^2 = \frac{2MT}{e} \quad (12)$$

T étant l'énergie cinétique (en eV) de la particule analysée, de masse M, dans le système "L",

R le rayon du secteur magnétique,

e la charge de l'électron = $1,6021 \cdot 10^{-19}$ Coulomb,

H le champ magnétique d'analyse

Pour une valeur W de l'énergie cinétique dans le système "C.M.", l'énergie cinétique correspondant dans le système "L" sera, d'après (6) :

$$T = \frac{T_0}{2} + \sqrt{WT_0} + \frac{W}{2} \quad (\alpha \approx 0^\circ)$$

ou
$$W + 2\sqrt{T_0} \sqrt{W} - (2T - T_0) = 0$$

C'est une équation du second degré en \sqrt{W} ; les solutions sont :

$$\sqrt{W} = -\sqrt{T_0} \pm \sqrt{T_0 + (2T - T_0)}$$

La solution valable sera :

$$\sqrt{W} = \sqrt{2T} - \sqrt{T_0} \quad (13)$$

L'autre solution est à rejeter car elle donne une valeur $\sqrt{W} < 0$ ce qui est absurde.

D'autre part, l'équation (12) permet d'écrire :

$$\left(\frac{H}{H_0}\right)^2 = \frac{T}{T_0/2}$$

H_0 étant la valeur du champ magnétique d'analyse des ions fragment d'énergie cinétique nulle dans le système "C.M." ($W = 0$).

d'où
$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{\frac{2T}{T_0}}$$

ainsi
$$\frac{H - H_0}{H_0} = \frac{\sqrt{2T} - \sqrt{T_0}}{\sqrt{T_0}}$$

En remplaçant $\sqrt{2T} - \sqrt{T_0}$ par sa valeur, on aura :

$$\frac{H - H_0}{H_0} = \sqrt{\frac{W}{T_0}}$$

ce qui donne :

$$W = \left[\frac{(H - H_0)}{H_0} \right]^2 T_0 \text{ soit } W = \left(\frac{\Delta H}{H_0} \right)^2 T_0 \quad (14)$$

On remarque que deux valeurs du champ magnétique symétriques par rapport à H_0 correspondent à une même énergie W dans le système "C.M.", donc à une même structure ; ainsi, les structures attendues peuvent être étudiées, en spectroscopie de translation, soit vers l'avant ($H > H_0$), soit vers l'arrière ($H < H_0$). Chaque spectre de photodissociation comprend deux branches : un spectre avant et un spectre arrière qui sont symétriques par rapport à H_0 . Par ailleurs, la valeur de H_0 est déterminée expérimentalement en prenant le milieu des pics homologues obtenus vers l'avant et vers l'arrière.

6 - CALCUL DU NOMBRE D'IONS PHOTODISSOCIES

Le nombre d'ions photodissociés à partir d'un niveau vibrationnel donné est égal au produit de la probabilité d'absorption par le nombre d'ions dans ce niveau traversant le faisceau laser. Ce dernier terme dépend, dans le cas des états métastables, du temps de transit de l'ion parent depuis sa formation dans la source jusqu'à son interaction avec le faisceau laser. Dans le cas des ions moléculaires hydrogène, les ions sont formés dans l'état stable $X^2\Sigma_g^+$ dont la durée de vie est très longue. Dans le cas de l'ion O_2^+ , bien que la durée de vie de l'état initial $a^4\Pi_u$ soit longue ($> 10^{-3}$ sec) (75), le temps de transit intervient pour permettre d'évaluer la population de cet état due aux cascades à partir d'autres états excités de durée de vie relativement courte (cf. chap. 3 § 10).

Nous allons discuter successivement le temps de transit, le nombre d'ions susceptibles de se photodissocier au moment de l'interaction avec le laser à partir d'un niveau vibrationnel donné et la probabilité d'absorption.

6.1 - Temps de transit des ions primaires et secondaires dans le spectromètre

Les ions moléculaires sont formés dans la source. Ils sont extraits par un potentiel de quelques volts (3V) appliqué sur des plaques

situées à 1,5 mm de l'endroit où sont formés les ions. Après extraction, les ions parcourent une distance de 130 mm pour atteindre le faisceau laser avec une énergie cinétique T_0 . Ainsi, les ions primaires mettent en certain temps avant d'entrer en interaction avec le laser. Ce temps prend de l'importance dans le cas des ions moléculaires qui sont formés dans la source dans plusieurs états électroniques métastables de durées de vie différentes, aussi permet-il de sélectionner ceux parmi ces états qui sont susceptibles de donner un spectre de photodissociation. Ainsi, les états dont la durée de vie est faible devant ce temps ne resteront pas significativement peuplés au moment de rencontrer le faisceau laser, même s'ils le sont à la formation, et ne pourront pas, par la suite, participer à un éventuel spectre de photodissociation.

Le temps total de transit des ions primaires O_2^+ est d'environ 1,7 μ sec. Le temps que mettent les ions fragment pour aller depuis leur formation dans la zone d'interaction avec le laser jusqu'au détecteur est d'environ 6,7 μ sec pour une énergie d'accélération $T_0 = 2000$ eV. Ce temps définit le délai nécessaire avant l'ouverture du compteur. Son rôle est important dans le cas des impulsions lumineuses de courte durée ($< 10^{-6}$ sec).

6.2 - Calcul du nombre d'ions susceptibles de se photodissocier

Considérons un faisceau d'ions moléculaires d'intensité I (en ions/sec). Si τ est la durée de l'impulsion laser, le nombre d'ions qui voient la lumière sera $I\tau$. C'est le nombre d'ions primaires qui peuvent se photodissocier dans le cas où l'état initial est le seul état électronique du faisceau d'ions (ex. H_2^+ , D_2^+ , HD^+). Cependant, et d'une façon générale, l'état électronique absorbant ne constitue qu'une fraction f du faisceau primaire (33 % pour O_2^+ a $^4\Pi_u$) (73). Si maintenant p_v est la population du niveau vibrationnel v de l'état absorbant, le nombre d'ions qui peuvent se photodissocier à partir de ce niveau sera :

$$n_v = f I \tau p_v$$

6.3 - Probabilité d'absorption

C'est la probabilité qu'a un ion qui rencontre le faisceau laser d'absorber un photon. Il est clair que cette probabilité dépend de la section efficace d'absorption à la longueur d'onde du photon ainsi que du flux de photons vu par l'ion. Si τ est la durée de l'impulsion du faisceau laser, on voit que l'on peut distinguer deux cas :

1) le temps de parcours de l'ion dans le faisceau laser est inférieur à la durée de ce dernier (ex. laser à rubis relaxé, laser à colorants pompé par flash, etc...);

2) le temps de parcours de l'ion est supérieur à τ (ex. laser à azote ou hydrogène, laser à colorants pompé par le laser à azote, etc...).

Dans ce dernier cas, chaque ion qui rencontre le faisceau laser voit la totalité de la lumière (les ions qui sont situés au bord du faisceau laser et qui auront le temps, pendant l'impulsion, de quitter l'espace éclairé par le faisceau lumineux seront compensés par un nombre égal d'ions qui entrent dans le faisceau).

Dans la suite des calculs, nous allons envisager le premier cas, qui concerne nos propres expériences de photodissociation. Soit Φ le flux de photons (voir § 4) et soit Δt le temps de passage de l'ion dans le faisceau laser ; chaque ion verra un nombre de photons/cm² qui est $\Phi \Delta t$. Si $\sigma(\nu)$ est la section efficace (moyennée sur les couples J, M_J) d'absorption d'un photon à partir du niveau vibrationnel ν et à la longueur d'onde utilisée, la probabilité qu'a un ion d'absorber un photon, lorsque cette probabilité est faible par rapport à l'unité, est donnée par :

$$P_0 = \sigma(\nu) \Phi \Delta t$$

Dans le cas général, nous pouvons diviser le temps d'interaction Δt en n parties égales δt ; la probabilité d'absorption dans chaque élément de temps sera $p_0 = \sigma(\nu) \Phi \delta t$; elle sera d'autant plus faible que δt est faible ou que n est grand. La probabilité de non-absorption dans le temps Δt sera :

$$1 - P = (1 - p_0)^n = e^{-np_0}$$

quand n est grand, d'où :

$$P = 1 - e^{-P_0}$$

C'est l'expression de la probabilité d'absorption dans le cas général.

Cette expression est facile à calculer dans le cas où le flux lumineux ne varie pas dans le temps. Cependant, ce calcul devient beaucoup plus compliqué si l'on veut tenir compte de la variation temporelle de la lumière émise. Un calcul a été fait ⁽⁶²⁾ dans le cas simple d'une impulsion lumineuse triangulaire ; la variation du flux de lumière est alors linéaire en fonction du temps. Dans notre travail, nous allons considérer le flux lumineux comme constant et égale à sa valeur moyenne pendant l'impulsion laser.

Le nombre d'ions photodissociés à partir du niveau vibrationnel v sera alors :

$$N = f \int_0^{\tau} p_v P = f \int_0^{\tau} p_v (1 - e^{-\sigma(v)\Phi\Delta t}) \quad (15)$$

Dans le cas où la probabilité de transition est faible, l'expression (15) devient :

$$N = f \int_0^{\tau} p_v \sigma(v)\Phi\Delta t \quad (16)$$

Ces ions ne sont pas tous détectés et cela à cause de la résolution angulaire de l'appareil. Seulement une fraction représentée dans un spectre de photodissociation par la surface du pic correspondant au niveau vibrationnel v sera collectée. Un calcul détaillé de la fraction collectée sera donné plus loin (chap. III § 1).

7 - MISE EN EVIDENCE DE LA SYMETRIE DE LA TRANSITION

L'une des applications de la technique de photodissociation avec analyse en énergie des fragments est l'observation et l'étude des états dissociatifs. Dans ce sens, la connaissance de la direction, par rapport à l'axe internucléaire, du moment dipolaire de la transition qui entraîne la dissociation permet de déduire le moment orbital de l'état électronique dissociatif : en effet, une transition parallèle à l'axe internucléaire est permise entre deux états de même Λ et celle perpendiculaire est permise entre deux états tels que $\Delta\Lambda = \pm 1$. Dans les deux cas, les règles de sélection

pour l'absorption de la lumière permettent en outre d'écrire ⁽³⁸⁾ pour une molécule diatomique homonucléaire légère

$$\Delta S = 0 ; \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^- \quad g \leftrightarrow g \quad u \leftrightarrow u$$

Les types de laser que nous avons utilisés et qui sont polarisés linéairement se prêtent bien à de telles études.

7.1 - Cas d'une transition parallèle à l'axe internucléaire ($\xi = 0$)

C'est le seul cas observé jusqu'à présent dans nos spectres de photodissociation. La probabilité d'absorption est alors proportionnelle à $\cos^2 \alpha$, α étant l'angle que fait l'axe internucléaire de l'ion avec la direction de polarisation. Ainsi, la direction de dissociation la plus probable est celle de la polarisation. Nous pouvons distinguer deux cas

a) Polarisation parallèle à la direction d'analyse ($\chi = 0$)

Dans ce cas, la direction de dissociation la plus probable est celle d'analyse (fig. 5). La discrimination sur le nombre d'ions collectés due à la résolution angulaire est faible car la plus grande partie des ions sont dissociés dans un angle proche de la direction d'analyse, ainsi nous collectons la majeure partie des photofragments qui contiennent l'information sur l'état initial.

D'autre part, comme nous l'avons vu, la résolution énergétique permet de n'observer à chaque mesure qu'une partie des ions (la fraction comprise dans la bande passante en énergie) et permet alors de s'apercevoir de la variation de l'intensité du courant des photofragments qui sont compris dans l'angle maximum de collection et de localiser ainsi le pic.

b) Polarisation perpendiculaire à la direction d'analyse ($\chi = \pi/2$)

La direction de dissociation la plus probable fait l'angle $\pi/2$ avec la direction d'analyse ; la plus grande partie des ions fragment aura des trajectoires qui sortent de l'angle maximum de collection et seront perdus. Les ions collectés, en faible quantité, auront leur intensité maximum pour la direction d'éjection qui se rapproche le plus de la direction de polarisation. L'intensité correspondante sera d'autant plus faible que l'angle solide maximum de collection dans le

système "C.M." est plus petit ou que W est plus grand. Ainsi, les structures attendues à grand W seront fortement réduites dans le cas $\chi = \pi/2$; les différents pics se chevauchent et le spectre perd toute structure.

D'autre part, dans le cas où W diminue, l'angle maximum de collection augmente et pour $W \ll W_0$. (voir § 4), tous les fragments sont collectés et leur maximum apparaît à une énergie apparente nulle. Le spectre à $\chi = \frac{\pi}{2}$ semble donc, entre autres, un excellent moyen de vérifier la résolution angulaire.

Ainsi, une transition dont le moment dipolaire électronique est parallèle à l'axe internucléaire peut être mise en évidence par l'enregistrement des spectres de photodissociation avec une lumière dont la direction de polarisation est parallèle ou perpendiculaire à la direction d'analyse.

7.2 - Cas d'une transition perpendiculaire à l'axe internucléaire ($\xi = \frac{\pi}{2}$)

Ce cas se distingue du cas d'une transition parallèle, d'une part en ce que la direction de polarisation la plus favorable est inversée (le spectre est bien résolu pour $\chi = \frac{\pi}{2}$; il est d'intensité réduite et mal résolu pour $\chi = 0$), d'autre part en ce que l'anisotropie résultante est moindre car le moment dipolaire de transition a n'importe quelle orientation dans le plan perpendiculaire à l'axe internucléaire.

Nous allons voir dans le chapitre suivant l'application de cette discussion aux spectres de photodissociation de H_2^+ et D_2^+ . Les spectres de photodissociation de O_2^+ , donnés au chapitre III, confirmeront encore la discussion faite plus haut.

CHAPITRE II

PHOTODISSOCIATION DES IONS MOLECULAIRES HYDROGENE

En raison de sa simplicité, l'ion H_2^+ a été étudié en détail par différents auteurs tant du point de vue théorique qu'expérimental. Le fait que plusieurs de ses propriétés peuvent être traitées exactement dans l'approximation de Born-Oppenheimer nous permet d'avoir des résultats théoriques que l'on peut utiliser pour sonder et améliorer l'expérience. Ainsi, l'ion H_2^+ constitue le point de départ pour tester expérimentalement nos concepts sur plusieurs processus moléculaires.

Les positions des niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental de H_2^+ et D_2^+ ont été calculés ⁽¹²⁾ ⁽²⁴⁾ ; les facteurs de Franck-Condon pour l'ionisation directe à partir de l'état fondamental de la molécule neutre sont connus pour ces mêmes ions ⁽²⁴⁾ ⁽⁸⁵⁾ ; les sections efficaces de photodissociation sont données par Dunn ⁽²⁵⁾ pour les niveaux vibrationnels de H_2^+ et D_2^+ dans un large domaine de longueur d'onde.

Ainsi, la théorie donne les sections efficaces $\sigma(v)$ pour la photodissociation à partir d'un niveau vibrationnel unique v de H_2^+ ou D_2^+ tandis que l'expérience se fait avec un faisceau d'ions répartis sur tous les niveaux vibrationnels. Dans notre expérience, on suppose d'abord que les populations sont déterminées par les facteurs de Franck-Condon qui relie l'ion à la molécule dans son état fondamental. Ainsi, vu la précision de $\sigma(v)$, cette supposition peut être considérée comme la principale approximation dans les prédictions théoriques destinées à une expérience de photodissociation.

D'autre part, la surface de chaque pic est proportionnelle à deux quantités : la section efficace de photodissociation et la population de l'état initial. Il peut être, alors, un but expérimental de tester si les populations vibrationnelles suivent ou non le principe de Franck-Condon ; ou, en d'autres termes, si l'élément de matrice de la transition (ionisation) varie lentement ou d'une façon appréciable avec la distance internucléaire.

En fait, une modification des populations vibrationnelles peut être due à une autoionisation des états de Rydberg qui peuple de façon préférentielle certains niveaux vibrationnels. Une autre raison peut également conduire à une modification des populations vibrationnelles. Ainsi, il y a des sources d'ions (plasmatron) dans lesquelles les conditions sont différentes de l'équilibre thermique ; spécialement des réactions ion/molécule peuvent se produire et la genèse du faisceau d'ions H_2^+ extraits devient très embrouillée.

Plusieurs études expérimentales ont été faites sur la photodissociation des ions moléculaires hydrogène. Nous citons, en particulier, le travail de von Busch et Dunn ⁽⁷⁶⁾ dans lequel ils utilisent des faisceaux croisés d'ions et de lumière. Dans ce travail, ils ont mesuré la section efficace totale de photodissociation en fonction de la longueur d'onde entre 2472 et 13623 Å. A partir de ces mesures, ils ont pu calculer une distribution vibrationnelle différente de celle de Franck-Condon.

Le type d'expérience réalisé à Orsay ⁽⁵⁹⁾ et à Amsterdam ⁽⁷⁴⁾ attaque le problème d'un autre côté ; en effet, dans ces deux expériences, les photofragments sont analysés en énergie et on peut repérer les niveaux vibrationnels dont ils sont issus. La figure (6) montre un spectre de photodissociation de H_2^+ que nous avons obtenu avec un laser à rubis. Chaque pic permet d'obtenir, compte tenu de la fonction d'appareil, le produit $\sigma(v) p_v$; la valeur $\sigma(v)$ est connue d'après les calculs de Dunn ⁽²⁵⁾, on peut alors déterminer expérimentalement la population p_v . Cependant, la difficulté vient du fait que les pics successifs se recouvrent et il est difficile d'évaluer avec précision leur intensité relative.

Le programme de calcul ab initio ⁽²⁷⁾ ⁽⁶¹⁾ qui permet de reconstituer le spectre expérimental en tenant compte de tous les paramètres instrumentaux permet de déduire les populations relatives des différents niveaux vibrationnels quand on y introduit les sections efficaces calculées par Dunn.

Une discussion détaillée des résultats obtenus à partir de la photodissociation de H_2^+ , D_2^+ et HD^+ a été publiée ⁽⁶¹⁾ ⁽⁶²⁾. Nous nous contentons ici de faire les remarques complémentaires suivantes.

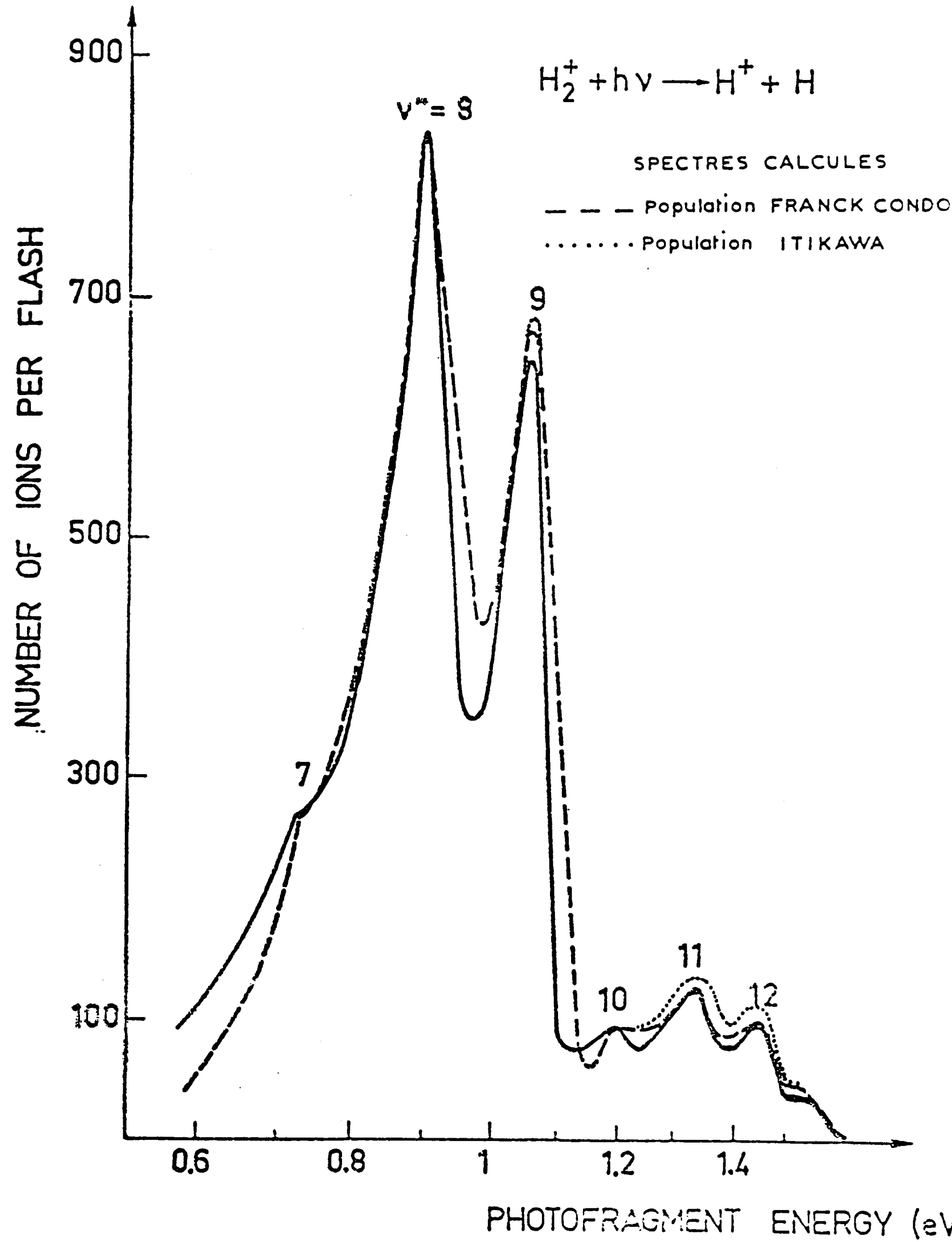


Fig. 6

a) Le programme de calcul permet de mettre en évidence des modifications dans la distribution vibrationnelle avec une grande précision ; cependant, cette modification est toujours inférieure à l'erreur expérimentale et statistique ; c'est le cas de la figure 6 qui montre les spectres calculés à partir des populations déterminées d'après le principe de Franck-Condon et celles données par Itikawa ⁽⁸⁵⁾. Cependant, le spectre expérimental (traits pleins sur la figure 6) ne permet pas d'affirmer que la population des divers niveaux vibrationnels est Franck-Condon ou non. La répétition de l'expérience un grand nombre de fois réduit l'erreur statistique et expérimentale et permet d'avoir des valeurs moyennes avec une bonne précision; mais cela n'était pas possible avec un laser à rubis dont la cadence de tir est très faible (1 éclair par minute). Cependant, l'utilisation du laser accordable, maintenant adapté à cette expérience, devrait permettre d'améliorer cette précision. Une autre solution, dont on parlera plus loin, réside dans l'utilisation d'un détecteur à galettes de microcanaux.

b) Dans le cas de la photodissociation avec un laser à rubis, les niveaux dissociés dont on veut comparer la population à celle de Franck-Condon sont peu peuplés, de l'ordre de quelques pour cent du courant total, dans ce cas une déviation par rapport à la population théorique qui restera certainement toujours faible, sera beaucoup plus difficile à vérifier que si l'on pouvait en observer les effets sur des niveaux plus peuplés ; d'autre part, l'étude de la déviation, restreinte dans notre cas à quelques niveaux vibrationnels consécutifs, devra s'étendre à un domaine beaucoup plus large en utilisant le laser à colorants; il faut se rappeler que les populations expérimentales sont toujours relatives et rapportées à l'un des niveaux vibrationnels, souvent le plus intense, ce qui rend encore plus difficile l'observation d'une déviation.

Dans la dérivation de la population, on introduit un facteur dû à l'effet de saturation que l'on peut expliquer de la façon suivante : quand un ion a une probabilité voisine de 1 d'absorber un photon, il peut se photodissocier dans un temps inférieur au temps de transit dans le faisceau laser, ce qui fait que pendant le reste du temps de transit le niveau absorbant est déjà dépeuplé; par contre, la quasi totalité des ions qui ont une

probabilité faible d'absorber le photon arrivent à voir la lumière pendant le temps d'interaction. Ceci entraîne que les ions pour lesquels la probabilité d'absorption est grande se voient défavorisés par rapport aux autres. Ainsi, pour tenir compte de cet effet, on a eu recours à des modèles approchés qui peuvent entraîner des déviations dans le calcul des populations plus importantes que celles réelles. Il est alors intéressant d'étudier expérimentalement l'effet de la saturation sur les niveaux vibrationnels qui présentent une forte probabilité d'absorption par la diminution progressive de la puissance délivrée par le laser.

Nous pouvons conclure en disant que la façon la plus adéquate d'étudier la déviation de la population par rapport à celle de Franck-Condon serait, dans le cas actuel de notre expérience, d'élargir le domaine d'étude aux niveaux vibrationnels plus profonds et qui sont fortement peuplés. Pour éviter des erreurs dues à l'effet de saturation, nous pouvons toujours diminuer la puissance du laser.

Enfin, nous terminons ce chapitre par un spectre de photodissociation de D_2^+ (fig. 7) qui a été pris à 3 angles de polarisation de la lumière, par rapport à la direction X . Ce spectre illustre la discussion faite à l'introduction et qui montre que dans le cas d'une transition parallèle le nombre des fragments détectés provenant d'un niveau donné est maximum quand $X = 0^\circ$ et le spectre est bien résolu ; ce nombre diminue pour $X = \pi/4$ et les structures deviennent moins bien résolues ; pour $X = \pi/2$ le spectre est entièrement réduit et ne présente aucune structure.

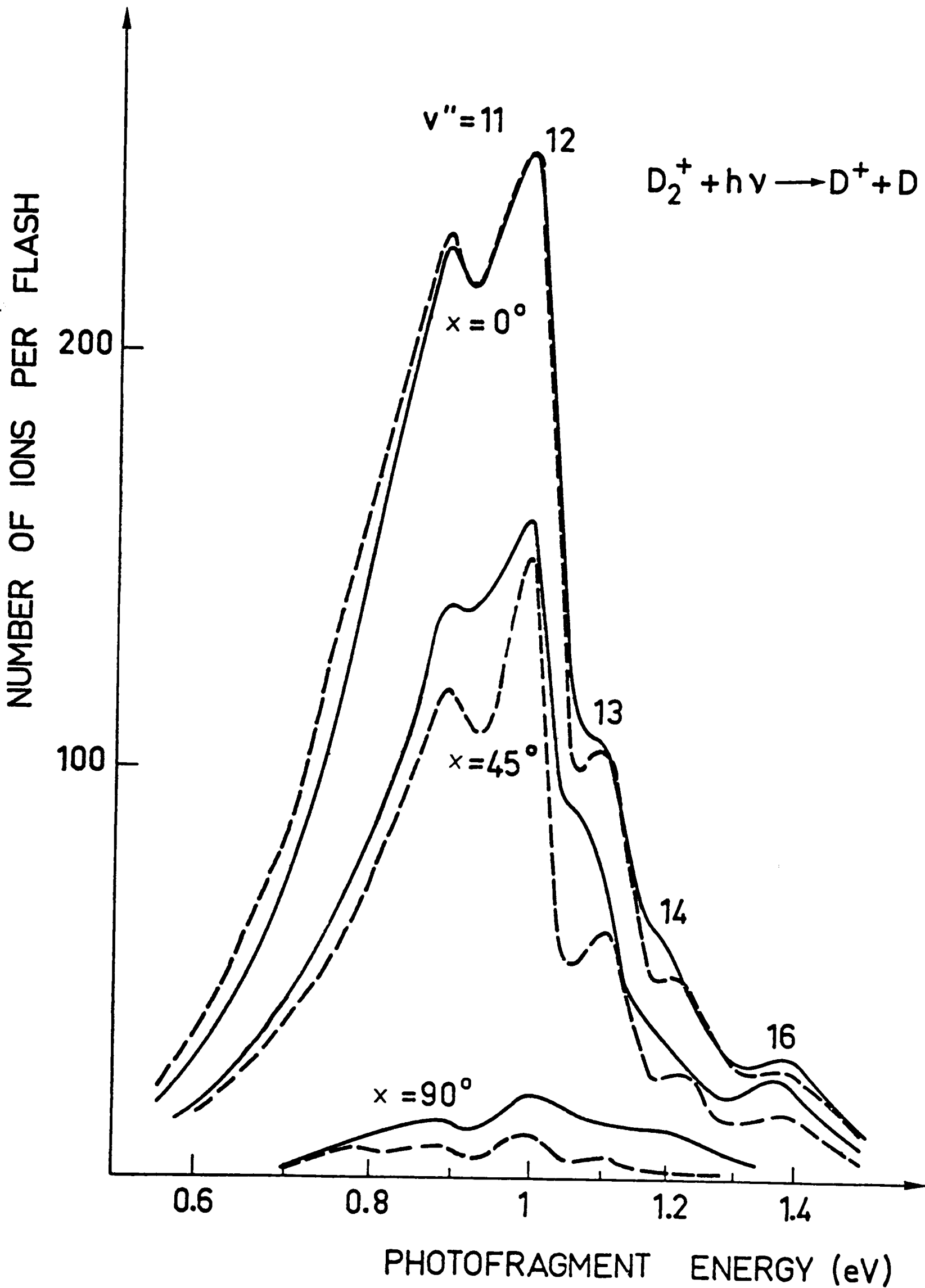


Fig. 7

CHAPITRE III

ETUDE DE L'ION MOLECULAIRE O_2^+ - SPECTRES DE PHOTODISSOCIATION

1 - INTRODUCTION

La molécule d'oxygène est une molécule diatomique simple. Elle est le deuxième constituant le plus abondant dans la couche atmosphérique qui entoure la terre. Ainsi elle a été le sujet de très nombreuses études dans différentes branches scientifiques.

Gilmore⁽³⁷⁾ a rassemblé une quantité d'informations concernant les courbes d'énergie potentielle de O_2 et de ses ions. Les potentiels d'ionisation (I.P.) ont été déterminés, soit spectroscopiquement (c'est-à-dire à partir des séries de Rydberg et des données sur les transitions électroniques de O_2^+) soit par photoionisation, impact d'électrons, collisions ion-molécule et par la spectroscopie de photoélectrons. Frost et McDowell⁽³⁴⁾ ont mesuré par impact d'électrons le potentiel d'ionisation vertical de 5 états de O_2^+ comprenant $X^2\Pi_g$, $a^4\Pi_u$, $A^2\Pi_u$, $b^4\Sigma_g^-$ et un nouvel état à 21,34 ev. Al-Joboury et al^{(4)(5)g} ont été les premiers à étudier extensivement O_2^+ par spectroscopie de photoélectrons. Price a utilisé la raie $\lambda = 304 \text{ \AA}$ pour observer les états élevés de O_2^+ , il a trouvé l'état $c^4\Sigma_u^-$ déjà connu et un nouvel état à 23,7ev assigné comme un nouvel état $^2\Pi_u$. Plus récemment, Edqvist et al⁽³⁰⁾ ont pu résoudre le recouvrement entre les structures vibrationnelles de $a^4\Pi_u$ et $A^2\Pi_u$. Le domaine d'énergie étudié se situe entre 12 ev et 28 ev avec des photons $\lambda = 584 \text{ \AA}$ et 304 \AA ; la structure vibrationnelle la plus étendue a été observée par Edqvist et al⁽³⁰⁾ pour les états suivants : $X^2\Pi_g$, $a^4\Pi_u$, $A^2\Pi_u$, $b^4\Sigma_g^-$ et $B^2\Sigma_g^-$.

Ces études de l'ion moléculaire d'oxygène avec l'ensemble des renseignements qu'elles fournissent, surtout pour les états métastables, ainsi que les récents progrès réalisés dans le Laboratoire des Collisions Ioniques à Orsay dans les expériences de photodissociation des ions moléculaires simples (H_2^+ , D_2^+ , HD^+ ⁽²⁹⁾⁽⁵⁹⁾⁽⁶⁰⁾⁽⁶¹⁾) dont les constantes physiques sont parfaitement connues, nous ont amenés dans le laboratoire à envisager l'étude

de O_2^+ par la technique de la photodissociation en vue d'obtenir d'autres renseignements intéressants sur O_2^+ (photoprédissociation, observation et étude des états répulsifs) encore impossible à atteindre par les autres techniques.

En effet, les états métastables de l'ion moléculaire O_2^+ semblent être des candidats favorisés pour de pareilles expériences avec une lumière dans le domaine du visible. Ainsi, une photodissociation de O_2^+ a été observée pour la première fois par Mauclaire, Vestal et Futrell⁽⁴⁷⁾ à 6000 Å avec une section efficace apparente de $1,9 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$.

La production des ions métastables O_2^+ par impact d'électrons sur les molécules d'oxygène a été mise en évidence en premier lieu dans des réactions de O_2^+ avec O_2 donnant O_3^+ ; le seuil d'énergie trouvé par Pham et Cottin⁽⁶³⁾ pour ce processus a été $17,0 \pm 0,3 \text{ ev}$; Curran⁽¹⁷⁾ a encore trouvé $17,0 \pm 0,05 \text{ ev}$ et a ainsi identifié sans ambiguïté que l'état de O_2^+ donnant lieu à cette réaction est $^4\Pi_u$ comme a été fait plus tard par Clay et al⁽¹⁰⁾ qui ont observé la réaction de ces métastables sur CO donnant CO_3^+ ; les niveaux vibrationnels qui entrent en jeu, trouvés par Leventhal et Friedman⁽⁴⁴⁾, sont $v = 7, 8, 9$.

La figure 8 montre les courbes d'énergie potentielle des différents états connus de O_2^+ entre 12 et 28 ev. Des états de O_2^+ comme $^4\Sigma_g^-$ et $^2\Sigma_g^-$ ont été observés récemment par Gardner et Samson⁽³⁶⁾ respectivement à 39,7 et 40,33 ev. Ces états sont formés sous nos conditions expérimentales mais en faible quantité. La figure 9 montre la position des niveaux vibrationnels $v = 0$ de ces états électroniques par rapport à $v = 0$ de l'état fondamental $X^3\Sigma_g^-$ de la molécule neutre d'oxygène. Cette figure montre encore trois systèmes de bandes qui ont été observés optiquement. Parmi les états électroniques connus de O_2^+ , la figure 9 montre qu'il est possible, par des transitions dipolaires électriques permises, de désexciter en cascades tous les états doublets excités^(*), sauf l'état $^2\Phi_u$, vers l'état fondamental $X^2\Pi_g$ de O_2^+ et cela en quelques μs (voir tableau I). Quel qu'il en soit, il est possible que l'état $^2\Phi_u$ ne soit pas peuplé par processus direct ; par exemple, la photoionisation vers l'état $^2\Phi_u$ à partir de l'état fondamental $X^3\Sigma_g^-$ de O_2 est interdite à l'approximation monoélectronique. D'autre part, parmi les états électroniques quartet connus de O_2^+ , la figure 9 montre que toutes les transitions en cascades mènent vers l'état $^4\Pi_u$ lequel à cause de la

* l'état $B^2\Sigma_g^-$ se prédissocie dans un temps supérieur à celui d'une vibration (10^{-13} sec) mais inférieur à la durée de vie radiative (10^{-8} sec).

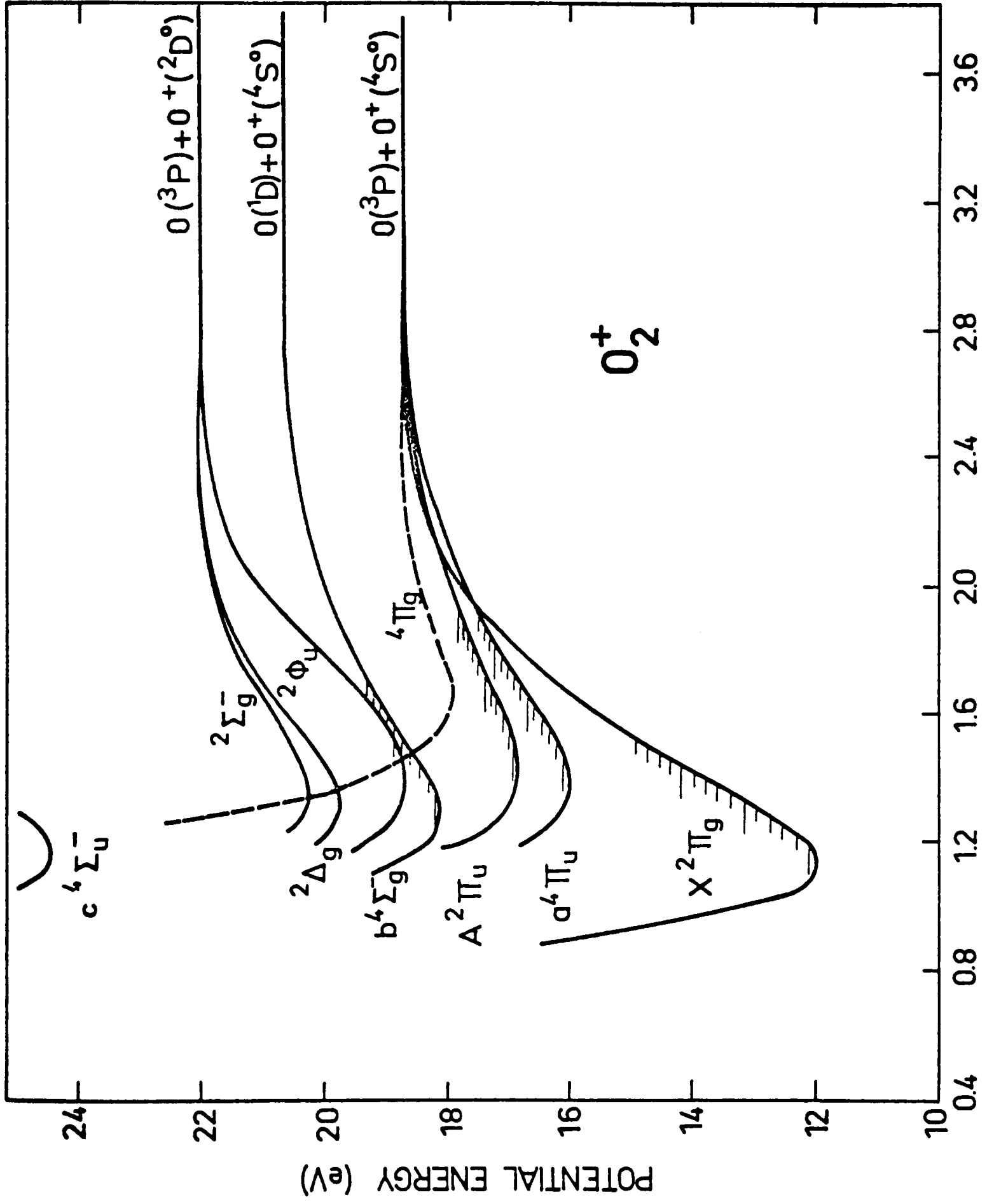


Fig. 8

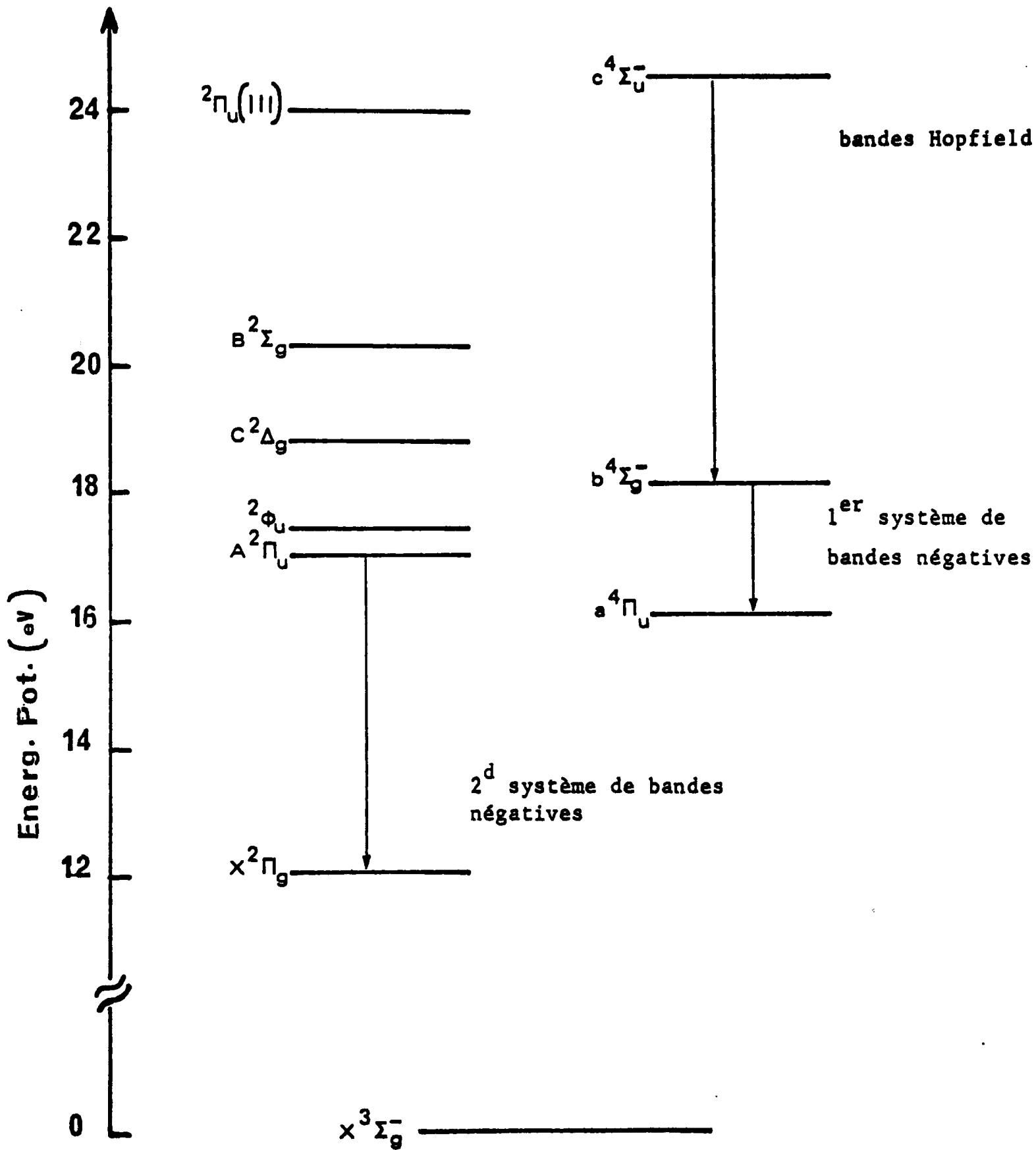


Fig.9

TABLE I

Lifetimes of excited states in O_2^+ (best values).

States	Lifetimes
$\tilde{A}^2 \Pi_u$	0.666 to 0.680 μsec (a)
$\tilde{b}^4 \Sigma_g^-$	1.10 to 1.22 μsec (a)
$\tilde{c}^4 \Sigma_u^-$	1.2 ± 0.2 μsec (b)

(a) M. Jeunehomme, J. Chem. Phys. 44 (1966) 4253. The range of values corresponds to the various vibrational levels observed. Accuracy is 5 n-sec for the \tilde{A} state, and 0.04 to 0.05 μsec for the \tilde{b} state.

(b) Indirectly estimated by G.E. Copeland, J. Chem. Phys. 54 (1971) 3482.

TABLE II

Composition of an O_2^+ ion beam.

Time after ion formation	Ionizing electrons energy	$\tilde{\alpha} \Pi_g$ fraction ^(a)	Reference
10^{-6} to 10^{-5} sec	Born region	0.39	(14) (15)
2×10^{-5} sec	Born region	0.29	(20)
—	90 eV	0.51	(18)
2×10^{-5} sec	25 eV	0.22	(27)
2×10^{-5} sec	50 eV	0.30	(27)
2×10^{-5} sec	100 eV	0.33	(27)

(a) The complement to 1 is the $\tilde{\alpha}^2 \Pi_g$ fraction.

différence des multiplicités ne peut pas radier vers $X^2\Pi_g$. Ainsi l'état $a^4\Pi_u$ apparaît comme étant le seul état métastable de O_2^+ peuplé par ionisation directe à partir de l'état fondamental de O_2 et ayant une durée de vie assez longue. Ainsi, après quelques microsecondes, le faisceau d'ions O_2^+ est généralement supposé être composé uniquement des deux états $X^2\Pi_g$ et $a^4\Pi_u$ qui sont supposés avoir une durée de vie $> 10^{-3}$ sec (75).

Une preuve directe de cette composition a été obtenue dans notre laboratoire par Fehsenfeld et al (31) qui ont enregistré la distribution de l'énergie de translation des ions O_2^+ obtenus par double transfert de charge de O_2^+ sur Ar. La partie du spectre due aux deux étapes du double transfert comprend deux pics dont le plus intense est séparé de l'autre par $(3,9 \pm 0,5)$ ev et lesquels ont été identifiés comme provenant des états $X^2\Pi_g$ et $a^4\Pi_u$. Aucun pic n'a été observé dans la région correspondant à l'état $2^2\Phi_u$ ou aux autres états élevés de O_2^+ .

Plusieurs déterminations expérimentales (73) et théoriques (52) (44) (14) (75) de la composition en métastables d'un faisceau d'ions O_2^+ sont données dans le tableau II. Ce tableau montre que les deux états sont suffisamment peuplés pour envisager leur photodissociation par un faisceau laser.

Nous avons utilisé pour ces expériences deux sources de photons, d'une part un laser à rubis déjà utilisé dans les expériences de photodissociation de H_2^+ , D_2^+ et HD^+ , d'autre part un laser à colorant pulsé, accordable entre 6000 Å et 3000 Å et fournissant également une lumière polarisée.

Nous proposons d'étudier dans la suite de ce chapitre les différents états électroniques de O_2^+ avec leurs limites de dissociation en vue de déterminer lesquels interviennent dans une expérience de photodissociation. Ainsi les états initiaux connus, il est utile d'établir une comparaison entre les valeurs expérimentales des positions des niveaux vibrationnels et celles théoriques obtenues à partir des constantes spectroscopiques. Enfin, en mesurant l'intensité des pics et connaissant la population des différents niveaux vibrationnels du faisceau primaire O_2^+ , on va pouvoir déterminer les sections efficaces de photodissociation pour les niveaux vibrationnels observés, et pour chacune des longueurs d'ondes utilisées, ce qui permettrait de localiser plus précisément la position de l'état dissociatif et amènerait peut-être au calcul de la courbe d'énergie potentielle de cet état répulsif.

2 - EXPERIENCE DE PHOTODISSOCIATION

L'appareil utilisé (Fig 3) a été décrit antérieurement (59,60,61). Les ions sont formés par impact d'électrons d'environ 100 ev dans une source classique de type Nier, le filament étant en iridium thorié. Les ions O_2^+ sont extraits, focalisés et accélérés à 2 Kev afin de permettre une mesure plus précise de l'énergie cinétique des fragments dans le système "C.M." ; toutefois, il ne faut pas trop accélérer les ions car alors on diminue la résolution en énergie dans le système "C.M." . Ainsi, d'après la formule

$$T = \frac{T_0}{2} \pm \sqrt{W T_0} \cos \alpha + \frac{W}{2},$$

en négligeant $\frac{W}{2}$ et en différentiant par rapport à W, on aura :

$$\frac{dT}{T} = \frac{\cos \alpha}{\sqrt{T_0}} \frac{dW}{\sqrt{W}} \quad \text{ou} \quad dW = \frac{\sqrt{W T_0}}{\cos \alpha} \left(\frac{dT}{T} \right)$$

On voit qu'à W donné et pour une résolution en énergie $\frac{dT}{T}$ donnée la résolution en W est d'autant meilleure que T_0 est faible.

Le faisceau laser croise le faisceau d'ions primaires à angle droit. Le temps qui s'écoule entre la formation des ions O_2^+ dans la source et leur interaction avec le faisceau laser est de 1,7 μs . Les ions fragments produits par photodissociation sont ensuite analysés en impulsion par un secteur magnétique puis détectés par un multiplicateur d'électrons. Après amplification, les impulsions correspondantes sont comptées pendant le temps de fonctionnement du laser ; en effet, chaque impulsion laser ouvre la porte du compteur pendant un temps égal à la durée de l'impulsion après un délai qui correspond au temps de vol des ions fragments dans le spectromètre. En ce qui concerne les ions primaires O_2^+ dont le courant est assez intense par rapport à celui de O^+ , on les détecte dans une cage de Faraday.

On travaille dans les mêmes conditions de résolution que dans le cas de H_2^+ , D_2^+ et HD^+ ; l'angle maximum de déflexion entre le faisceau primaire et secondaire pour que ce dernier puisse être collecté est environ 10 m rad dans les deux plans vertical et horizontal.

Un bruit de fond est dû d'une part à la dissociation de O_2^+ par collision sur le gaz résiduel selon la réaction :



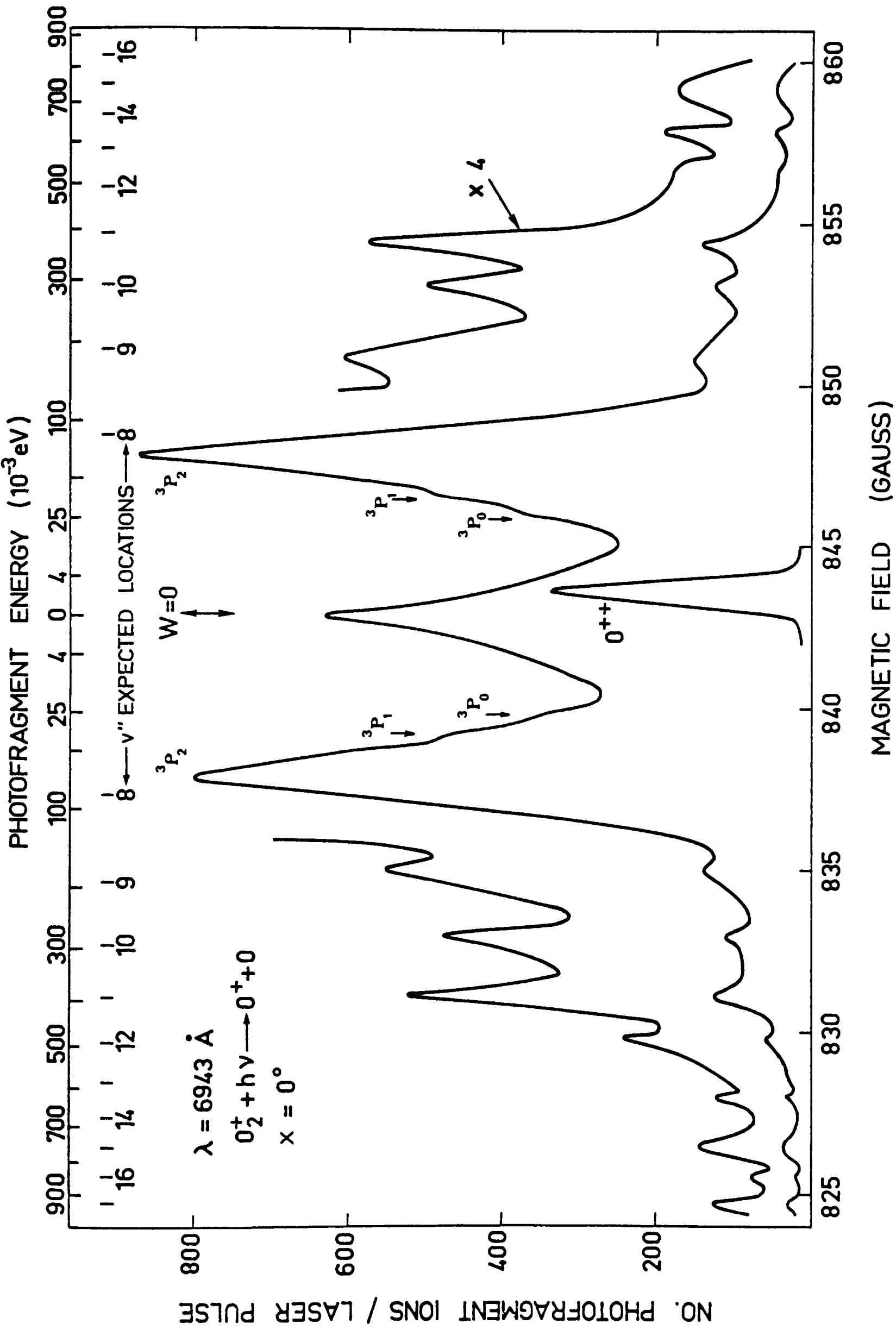


FIG. 10

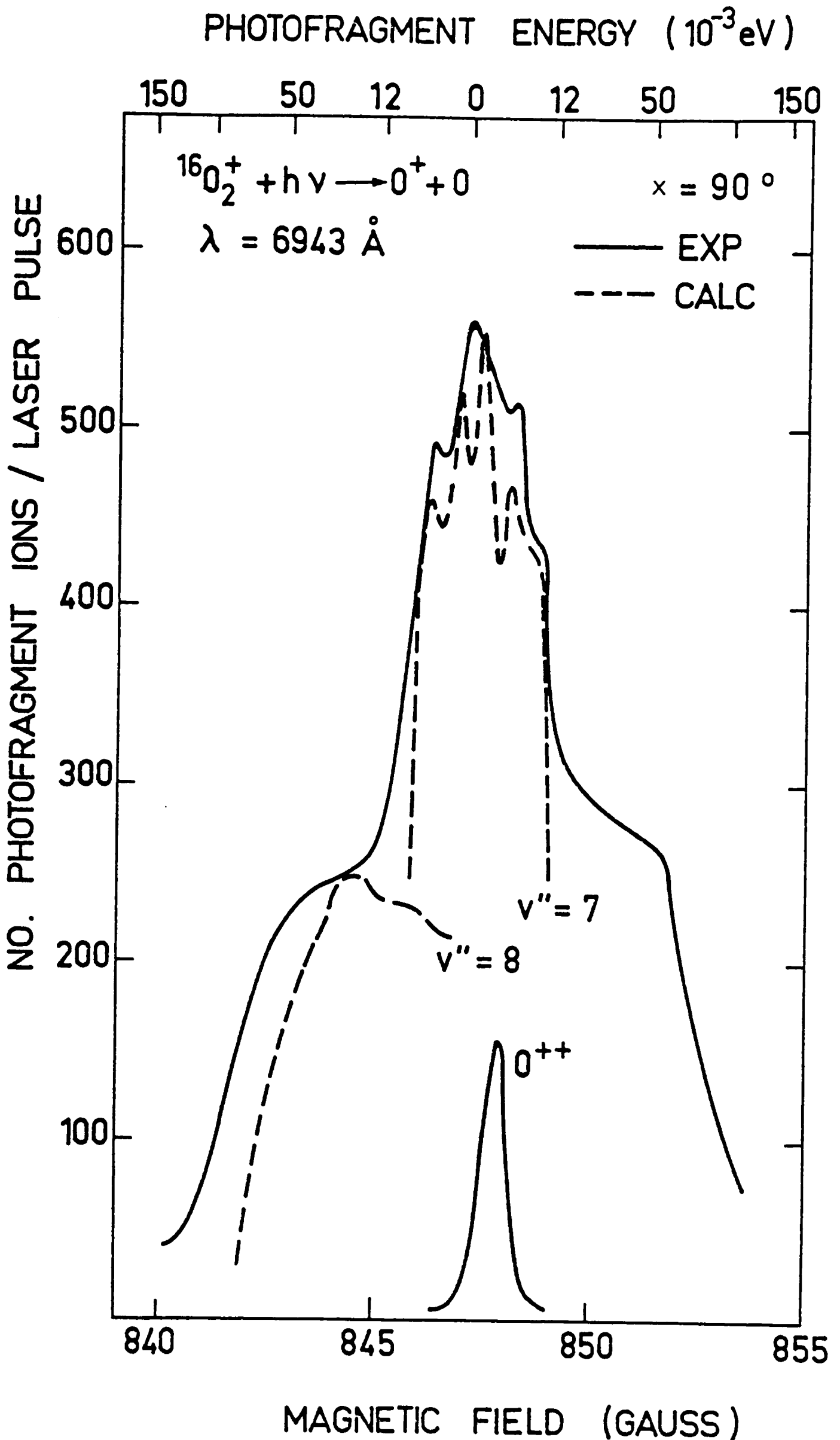


Fig. 11

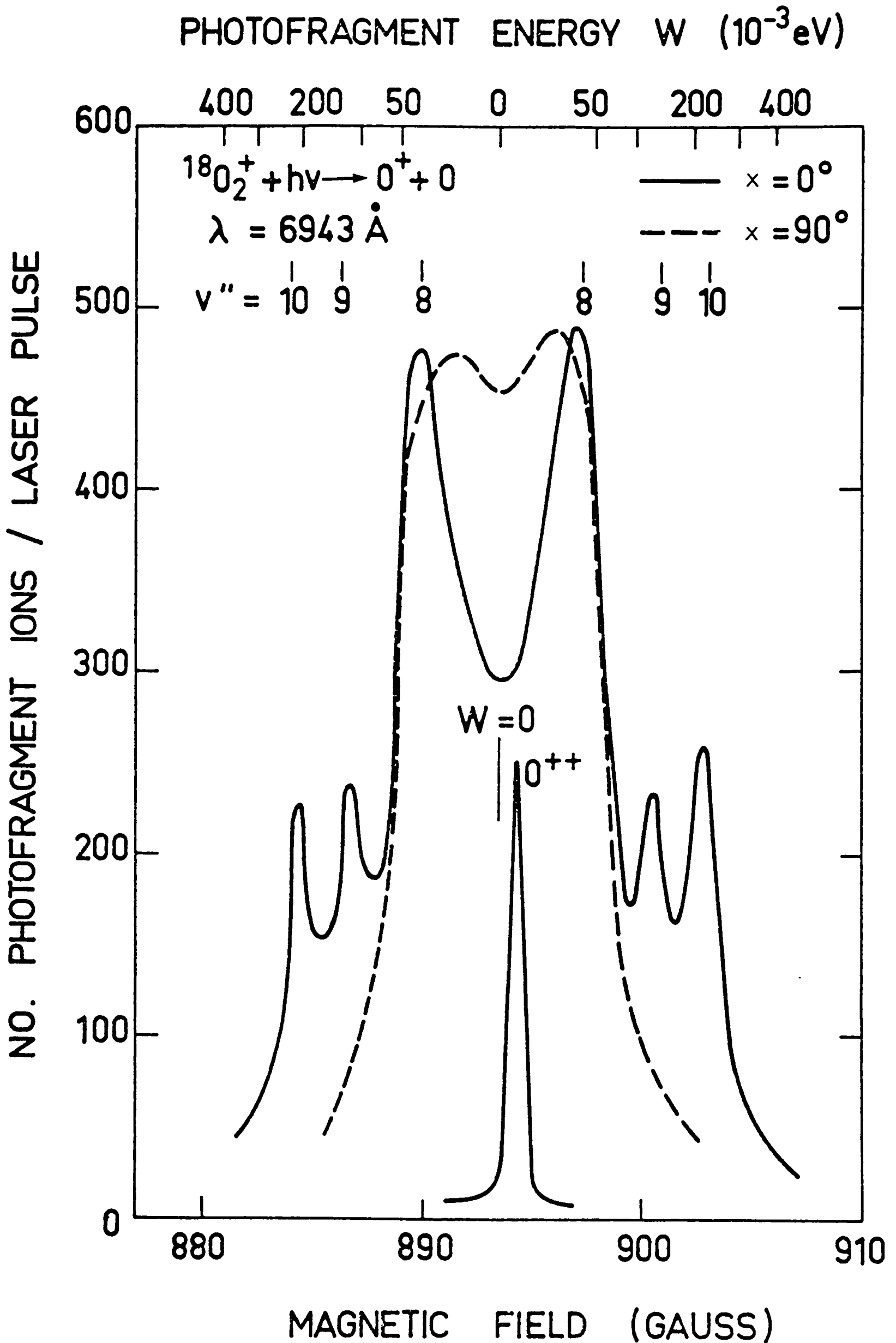


Fig. 12

l'examen des déplacements isotopiques des niveaux d'énergie vibrationnels ; ce spectre, non indispensable pour la mise en évidence de l'état électronique initial, reste d'un intérêt majeur pour vérifier que le pic central ($W = 0$) dans la figure 10 vient du niveau vibrationnel $v = 7$ et non pas d'autres phénomènes parasites. En effet, ce pic disparaît complètement dans le cas de l'oxygène isotopique, comme on peut le prévoir d'après un calcul simple que l'on trouvera plus loin.

Des spectres à des longueurs d'onde plus courtes (Fig. 13 - 17 - 18) permettant d'atteindre des niveaux vibrationnels plus profonds (jusqu'à $v''=4$) ont été obtenus avec un laser à colorants à différentes longueurs d'onde ; d'autres spectres, avec le laser à colorants, ne sont pas représentés mais les positions des niveaux vibrationnels tirés de ces spectres sont données plus loin (Tableau XIV).

La discussion faite dans l'introduction présente l'état $^4\Pi_u$ comme étant le candidat favori pour donner un spectre de photodissociation avec des photons de 1,786 eV, cependant on peut toujours s'attendre à ce que d'autres états métastables de O_2^+ soient responsables des structures observées dans la fig 10 comme dans les autres. Pour cela, il est utile d'étudier ces divers états électroniques et de discuter leur possibilité de participer à une telle photodissociation.

4 - ETUDE DES ETATS ELECTRONIQUES DE O_2^+

4.1. Structure électronique de O_2^+

L'ordre des orbitales moléculaires de la molécule d'oxygène est donnée par Mulliken⁽⁵⁶⁾ :



les configurations électroniques qui donnent naissance aux états électroniques de O_2^+ sont résumées dans le tableau III⁽⁴²⁾.

- TABLEAU III -

Molécule	(1 σ_g)	(1 σ_u)	(2 σ_g)	(2 σ_u)	(3 σ_g)	(1 π_u)	(1 π_g)	Etats
O_2^+	2	2	1	2	2	4	2	$4\Sigma_g^-$, $2\Sigma_g^-$
	2	2	2	1	2	4	2	$c^4\Sigma_u^-$, $2\Sigma_u^-$, $2\Delta_u$, $2\Sigma_u^+$
	2	2	2	2	1	4	2	$2\Sigma_g^+$, $B^2\Sigma_g^-$, $C^2\Delta_g$, $b^4\Sigma_g^+$
	2	2	2	2	2	3	2	$2\Pi_{ui}$, $2\Pi_u(III)$, $A^2\Pi_u$, $2\Phi_u$, $a^4\Pi_u$
	2	2	2	2	2	4	1	$X^2\Pi_g$
O_2	2	2	2	2	2	4	2	$X^3\Sigma_g^-$, $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$

Les états électroniques de O_2^+ avec leur limite de dissociation sont montrés dans la figure 8. On verra au paragraphe 4.3 que la plupart de ces états ne peuvent pas donner lieu à un spectre de photodissociation dans les conditions de nos expériences.

4.2. Calcul des positions des limites de dissociation

Pour que la photodissociation soit possible, il faut qu'après absorption d'un photon l'ion moléculaire passe à un état répulsif, lequel va avoir une énergie supérieure à la limite de dissociation. On va donc donner l'énergie de ces limites de dissociation qui vont servir pour la mise en évidence de l'état initial photodissocié.

L'énergie de la première limite de dissociation ($O(^3P_2) + O^+(^4S^0)$), rapportée à l'état fondamental $X^3\Sigma_g^- (v=0)$ de O_2 , est égale à l'énergie de dissociation de l'état fondamental de O_2 .

$$E(O(^3P_2) + O(^3P_2)) = (41260 \pm 15) \text{ cm}^{-1} = (5,115 \pm 0,02) \text{ ev} \quad (83)$$

augmentée de l'énergie d'ionisation de O (13,618 ev). (51)

D'où la première limite de dissociation de O_2^+

$$E(O(^3P_2) + O^+(^4S^0)) = 13,618 + 5,115 = 18,733 \text{ ev.}$$

Pour la deuxième limite, $O(^1D) + O^+(^4S^0)$, elle est située à 1,967 ev au dessus de la première (51); cette énergie correspond à l'excitation de $O(^3P_2)$ vers $O(^1D_2)$.

Les autres limites se calculent de la même façon et sont montrées dans le tableau IV.

4.3. Etude de la possibilité de photodissociation des divers états électroniques de O_2^+ .

4.3.1. Etat $X^2\Pi_g$

Sa limite de dissociation est $O(^3P) + O^+(^4S^0)$.

Le potentiel d'ionisation de O_2 est connu avec le plus de précision à partir des mesures de photoionisation (80). Cette valeur de $(12,063 \pm 0,001) \text{ ev}$ soit 1027.8 Å a été légèrement modifié par des mesures des effets isotopiques faites par Bhale et Rao (81) dans la bande $A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$; ils ont obtenu pour le premier potentiel d'ionisation $T_0 = 97265 \text{ cm}^{-1}$ soit 12.059 ev. Ces constantes, ainsi que d'autres concernant les états électroniques de O_2^+ sont résumées dans le Tableau V (42).

TABLEAU IV

Energie par rapport à
 $X^3\Sigma_g^-(v=0)$ de O_2 (*)
 (ev)

Limite

Etats connectés à cette limite (7)

	$O + O^+$	
18,733	$3P + 4S^o$	$2,4,6 [\Sigma^+, \Pi]_{g,u}$
20,700	$1D + 4S^o$	$4 [\Sigma^-, \Pi, \Delta]_{g,u}$
22,057	$3P + 2D^o$	$2,4 [\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(3), \Delta(2), \Phi]_{g,u}$
22,923	$1S + 4S^o$	$4\Sigma_{g,u}^-$
23,750	$3P + 2P^o$	$2,4 [\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(2), \Delta]_{g,u}$
24,024	$1D + 2D^o$	$2 [\Sigma^+(2), \Sigma^-(3), \Pi(4), \Delta(3), \Phi(2), \Gamma]_{g,u}$
25,717	$1D + 2P^o$	$2 [\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(3), \Delta(2), \Phi]_{g,u}$
26,246	$1S + 2D^o$	$2 [\Sigma^-, \Pi, \Delta]_{g,u}$
27,879	$5S^o + 4S^o$	$2,4,6,8 \Sigma_{g,u}^+$
27,939	$1S + 2P^o$	$2 [\Sigma^+, \Pi]_{g,u}$
28,254	$3S^o + 4S^o$	$2,4,6 \Sigma_{g,u}^+$
31,203	$5S^o + 2D^o$	
31,578	$3S^o + 2D^o$	
32,896	$5S^o + 8P^o$	
33,271	$3S^o + 2P^o$	
33,590	$3P + 4P$	
35,557	$1D + 4P$	
37,779	$1S + 4P$	

(*) Il s'agit à chaque fois de l'énergie la plus basse de la structure fine (par exemple celle de $O(^3P_2) + O^+(^4S^o)$).

TABLEAU V

Constantes spectroscopiques et produits de dissociation
des états liés de O_2^+

<u>Etat</u>	T_0 cm^{-1}	Produit de dissociation	Energie de dissociation cm^{-1}	ω_e cm^{-1}	$\omega_e x_e$ cm^{-1}	r_e A
		$O + O^+$				
X $^2\Pi_g$	97365	$^3P + ^4S^o$	53732	1905,13	16,2818	1,117123
a $^4\Pi_u$	129889	$^3P + ^4S^o$	21208	1035,534	10,3219	1,3816042
A $^2\Pi_u$	137435	$^3P + ^4S^o$	13662	898,17	13,568	1,408220
b $^4\Sigma_g^-$	146556	$^1D + ^4S^o$	20408	1196,913	17,13456	1,2796516
$^2\Phi_u$		$^3P + ^2D^o$	1130 ^(a)			1,379 ^(a)
C $^2\Delta_g$	158700	$^3P + ^2D^o$	19200	995 ^(a)	-	1,329 ^(a)
B $^2\Sigma_g^-$	163702	$^3P + ^2D^o$	14203	1078 ^(a) 1155 ^(b)	22,2 ^(b)	- 1,289 ^(a)
c $^4\Sigma_u^-$	198098	-	-	1549 ^(b)		1,21 ^(a)

(a) déterminés à partir de la référence (7)

(b) à partir de la référence (30)

La différence entre la valeur de T_0 donnée dans le tableau V et celle donnée par Bhale et Rao tient au fait que la mesure par photoionisation est supposée correspondre à $^2\Pi_{1/2}$; l'état $^2\Pi$ hypothétique sans couplage spin-orbite est situé au milieu des deux $^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2}$, c'est-à-dire 100 cm^{-1} au-dessus de $^2\Pi_{1/2}$ (la séparation entre les niveaux des doublets dans l'état fondamental de O_2^+ est de 200 cm^{-1}) (42).

Les niveaux vibrationnels excités de X $^2\Pi_g$ sont peuplés par ionisation directe et autoionisation. Edqvist et al (30) donnent la population observée en

spectroscopie de photoélectrons jusqu'au niveau $v = 4$. Les facteurs de F.C. calculés par Albritton et al sont résumés dans le tableau VI⁽⁴²⁾.

TABLEAU VI

Système d'ionisation $X \ ^3\Sigma_g^- (O_2) \longrightarrow X \ ^2\Pi_g (O_2^+)$

(v', v'')	$\sigma_0 (cm^{-1})$	$q_{v', v''}$	$\lambda_0 (\text{Å})$
(0,0)	97365,00	$1,884 \cdot 10^{-1}$	1027,06
(1,0)	99237,57	$3,645 \cdot 10^{-1}$	1007,68
(2,0)	101077,57	$2,901 \cdot 10^{-1}$	989,34
(3,0)	102885,01	$1,227 \cdot 10^{-1}$	971,96
(4,0)	104659,88	$2,997 \cdot 10^{-3}$	955,48
(5,0)	106402,20	$4,145 \cdot 10^{-3}$	939,83
(6,0)	108111,94	$3,103 \cdot 10^{-4}$	924,97
(7,0)	109789,13	$1,030 \cdot 10^{-5}$	910,84
(8,1)	109877,37	$5,809 \cdot 10^{-5}$	910,11

Les niveaux vibrationnels de $X^2\Pi_g$ qui peuvent atteindre la limite de dissociation par absorption d'un photon dans notre domaine d'énergie (1,786 - 2,12 ev) correspondant à $v > 25$. Ces niveaux ne pourront plus être peuplés par ionisation directe comme le montre le tableau VI, en effet le facteur de F.C. très faible pour $v = 7$ devient insignifiant pour $v \gg 8^*$; ainsi, si on fait la somme des intégrales de F.C. pour l'ensemble des niveaux vibrationnels $v \leq 7$ de $X^2\Pi_g$ on trouve 0.99993.

On pourrait penser que les niveaux $v' > 25$ se peuplent par cascades à partir des autres états électroniques comme $A^2\Pi_u$ et $B^2\Sigma_g^-$ (en passant par $A^2\Pi_u$). Cependant, la transition $B^2\Sigma_g^- \longrightarrow A^2\Pi_u$ n'a pas été observée ; cela a été expliqué⁽²⁰⁾⁽³⁰⁾⁽³⁶⁾ par une prédissociation possible de $B^2\Sigma_g^-$ dont la durée est très courte par rapport à la durée de vie radiative laquelle

* $v' = 8$ $q_{v',0} = 8.3585 \cdot 10^{-8}$
 9 $= 4,7157 \cdot 10^{-10}$ (6)
 10 $= 3,6425 \cdot 10^{-11}$

est estimée à 10^{-8} sec.

Pour la transition $A^2\Pi_u \longrightarrow X^2\Pi_g$, communément appelée second système de bandes négatives, elle n'exclut pas la possibilité de peupler les hauts niveaux vibrationnels de $X^2\Pi_g$ à partir de $A^2\Pi_u$; des raies d'émission vers $X^2\Pi_g$ ($v'' \leq 16$) ont été observées, cependant aucune raie n'a été identifiée pour $v'' > 16$. Probablement ces transitions sont défavorisées par rapport aux autres vers les niveaux plus profonds à cause de leur faible fréquence.

Par contre, l'état $^2\Pi_u$ (III) à 23,7 ev pourrait se désexciter vers les hauts niveaux vibrationnels de $X^2\Pi_g$. Cela nous amène à étudier cet état afin de voir ses possibilités de peupler le fondamental $X^2\Pi_g$.

4.3.2. Etat $^2\Pi_u$ (III)

Cet état a été observé pour la première fois par Price⁽⁶⁴⁾ dans un spectre de photoélectrons de O_2 , utilisant la raie de résonance 304 Å de He^+ (40,81 ev). Cela permet la formation de la plupart des états connus de O_2^+ (à l'exception de ceux obtenus par ionisation d'un électron du coeur et qui sont $^4\Sigma^-$ et $^2\Sigma^-$ à 543,1 et 544,2 ev respectivement⁽⁶⁷⁾). Il a ainsi observé un pic élargi à 23,7 ev avec 1,5 ev de largeur à mi-hauteur, ce pic correspond à un nouvel état de O_2^+ . L'énergie, l'intensité et la largeur ont permis à Dixon et Hall⁽¹⁹⁾ l'attribution de ce nouvel état à l'état supérieur $^2\Pi_u$ dont la configuration est :

$$\dots (3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^3 (1\pi_g)^2 : a^4\Pi_u, ^2\Pi_u(3), ^2\Phi_u$$

Cette configuration peut donner naissance à deux autres états $^2\Pi_u$; le couplage entre les moments angulaires orbital et de spin des électrons dans les orbitales $1\pi_u$ et $1\pi_g$ n'est pas complètement défini par les propriétés de symétrie de ces états. La base la plus commode pour les trois états est :

$$\begin{aligned} |^2\Pi_u)_1 &= A |(\pi_u)^3, ^2\Pi_u\rangle |(\pi_g)^2, ^3\Sigma_g^- \rangle \\ |^2\Pi_u)_2 &= A |(\pi_u)^3, ^2\Pi_u\rangle |(\pi_g)^2, ^1\Delta_g \rangle \\ |^2\Pi_u)_3 &= A |(\pi_u)^3, ^2\Pi_u\rangle |(\pi_g)^2, ^1\Sigma_g^+ \rangle \end{aligned}$$

les trois états électroniques ${}^2\Pi_u$ de O_2^+ se développent sur cette base avec des coefficients différents :

$$\begin{aligned} |A^2\Pi_u\rangle &= a_{11}|{}^2\Pi_u\rangle_1 + a_{12}|{}^2\Pi_u\rangle_2 + a_{13}|{}^2\Pi_u\rangle_3 \\ |{}^2\Pi_{ui}\rangle &= a_{21}|{}^2\Pi_u\rangle_1 + a_{22}|{}^2\Pi_u\rangle_2 + a_{23}|{}^2\Pi_u\rangle_3 \\ |{}^2\Pi_u(III)\rangle &= a_{31}|{}^2\Pi_u\rangle_1 + a_{32}|{}^2\Pi_u\rangle_2 + a_{33}|{}^2\Pi_u\rangle_3 \end{aligned}$$

Ainsi les probabilités relatives de transition vers les trois états ${}^2\Pi_u$ à partir de l'état fondamental $X^3\Sigma_g^-$ de O_2 sont alors proportionnelles aux carrés des coefficients a_{11} , a_{21} et a_{31} . Le calcul de Dixon et Hall⁽¹⁹⁾ montre que les états ${}^2\Pi_u$ sont composés chacun d'un fort mélange de a_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) et que l'ionisation la plus probable vers un état ${}^2\Pi_u$ avec des photon d'énergie suffisante devrait être vers le plus haut état ${}^2\Pi_u$ de la configuration. Le rapport des intensités ainsi trouvées pour les états $a^4\Pi_u$ et $A^2\Pi_u$ de O_2^+ est 2 : 0,34 plutôt que le rapport des poids statistiques 2 : 1; cela explique l'absence d'une ionisation significative vers l'état $A^2\Pi_u$ dans les spectres de photoélectrons avec des photons d'énergie 21,21ev. D'autre part des photons de haute énergie devraient conduire à une ionisation appréciable vers le plus haut état ${}^2\Pi_u$ de la configuration $(\pi_u)^3(\pi_g)^2$. Les états $a^4\Pi_u$ et cet état ${}^2\Pi_u$ seront peuplés dans le rapport 2 : 0,64.

Ces calculs théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus plus tard par Edgivist et al⁽³⁰⁾. Dans un spectre de photoélectrons à $\lambda = 304 \text{ \AA}$, ils ont vu un état élargi dont le potentiel d'ionisation vertical est 24 ev. Cet état identique à celui observé par Price à 23,7 ev est le plus haut ${}^2\Pi_u$. Son intensité par rapport à $a^4\Pi_u$ est environ 0,75 : 2. Le rapport obtenu entre les intensités des états $A^2\Pi_u$ et $a^4\Pi_u$ est de 0,3 : 2.

Récemment, Gardner et Samson⁽³⁶⁾ ont mesuré des distributions en énergie cinétique dans des spectres de photoions et photoélectrons de O_2 . leur étude consiste à corréler les énergies et les intensités des spectres de photoélectrons et de photoions à chaque longueur d'onde. En utilisant la longueur d'onde 304 \AA , Gardner et Samson ont mis en évidence que les transitions vers l'état ${}^2\Pi_u(III)$ sont clairement dissociatives; en effet, dans le spectre de photoélectrons à $\lambda = 304 \text{ \AA}$ aucune structure vibrationnelle n'a été observée dans la région correspondant à cet état. D'autre part, la

corrélation de ${}^2\Pi_u$ (III) à la limite de dissociation $O({}^3P) + O^+({}^2P^{\circ})$ située à 23,750 ev, légèrement au dessus de l'énergie d'apparition de cet état,

devrait entraîner l'observation dans le spectre de photoélectrons à $\lambda = 522$ et 304 \AA d'une structure vibrationnelle correspondant à cet état. Comme il n'y en a pas, Gardner et Samson⁽³⁶⁾ ont déduit que la limite de dissociation la plus adéquate est $O({}^3P) + O^+({}^2D^{\circ})$ à 22,057 ev. Cette attribution pourrait être prédite par les règles de corrélation de Wigner-Witmer. On peut ainsi conclure que l'état $X^2\Pi_g$ n'est pas peuplé par désexcitation radiative de ${}^2\Pi_u$ (III).

4.3.3.

Etat ${}^2\Delta_g$, obtenu à partir du premier état excité ${}^1\Delta_g$ de la molécule neutre de l'oxygène par enlèvement d'un électron $3\sigma_g$. Son potentiel d'ionisation adiabatique est environ 18,8 ev⁽⁴⁰⁾. Cet état ne peut pas être produit à partir de $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ par une transition monoélectronique et sera peu peuplé sous nos conditions expérimentales ; en effet, on estime que l'oxygène introduit est chauffé à cause de la température du filament à $\approx 450^\circ K$, d'où $kT = 0,039$ ev, ce qui ne permet pas d'avoir l'oxygène neutre dans l'état excité ${}^1\Delta_g$ ($E = 0,977$ ev). D'autre part, l'état ${}^2\Delta_g$ s'il est formé, a la possibilité de radier vers $A^2\Pi_u$ par une transition dipolaire électrique permise.

4.3.4.

Etats $A^2\Pi_u$, ${}^2\Phi_u$, $c^4\Sigma_u^-$. Pour montrer qu'aucun de ces états ne peut donner lieu à un spectre de photodissociation nous allons considérer les limites de dissociation accessibles à partir des niveaux peuplés avec des photons d'énergie 1,786 ev - 2,12 ev ; nous allons vérifier que les limites ne contiennent pas d'états dissociatifs qu'on puisse atteindre à partir des niveaux vibrationnels peuplés des états initiaux par absorption d'un photon dans notre domaine d'énergie. Il faut noter que les états pré-dissociés ne sont pas responsables de notre spectre de photodissociation puisqu'on voit toute la série vibrationnelle avec une longueur d'onde fixe.

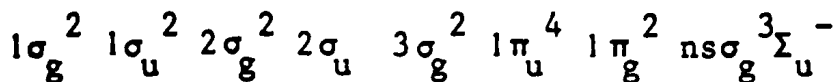
$A^2\Pi_u$: formé par ionisation d'un électron $1\pi_u$ à partir de l'état fondamental $X^3\Sigma_g^-$ de O_2 , il est essentiellement peuplé par ionisation directe ($B^2\Sigma_g^-$ étant prédissocié). Il peut radier vers le fondamental $X^2\Pi_g$ par une transition dipolaire électrique permise. Son potentiel d'apparition est $137434,51 \text{ cm}^{-1}$ soit 17,039 ev.

(⁽⁴²⁾ p. 501) et les niveaux vibrationnels peuplés se situent entre cette valeur et 18,252 ev⁽³⁰⁾. Cet état de durée de vie relativement courte (voir table I) pourrait se dissocier, en absorbant un photon d'énergie entre 1,786 et 2,12 ev, uniquement vers la limite $O(^3P) + O^+(^4S^o)$. En plus, sachant que la transition observée est suivant l'axe internucléaire, l'état dissociatif devrait être $^2\Pi_g$; or le seul $^2\Pi_g$ ayant la limite de dissociation citée plus haut est le fondamental $X^2\Pi_g$ qui est situé en-dessous de A.

$^2\Phi_u$. La bande qu'on attribue comme formée à partir de la transition depuis $O_2(^1\Delta_g)$ vers cet état est moins bien résolue que celle de $^2\Delta_g$, et cela à cause du recouvrement avec le spectre de photoélectrons à partir de $X^3\Sigma_g^-$ de O_2 ⁽⁴¹⁾. Son potentiel d'ionisation vertical est déterminé avec une certaine incertitude de l'ordre d'un quantum de vibration^{(40, (41))}; Jonathan et al l'ont observé dans un spectre de photoélectrons à partir de $O_2(^1\Delta_g)$ à 19,1 ev (par rapport à $X^3\Sigma_g^-$ ($v=0$) de O_2) et l'ont placé à 17,6 ev. La valeur calculée du potentiel d'ionisation verticale varie entre 18,12 et 18,80 ev⁽⁴¹⁾⁽¹⁹⁾⁽⁸²⁾; l'espacement entre deux niveaux vibrationnels est environ 900 cm^{-1} (0,11 ev)⁽⁴¹⁾.

Cet état est formé par enlèvement d'un électron $1\pi_u$ à partir de $O_2(^1\Delta_g)$, il est donc peu peuplé sous nos conditions expérimentales pour la même raison que $^2\Delta_g$. D'autre part, cet état ne peut pas conduire, par absorption d'un photon, à un état connecté à la limite $O(^1D) + O^+(^4S^o)$ car en effet il n'y a aucun doublet qui parte de cette limite. Des niveaux élevés ($v'' > 15$) peuvent se photodissocier vers la limite $O(^3P) + O^+(^2D^o)$ avec des photons dans notre domaine d'énergie, mais de tels niveaux n'ont jamais été observés pour être peuplés.

$c^4\Sigma_u^-$: cet état a été mis en évidence par Le Blanc⁽⁴³⁾ à partir d'une analyse rotationnelle des bandes d'émission observées par Hopfield⁽³⁹⁾. Le Blanc a montré que les bandes d'émission sont dues à des transitions à partir de l'état $c^4\Sigma_u^-$ de O_2^+ . Des séries de Rydberg ont été observées plus tard par Codling et Madden⁽¹¹⁾ en absorption dans la région 600-500 Å. Ces séries convergent vers les niveaux $v=0$ et 1 de O_2^+ ($c^4\Sigma_u^-$) à 24,564 et 24,754 ev respectivement. Lindholm⁽⁴⁵⁾, Narayana et Price⁽⁵⁸⁾ plus tard ont attribué à ces états de Rydberg la configuration électronique :



L'état $c^4\Sigma_u^-$ serait formé par ionisation de l'électron $2\sigma_u$ à partir de l'état fondamental $X^3\Sigma_g^-$ de O_2 .

Cet état est essentiellement peuplé dans les niveaux vibrationnels $v = 0$ et 1 ; une appréciation expérimentale de la population de ces niveaux a été donnée par Edqvist et al.⁽³⁰⁾ ; ils ont vu en spectroscopie de photo-électrons et à $\lambda = 304 \text{ \AA}$ une intensité très faible $(0,4)^*$ pour $v = 2$, tandis que pour $v = 0$ et 1 les intensités étaient 37 et 15 respectivement. Très récemment, un calcul des facteurs de F.C. fait par Albritton⁽³⁾ pour l'ionisation directe à partir de $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ donne un résultat analogue à celui donné par Edqvist et al. Il a trouvé $q_{v',0} = 0,6444$ pour $v' = 0$ et $q_{v',0} = 0,3163$ pour $v' = 1$. Ceci fait que pratiquement ce sont les niveaux $v' = 0$ de $c^4\Sigma_u^-$ qui sont peuplés. A partir de ces niveaux et par absorption d'un photon dans notre domaine d'énergie, on peut atteindre les limites de dissociation suivantes :

limites	états électroniques émanant de cette limite
$O(^1D) + O^+(^2P^o)$	$^2[\Sigma^+, \Sigma^-, \Pi, \Delta, \Phi]_{g,u}$
$O(^1S) + O^+(^2D^o)$	$^2[\Sigma^-, \Pi, \Delta]_{g,u}$
$O(^5S^o) + O^+(^4S^o)$	$2,4,6,8 \Sigma^+_{g,u}$
$O(^1S) + O^+(^2P^o)$	$^2[\Sigma^+, \Pi]_{g,u}$

Sachant que la transition observée est parallèle à l'axe internucléaire, elle serait permise vers un état $^4\Sigma_g^-$ seulement. Or les limites indiquées ne peuvent pas être corrélées à un tel type d'état, on en déduit que l'état $c^4\Sigma_u^-$ ne peut pas participer aux spectres de photodissociation.

4.3.4.

$b^4\Sigma_g^-$ Price et Collins⁽⁶⁴⁾ ont les premiers observé plusieurs progressions dans la région 700-800 Å ; ils les ont attribuées à des séries de Rydberg convergeant vers O_2^+ ($b^4\Sigma_g^-$). Plus tard, Namioka et al.⁽⁵⁷⁾ et Yoshino et Tanaka⁽⁷⁸⁾ ont considérablement étendu le nombre de termes ($n = 25$), comprenant des séries de $v' = 0$ à 4. Les limites de ces séries vont servir de base pour le calcul des positions des différents niveaux

* unités arbitraires

vibrationnels de $b^4\Sigma_g^-$ et $a^4\Pi_u$ (voir paragraphe suivant). Les niveaux vibrationnels excités de $b^4\Sigma_g^-$ sont peuplés par ionisation directe de la molécule d'oxygène $O_2(X^3\Sigma_g^-)$.

Le tableau VII. montre les intensités observées par Edqvist et al⁽³⁰⁾ en spectroscopie de photoélectrons à $\lambda = 304 \text{ \AA}$; il montre aussi les facteurs de F.C. calculés par Albritton^(*) pour la transition $O_2 X^3\Sigma_g^- \longrightarrow O_2^+ b^4\Sigma_g^-$

Tableau VII

Facteurs de Franck-Condon pour le système d'ionisation



$(v' v'')$	$\lambda(\text{\AA})$	$q_{v'v''}$		Intensités observées en s.p.e. à $\lambda = 304 \text{ \AA}$ (30)
		$q_{v'v''}$	unités arbitraires de s.p.e.) (a)	
(0,0)	682,33	$4,081 \cdot 10^{-1}$	20,7	20
(1,0)	676,96	$3,363 \cdot 10^{-1}$	17	17
(2,0)	671,83	$1,636 \cdot 10^{-1}$	8,3	9
(3,0)	666,93	$0,623 \cdot 10^{-1}$	3,1	3,4
(4,0)				1,3

λ est la longueur d'onde correspondant à la limite de la série de Rydberg convergeant vers le niveau v'' de b.

(a) la normalisation se fait en égalant à 1 la somme des intensités.

Il est peut être utile de mentionner, dans ce paragraphe, la différence dans la distribution des intensités des niveaux vibrationnels obtenus en spectroscopie de photoélectrons avec les longueurs d'onde $\lambda = 304 \text{ \AA}$ et $\lambda = 584 \text{ \AA}$ ^{(30) (35)}. La distribution des intensités pour les transitions vers O_2^+ ($X^2\Pi_g$ et $b^4\Sigma_g^-$) avec la raie $\lambda = 304 \text{ \AA}$ est en bon accord avec les facteurs de F.C, tandis qu'avec la raie $\lambda = 584 \text{ \AA}$ il y a une déviation par rapport aux facteurs de Franck-Condon. Cela montre que certaines intensités à $\lambda = 584 \text{ \AA}$ peuvent être dues à une autoionisation (résonances de

* tiré de la référence (42)

Fano observées dans cette région⁽¹⁸⁾). La distribution des intensités avec la raie $\lambda = 304 \text{ \AA}$ correspond au continuum d'ionisation. Les distributions expérimentales obtenues avec les raies $\lambda = 584$ et 304 \AA et les F.F.C. pour les transitions vers l'état O_2^+ ($a^4\Pi_u$) sont en bon accord⁽³⁵⁾ (*); cela indique que les transitions vers cet état représentent purement le continuum d'ionisation.

D'autre part, des niveaux excités de $b^4\Sigma_g^-$ peuvent être peuplés par cascades à partir de $c^4\Sigma_u^-$, des raies d'émission ont été observées et identifiées par Le Blanc⁽⁴³⁾ et elles proviennent du niveau $v = 0$ de $c^4\Sigma_u^-$ (voir Tableau VIII). Des émissions à partir d'autres niveaux vibrationnels n'ont pas été observées⁽⁴³⁾.

TABLEAU VIII

Têtes de bandes du système de Hopfield $c^4\Sigma_u^- \longrightarrow b^4\Sigma_g^-$ de O_2^+					
(v', v'')	$\lambda (\text{\AA})$	Intensité (unités arbitraires)	(v', v'')	$\lambda (\text{\AA})$	Intensité (unités arbitraires)
(0,9)	2363,1	0,02	(0,4)	2123,4	0,46
(0,8)	2314,8	0,17	(0,3)	2076,6	0,37
(0,7)	2266,4	0,50	(0,2)	2030,5	0,25
(0,6)	2218,3	0,90	(0,1)	1985,0	0,17
(0,5)	2170,6	0,66	(0,0)	1940,3	0,15

Ainsi, à partir des niveaux vibrationnels peuplés de l'état $b^4\Sigma_g^-$ on peut atteindre la limite de dissociation $O(^1D) + O^+(^4S^o)$ par absorption d'un photon dans notre domaine d'énergie. Sachant qu'il y a un état répulsif $c^4\Sigma_u^-$ partant de cette limite, on peut dire qu'à priori l'état $b^4\Sigma_g^-$ peut se photodissocier. Cependant, vu que cette limite est à 20,700 ev, les niveaux qu'on peut photodissocier avec un laser à rubis ($h\nu = 1,786 \text{ ev}$) seraient $v \geq 6$ de $b^4\Sigma_g^-$ qui ne sont pas significativement peuplés. Leur durée de vie est 1,1 μsec pour un temps de transit des ions primaires de 1,7 μsec . Tout cela laisse supposer que les spectres observés ne sont pas dus à la photodissociation de $b^4\Sigma_g^-$. Afin d'éliminer complètement la possibilité de participation de l'état $b^4\Sigma_g^-$ aux spectres de photodissociation même pour les niveaux $v < 6$ qu'on pourrait photodissocier avec un laser à colorants, on

(*) la comparaison a été faite jusqu'au niveau $v = 7$ de $a^4\Pi_u$ à cause du recouvrement avec $A^2\Pi_u$ pour $v > 7$.

va procéder à une comparaison entre les positions expérimentales des pics et celles calculées dans les deux cas où l'état photodissocié est $a^4\Pi_u$ et $b^4\Sigma_g^-$. Pour cela, on est amené à déterminer les positions des niveaux d'énergie de a et b.

4.4. Calcul des positions des niveaux d'énergie vibrationnels des états $a^4\Pi_u$ et $b^4\Sigma_g^-$

$b^4\Sigma_g^-$. Dans les fortes séries de Rydberg $O_2 X^3\Sigma_g^- \longrightarrow O_2^+ b^4\Sigma_g^-$, 5 séries de vibration ont été classifiées, à savoir $(v', v'') = (0,0), (1,0), (2,0), (3,0), (4,0)$ ⁽⁵⁷⁾⁽⁵⁸⁾. les énergies des limites de ces séries ont été calculées avec la formule de Rydberg-Ritz. A partir des limites de séries de Rydberg obtenues en utilisant les têtes de bandes on ne peut pas obtenir directement la position du niveau rotationnel fondamental de l'état de l'ion parent. Ce dernier peut être obtenu à partir des origines de bande. Il est impossible d'observer les origines des bandes dans le cas où il n'y a pas de structures rotationnelles clairement résolues. Quoiqu'il en soit, on peut supposer que la courbe de potentiel de l'état hypothétique correspondant à la limite des séries de Rydberg devrait être identique à celle de l'état ionisé $b^4\Sigma_g^-$ lequel est l'état supérieur du premier système de bandes négatives de O_2^+ qui est bien connu.

En utilisant B_v de $X^3\Sigma_g^-(O_2)$ et $b^4\Sigma_g^-(O_2^+)$ Yoshino et Tanaka ⁽⁷⁸⁾ ont calculé la distance entre la tête et l'origine de la bande correspondant à l'état hypothétique sans structure fine de la limite des séries de Rydberg. Les têtes et les origines de bandes ainsi obtenues sont montrées dans le tableau IX.

TABLEAU IX

limites des séries obtenues pour les fortes séries dans la transition

$$b^4\Sigma_g^-(O_2^+) \longleftarrow X^3\Sigma_g^-(O_2)$$

(v', v'')	tête (cm^{-1})	origine (cm^{-1})	position (ev)
(0,0)	146568	146556	18,170
(1,0)	147730	147720	18,314
(2,0)	148858	148849	18,454
(3,0)	149948	149940	18,590
(4,0)	151008	151001	18,721

la dernière colonne représente la position en ev des divers niveaux vibrationnels.

Pour déterminer la position des niveaux $v > 4$, on pourrait appliquer la formule approchée : $E(v) = (T_0 - \frac{\omega_e}{2}) + \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2$ dans laquelle on néglige les termes d'ordre supérieur à 2.

Les constantes spectroscopiques sont données par Krupenie⁽⁴²⁾

$$\begin{aligned} T_0 &= E(v = 0) = 146556 \text{ cm}^{-1} = 18,170 \text{ ev} \\ \omega_e &= 1196,9 \text{ cm}^{-1} = 0,1484 \text{ ev} \\ \omega_e x_e &= 17,13 \text{ cm}^{-1} = 0,00212 \text{ ev.} \end{aligned}$$

Les niveaux ainsi calculés sont montrés dans le tableau X.

TABLEAU X

Positions calculées des niveaux vibrationnels de $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$ d'après la formule approchée

v	E_v	v	E_v
0	18,170 ev	8	19,204 ev
1	18,314	9	19,314
2	18,454	10	19,420
3	18,589	11	19,522
4	18,721	12	19,620
5	18,848	13	19,713
6	18,971		
7	19,090		

$a^4\Pi_u$ Tate et Smith⁽⁷²⁾ ont obtenu la valeur 16,1 ev pour le 2^e potentiel d'ionisation par impact d'électrons.

Le spectre d'absorption de l'oxygène moléculaire dans l'UV lointain a été photographié par Price et Collins⁽⁶⁴⁾. Ils ont étudié la région 1300 Å - 650 Å avec une bonne dispersion. Autour de 800 Å, les bandes d'absorption se recouvrent beaucoup, ce qui rend le travail dans cette région très difficile. Cependant, ils ont pu les premiers identifier dans la région 700-800 Å deux séries de progressions qu'ils ont attribuées à des états de Rydberg convergeant vers les états supérieur et inférieur des bandes visibles de O_2^+ . Ces états ont été placés par les mêmes auteurs à $\approx 18,2$ et 16,1 ev au-dessus de l'état fondamental de l'oxygène $X^3\Sigma_g^-$.

Il n'était pas possible d'analyser la structure des bandes visibles de O_2^+ , cependant, Mulliken⁽⁵⁶⁾ a essayé d'attribuer ces bandes à la transition $b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u$, identifiant $a^4\Pi_u$ au second potentiel d'ionisation à 16,1ev, trouvé par impact d'électrons. Il est clair que cette attribution de Mulliken est fortement appuyée par les résultats de Price et Collins.

Récemment, Katayama, Huffmann et Tanaka⁽⁸⁷⁾ ont étendu les progressions observées par Price et Collins. Ils ont rapporté une nouvelle progression qui converge vers la même limite. Ces progressions s'étendent maintenant dans la région 790-740 Å du spectre d'absorption, où le recouvrement entre les bandes est considérable.

Le calcul des positions des niveaux vibrationnels de $a^4\Pi_u$ ne présente aucune difficulté. En effet, on peut combiner les positions des niveaux vibrationnels de $b^4\Sigma_g^-$ et le premier système de bandes négatives : $b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u$; ces valeurs sont résumées dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Détermination des niveaux d'énergie de $a^4\Pi_u$ à partir des niveaux $v = 0, E_0 = 18,170$ ev et $v = 1, E_1 = 18,314$ ev de $b^4\Sigma_g^-$ et en utilisant les raies d'émission de la transition $b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u$ (42)

(v', v'')	σ_0	$E_{v''}$ (ev)
(0,0)	16666,74	16,104
(0,1)	15651,82	16,230
(0,2)	14657,67	16,353
(0,3)	13683,99	16,473
(0,4)	12733,12	16,591
(0,5)	11798,81	16,707
(1,6)	12053,09	16,820

Les niveaux vibrationnels plus excités peuvent être déterminés à partir de la formule approchée rappelée plus haut.

Les constantes spectroscopiques sont données par Krupenie :

$$\begin{aligned} T_0 &= 129889 \text{ cm}^{-1} = 16,104 \text{ ev} \\ \omega_e &= 1035,5 \text{ cm}^{-1} = 128,4 \text{ mev} \\ \omega_e x_e &= 10,3 \text{ cm}^{-1} = 1,28 \text{ mev.} \end{aligned}$$

Les valeurs calculées sont résumées dans le Tableau XII, les valeurs données par la spectroscopie de photoélectrons⁽³⁰⁾ sont aussi montrées dans ce tableau.

TABLEAU XII

Positions des niveaux vibrationnels de $a^4\Pi_u$ calculées d'après la formule approchée. La dernière colonne montre les valeurs trouvées par spectroscopie de photoélectrons

v	E_v (calculé)	E_v (s.p.e.)	v	E_v (calculé)	E_v (s.p.e.)
0	16,104 ev	16,101	10	17,247	17,239
1	16,230	16,227	11	17,347	17,338
2	16,353	16,349	12	17,445	17,436
3	16,474	16,469	13	17,540	17,530
4	16,592	16,588	14	17,632	17,620
5	16,707	16,703	15	17,722	17,708
6	16,820	16,816	16	17,810	17,792
7	16,931	16,926	17	17,895	17,873
8	17,039	17,034	18	17,977	17,951
9	17,144	17138			

Il est évident que, pour les niveaux très élevés, la formule approchée devient inexacte, il faut y introduire des termes de 3^è ordre en $\omega_e y_e (v + 1/2)^3$. Cependant, $\omega_e y_e$ qui est faible par rapport à $\omega_e x_e$ n'a été donné par aucun auteur. Les valeurs obtenues par la formule approchée jusqu'au 2^è ordre resteront valables d'autant que l'erreur relative entre deux valeurs consécutives est faible et d'autre part pour les grands v les valeurs données en spectroscopie de photoélectrons sont elles aussi entachées d'erreur à cause du recouvrement entre $a^4\Pi_u (v > 7)$ et $A^2\Pi_u$.

4.5. - Calcul des positions des niveaux vibrationnels de l'isotope $^{18}O_2^+$ pour les états électroniques $a^4\Pi_u$ et $b^4\Sigma_g^-$

La photodissociation de l'oxygène isotopique $^{18}O_2^+$ peut être d'une grande utilité pour l'observation et l'explication des phénomènes qu'on peut

rencontrer dans les expériences de photodissociation de $^{16}\text{O}_2^+$ (par exemple, mise en évidence de l'état initial ; étude du déplacement des positions des pics expérimentaux par rapport à celles calculées). L'effet isotopique le plus simple est le déplacement des niveaux d'énergie vibrationnels.

Les fonctions d'énergie potentielle de deux molécules isotopiques sont identiques jusqu'à une bonne approximation. Ainsi, elles dépendent uniquement des mouvements des électrons et de la répulsion coulombienne des noyaux. Non seulement la forme des courbes de potentiel est identique, mais encore les positions relatives des courbes d'énergie potentielle des différents états électroniques ; cela étant, les énergies électroniques sont les mêmes pour deux molécules isotopiques. La différence de masse affecte seulement l'énergie vibrationnelle et rotationnelle de la molécule dans chaque état électronique.

Le terme spectral vibrationnel s'écrit sous la forme ⁽³⁸⁾ :

$$G(v) = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2$$

en négligeant les termes du troisième ordre en $\omega_e y_e (v + 1/2)^3$ et supérieurs.

Pour l'ion isotope le terme spectral a pour valeur :

$$G^i(v) = \rho \omega_e (v + 1/2) - \rho^2 \omega_e x_e (v + 1/2)^2$$

$$\text{avec } \rho = \left[\frac{\text{masse } ^{16}\text{O}_2^+}{\text{masse } ^{18}\text{O}_2^+} \right]^{1/2} = 0.9428$$

Dans ce cas $E(v) = (T_0 - \rho \frac{\omega_e}{2}) + G^i(v)$ dans lequel $E(v)$ est l'énergie par rapport à $\text{O}_2 X^3\Sigma_g^-(v=0)$ du niveau vibrationnel v de l'état électronique considéré. Les constantes spectroscopiques pour les états $a^4\Pi_u$ et $b^4\Sigma_g^-$ sont données au paragraphe 4.4.

Les positions des niveaux vibrationnels de $^{18}\text{O}_2^+$ $a^4\Pi_u$ et $b^4\Sigma_g^-$ sont données dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

$a^4\Pi_u$

(v)	$G^i(v)$	$E(v) = (T_0 - \rho \frac{w_e}{2}) + G^i(v)$	(v)	$G^i(v)$	$E_v = (T_0 - \rho \frac{w_e}{2}) + G^i(v)$
0	0,060	16,104	8	0,947	16,990
1	0,179	16,222	9	1,047	17,091
2	0,296	16,339	10	1,146	17,189
3	0,410	16,453	11	1,242	17,285
4	0,522	16,565	12	1,335	17,379
5	0,631	16,675	13	1,427	17,470
6	0,739	16,782	14	1,516	17,560
7	0,844	16,887	15	1,603	17,647

$b^4\Sigma_g^-$

0	0,070	18,170	8	1,053	19,153
1	0,206	18,306	9	1,159	19,259
2	0,338	18,438	10	1,261	19,362
3	0,467	18,567	11	1,360	19,460
4	0,591	18,692	12	1,454	19,555
5	0,713	18,813	13	1,546	19,646
6	0,830	18,930	14	1,633	19,733
7	0,943	19,044	15	1,716	19,816

Ces valeurs calculées des positions des niveaux d'énergie des états $a^4\Pi_u$ et $b^4\Sigma_g^-$ de O_2^{18} nous permettent de dresser le tableau XIV dans lequel on compare les résultats des calculs précédents avec les résultats expérimentaux.

TABLE XIV

Experimental and expected values of the separation energy W (in meV) of the 0^+ and 0 fragments in the center-of-mass frame

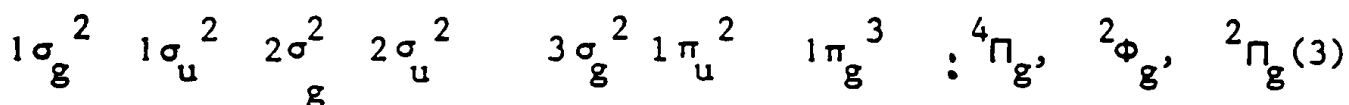
	Experimental		Expected from spectroscopic data				
	Measured ^a W	Corrected ^b W	$\tilde{a} \quad 4\Pi_u$			$\tilde{b} \quad 4\Sigma_g^-$	
			v''	W_{optical}^c	W_{pes}^d	v''	W_{optical}^c
$^{16}\text{O}_2^+ \rightarrow 0^+ + 0$ $\lambda = 6943 \text{ \AA}$ $h\nu = 1.786 \text{ eV}$	0	0	7	-17	-19	5	-66
	68	79	8	91	91	6	57
	180	195	9	196	190	7	176
	283	301	10	299	294	8	290
	387	405	11	399	393	9	401
	487	506	12	497	491	10	506
	598	617	13	592	585	11	608
	-	-	14	685	675	12	706
	759	778	15	775	765	13	799
	857	876	16		847	14	888
	954	973	17		928	15	972
	1000	1019	18		1006	16	1053
	1090	1109	19		1080	17	1129
1148	1167	20		1150	18	1201	
$^{18}\text{O}_2^+ \rightarrow 0^+ + 0$ $\lambda = 6943 \text{ \AA}$	31	41	8	40		6	12
	119	132	9	140		7	126
	212	228	10	239		8	235
$^{16}\text{O}_2^+ \rightarrow 0^+ + 0$ $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ $h\nu = 2.066 \text{ eV}$	22	31	5	39	38	4	87
	144	158	6	152	151	5	214
	-	-	7	263	261	6	337
	385	403	8	371	367	7	456
$^{16}\text{O}_2^+ \rightarrow 0^+ + 0$ $\lambda = 5948 \text{ \AA}$ $h\nu = 2.084 \text{ eV}$	41	51	5	57	56	4	105
	145	159	6	170	169	5	232
	-	-	7	281	279	6	355
	379	397	8	389	385	7	474
	484	503	9	494	488	8	588
$^{16}\text{O}_2^+ \rightarrow 0^+ + 0$ $\lambda = 5846 \text{ \AA}$ $h\nu = 2.121 \text{ eV}$	0	0	4	-21	-22	3	11
	90	102	5	94	93	4	142
	200	216	6	207	206	5	269
	-	-	7	318	316	6	392
	431	449	8	426	422	7	511

- (a) Valeurs W tirées des positions des spectres expérimentaux.
- (b) Les valeurs W corrigées tiennent compte du déplacement d'origine instrumentale causé par la résolution énergétique (on ne tient pas compte de l'effet de la rotation)
- (c) Valeurs de W obtenues à partir des données spectroscopiques
- (d) Valeurs obtenues à partir de la spectroscopie de photoélectrons
- (e) Non montré dans la figure 10.

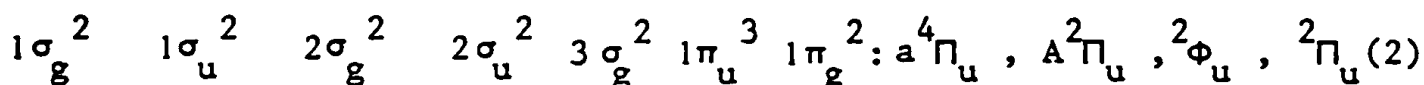
Ce tableau montre une comparaison entre les positions des pics observés expérimentalement et celles calculées en utilisant les niveaux vibrationnels des états $a^4\Pi_u$ et $b^4\Sigma_g^-$, lesquels peuvent se photodissocier vers les limites $O(^3P) + O^+(^4S^o)$ et $O(^1D) + O^+(^4S^o)$ respectivement.

Dans ce tableau sont montrées des données tirées des figures 10, 12, 13, 18 (le spectre à $\lambda = 5948 \text{ \AA}$ n'est pas donné). Il est clair que l'accord entre les valeurs expérimentales et celles calculées est meilleur pour l'état $a^4\Pi_u$. On en conclut que la photodissociation observée a son origine dans l'état métastable $a^4\Pi_u$.

D'autre part, sachant que la transition a son moment dipolaire parallèle à l'axe internucléaire, on déduit que l'état dissociatif supérieur est de symétrie $^4\Pi_g$. La figure 8 montre la courbe de potentiel calculée par Beebe, Thulstrup et Andersen⁽⁷⁾ pour le premier état $^4\Pi_g$. La première configuration de O_2^+ donnant lieu à un état de type $^4\Pi_g$ est la suivante :



La configuration de l'état $a^4\Pi_u$ est :



Ainsi la transition à partir de $a^4\Pi_u$ vers le premier état $^4\Pi_g$ est une simple transition monoélectronique $1\pi_u \rightarrow 1\pi_g$, la même que dans la transition $X^2\Pi_g \rightarrow A^2\Pi_u$ qui est bien connue. On en déduit que la force d'oscillateur de la transition $a^4\Pi_u \rightarrow ^4\Pi_g$ est du même ordre de grandeur que celle du second système de bandes négatives, $3,66 \cdot 10^{-4}$ ⁽⁴²⁾ pour la bande (4,4), ce qui fait à peu près $5,5 \cdot 10^{-3}$. De plus, on peut noter à propos de la figure 8 que les états $X^2\Pi_g$, $A^2\Pi_u$, $a^4\Pi_u$ et le nouvel état $f^4\Pi_g$ sont tels que chacun diffère de l'autre par le nombre d'occupation des orbitales $1\pi_u$ et $1\pi_g$. Les courbes de potentiel des trois premiers ont un minimum situé dans la région entre 1.1 et 1.5 Å; cela nous laisse supposer que l'état $f^4\Pi_g$ possède lui aussi un puits de potentiel. L'observation de photofragments sans excès d'énergie ($W = 0$) fournit un support à cette conclusion.

Celle-ci est en bon accord avec un calcul fait récemment par Beebe et al⁽⁷⁾ (Fig. 8), ce calcul montre que l'état $^4\Pi_g$ présente un puits de potentiel dont le minimum est situé à une distance internucléaire $r_e \approx 2,223 \text{ \AA}$.

5 - ETUDE DU DEPLACEMENT OBSERVE DES POSITIONS DES PICS

5.1 - Déplacement instrumental

En comparant les excès d'énergie obtenus à partir des positions expérimentales des pics avec celles déterminées à partir des positions calculées des niveaux vibrationnels pour l'état $a^4\Pi_u$ (Tableau XIV, colonnes 1 et 4), on remarque que les positions expérimentales sont déplacées vers les faibles W, par rapport aux positions théoriques (voir Figs. 10-13-18). Nous avons pensé que cet écart pourrait être dû à des effets instrumentaux (comme, par exemple, la bande passante en énergie).

Le programme de calcul ^(27,61,70) basé sur le calcul des trajectoires des ions permet de reconstruire les spectres expérimentaux en tenant compte des effets instrumentaux. Les valeurs expérimentales de W ainsi que celles corrigées (pour tenir compte de ces effets) sont montrées dans le tableau XIV et sont comparées avec les valeurs obtenues à partir des niveaux vibrationnels de $a^4\Pi_u$. Cette comparaison montre que l'accord, satisfaisant pour les grands W (à la résolution énergétique près), n'est pas acceptable pour les faibles W ($v'' = 8$ avec $\lambda = 6943 \text{ \AA}$, $v'' = 5, 6$ avec $\lambda = 6000 \text{ \AA}$, etc...) surtout quand on tient compte de l'énergie thermique de rotation comme une valeur moyenne (30 meV pour l'état $a^4\Pi_u$) à ajouter à l'énergie des niveaux vibrationnels. D'autre part, nous avons vu que les spectres de photodissociation de l'ion moléculaire H_2^+ reconstitués par ce programme de calcul étaient en parfait accord avec l'expérience ⁽⁶¹⁾. Ainsi, il apparaît que l'explication de cet écart résiduel à faible W est l'effet cinématique de l'énergie de rotation ^(27,70).

5.2 - Etude de l'effet de la rotation sur les photofragments de faible W; cas du pic correspondant à $v'' = 8$ de la figure 10

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, l'accord n'est pas bon, à faible W, entre les valeurs expérimentales corrigées et celles prévues. Ainsi, le pic $v'' = 8$ de la figure 10 devrait apparaître, en introduisant l'énergie thermique de rotation comme une énergie moyenne à ajouter à l'énergie de vibration, à $W = 121 \text{ meV}$; or, la valeur de W trouvée expérimentalement après correction est 79 meV pour une résolution énergétique d'environ 11 meV. Cet écart n'est pas dû à un désalignement entre les

faisceaux d'ions primaires et secondaires⁽⁷⁰⁾. L'introduction de l'énergie thermique de rotation aura alors pour effet, d'une part d'augmenter l'excès d'énergie W , d'autre part d'altérer, à faible W , la distribution angulaire des photofragments. En effet, s'il n'y avait pas de rotation des molécules, la distribution angulaire des photofragments dans le système "C.M." serait, dans le cas d'une transition parallèle et d'une polarisation de la lumière parallèle à l'axe X, une simple distribution en $\cos^2 \alpha$, où α serait l'angle que fait l'axe internucléaire avec l'axe X.

La direction la plus probable des photofragments est $\alpha = 0^\circ$ qui donne la valeur exacte de W . Ainsi, à grand W , un niveau vibrationnel donné devrait seulement être légèrement déplacé vers les faibles énergies à cause de la bande passante en énergie (réf. 62, p. 44).

Cependant, dans le cas où W est faible, l'importance relative de l'énergie de rotation augmente. Ainsi, si nous supposons que l'ion moléculaire a son axe internucléaire suivant X au moment de l'absorption ($\alpha = 0^\circ$), sa vitesse de séparation v_K (Fig. 14) est suffisamment faible pour que la molécule puisse tourner d'une façon appréciable durant la dissociation. En d'autres termes, la vitesse relative $v_r = \sqrt{\frac{2E_{rot}}{\mu}}$ de la particule fictive ayant pour masse la masse réduite n'est pas négligeable par rapport à v_K . Ceci fait que la direction finale de dissociation ne sera pas celle de l'axe internucléaire à l'instant de l'absorption mais plutôt une autre qui fait l'angle ϵ avec celle-ci.

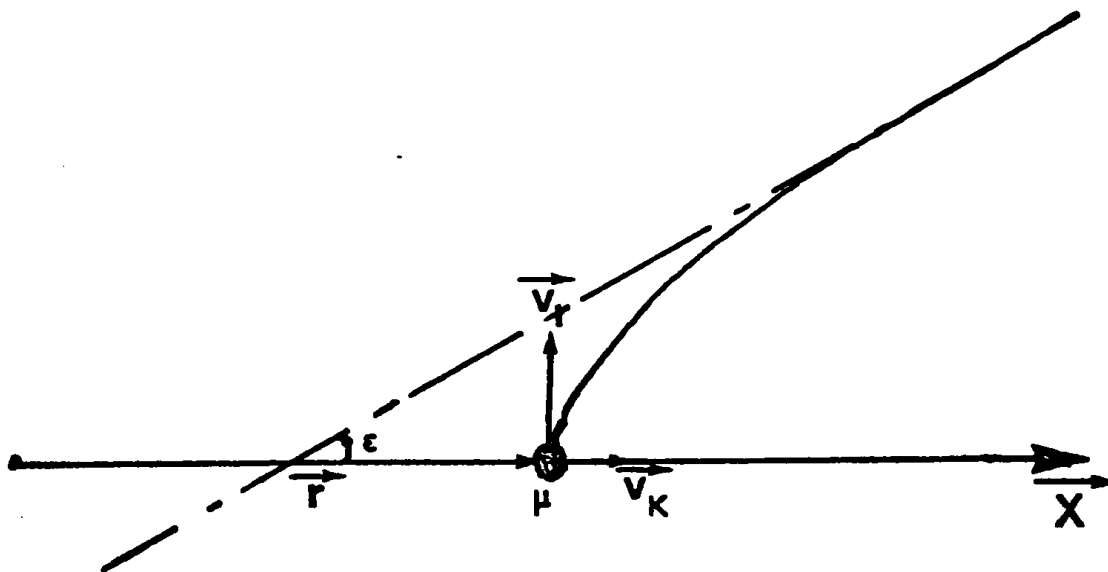


Fig. 14

En fait, la situation est encore plus compliquée. En effet, l'axe inter-nucléaire de l'ion au moment de l'absorption n'est pas dirigé suivant l'axe d'analyse ($\alpha \neq 0$).

L'angle ϵ dû à la rotation est en plus quelconque dans l'espace. Expérimentalement, on observe que, dans tous les cas, les photofragments apparaissent à des valeurs $W_a < W$, où W comprend l'énergie cinétique des noyaux et celle de rotation.

5.3 - Etude expérimentale de la variation de l'écart observé en fonction de l'énergie W

Pour cette étude, nous avons déterminé les positions expérimentales du pic $v'' = 6$ de O_2^+ ($a^4\Pi_u$) dans les spectres de photodissociation à différentes longueurs d'onde entre 6264 Å et 5846 Å qui permettent de faire apparaître le pic $v'' = 6$ à faible énergie cinétique. Les valeurs ainsi trouvées sont montrées dans le tableau XV. Les valeurs W prévues (en additionnant l'énergie thermique moyenne) ainsi que les bandes passantes en énergie dans le système "C.M." sont encore montrées.

Tableau XV

Energie cinétique d'apparition dans le système "C.M." des photofragments à partir de $v = 6$ ($E_6 = 16,820$) à différentes longueurs d'onde.

(Å)	W (mesuré) ^a (meV)	W (corrigé) ^b (meV)	W (calculé) ^c (meV)	Ecart (meV) (c)-(b)	Bande passante en énergie dW (meV)
6264	56	66	96	30	11
6246	54	64	102	38	11
6205	71	82	115	33	12
6150	91	102	133	31	13
6105	112	124	147	23	14
6048	128	141	167	26	15
6000	144	157	183	26	15
5948	(145)	(158)	201	(43)	16
5902	182	197	217	20	17
5846	200	216	238	22	17

voir note page suivante.

(a) et (b) sont respectivement les valeurs de W expérimentales et corrigées (voir notice du tableau XIV).

(c) les valeurs de W obtenues à partir des données spectroscopiques (en additionnant l'énergie thermique moyenne).

Cet écart expérimental doit être dû à un changement dans la fonction de distribution des photofragments ; celle-ci est donnée par ⁽²⁶⁾ :

$$F(\theta) = \frac{1}{4\pi} \left[1 + \beta P_2(\cos \theta) \right]$$

θ est l'angle entre la direction d'éjection des fragments et la direction de la polarisation (celle-ci est confondue avec X dans notre cas) ;

Le paramètre d'anisotropie β est donné par :

$$\beta = 2 P_2(\cos \xi) P_2(\cos \epsilon)$$

P_2 étant le polynome de Legendre du second ordre,

ξ étant l'angle entre l'axe internucléaire et le moment dipolaire de la transition.

Dans le cas où $\xi = 0$, on aura $\beta = 2 P_2(\cos \epsilon)$.

Ainsi, le calcul de la fonction de distribution $F(\theta)$ des photofragments revient à celui de l'angle ϵ .

5.4 - Détermination de l'angle ϵ de rotation

Il est défini comme étant l'angle de rotation de l'axe internucléaire au moment de la dissociation, c'est-à-dire entre l'instant où il a absorbé le photon et l'instant où la distance entre les photofragments peut être considérée comme infinie.

Un calcul détaillé de l'angle ϵ a été effectué au laboratoire ⁽²⁷⁾. Ce calcul a été fait pour chacun des niveaux rotationnels des sous-états fins de l'état $4\Pi_u$ ($v'' = 8$) photodissociés par un laser à rubis, en tenant compte de la variation de l'énergie rotationnelle le long de la trajectoire de dissociation.

Le résultat du calcul de la position du pic ⁽²⁷⁾ est montré sur la figure 15. Le pic obtenu quand on tient compte de l'effet de la rotation (en pointillé sur la figure) apparaît exactement au même endroit que celui expérimental (trait plein). L'accord est encore parfait entre les positions expérimentales et calculées des épaulements dus à la structure fine de

O_2^+ PHOTODISSOCIATED BY RUBY LASER
 $\longrightarrow O^+ + O$

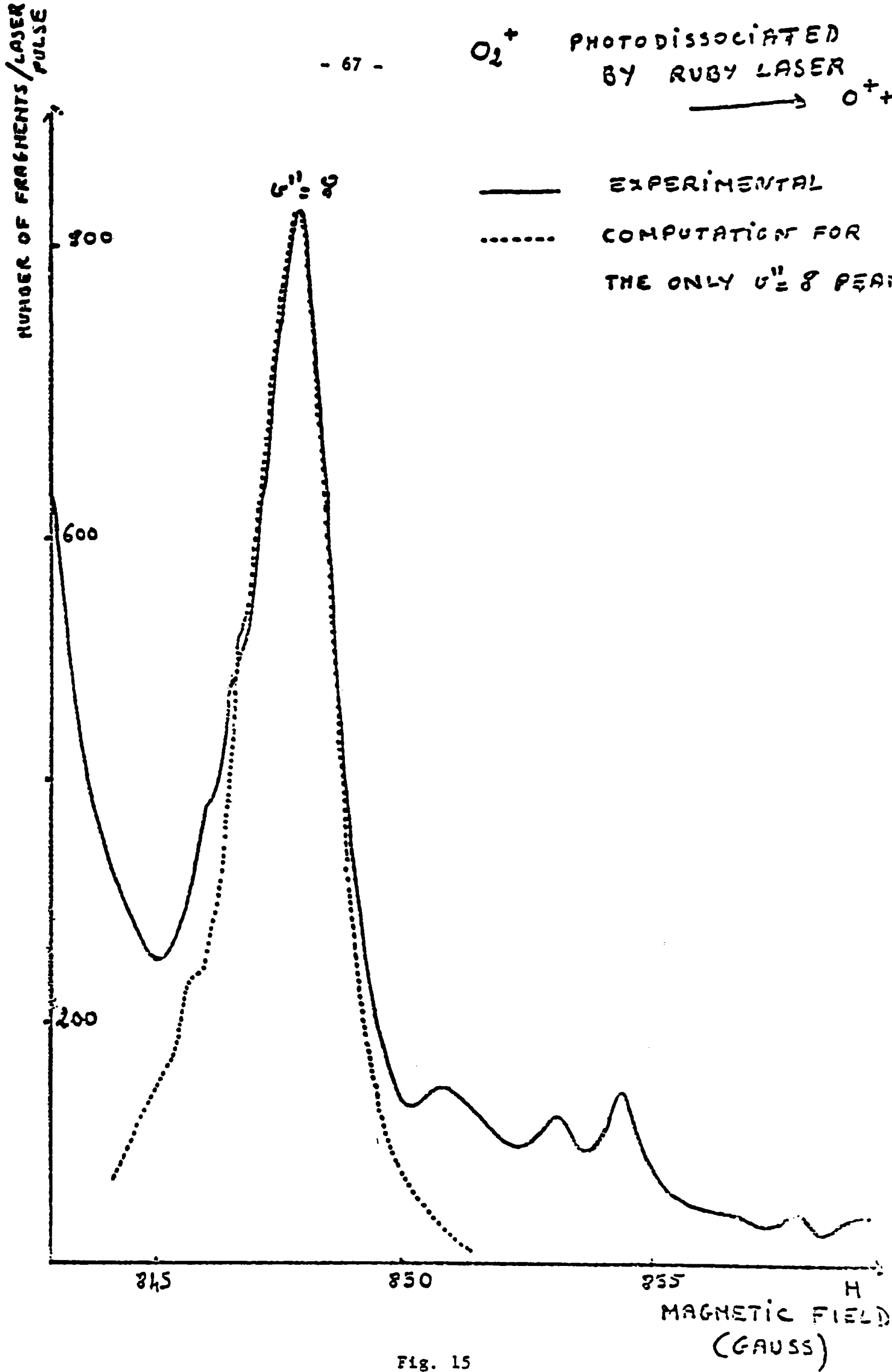


Fig. 15

l'atome d'oxygène (voir paragraphe 8).

Ainsi nous pouvons conclure que le déplacement des pics de faible énergie cinétique dans le système "C.M." est dû à l'effet de la rotation.

6 - Effet de l'énergie thermique de rotation à W quasi-nul

Un autre cas intéressant montrant l'effet de l'énergie thermique de rotation est celui du plus bas niveau vibrationnel observé dans les spectres de photodissociation de O_2^+ avec le laser à rubis ($v'' = 7$, Fig. 10 et 11) lequel, par absorption d'un photon d'énergie 1,786 ev et pour J petit, arrive en-dessous de la limite de dissociation, et ne pourra pas par la suite se photodissocier en l'absence d'énergie rotationnelle. En fait, si l'état supérieur atteint par la transition possède un puits de potentiel, une photoprédissociation par effet tunnel à travers la barrière de potentiel centrifuge paraît très possible pour le processus observé⁽⁵³⁾⁽⁷⁰⁾. Le même cas se présente pour $v'' = 4$ avec des photons de longueur d'onde $\lambda = 5846 \text{ \AA}$ (fig.18)

La structure observée expérimentalement au sommet du pic central dans la figure 11 (traits pleins) a été reproduit par le programme de calcul⁽⁷⁰⁾ comme le montre la forme du pic (en pointillé) ; on voit que la plupart des épaulements sont présents aux mêmes endroits que ceux du spectre expérimental. Il nous semble donc qu'ils sont d'origine purement instrumentale. Dans ce cas particulier, l'effet de l'énergie thermique de rotation a été inclus dans le calcul de la forme du pic de la façon suivante.

(a) Les ions métastables O_2^+ ont été supposés avoir le même moment angulaire de rotation que les neutres dont l'énergie de rotation serait unique et égale à kT , où k est la constante de Boltzmann et où la température de la source est estimée à $450^\circ K$. Cela donne une énergie de rotation moyenne de 30 mev pour les ions O_2^+ dans l'état $a^4\Pi_u$ laquelle a été additionnée à leur énergie de vibration ;

(b) la distribution angulaire des photofragments a été caractérisée par un paramètre d'anisotropie $\beta = 0,5$, lequel correspond à un temps de dissociation long par rapport à la durée d'une rotation⁽⁷⁷⁾⁽⁷⁹⁾. Par contre, ce procédé n'était pas valable pour la description du pic observé à $W = 0$ et $\chi = 0^\circ$. Dans ce cas, la forme du pic correspond mieux au calcul avec $\beta = -1$, c'est-à-dire une dissociation purement rotationnelle ($\epsilon = \pi/2$).

En réalité, l'introduction dans le programme de calcul de l'énergie de rotation comme une valeur unique est une image simplifiée du problème. En réalité, contrairement au cas où l'absorption se fait vers le continuum de

dissociation et où tous les niveaux rotationnels d'un niveau vibrationnel donné pourront absorber le photon, la transition qui entraîne la formation de photofragments d'énergie W proche de zéro se fait depuis des niveaux rotationnels pouvant absorber un photon d'énergie donnée.

Très récemment un calcul des positions des niveaux rotationnels quasi-liés de l'état $f\pi_g^4$ avec leur durée de vie de prédissociation par effet tunnel à travers la barrière de potentiel a été accompli⁽²⁶⁾. Ce calcul, basé sur l'intégration numérique de l'équation de Schrödinger, concerne surtout les niveaux rotationnels dont l'énergie est située légèrement au-dessus de la plus basse limite de dissociation et cela en vue d'interpréter d'autres résultats expérimentaux⁽⁵³⁾. Dans le cas précis du pic $v'' = 4$ de la fig. 18 et du pic $v'' = 7$ des figures 10-11, le calcul devrait être poursuivi et s'appliquer à tous les niveaux rotationnels depuis l'énergie zéro jusqu'à la hauteur de la barrière de potentiel. En effet, pour les deux pics, la distribution en énergie cinétique des photofragments O^+ n'est pas négligeable. La largeur à mi-hauteur du pic $v'' = 4$ est $\Delta W_4 = 6,7$ mev et celle de $v'' = 7$ est $\Delta W_7 = 20,6$ mev à $\chi = 0^\circ$ et est très élargie à $\chi = \pi/2$. Pour le premier, la longueur d'onde absorbée est $\lambda = 5846$ Å, soit $E(\lambda) = 2,121$ ev. Par rapport à la limite de dissociation $O(^3P_2) + O^+(^4S^0)$, le niveau hypothétique $v'' = 4$ (sans couplage spin-orbite) est situé à $-2,141$ ev. Ainsi, par absorption d'un photon d'énergie $2,121$ ev, seuls les niveaux rotationnels dont l'énergie par rapport au niveau $v'' = 4$ est supérieure à 20 mev peuvent énergétiquement se photodissocier vers la limite $^3P_2 + ^4S^0$. Les constantes rotationnelles et de structure fine étant connues pour l'état $a^4\Pi_u$ ^{(38) (42)*} il est possible de calculer la position de tous les niveaux (Ω, J) pour $v''=4$; J étant le moment angulaire total tel que $\vec{J} = \vec{\Omega} + \vec{R}$. On trouve $(\Omega = 5/2, J > 15)$; $(\Omega = 3/2, J > 13)$, $(\Omega = 1/2, J > 11)$ et $(\Omega = -1/2, J > 9)$; pour le niveau vibrationnel $v'' = 7$, les niveaux (Ω, J) qui peuvent se photodissocier sont ceux dont l'énergie est supérieure à 16 mev par rapport au niveau $v'' = 7$ sans structure fine; ce sont $(\Omega = 5/2, J > 14)$, $(\Omega = 3/2, J > 12)$,

* la distance entre les niveaux de structure fine de $a^4\Pi_u$ est donnée par $A\Lambda\Sigma$; l'énergie des niveaux rotationnels pour un sous-niveau fin donné est :

$$B_v J(J+1) - \Omega^2 \quad \text{ref (38) p. 220}$$

$$\text{avec } B_v = B_e - a_e(v + 1/2) \quad \text{ref (38) p. 106}$$

Ainsi l'énergie d'un niveau (J, Ω) , rapportée à la valeur tabulée (42) pour $J = 0$ et la moyenne des Ω , sera :

$$E_v(J) = A\Lambda\Sigma + B_v J(J+1) - \Omega^2$$

($\Omega = 1/2, J \geq 10$) , ($\Omega = -1/2, J \geq 8$). Ces niveaux rotationnels sont peuplés d'une façon significative, mais les seuls qui apparaîtront dans notre spectre de photodissociation seront déterminés par les règles de sélection suivantes:

$$\Delta \Omega = 0 \text{ (non stricte)}$$

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$E(\Omega', J') - E(\Omega'', J'') = E(\lambda)$$

(Ω', J') étant le niveau atteint dans $f^4\Pi_g$ à partir de a.

En fait, le pic expérimental que nous obtenons est une enveloppe de ces niveaux rotationnels sélectionnés.

D'autre part, les niveaux (Ω', J') de l'état $f^4\Pi_g$ doivent, pour être observés ici, avoir une durée de vie de prédissociation inférieure à leur durée radiative et aussi inférieure au temps de transit de l'ion moléculaire entre le volume d'interaction et l'entrée du secteur magnétique (ce trajet ainsi que le volume d'interaction étant à la masse, il n'y a pas de différence d'énergie cinétique entre les photofragments qui se dissocient à l'intérieur ou à l'extérieur de ce volume) ; ce temps de vol est d'environ 10^{-6} sec.

D'autre part, la largeur à mi-hauteur des pics observés dépend du paramètre d'anisotropie β ⁽²⁶⁾ lequel reflète la durée de la dissociation par rapport à celle d'une période de rotation. Ainsi, introduisant dans le programme de calcul des trajectoires ⁽²⁷⁾ les différents niveaux rotationnels qui sont photodissociés avec leur population relative ^(*), on arrive à déterminer β d'une façon expérimentale ⁽²⁶⁾.

Très récemment, le pic $a^4\Pi_u$ ($v'' = 4$) à $W=0$ a été le sujet d'études expérimentales plus approfondies ; c'est ainsi qu'une nouvelle technique, à savoir : "la spectroscopie des photofragments de seuil à haute résolution" a été mise au point (53). Elle consiste à fixer le champ magnétique d'analyse à une valeur correspondant à une énergie apparente W_a proche de zéro et à mesurer l'abondance des photofragments O^+ en fonction de l'énergie des photons. La caractéristique importante de cette nouvelle technique est la grande résolution en énergie (meilleure que 0,5 mev) tandis que dans une expérience

*
$$N_J (2J + 1) e^{-\frac{E_v(J)}{kT}} = (2J + 1) e^{-\frac{B_v J(J + 1)}{kT}}$$
 Ref (19) p. 124

de photodissociation avec analyse en énergie de photofragments (à λ fixe), la bande passante en énergie est de l'ordre de 16 meV pour $W = 200$ meV. Cette bonne résolution en énergie a permis (53) d'observer et d'identifier plusieurs niveaux rotationnels correspondant aux divers sous-niveaux fins.

7 - Etude de la structure fine de l'état $a^4\Pi_u$ de O_2^+ :

Comme pour les atomes, les spins des électrons individuels forment une résultante \vec{S} , le nombre quantique correspondant est S . Si on appelle Σ la projection de S sur l'axe internucléaire, les valeurs de Σ permises par la théorie quantique (comme M_S pour les atomes) sont :

$$-S \leq \Sigma \leq S,$$

Ce qui fait $(2S + 1)$ valeurs différentes possibles. Il est habituel de définir Λ comme un nombre positif (ou nul), ici $\Lambda = 1$. Mais alors Σ peut prendre des valeurs négatives et positives. Le moment angulaire total des électrons le long de l'axe internucléaire, noté $\vec{\Omega}$, sera obtenu en additionnant $\vec{\Lambda}$ et $\vec{\Sigma}$. (Comme ils sont tous les deux suivant l'axe internucléaire, une simple addition algébrique est suffisante). Dans le cas de l'état $a^4\Pi_u$, $\Lambda = 1$ et $S = 3/2$, il y a alors 4 valeurs de $\Omega = \Lambda + \Sigma$, ce sont $\Omega = 5/2, 3/2, 1/2$ et $-1/2$ représentés sur la figure 16.

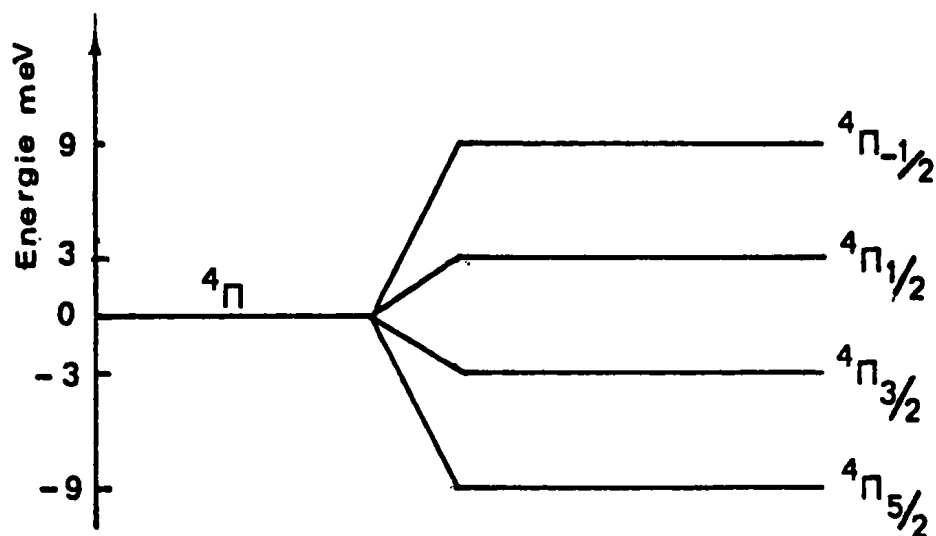


Fig. 16 : Diagramme des niveaux d'énergie de structure fine de l'état $a^4\Pi_u$ ($\Lambda = 1, S = 3/2$)

à gauche, l'énergie est celle qu'on aurait sans tenir compte de l'interaction entre Λ et Σ ; par contre sur la partie droite on indique les différents sous-niveaux fins.

Par suite de l'interaction de \vec{S} avec le champ magnétique produit par $\vec{\Lambda}$ (voir réf 13 p. 1205), ces différentes valeurs de Ω vont correspondre à des énergies différentes des états moléculaires résultants. L'énergie électronique d'un état multiplet est donnée en première approximation

$$\text{par } E(\Omega) = E_0 + A \Lambda \Sigma ;$$

E_0 est l'énergie de l'état sans couplage spin-orbite; A est la constante de structure fine pour un multiplet donné.

Cette relation montre clairement que les composantes d'un multiplet avec $\Lambda \neq 0$ sont équidistantes.

Dans le cas de O_2^+ ($a^4\Pi_u$), la constante A de structure fine est connue (86)(87) et varie légèrement de $-47,8$ à $-48,2 \text{ cm}^{-1}$ en fonction du niveau vibrationnel et du nombre quantique J. La différence d'énergie entre deux multiplets sera d'environ 6 mev.

Par exemple, le niveau vibrationnel $a^4\Pi_u$ ($v'' = 8$) est situé à 17,039 ev au dessus du niveau $O_2 X^3\Sigma_g^-$ ($v = 0$) si on ne tient pas compte du couplage spin-orbite; les différents sous niveaux fins de $v'' = 8$ seront tels que :

$$\begin{aligned} E(\Omega = 5/2) &= 17,030 \text{ ev} \\ E(\Omega = 3/2) &= 17,036 \text{ ev} \\ E(\Omega = 1/2) &= 17,042 \text{ ev} \\ E(\Omega = 1/2) &= 17,042 \text{ ev} \\ E(\Omega = 1/2) &= 17,048 \text{ ev} \end{aligned}$$

tous les niveaux sont doublement dégénérés car $\vec{\Lambda}$ et $\vec{\Sigma}$ peuvent être inversés ensemble.

Dans nos expériences de photodissociation de O_2^+ ($a^4\Pi_u$) avec analyse en énergie des photofragments (70), il n'est pas possible de distinguer ces sous-niveaux fins à cause de la résolution en énergie insuffisante. Ainsi ces sous-niveaux ont été ignorés dans le calcul de l'excès d'énergie W du tableau XIV. Cependant, comme la résolution en énergie s'améliore quand W décroît, on pourra aisément observer ces structures fines dans le cas où l'énergie cinétique de dissociation W est faible. La technique dans laquelle on accorde la longueur d'onde du laser pour ne détecter que des fragments d'énergie cinétique donnée très petite conviendra parfaitement à l'étude de ces structures.

Ce type d'étude que l'on a appelé "spectroscopie de photofragments de seuil à haute résolution" ⁽⁵³⁾ a été récemment développé dans notre laboratoire.

8 - Structure fine de l'atome neutre d'oxygène dans l'état 3P

Le spectre de la figure 10 montre des épaulements sur le pic le plus intense ($v'' = 8$) vers l'avant comme vers l'arrière. Ces épaulements, parfaitement reproductibles, sont symétriques par rapport à $W = 0$. La distance entre ces structures est très inférieure à l'espacement entre deux niveaux vibrationnels. Nous interprétons ces épaulements comme étant dus aux niveaux de structure fine 3P_1 et 3P_0 de l'atome d'oxygène ; le pic le plus intense correspond à la limite $O(^3P_2)$ et $O^+(^4S^o)$. Les énergies des niveaux de structure fine sont très bien connues ⁽⁵¹⁾ ; par rapport à 3P_2 , les niveaux 3P_1 et 3P_0 sont situés respectivement à 19,6 et 28,1 mev. La localisation de ces structures dans le spectre reconstitué par le programme de calcul ⁽²⁷⁾ dans lequel on introduit les valeurs théoriques est en parfait accord avec le spectre expérimental (Fig. 15). Ces structures résultent du fait que la limite de dissociation $O(^3P) + O^+(^4S^o)$ est constituée de trois sous niveaux séparés à cause du couplage spin-orbite du fragment O. Ainsi l'énergie cinétique des photofragments dans le système "C.M." change selon la voie de dissociation.

La probabilité de dissociation de l'ion moléculaire vers l'une des trois limites doit être en première approximation proportionnelle au poids statistique de l'état correspondant de la structure fine. Ainsi les nombres d'ions qui se dissocient vers les limites 3P_2 , 3P_1 et 3P_0 seraient dans le rapport 5 : 3 : 1. Cela est bien confirmé par le spectre de la figure 10 dans lequel le pic $v'' = 8$ qui se dissocie dans 3P_2 est le plus intense. D'autre part, la figure 15 montre les intensités obtenues par le calcul des pics correspondant aux trois limites de dissociation. Dans le calcul, le nombre d'ions qui se dissocient dans chacune des trois limites a été supposé proportionnel au poids statistique de cette limite. On voit que l'accord n'est pas très bon avec les intensités observées expérimentalement (la normalisation a été faite par rapport à 3P_2) ; cela est dû bien sûr au recouvrement entre les différents pics, surtout avec celui à $W = 0$, dont on n'a pas tenu

compte dans le spectre calculé de la figure 15.

Ainsi, la comparaison entre le nombre d'ions observé et celui calculé qui se dissocient vers les différentes limites de dissociation correspondant aux structures fine devrait permettre une détermination expérimentale du rapport de branchement pour la photodissociation dans les divers états de structures fines des atomes fragments.

9 - PREDISSOCIATION

9.1 - Aperçu général

"La prédissociation est un processus très important dont l'interprétation théorique peut être considérée comme suffisamment connue. Il s'agit d'une résonance énergétique entre deux ensembles de niveaux excités, dont l'un est discret et l'autre continu. Lorsqu'une perturbation entre les deux ensembles est possible, la molécule formée dans l'un a une probabilité définie de passer vers l'autre avant de se désactiver par radiation ou de se dissocier" ⁽⁶⁶⁾. La prédissociation conduit à un abaissement de la durée de vie de l'ensemble des niveaux discrets et, par suite, à un accroissement de leur largeur (principe d'incertitude de Heisenberg). L'élargissement des raies d'émission ou d'absorption qui mènent vers ces niveaux prédissociés est parfois considérable. Une autre manifestation de la prédissociation (décomposition non radiative) est l'atténuation de toutes les raies d'émission à partir d'un niveau prédissocié. Cette atténuation peut aller jusqu'à la disparition plus ou moins brusque des raies d'émission à partir d'une valeur bien définie du nombre quantique vibrationnel (réf. (38) p. 412 et (66) p. 375).

D'une façon générale, la décomposition non radiative peut être observée si la probabilité de transition non radiative γ est au moins du même ordre de grandeur que la probabilité de transition radiative δ ⁽³⁸⁾. Dans le cas où $\gamma \ll \delta$, le système va pouvoir retourner vers un état stable avant que la transition non radiative puisse se produire (à moins que les deux durées de vie ne soient inférieures au temps d'interaction des ions primaires avec le faisceau laser). Inversement, si $\gamma \gg \delta$, aucune raie d'émission, à partir de l'état prédissocié, ne pourra être observée.

Récemment, la prédissociation des ions moléculaires a été mise en évidence et étudiée par la technique de l'analyse en énergie cinétique des ions fragments ^{(32) (33) (46) (88)}. Des niveaux prédissociés avec des durées de vie de l'ordre de quelques 10^{-7} sec peuvent être observés par cette technique ; leur étude par la spectroscopie d'absorption ou d'émission serait très difficile à cause de leur faible élargissement.

Enfin, comme pour les transitions radiatives, les règles de sélection pour les perturbations des états moléculaires permettent de connaître, parmi le grand nombre d'états moléculaires qui existent, ceux qui se perturbent mutuellement. Ces règles de sélection sont essentiellement basées sur des considérations de symétrie des états.

Nous allons envisager, dans ce qui suit, et après avoir résumé les règles de sélection, l'étude séparée de deux types de prédissociation possibles dans le cas d'une molécule diatomique, à savoir : la prédissociation d'un état stable par un état répulsif, ici $O_2^+ b^4\Sigma_g^-$, pouvant être prédissocié par $f^4\Pi_g$, et la prédissociation par rotation.

9.2 - Règles de sélection pour la prédissociation

On a tout d'abord deux règles exactes. Ainsi, lors de la transition, le moment angulaire total J et le signe (la positivité ou la négativité) du terme ne doivent pas changer. D'autre part, pour une molécule diatomique homonucléaire, la transition n'est pas possible entre des états de parités différentes. Enfin (38) (66)

$$\Delta \Omega = 0 \quad \pm 1 \quad ; \quad 0^+ \leftrightarrow 0^-$$

Dans le cas de Hund (b) pur, on a en plus $\Delta K = 0$.

9.3 - Prédissociation des niveaux rovibroniques d'un état électronique par le continuum d'un autre état électronique

Ce type de prédissociation a été observé dans le cas des ions moléculaires NO^+ (88) et N_2^+ (33) avec la technique d'analyse en énergie des photofragments.

Dans le cas de l'état $b^4\Sigma_g^-$ de O_2^+ , on voit qu'il pourrait se prédissocier vers la limite $O(^3P) + O^+(^4S^o)$ à travers l'état répulsif $f^4\Pi_g$.

Cette possibilité de prédissociation de $O_2^+ (b^4\Sigma_g^-)$ a été le sujet de vérifications expérimentales par la technique d'analyse en énergie des photofragments. En effet, une telle technique se prête bien à de telles vérifications. Elle consiste à faire passer l'ion moléculaire O_2^+ de l'état

$a^4\Pi_u$ vers l'état $b^4\Sigma_g^-$ par absorption d'un photon. Comme les deux états a et b sont liés, les niveaux rovibroniques sont discrets et la transition n'est possible que pour des photons dont l'énergie correspond exactement à la différence d'énergie entre les deux niveaux discrets. Ainsi, en faisant varier la longueur d'onde λ du laser, on devrait pouvoir exciter pour une valeur précise de λ un niveau déterminé de $b^4\Sigma_g^-$ lequel, s'il est prédissocié, se décompose en fragments $O^+ + O$ et les ions O^+ seront comptés si l'analyseur magnétique est fixé à l'énergie du niveau prédissocié par rapport à sa limite de dissociation.

9.4 - Mise en évidence d'une prédissociation par la technique d'analyse en énergie des photofragments

Deux observations différentes pourront être utilisées :

1) dans le spectre donnant le nombre de photofragments en fonction de la longueur d'onde (l'énergie d'analyse étant fixée à la bonne valeur), le nombre de photofragments doit varier brusquement au moment où l'énergie du photon est en résonance avec la différence d'énergie entre les deux niveaux discrets de a et b,

2) nous avons vu, dans le cas de la dissociation directe, que le nombre de photofragments change systématiquement quand la polarisation du laser est perpendiculaire ou parallèle à la direction de vol des ions (fig. 10, 11) ; pour la prédissociation, elle s'accomplit après un temps τ_e qui est généralement long par rapport à la durée d'une rotation de l'ion moléculaire (environ 10^{-13} sec) et l'anisotropie β dans la fonction de distribution des photofragments serait altérée. On aurait $\beta = \frac{1}{2}$ au lieu de $\beta = 2 P_2(\epsilon)$ avec ϵ petit et à $\xi = 0^\circ$, et $\beta = -\frac{1}{4}$ au lieu de $\beta = -P_2(\epsilon)$ à $\xi = \pi/2$.

Nous avons fait des expériences préliminaires en vue d'observer la prédissociation de $b^4\Sigma_g^-$. Dans ces expériences, nous avons voulu surtout examiner si le niveau $v = 5$ de b est prédissocié ou non. Les longueurs d'onde utilisées $\lambda = 5814$ et 6177 \AA correspondent aux raies d'émission (5,4) et (5,5) dans la transition $b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u$ (42). Le spectre obtenu à $\lambda = 5814 \text{ \AA}$ et $\chi = \pi/2$ (fig. 17) ressemble à celui obtenu pour les autres longueurs d'onde à $\chi = \pi/2$.

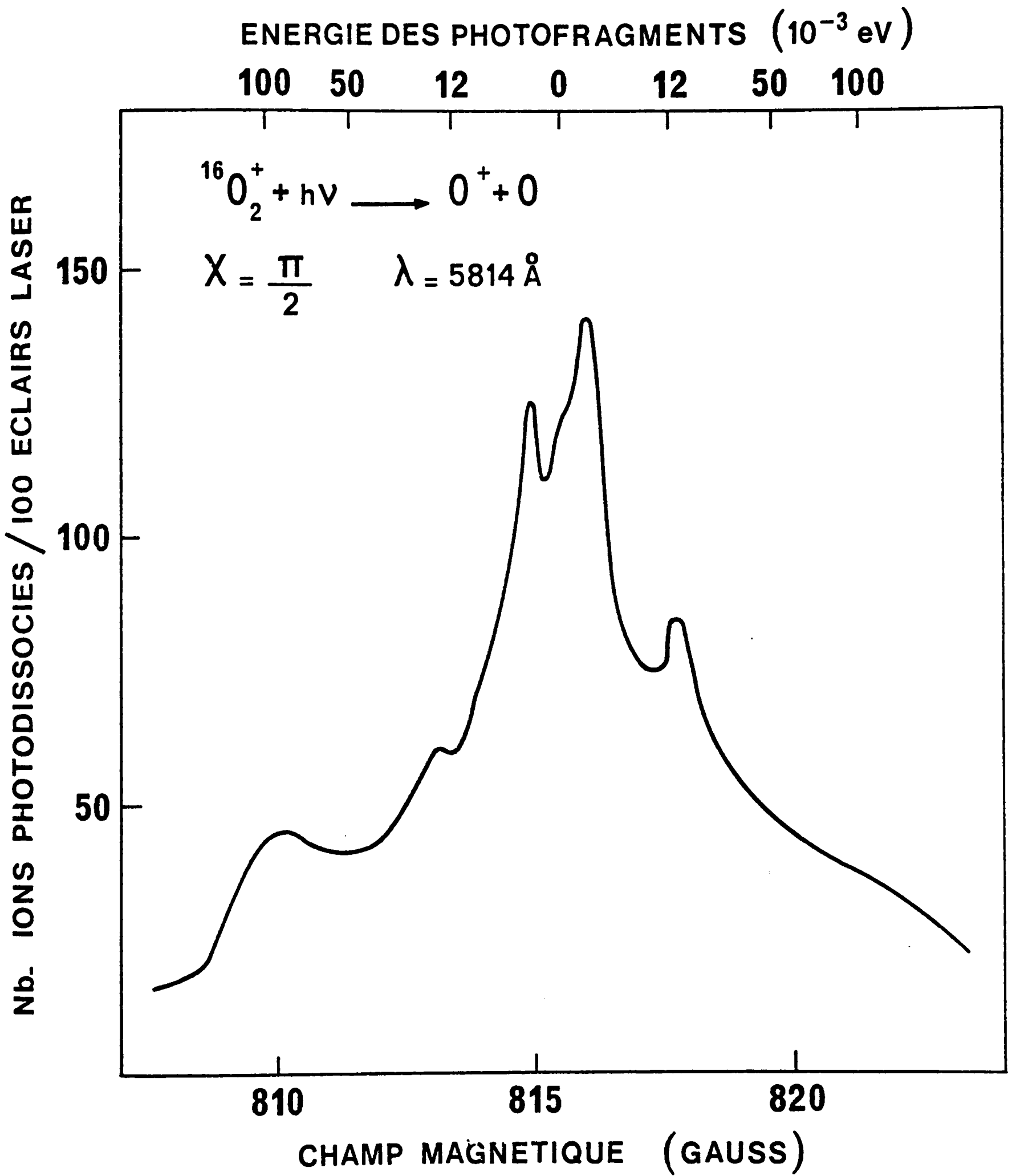
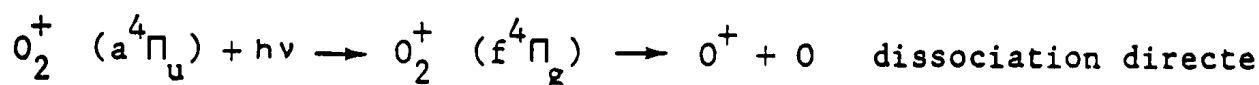
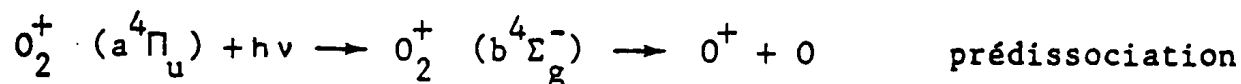


Fig. 17

Bien qu'aucune structure de prédissociation de $v = 5$ n'ait été observée, nous ne pouvons pas affirmer que l'état b n'est pas prédissocié. Une telle affirmation nécessite une étude plus complète et plus détaillée. A cela il faut ajouter que la puissance du laser à ces longueurs d'onde était très faible et diminuait rapidement au cours de l'expérience. Quoi qu'il en soit, la fig. 17 montre que la prédissociation de $O_2^+ b^4\Sigma_g^-$, si elle existe, n'est pas très facile à mettre en évidence dans les conditions actuelles. En effet, les ions fragments provenant des deux processus



se superposent. Si le second processus est plus intense que le premier, la prédissociation est alors complètement masquée par la dissociation directe. Bien sûr, cela dépend de quel niveau vibrationnel de $a^4\Pi_u$ on part, à cause des facteurs de Franck-Condon, et la prédissociation de $b^4\Sigma_g^-$ ($v = 5$) pourrait être mieux observable pour des transitions à partir des niveaux vibrationnels profonds de a .

La technique qui consiste à mettre la zone d'interaction (zone de croisement du faisceau laser et du faisceau d'ions) à un certain potentiel nous paraît efficace pour résoudre ce problème. Cette technique, déjà utilisée par plusieurs auteurs⁽³²⁾, permet de faire apparaître les ions photodissociés dans une autre région d'énergie que ceux prédissociés qui, à cause de leur durée de prédissociation, se dissocient en partie en dehors de la chambre de collision. En effet, si U est le potentiel de la chambre de collision, les ions moléculaires qui entrent dans ce potentiel auront une énergie cinétique $(T_0 - U)$; T_0 étant l'énergie initiale d'accélération. S'ils s'y dissocient, les fragments auront des énergies cinétiques

$$T \approx \frac{T_0 - U}{2} \pm \sqrt{W (T_0 - U)}$$

dans le système de laboratoire. En sortant de ce volume l'ion fragment sera réaccélééré ou retardé (selon que U est positif ou négatif, par rapport à la masse) de toute la valeur du potentiel U . De tels fragments apparaîtront dans nos spectres à des énergies différentes de celles des

fragments formés dans une région sans champ. Evidemment, cette technique ne peut pas s'adapter à tous les cas de prédissociation ; elle est applicable uniquement aux cas où la durée de vie de prédissociation est supérieure ou égale au temps de vol des ions parents dans la chambre de collision.

Enfin, la prédissociation de $b^4\Sigma_g^-$ vers la limite $O(^3P) + O^+(^4S^o)$ a été suggérée par Schopman et Loch (68) ^g comme une possibilité parmi d'autres pour expliquer les structures apparaissant à faible énergie dans leur spectre de distribution en énergie cinétique des fragments O^+ formés par ionisation dissociative de O_2 . Les niveaux vibrationnels rapportés comme étant prédissociés sont $v = 4, 5, 6$ de $b^4\Sigma_g^-$. D'autres études, en particulier de photoionisation dissociative par Doolittle et al (20) et de photoionisation avec analyse en énergie des ions fragments par Gardner et Samson (36), n'ont signalé aucune prédissociation de l'état b.

A cela il faut ajouter que des raies d'émission relativement intenses ont été observées (42) à partir des niveaux $v = 4 - 7$ de l'état b et vers l'état $a^4\Pi_u$. Ainsi, la discussion faite au début de ce paragraphe amène à dire que si l'état b est prédissocié, la probabilité de prédissociation est du même ordre de grandeur, sinon plus faible, que la probabilité de transition radiative. Ce résultat est tout à fait compatible avec ce que l'on pourrait prévoir d'après la théorie des perturbations. En effet, la prédissociation de l'état b par l'état f est une transition biélectronique dont l'élément de matrice est du second ordre par rapport à la transition radiative permise $b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u$.

9.5 - Prédissociation par effet tunnel à travers la barrière de potentiel rotationnelle

La prédissociation par rotation a été introduite dans le paragraphe 6 afin d'expliquer des structures apparaissant à W proche de zéro dans le spectre de photodissociation (fig. 10,18). Ce type de prédissociation des ions diatomiques a été, récemment, le sujet d'études approfondies utilisant la technique d'analyse en énergie des fragments (33) (46) (69).

Ce type de prédissociation est possible chaque fois qu'il y a un recouvrement entre les niveaux rotationnels excités d'un niveau vibrationnel donné pour une molécule diatomique par le continuum de dissociation du même

fragments formés dans une région sans champ. Evidemment, cette technique ne peut pas s'adapter à tous les cas de prédissociation ; elle est applicable uniquement aux cas où la durée de vie de prédissociation est supérieure ou égale au temps de vol des ions parents dans la chambre de collision.

Enfin, la prédissociation de $b^4\Sigma_g^-$ vers la limite $O(^3P) + O^+(^4S^o)$ a été suggérée par Schopman et Loch (68) comme une possibilité parmi d'autres pour expliquer les structures apparaissant à faible énergie dans leur spectre de distribution en énergie cinétique des fragments O^+ formés par ionisation dissociative de O_2 . Les niveaux vibrationnels rapportés comme étant prédissociés sont $v = 4, 5, 6$ de $b^4\Sigma_g^-$. D'autres études, en particulier de photoionisation dissociative par Doolittle et al (20) et de photoionisation avec analyse en énergie des ions fragments par Gardner et Samson (36), n'ont signalé aucune prédissociation de l'état b.

A cela il faut ajouter que des raies d'émission relativement intenses ont été observées (42) à partir des niveaux $v = 4 - 7$ de l'état b et vers l'état $a^4\Pi_u$. Ainsi, la discussion faite au début de ce paragraphe amène à dire que si l'état b est prédissocié, la probabilité de prédissociation est du même ordre de grandeur, sinon plus faible, que la probabilité de transition radiative. Ce résultat est tout à fait compatible avec ce que l'on pourrait prévoir d'après la théorie des perturbations. En effet, la prédissociation de l'état b par l'état f est une transition biélectronique dont l'élément de matrice est du second ordre par rapport à la transition radiative permise $b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u$.

9.5 - Prédissociation par effet tunnel à travers la barrière de potentiel rotationnelle

La prédissociation par rotation a été introduite dans le paragraphe 6 afin d'expliquer des structures apparaissant à W proche de zéro dans le spectre de photodissociation (fig. 10,18). Ce type de prédissociation des ions diatomiques a été, récemment, le sujet d'études approfondies utilisant la technique d'analyse en énergie des fragments (33) (46) (69).

Ce type de prédissociation est possible chaque fois qu'il y a un recouvrement entre les niveaux rotationnels excités d'un niveau vibrationnel donné pour une molécule diatomique par le continuum de dissociation du même

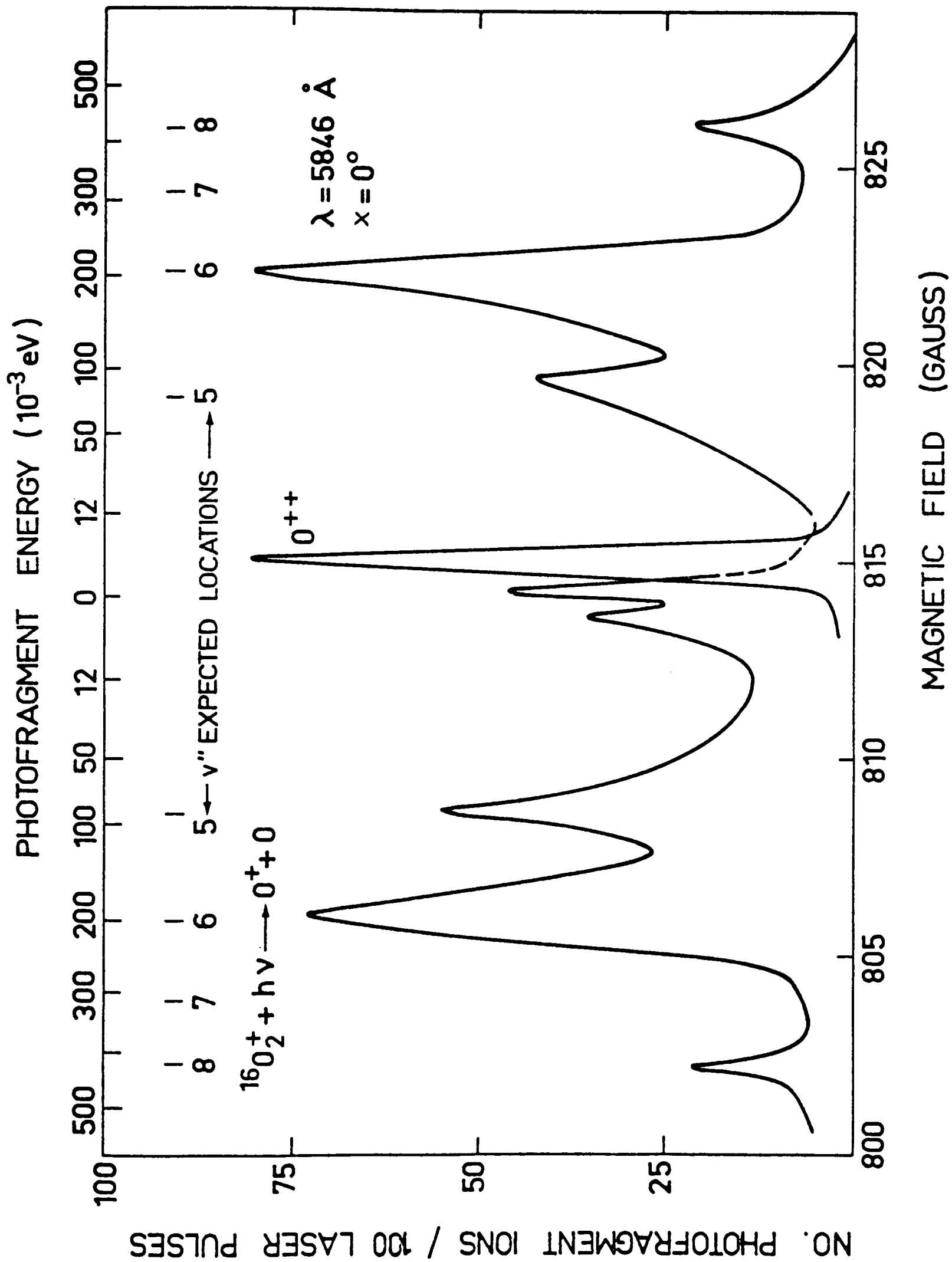


Fig. 18

état électronique. Le mécanisme de la prédissociation est montré dans la fig. 19. La courbe supérieure représente l'énergie centrifuge $\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$.

En additionnant l'énergie rotationnelle à l'énergie potentielle $V(r)$, dans le cas où $V(r)$ présente un puits de potentiel (comme c'est le cas de l'état $O_2^+ f^4\Pi_g$ calculé par Beebe⁽⁷⁾), on obtient, toujours pour certains J , un potentiel effectif qui présente une bosse comme le montre la fig. 19. Ainsi, comme les niveaux vibrationnels sont déplacés vers le haut à cause de l'énergie rotationnelle, plusieurs niveaux rovibroniques vont se trouver entre la limite de dissociation et l'énergie potentielle maximum de la barrière. Ces niveaux vont se dissocier avec une durée de vie finie et cela par suite de la probabilité de passage à travers la barrière de potentiel. Une prédissociation pourrait ainsi apparaître aussitôt que la limite de dissociation est atteinte.

La position et la durée de vie de ces niveaux prédissociés peuvent être parfaitement connues si l'on connaît la courbe de potentiel $V(r)$ de l'état en cause^{(26) (46)}.

Toutefois, la discussion faite sur la prédissociation de l'état $b^4\Sigma_g^-$ (cf. 9.3) laisse prévoir que les pics observés à une énergie W quasi-nulle sont dus à la prédissociation par la rotation de l'état $f^4\Pi_g$ que l'on atteint par absorption de la lumière à partir de l'état $a^4\Pi_u$.

D'autre part, nous avons vu que les spectres de photodissociation de O_2^+ ($a^4\Pi_u$) montrent sans ambiguïté que l'état répulsif que l'on atteint est $f^4\Pi_g$. Le recouvrement entre les deux états a souvent son maximum pour les plus faibles W (fig. 10) correspondant au plus profond niveau vibrationnel de a qui, par absorption du photon, peut passer au-dessus de la limite de dissociation. Ainsi, et par continuité, il est tout à fait concevable que, pour certaines longueurs d'onde du photon absorbé, le niveau vibrationnel le plus profond de a puisse atteindre la limite de dissociation. l'atteigne sans aucun excès d'énergie. Ainsi, les structures à $W = 0$ résulteraient encore de la transition vers $f^4\Pi_g$.

Malheureusement, l'état $f^4\Pi_g$ n'est pas peuplé par impact d'électrons sur la molécule d'oxygène dans l'état fondamental $X^3\Sigma_g^-$ (d'après le principe de Franck-Condon, on atteindrait la partie répulsive de f).

état électronique. Le mécanisme de la prédissociation est montré dans la fig. 19. La courbe supérieure représente l'énergie centrifuge $\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$.

En additionnant l'énergie rotationnelle à l'énergie potentielle $V(r)$, dans le cas où $V(r)$ présente un puits de potentiel (comme c'est le cas de l'état $O_2^+ f^4\Pi_g$ calculé par Beebe ⁽⁷⁾), on obtient, toujours pour certains J , un potentiel effectif qui présente une bosse comme le montre la fig. 19. Ainsi, comme les niveaux vibrationnels sont déplacés vers le haut à cause de l'énergie rotationnelle, plusieurs niveaux rovibroniques vont se trouver entre la limite de dissociation et l'énergie potentielle maximum de la barrière. Ces niveaux vont se dissocier avec une durée de vie finie et cela par suite de la probabilité de passage à travers la barrière de potentiel. Une prédissociation pourrait ainsi apparaître aussitôt que la limite de dissociation est atteinte.

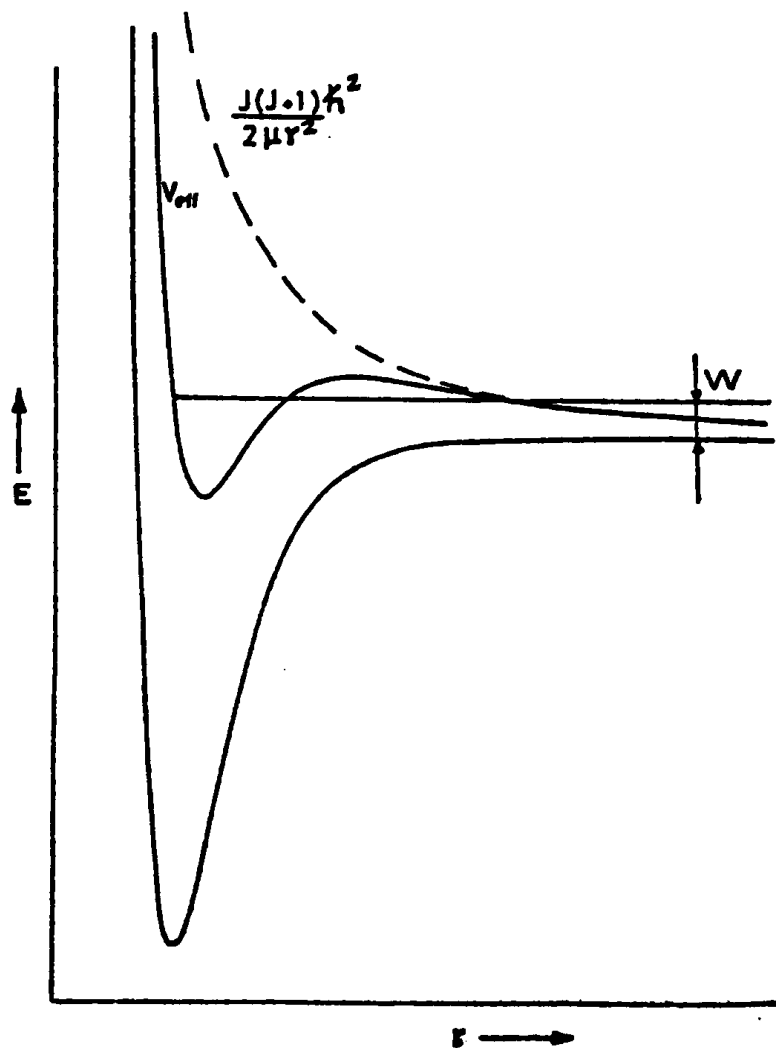
La position et la durée de vie de ces niveaux prédissociés peuvent être parfaitement connues si l'on connaît la courbe de potentiel $V(r)$ de l'état en cause ⁽²⁶⁾ ⁽⁴⁶⁾.

Toutefois, la discussion faite sur la prédissociation de l'état $b^4\Sigma_g^-$ (cf. 9.3) laisse prévoir que les pics observés à une énergie W quasi-nulle sont dus à la prédissociation par la rotation de l'état $f^4\Pi_g$ que l'on atteint par absorption de la lumière à partir de l'état $a^4\Pi_u$.

D'autre part, nous avons vu que les spectres de photodissociation de O_2^+ ($a^4\Pi_u$) montrent sans ambiguïté que l'état répulsif que l'on atteint est $f^4\Pi_g$. Le recouvrement entre les deux états a souvent son maximum pour les plus faibles W (fig. 10) correspondant au plus profond niveau vibrationnel de a qui, par absorption du photon, peut passer au-dessus de la limite de dissociation. Ainsi, et par continuité, il est tout à fait concevable que, pour certaines longueurs d'onde du photon absorbé, le niveau vibrationnel le plus profond de a qui puisse atteindre la limite de dissociation l'atteigne sans aucun excès d'énergie. Ainsi, les structures à $W = 0$ résulteraient encore de la transition vers $f^4\Pi_g$.

Malheureusement, l'état $f^4\Pi_g$ n'est pas peuplé par impact d'électrons sur la molécule d'oxygène dans l'état fondamental $X^3\Sigma_g^-$ (d'après le principe de Franck-Condon, on atteindrait la partie répulsive de f).

Ainsi, l'observation directe de cette prédissociation par la technique de l'analyse en énergie des fragments ⁽⁴⁶⁾ qui est bien connue dans notre laboratoire ⁽³²⁾ ⁽⁸⁸⁾ ne peut pas être faite.



- Fig. 19

Tiré de la réf. ⁽⁴⁶⁾

Courbe d'énergie potentielle d'un système dans laquelle on tient compte de la rotation.

Le potentiel effectif V_{eff} résulte de l'addition de l'énergie rotationnelle $\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$ au potentiel $V(r)$ sans rotation ($J = 0$).

$V_{eff}(r)$ montre une barrière de potentiel pour $J = 50$.

10 - POPULATIONS RELATIVES DES NIVEAUX VIBRATIONNELS DE O_2^+ ($a^4\Pi_u$)

Le tableau XIV montre qu'un faisceau d'ions O_2^+ est essentiellement composé, $2 \cdot 10^{-5}$ sec après sa formation, des états $a^4\Pi_u$ et $X^2\Pi_g$. En fait, les autres états électroniques de O_2^+ sont peuplés par ionisation directe quand l'énergie des électrons ionisants (100eV dans nos expériences) est supérieure à leur seuil respectif d'ionisation. Cependant, ces états se dépeuplent soit par dissociation ou prédissociation soit par transition radiative vers un autre état d'énergie inférieure (ex : système de bandes négatives et de Hopfield). Ces bandes d'émission ont pour effet de peupler sélectivement les divers niveaux vibrationnels des états électroniques a et X.

Ainsi, afin de déterminer la population finale (1,7 μ s après la formation des ions O_2^+) des niveaux vibrationnels de $a^4\Pi_u$, nous sommes amenés à envisager les deux processus qui sont mis en jeu.

10.1 - Population par ionisation directe

Nous ne pouvons pas avoir de mesures directes de la population relative des divers états électroniques de O_2^+ formés par impact d'électrons, ainsi que des niveaux vibrationnels de chacun de ces états. Par contre, l'étude du 1er système de bandes négatives obtenues par impact d'électrons, ainsi que le calcul théorique des facteurs de Franck Condon pour la transition $b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u$, vont permettre le calcul de la section efficace d'excitation à partir de $O_2 \times^3\Sigma_g^-$ pour les niveaux vibrationnels de $b^4\Sigma_g^-$ (48). Toutefois, cette méthode ne permet pas d'avoir des renseignements sur la section efficace d'excitation vers les états non radiatifs (ex : $a^4\Pi_u$). En revanche, la spectroscopie des photoélectrons se révèle être un bon moyen pour évaluer les populations relatives des états électroniques de l'ion ainsi que celles des niveaux vibrationnels de chacun de ces états. Le tableau XVI montre les populations des divers niveaux vibrationnels de $a^4\Pi_u$ déterminées par Edqvist et al (30) en spectroscopie de photoélectrons. Il montre aussi les facteurs de Franck-Condon calculés par Albritton (3) pour l'ionisation directe à partir de l'état fondamental de la molécule d'oxygène selon la transition : $O_2 \times^3\Sigma_g^- (v'' = 0) \rightarrow O_2^+ a^4\Pi_u (v')$. La dernière colonne montre les facteurs de F.C. normalisés aux unités de spectroscopie de photoélectrons.

Tableau XVI

v'	Intensités observées (unités s.p.e.)	Facteurs de F.C.	Facteurs de F.C. (unités s.p.e.)
0	3	9.684-3	2.74
1	10	8.548-2	10
2	19	7.118-2	20
3	26	1.039-1	29.4
4	32	1.237-1	35
5	33	1.278-1	36.17
6	32	1.190-1	33.7
7	30		
8	26		
9	19		
10	14		
11	11		
12	7		
13	6		
14	5		
15	3		
16	2		
17	2		
18	1		
19	1		
20	1		

Le tableau XVI montre clairement que les intensités observées expérimentalement sont en bon accord avec les facteurs de Franck-Condon calculés. Cela nous permet de supposer que la population des niveaux vibrationnels de $^4\Pi_u$ est proportionnelle à ces facteurs. D'ailleurs, comme nous l'avons déjà dit (cf chap. III, 4.33), il n'y a pas d'états de Rydberg qui s'autoionisent vers l'état $^4\Pi_u$ et qui auraient pour effet de modifier sensiblement les populations relatives en favorisant les niveaux

vibrationnels dont l'énergie est proche de ces états autoionisés.

10.2 - Population due aux cascades

Il est assez difficile d'évaluer l'importance de la population due aux cascades à partir des états quartets excités de O_2^+ par rapport à la population initiale de $a^4\Pi_u$. A partir des facteurs de Franck-Condon théoriques pour une transition donnée ou à partir des intensités des raies d'émission, on sait répartir l'intensité d'un niveau vibrationnel de l'état supérieur sur les divers niveaux de l'état inférieur; par contre, il reste à connaître les populations relatives initiales de ces états. En effet, à cause des états de Rydberg autoionisés, les divers états électroniques de O_2^+ pourront ne pas être peuplés d'une façon proportionnelle à leur poids statistique.

D'après les règles de sélection pour une transition dipolaire électrique, les états excités de O_2^+ qui peuvent se désexciter en cascade vers $a^4\Pi_u$ sont $b^4\Sigma_g^-$, $c^4\Sigma_u^-$ et un nouvel état très excité $4^4\Sigma_g^-$. Ce dernier état $4^4\Sigma_g^-$, formé par l'enlèvement d'un électron $2s\sigma_g$ à $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ est fortement dissociatif ⁽³⁶⁾. Gardner et Samson l'ont placé à 39,7 eV et dans cette région ils n'ont observé aucune structure vibrationnelle dans leur spectre de photoélectrons. D'ailleurs, aucune transition à partir de cet état n'a été identifiée. Donc cet état dissociatif ne peuple pas l'état $c^4\Sigma_u^-$ par cascades. En ce qui concerne l'état $c^4\Sigma_u^-$, nous allons supposer que cet état est peuplé par impact d'électrons d'environ 100 eV sur O_2 selon son poids statistique. Il serait donc peuplé dans le rapport 1 : 2 par rapport à $a^4\Pi_u$, ce qui correspond à une intensité en unité de spectroscopie de photoélectrons ⁽³⁰⁾ de 140 répartie sur les niveaux vibrationnels $v = 0, 1$ dans le rapport des facteurs de Franck-Condon donnés par Albritton ⁽³⁾, comme il est montré dans le tableau XVII.

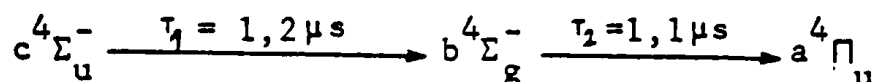
Tableau XVII

Population des niveaux vibrationnels de $c^4\Sigma_u^-$ par ionisation directe à partir de $X^3\Sigma_g^- (O_2)$.

		Intensité (unités s.p.e.)
$v = 0$	$q_{v',v''} = 0,6444$	90
1	$= 0,3163$	44

D'un autre côté, aucune transition radiative à partir du niveau $v = 1$ de $c^4\Sigma_u^-$ n'a été observée (43,71). Pour exciter les bandes Hopfield d'émission, Tanaka, Jursa et Le Blanc (71,43) ont utilisé une décharge dans un mélange d'oxygène et d'hélium, dans lequel on forme He^+ (24,586 eV) qui excite préférentiellement le niveau $v = 0$ de $c^4\Sigma_u^-$ (24,564 eV) par transfert de charge. Ainsi, il est difficile de conclure que le manque d'apparition de bandes partant de $v = 1,2$ puisse être causé par une prédissociation, d'ailleurs fort possible. Doolittle et al (20), dans une expérience de photo-ionisation dissociative, ont observé un pic d'ions O^+ qui apparaît avec une énergie cinétique de 2 eV dans le système "C.M.". Ils ont expliqué cela par une prédissociation du niveau $v = 1$ de $c^4\Sigma_u^-$ vers la limite de dissociation $O(^1D) + O^+(^4S^o)$. Cette prédissociation de $v = 1$ a été confirmée, plus récemment, par Gardner et Samson (36).

L'état $c^4\Sigma_u^-$ ($v = 0$) va radier vers $a^4\Pi_u$ en deux étapes :



Puisque le temps de transit des ions primaires O_2^+ ($1,7\mu s$) est de l'ordre de grandeur de la durée de vie radiative de chacune des transitions, l'état $c^4\Sigma_u^-$ n'a pas le temps de se dépeupler complètement. L'intensité gagnée par l'état $a^4\Pi_u$ se déduit par un calcul simple. En effet, à un instant t' , l'intensité émise à partir de $c^4\Sigma_u^-$ pendant dt' est donnée par :

$$dN = \frac{N_0}{\tau_1} \exp\left(-\frac{t'}{\tau_1}\right) dt';$$

N_0 étant la population initiale de $c^4\Sigma_u^-$ ($v = 0$) (90 unités s.p.e.). A l'instant t'' supérieur à t' , et dans un intervalle de temps dt'' , une partie d^2N de cette population va atteindre l'état $a^4\Pi_u$:

$$d^2N = dN \frac{1}{\tau_2} \exp\left(-\frac{t''-t'}{\tau_2}\right) dt''$$

Ainsi, pendant le temps t de transit des ions O_2^+ , la population globale gagnée par l'état $a^4\Pi_u$ sera :

$$N = \frac{N_0}{\tau_1 \tau_2} \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' \exp\left(-\frac{t''-t'}{\tau_2}\right) \exp\left(-\frac{t'}{\tau_1}\right)$$

$$N = \frac{N_0}{\tau_1 \tau_2} \int_0^t dt'' \exp\left(-\frac{t''}{\tau_2}\right) \int_0^{t''} dt' \exp\left(-\frac{t'}{\tau_1}\right) \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2}\right)$$

On obtient :

$$N = N_0 \left[1 - \frac{\tau_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) - \tau_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)}{\tau_2 - \tau_1} \right]$$

Ici $N_0 = 90$; $t = 1,7 \mu s$; $\tau_1 = 1,2 \mu s$; $\tau_2 = 1,1 \mu s$,

d'où $N = 39$ unités s.p.e.

Cette intensité va être répartie sur les divers niveaux vibrationnels de $a^4\Pi_u$ de la façon suivante : les intensités des raies d'émission de la bande Hopfield vont donner la répartition sur les niveaux de $b^4\Sigma_g^-$ (tableau XVIII).

Tableau XVIII

Population des niveaux de $b^4\Sigma_g^-$ gagnée par suite de la transition à partir de $c^4\Sigma_u^-$:

(v', v'')	Intensités	
	unités arbitraires (42)	unités s.p.e. (a)
(0,0)	0,15	1,6
(0,1)	0,17	1,8
(0,2)	0,25	2,7
(0,3)	0,37	3,9
(0,4)	0,46	4,9
(0,5)	0,66	7,0
(0,6)	0,90	9,6
(0,7)	0,50	5,3
(0,8)	0,17	1,8
(0,9)	0,02	0,2

39

(a) Le passage en unités de spectroscopie de photoélectrons a été fait en égalisant à 39 (intensité totale gagnée par $a^4\Pi_u$ à partir de $c^4\Sigma_u^-$ ($v = 0$) en unités s.p.e.) la somme des intensités en unités arbitraires.

Les facteurs de Franck Condon calculés par Albritton (2) pour la transition O_2^+ ($b \rightarrow a$) déterminent la répartition des intensités gagnées par chacun des niveaux de $b^4\Sigma_g^-$ sur les divers niveaux vibrationnels de $a^4\Pi_u$ (tableau XX). De la même façon, une partie de la population initiale de $b^4\Sigma_g^-$ va se désexciter radiativement vers $a^4\Pi_u$. La durée de vie moyenne de la transition étant $1,1 \mu s$, la tranche de la population qui atteindra $a^4\Pi_u$ pendant le temps de transit serait (voir tableau XIX) d'après la formule citée plus haut :

$$N_0 \left(1 - \exp - \frac{1,7}{1,1}\right) = N_0 \times 0,7868$$

N_0 étant maintenant la population initiale des niveaux vibrationnels de $b^4\Sigma_g^-$ déduite à partir des spectres de photoélectrons à $\lambda = 584 \text{ \AA}$ (30).

Tableau XIX

Population initiale de $b^4\Sigma_g^-$ et partie radiée vers $a^4\Pi_u$ pour les divers niveaux vibrationnels de b.

v'	Population initiale (unités s.p.e.)	Population gagnée par $a^4\Pi_u$ (unité s.p.e.)
0	72	56,6
1	69	54,3
2	43	33,8
3	26	20,5
4	13	10,2
5	4	3,2
6	0,4	0,3

Tableau XX

Facteurs de Franck-Condon pour la transition (b-a) et gain en intensité de $a^4\Pi_u$ par suite des cascades à partir des états supérieurs.

(v', v'')	$q_{v'v''}$	(a) $P_{v'v''}$	(b) $P_{v'v''}$	(c) $P_{v''}$	
(0,0)	0,2649 E+0	0,4	15	15,4	} 49,8
(1,0)	0,4280 E+0	0,8	23,2	24,0	
(2,0)	0,2439 E+0	0,7	8,2	8,9	
(3,0)	0,5806 E-1	0,2	1,2	1,4	
(4,0)	0,5046 E-2	0,0	0,10	0,1	
(5,0)	0,6791 E-4		0,00	0,0	
(6,0)	0,2438 E-5		0,00		
(7,0)	0,1212 E-6				
(8,0)	0,1065 E-7				
(9,0)	0,2228 E-10				
(0,1)	0,2918 E+0	0,5	16,5	17	} 35,7
(1,1)	0,2329 E-1	0,0	1,3	1,3	
(2,1)	0,1771 E+0	0,5	6,0	6,5	
(3,1)	0,3476 E+0	1,4	7,1	8,5	
(4,1)	0,1434 E+0	0,7	1,5	2,2	
(5,1)	0,1651 E-1	0,1	0,1	0,2	
(6,1)	0,1959 E-3	0,0	0,0	0,0	
(7,1)	0,1913 E-4				
(8,1)	0,4531 E-6				
(9,1)	0,1106 E-6				

Tableau XX (suite)

(v', v'')	$q_{v'v''}$	(a) $P_{v'v''}$	(b) $P_{v'v''}$	(c) $P_{v''}$	
(0, 2)	0,2060 E+0	0,3	11,7	12,0	} 27,6
(1, 2)	0,3964 E-1	0,1	2,2	2,3	
(2, 2)	0,1404 E+0	0,4	4,7	5,1	
(3, 2)	0,2406 E-1	0,1	0,5	0,6	
(4, 2)	0,3293 E+0	1,6	3,4	5,0	
(5, 2)	0,2274 E+0	1,6	0,7	2,3	
(6, 2)	0,3286 E-1	0,3	0,0	0,3	
(7, 2)	0,2856 E-3	0,0	0,0	0,0	
(8, 2)	0,7862 E-4				
(9, 2)	0,6006 E-6				
(0, 3)	0,1192 E+0	0,2	6,7	6,9	} 23,2
(1, 3)	0,1201 E+0	0,2	6,5	6,7	
(2, 3)	0,7277 E-2	0,0	0,2	0,2	
(3, 3)	0,1420 E+0	0,6	2,9	3,5	
(4, 3)	0,2632 E-2	0,0	0,0	0,0	
(5, 3)	0,2597 E+0	1,8	0,8	2,6	
(6, 3)	0,2972 E+0	2,9	0,1	3,0	
(7, 3)	0,5143 E-1	0,3	0,0	0,3	
(8, 3)	0,2340 E-3	0,0	0,0	0,0	
(9, 3)	0,2259 E-3				
(0, 4)	0,6191 E-1	0,1	3,5	3,6	} 18,7
(1, 4)	0,1329 E+0	0,2	7,2	7,4	
(2, 4)	0,2244 E-1	0,1	0,8	0,9	
(3, 4)	0,6008 E-1	0,2	1,2	1,4	
(4, 4)	0,8119 E-1	0,4	0,8	1,2	
(5, 4)	0,3524 E-1	0,2	0,1	0,3	
(6, 4)	0,1851 E+0	1,8	0,1	1,9	
(7, 4)	0,3511 E+0	1,9	0,0	1,9	
(8, 4)	0,6948 E-1	0,1	0,0	0,1	
(9, 4)	0,6074 E-4	0,0	0,0	0,0	

Tableau XX (suite)

(v'v'')	$q_{v'v''}$	(a) $P_{v'v''}$	(b) $P_{v'v''}$	(c) $P_{v''}$	
(0,5)	0,3018 E-1	0,0	1,7	1,7	} 13,9
(1,5)	0,1035 E+0	0,2	5,6	5,8	
(2,5)	0,7398 E-1	0,2	2,5	2,7	
(3,5)	0,8590 E-3	0,0	0,0	0,0	
(4,5)	0,9050 E-1	0,4	0,9	1,3	
(5,5)	0,2760 E-1	0,2	0,1	0,3	
(6,5)	0,7036 E-1	0,7	0,0	0,7	
(7,5)	0,1251 E+0	0,7	0,0	0,7	
(8,5)	0,3924 E+0	0,7		0,7	
(9,5)	0,8449 E-1	0,0		0,0	
(0,6)	0,1416 E-1	0,0	0,8	0,8	} 10,6
(1,6)	0,6747 E-1	0,1	3,7	3,8	
(2,6)	0,9338 E-1	0,3	3,2	3,5	
(3,6)	0,1967 E-1	0,1	0,4	0,5	
(4,6)	0,2411 E-1	0,1	0,2	0,3	
(5,6)	0,8277 E-1	0,6	0,3	0,9	
(6,6)	0,2841 E-2	0,0	0,0	0,0	
(7,6)	0,8947 E-1	0,5		0,5	
(8,6)	0,8351 E-1	0,2		0,2	
(9,6)	0,4261 E+0	0,1		0,1	
(0,7)	0,6498 E-2	0,0	0,4	0,4	} 8,2
(1,7)	0,3966 E-1	0,1	2,1	2,2	
(2,7)	0,8280 E-1	0,2	2,8	3,0	
(3,7)	0,5496 E-1	0,2	1,1	1,3	
(4,7)	0,1601 E-3	0,0	0,0	0,0	
(5,7)	0,5054 E-1	0,4	0,2	0,6	
(6,7)	0,5589 E-1	0,5	0,0	0,5	
(7,7)	0,1591 E-2	0,0		0,0	
(8,7)	0,9182 E-1	0,2		0,2	
(9,7)	0,5789 E-1	0,0		0,0	

(a) représente l'intensité gagnée par $a^4\Pi_u$ par cascades à partir de $c^4\Sigma_u^-$ en unités s.p.e.

(b) représente l'intensité gagnée par $a^4\Pi_u$ par désexcitation de la population initiale de $b^4\Sigma_g^-$ obtenue par ionisation directe de O_2 ($X^3\Sigma_g^-$) en unités s.p.e.

(c) représente le gain total en intensité des niveaux vibrationnels de $a^4\Pi_u$ dû aux cascades.

La population des différents niveaux vibrationnels de l'état $a^4\Pi_u$ au moment où le faisceau d'ions primaires O_2^+ croise le faisceau laser est égale à la somme de la population de cet état donnée en spectroscopie de photoélectrons par Edqvist et al⁽³⁰⁾ et de l'intensité gagnée à partir des cascades et calculée dans le tableau XX. Le tableau XXI montre cette population finale ainsi que celle donnée par spectroscopie de photoélectrons.

Tableau XXI

Population relative des niveaux vibrationnels de l'état $4\Pi_u$ au moment où le faisceau d'ions primaires O_2^+ croise le faisceau laser.*

v = 0	Population initiale*	Population gagnée	Population finale	Population (a)
0	3	49,8	52,8	0,1122 E+0
1	10	35,7	45,7	0,9709 E-1
2	19	27,6	46,6	0,9900 E-1
3	26	23,2	49,2	0,1045 E+0
4	32	18,7	50,7	0,1045 E+0
5	35	13,9	46,9	0,1077 E+0
6	32	10,6	42,6	0,9964 E-1
7	30	8,2	38,2	0,9050 E-1
8	26		26	0,8116 E-1
9	19		19	0,5524 E-1
10	14			0,4037 E-1
11	11			0,2974 E-1
12	7			0,2337 E-1
13	6			0,1487 E-1
14	5			0,1275 E-1
15	3			0,1062 E-1
16	2			0,6373 E-2
17	2			0,4249 E-2
18	1			0,4249 E-2
19	1			0,2124 E-2
20	1			0,2124 E-2

187,7

30,2

(a) population finale de $4\Pi_u$ normalisée à l'unité.

* la durée de vie de l'état $4\Pi_u$ étant $> 10^{-3}$ sec. Au bout de $t = 1,7 \mu s$, la population initiale de cet état n'a pas le temps de changer.

Ainsi, la population des divers niveaux vibrationnels étant connue, les spectres expérimentaux vont permettre le calcul des sections efficaces de photodissociation par la transition $a^4\Pi_u \rightarrow f^4\Pi_g$ et pour les longueurs d'onde utilisées.

11 - SECTION EFFICACE DE PHOTODISSOCIATION

Nous avons vu que le nombre d'ions photodissociés à partir d'un niveau vibrationnel v , dans le cas où la probabilité de transition est faible, est donné par :

$$N = f I \tau P_v \sigma(v) \Phi \Delta t$$

Dans cette formule tout est déterminé par les conditions expérimentales sauf $\sigma(v)$ (dans le cas de la photodissociation de O_2^+ ($a^4\Pi_u$)).

Ainsi, la déduction de ces sections efficaces à partir des spectres expérimentaux est tout à fait possible.

Cependant, à cause de la résolution angulaire nécessaire, les ions photodissociés ne sont pas tous collectés et leur efficacité de collection dépend, comme on va le voir, de l'énergie cinétique de dissociation. Nous sommes ainsi amenés à déterminer la fraction des ions que l'on peut collecter dans un spectre expérimental.

11.1 - Fraction d'ions collectés

La figure 20 montre la fraction de photofragments que l'on peut collecter dans un spectre de photodissociation à partir d'un niveau vibrationnel donné. Ces photofragments sont ceux dont la trajectoire est comprise dans l'angle solide maximum de collection (D_{\max} (Y,Z) dans le système "L").

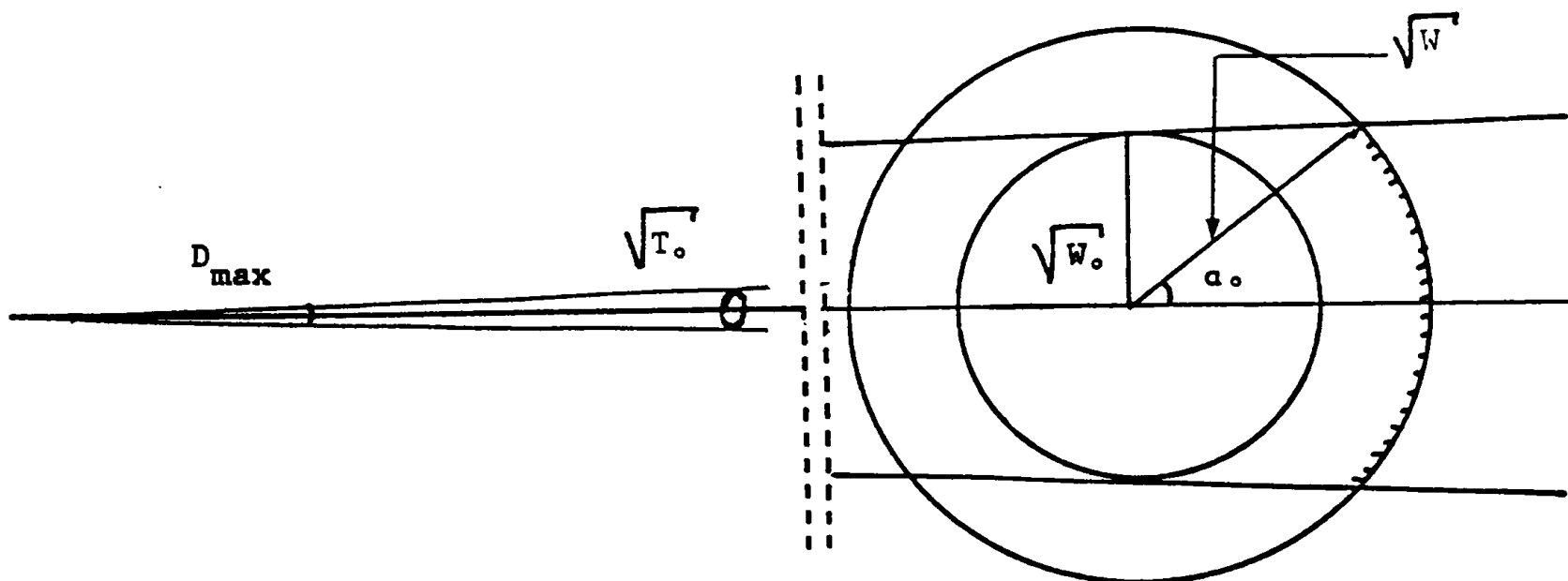


Fig. 20

Il est facile de calculer, à l'approximation où la rotation est traitée classiquement, le nombre d'ions photodissociés dans l'angle solide maximum de collection. Ainsi, dans le cas d'une lumière polarisée linéairement, (laser à rubis, à colorants) et pour une transition entre des états de même ($\Pi-\Pi, \Sigma-\Sigma$), la section efficace est maximum quand la polarisation \vec{E} est parallèle à l'axe internucléaire. Dans le cas où \vec{E} est parallèle à X ($X = 0$), la section efficace de photodissociation des ions qui ont leur axe internucléaire suivant une direction qui fait l'angle α avec la direction X serait :

$$\sigma = \sigma_{\max} \cos^2 \alpha .$$

Si nous supposons que la symétrie est de révolution autour de X, la fraction collectée sera donnée par (62)

$$\eta = \frac{1 - \cos^3 \alpha_0}{2}$$

α_0 est l'ouverture angulaire maximum de collection dans le système "C.M." ; il est défini par (cf. chap. I § 4),

$$\alpha_0 = \text{Arc sin} \left(\frac{W_0}{W} \right)$$

d'où
$$\eta = \frac{1}{2} \left[1 - \left(1 - \frac{W_0}{W} \right)^{3/2} \right]$$

On voit ainsi que la fraction collectée est plus ou moins grande selon que α_0 est plus ou moins grand, c'est-à-dire que l'énergie cinétique W des photofragments dans le système "C.M." est plus ou moins faible.

En dessous d'une valeur W_0 définie par la résolution angulaire, tous les ions sont collectés et comptés, moitié vers l'avant et moitié vers l'arrière. Nous avons vu que la valeur de W_0 est déterminée à partir de la résolution angulaire. Pour un angle moyen de résolution de 10 mrad et une énergie cinétique $T_0 = 2000$ eV des ions parents dans le système "L", on trouve $W_0 = 200$ meV. Dans ce cas

$$\alpha_0 = \frac{\pi}{2} \quad \text{et} \quad \eta = \frac{1}{2}$$

C'est la fraction des ions collectés soit vers l'avant soit vers l'arrière.

Le nombre d'ions photodissociés s'écrit alors sous la forme :

$$N = f I \tau p_v \sigma(v) \Phi \Delta t$$

On voit que le nombre d'ions photodissociés que l'on arrive à collecter et compter n'est pas le nombre total d'ions photodissociés ; cela étant, dans la déduction des valeurs expérimentales des sections efficaces, il faut tenir compte de ce facteur η d'efficacité de collection. Le tableau XXII montre les valeurs de η calculées d'après la formule trouvée plus haut pour quelques valeurs de W .

Tableau XXII

Fraction d'ions collectés, soit vers l'avant soit vers l'arrière, pour des valeurs particulières de W .

W (meV)	η	W (meV)	η
200	0,5	600	0,227
300	0,404	700	0,198
400	0,323	800	0,175
500	0,267	900	0,157
		1000	0,142

Ainsi, connaissant le nombre d'ions photodissociés à partir de chacun des niveaux vibrationnels de $a^4\Pi_u$ ainsi que la population relative et l'efficacité de collection correspondant à ces niveaux, on doit pouvoir calculer les sections efficaces relatives de photodissociation des divers niveaux vibrationnels de $a^4\Pi_u$.

11.2 - Détermination des sections efficaces relatives de photodissociation

En réalité, la détermination du nombre d'ions photodissociés à partir de chacun des niveaux est très difficile. En effet, à cause de la résolution angulaire insuffisante et de la bande passante en énergie, il y a toujours un recouvrement entre les pics correspondant aux divers

niveaux vibrationnels. La déconvolution à la main d'un spectre de photodissociation pour faire apparaître la contribution de chaque niveau vibrationnel est entachée d'une grande erreur. Il est utile dans cette étude de l'ion moléculaire de l'oxygène de faire un travail analogue à celui fait dans le cas des ions moléculaires hydrogène ⁽⁶¹⁾, c'est-à-dire de reconstruire par le programme de calcul le spectre de photodissociation expérimental.

Ce travail est très utile pour la détermination de la partie répulsive de la courbe de potentiel de l'état dissociatif, l'état de départ étant connu.

11.3 - Etude de la partie répulsive de la courbe de potentiel de l'état dissociatif

Cette étude repose sur la possibilité du calcul des facteurs de Franck-Condon entre l'état de départ et l'état dissociatif. Connaissant l'état de départ, on changera paramétriquement la courbe de potentiel de l'état dissociatif afin d'ajuster les facteurs de Franck-Condon ainsi calculés aux sections efficaces trouvées expérimentalement. Cette technique n'est pas encore entreprise dans notre laboratoire ; cependant, un calcul des facteurs de Franck-Condon pour la transition $X^2\Sigma_g^+ \rightarrow 2\Sigma_u^+$ dans HD^+ a été accompli ⁽⁶¹⁾. Ce calcul suit la méthode utilisée par Dunn pour le calcul des sections efficaces de photodissociation de H_2^+ et D_2^+ ⁽²²⁾. Ainsi, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde électronique varie légèrement et paramétriquement avec la distance internucléaire. Pour une transition électronique donnée, le moment électronique de transition dépend dans une certaine mesure de la distance internucléaire. Le principe de Franck-Condon repose sur l'approximation que cette variation du moment de transition avec r est faible et qu'il peut être remplacé par sa valeur moyenne. En d'autres termes, la force d'oscillateur de la transition est considérée comme indépendante de la distance internucléaire.

Ainsi, si la courbe de potentiel de l'état supérieur est connue, les fonctions d'onde répulsives peuvent être évaluées pour différentes valeurs de l'énergie interne. Cela permet le calcul des intégrales de recouvrement avec les fonctions d'onde de l'état inférieur qui sont mieux connues. Dans ces conditions, on peut comparer les sections efficaces

expérimentales avec les facteurs de Franck-Condon. On ajustera la courbe de potentiel de l'état dissociatif jusqu'à ce que les facteurs de Franck-Condon calculés correspondent mieux aux sections efficaces expérimentales. En fait, les facteurs de Franck-Condon sont très sensibles à la forme des courbes de potentiel, ce qui rend ce travail très délicat à faire. Dans le cas particulier de O_2^+ , la courbe de potentiel de l'état dissociatif $f^4\Pi_g$ a été récemment calculée par Beebe et al ⁽⁵⁾, la courbe de potentiel de l'état $a^4\Pi_u$, déjà connue ⁽³⁷⁾, a été aussi calculée par ces auteurs.

Par ailleurs, nous avons vu que les pics observés à W quasi-nul dans les spectres de photodissociation ont mis en évidence l'existence d'un puits de potentiel dans l'état $f^4\Pi_g$ ⁽⁵³⁾ ⁽⁷⁰⁾.

Toutefois, des expériences de photodissociation d'ions moléculaires réalisées dans un tube à diffusion ("drift-tube") ⁽⁵⁰⁾ peuvent être plus appropriées pour cette détermination en raison de leur simplicité. Ainsi, l'état initial est uniquement peuplé dans son niveau vibronique fondamental et donne lieu, après photodissociation, à des données précises sur la partie répulsive de la courbe de potentiel de l'état supérieur mais située dans la zone de Franck-Condon du niveau vibronique fondamental. Pourtant, une pareille information peut être réalisée et élargie à toute la partie répulsive par nos expériences de photodissociation à partir des niveaux vibrationnels excités.

12. AMELIORATIONS TECHNIQUES NECESSAIRES

Les résultats des expériences de photodissociation de O_2^+ nécessitent d'améliorer la précision des mesures et de rendre l'expérience plus quantitative et plus rapide.

Une discussion de ces améliorations techniques nécessaires ayant été récemment faite ⁽⁶²⁾ nous nous contenterons de les rappeler brièvement en raison de leur intérêt dans l'étude de O_2^+ ainsi que d'autres ions encore mal connus.

Ainsi, nous allons considérer successivement l'amélioration de la résolution en angle et en énergie, la mise à un potentiel de la chambre d'interaction, l'emploi d'une nouvelle source d'ions et également d'un nouveau type de détecteur.

12-1. Amélioration de la résolution en énergie et en angle

Nous avons vu que la plupart des renseignements, comme par exemple les positions des niveaux d'énergie vibrationnels de l'état initial ainsi que leur énergie de liaison, la séparation de structures fines moléculaires et atomiques, la surface des pics etc..., que l'on peut obtenir dans une expérience de photodissociation, sont déterminés avec une précision qui dépend de la résolution en énergie et en angle. Nous avons vérifié que l'amélioration de la résolution en énergie, par diminution de la tension d'accélération en-dessous de 2 keV, diminue beaucoup le courant d'ions primaire donc le nombre de photofragments, ce qui rend ce moyen peu pratique. La façon qui nous semble possible et efficace serait de réduire la largeur des fentes placées sur le trajet des faisceaux primaires et secondaires et d'augmenter la tension d'accélération ; le remplacement du secteur magnétique par un autre secteur à pouvoir dispersif plus grand est très coûteux.

Par ailleurs, l'expérience semblable à la nôtre, réalisée au F.O.M. Instituut à Amsterdam, nous donne l'exemple de ce que l'on pourrait obtenir comme résolution. Ainsi, l'ouverture angulaire des faisceaux primaire et secondaire est 2,5 mrad et le secteur magnétique utilisé est à 180 ° et assure une focalisation du second ordre.

12.2 - Chambre d'interaction portée à un potentiel

Nous avons vu que l'observation du phénomène de la prédissociation nécessite dans certains cas (O_2^+ b $^4\Sigma_g^-$) la mise à un certain potentiel de la chambre d'interaction entre le faisceau d'ions et le faisceau laser. Cette technique bien connue a été appliquée dans notre laboratoire ⁽³²⁾ pour l'étude des états moléculaires prédissociés.

Dans tous les cas, la chambre d'interaction portée à un potentiel nous permet de déplacer le spectre dans une zone de champs magnétique où le bruit de fond dû aux dissociations induites par collisions, ou à d'autres ions, reste faible devant le signal. Dans ce cas, la mesure de l'énergie cinétique de dissociation s'effectue en faisant varier le potentiel appliqué.

D'autre part, l'amélioration du rapport signal/bruit permet d'obtenir des spectres "en continu" après intégration, ce qui diminue le temps de l'expérience et améliore la précision des résultats.

12.3 - Une nouvelle source d'ions

Si on regarde la littérature très récente, on voit que les ions moléculaires qui peuvent être étudiés par la technique de photodissociation, avec analyse en énergie, sont innombrables. Aussi sommes-nous amenés à changer notre source d'ions qui est à impact d'électrons d'énergie contrôlée (type Nier) et qui ne permet pas d'avoir en quantité suffisante les ions moléculaires des gaz rares ou H_3^+ , CO_3^- , etc... intéressants à étudier. La source à plasma, devenue d'usage pratique, permet d'obtenir ces ions moléculaires en quantité suffisante et elle est maintenant en cours d'essai sur notre appareil.

12.4 - Nouveau détecteur

Dans la totalité des expériences de photodissociation que nous avons réalisées, une fente de dimensions finies, placée devant un multiplicateur d'électrons, laisse passer une partie du signal des ions photodissociés qui seront détectés et comptés. On voit tout de suite que ce système ne recueille à chaque instant qu'une partie de l'information que l'on cherche à obtenir.

Une étude détaillée ⁽⁶²⁾ sur la possibilité d'utilisation d'un type particulier de multiplicateur d'électrons montre qu'il doit être possible de détecter avec le dispositif, et de façon simultanée, l'ensemble

du spectre des ions photodissociés, ce qui augmente considérablement la rapidité de l'expérience, diminue les erreurs dues aux dérives des appareils de mesure au cours de l'expérience et permet de répéter plusieurs fois l'expérience, ce qui diminue l'erreur statistique.

CHAPITRE IV

CONCLUSION

La spectroscopie de photodissociation par laser des ions moléculaire apparaît comme une technique puissante et très utile qui permet de surmonter les difficultés des études de l'absorption de la lumière par des espèces ioniques dans l'état fondamental ou métastable.

La photodissociation de l'ion moléculaire O_2^+ , par la particularité des états mis en jeu, constitue un exemple riche montrant les difficultés que l'on peut résoudre et les données que l'on peut obtenir à l'aide de cette technique.

D'autre part, le succès des expériences de photodissociation avec un laser accordable est d'une très grande importance. Il a considérablement élargi le domaine d'application de cette technique et a ouvert la voie à l'élaboration d'une nouvelle technique : "la spectroscopie de photofragments de seuil", ⁽⁵³⁾ qui a la caractéristique de permettre une résolution en énergie de deux ordres de grandeur meilleure que celle obtenue dans une expérience de spectroscopie de photofragments avec analyse en énergie.

Résumons, pour conclure, les différentes sortes de données que l'on peut obtenir par cette technique.

- Mesure des positions des niveaux vibrationnels de l'état absorbant

En effet, dans le spectre de photodissociation, chaque pic observé correspond à la dissociation à partir d'un niveau vibrationnel de l'état absorbant (stable ou métastable) présent dans le faisceau d'ions primaires, ce niveau étant susceptible, par absorption d'un photon d'énergie donnée, d'atteindre un état dissociatif ou prédissocié. Ainsi, en mesurant l'excès d'énergie W avec lequel apparaissent les photofragments, par rapport à la limite de dissociation, on peut déterminer avec précision l'énergie du niveau de départ.

D'autre part, l'analyse quantitative des hauteurs des pics permet d'obtenir les populations relatives de chacun des niveaux de l'état absorbant, si on connaît les sections efficaces de photodissociation et, vice versa, les sections efficaces peuvent être calculées si les populations sont connues.

-Données concernant l'état dissociatif

Parfois cet état ne peut pas être étudié par les techniques habituelles. Ainsi, l'état dissociatif $O_2^+ \ 4\Pi_g$ n'est pas formé à l'approximation monoélectronique par l'enlèvement d'un électron à partir de l'état fondamental de O_2 .

a) Symétrie de l'état

La distribution angulaire des photofragments, quand la polarisation de la lumière est parallèle ou perpendiculaire à la direction de vol des ions primaires, détermine la symétrie de la transition. L'identification de l'état initial et l'application des règles de sélection pour l'absorption de la lumière complètent l'attribution du nouvel état.

Des mesures des sections efficaces totales de photodissociation ont permis, très récemment, de mettre en évidence de nouveaux états ⁽¹⁵⁾.

b) Détermination de la partie répulsive de la courbe de potentiel

Si on connaît approximativement les facteurs de population des divers niveaux vibrationnels de l'état absorbant, la mesure de la hauteur des pics dans les spectres expérimentaux permet de calculer les sections efficaces relatives à ces niveaux. Dans le cas où les populations ne sont pas connues, des sections efficaces de photodissociation d'un niveau particulier peuvent être obtenues comme fonction de la longueur d'onde, si on utilise le laser accordable. De telles données contiennent l'information sur la forme et la position de la partie répulsive de la courbe de potentiel de l'état supérieur. Afin de déterminer cette partie répulsive de la courbe, il est nécessaire de calculer sur ordinateur les sections efficaces en changeant paramétriquement la courbe de potentiel de l'état supérieur et de comparer à chaque fois avec les sections efficaces expérimentales. Quoi qu'il en soit, un programme de calcul, permettant d'obtenir directement la courbe de potentiel et la force d'oscillateur à partir des sections efficaces, devra être développé.

c) Photoprédissociation à travers la barrière rotationnelle ;
mise en évidence du puits de potentiel de l'état $f^4\Pi_g$

L'observation de photofragments avec un excès nul d'énergie, dans le cas où ils ne peuvent pas apparaître sans l'énergie rotationnelle, permet de conclure que la courbe d'énergie potentielle correspondant à l'état fondamental de rotation présente un puits de potentiel. L'addition de l'énergie rotationnelle entraîne alors la formation d'une barrière centrifuge à la dissociation. C'est par passage par effet "tunnel" à travers cette barrière que les ions dans l'état $f^4\Pi_g$ peuvent se dissocier avec une énergie quasi-nulle dans le système du centre de masse.

La nouvelle spectroscopie des photofragments à énergie nulle (53) a permis l'identification de plusieurs niveaux rotationnels quasi-liés dont l'énergie se situe légèrement au-dessus de la plus basse limite de dissociation de l'état f et dont la durée de vie de prédissociation est inférieure à 10^{-6} sec. Par intégration numérique de l'équation de Schrödinger, il est possible de calculer la position ainsi que la durée de vie de ces niveaux quasi-liés (26). Ce calcul, très sensible à la forme de la courbe de potentiel, permet de donner la hauteur de la barrière et la forme du puits de potentiel qui aboutissent à un meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

- Etude de l'effet cinématique de la rotation - Détermination du paramètre d'anisotropie β

La forme des pics observés dans un spectre de photodissociation est très sensible au paramètre d'anisotropie β , lequel reflète le temps de la dissociation par rapport à celui d'une rotation. Ainsi, pour une prédissociation par la rotation, le temps de la dissociation est long devant la rotation, la fonction de distribution angulaire des photofragments aura le temps de perdre son anisotropie par suite de la rotation et le pic correspondant sera élargi.

Dans le cas particulier où la dissociation se fait avec un excès faible d'énergie, l'énergie rotationnelle prend de l'importance par rapport à l'énergie de dissociation. La molécule tourne pendant la dissociation et le pic correspondant sera déplacé vers les faibles énergies : c'est l'effet cinématique de la rotation. Dans ce cas, en plus de la forme du pic,

le déplacement de sa position devrait nous renseigner sur le paramètre d'anisotropie moyen.

- Détermination des rapports de branchement entre les niveaux de structures fines de la limite de dissociation

Ces structures fines de l'atome d'oxygène ($^3P_{2,1,0}$) sont légèrement espacées et peuvent être observées quand la résolution énergétique est bonne. Par ailleurs, il est plus facile de séparer les composantes de structure fine d'un atome (ou ion atomique) qui possède un fort couplage spin-orbite. C'est le cas de Ar^+ ($^2P_{3/2, 1/2}^o$) et d'autres ions de gaz rare. Ainsi, on peut mesurer le rapport de branchement pour la dissociation d'un état moléculaire donné dans les divers niveaux de structure fine des fragments.

- Observation de la structure fine de l'état initial

Vu la bonne résolution de notre expérience à faible énergie cinétique dans le système du centre de masse, l'utilisation du laser accordable va permettre de ramener les structures à examiner vers les faibles énergies et cela en accordant la longueur d'onde. Bien sûr, la technique qui consiste à fixer l'énergie d'analyse et à faire varier la longueur d'onde du photon se prête mieux à une telle étude.

- Photoprédissociation

La seule prédissociation observée dans nos expériences de spectroscopie de photofragments est celle induite par la rotation. D'autres types de prédissociation peuvent être mis en évidence. Toutefois, l'utilisation de laser accordable est d'une importance primordiale, en permettant une excitation sélective des niveaux prédissociés.

Enfin, il est évident que les domaines d'application de cette technique cités plus haut ne sont pas définitifs. D'autres domaines pourront toujours s'ouvrir avec la photodissociation d'autres ions. En particulier, la photodissociation des ions polyatomiques semble être très utile pour l'étude des processus de fragmentation de ces molécules, du rapport de

branchement entre les différents niveaux vibrationnels d'un fragment diatomique obtenu par la dissociation d'un ion triatomique, etc... Ainsi, le champ d'investigation de cette expérience n'est pas près d'être épuisé. Un coup d'oeil rapide sur la récente littérature sur les expériences de mesure des sections efficaces totales de photodissociation (8) (15) (50) (54) à longueur d'onde variable montre que beaucoup d'ions moléculaires (ions moléculaires de gaz rares, NO^+ , N_2O^+ , CH_4^+ , CO_3^- , CH_3Cl^+ , etc...) peuvent se photodissocier avec des photons dans notre domaine d'énergie. Les ions moléculaires de gaz rares attirent l'attention par la présence de deux continuums de dissociation ($^2\Pi_g$, $^2\Sigma_g^+$) qui peuvent être atteints par absorption d'un photon à partir de l'état fondamental $X\ ^2\Sigma_u^+$. Les transitions optiques vers ces deux états sont de symétrie différente et on devrait pouvoir les distinguer en regardant la distribution angulaire des photofragments. Cela va permettre le calcul des poids de ces deux états dans un niveau du continuum atteint à partir de l'état fondamental.

- Références -

- 1) D.L. Albritton, A.L. Schmeltekopf et R.N. Zare
Diatomic Intensity Factors (Harper and Row, in preparation),
communiqué par P.H. Krupenie (42).
- 2) D.L. Albritton, communication privée à J.T. Moseley
- 3) D.L. Albritton, communication privée à J. Durup
- 4) M.I. Al-Joboury, D.P. May et D.W. Turner,
J. Chem. Soc. (London), (1965) 616.
- 5) M.I. Al-Joboury et D.W. Turner
J. Chem. Soc. (London) (1964) 4434.
- 6) R. K. Asundi et Ch.V.S. Ramachandrarao,
Chem. Phys. Lett. 4 (1969) 89.
- 7) N.H.F. Beebe, E.W. Thulstrup, et A. Andersen,
J. Chem. Phys. 64 (1976) 2080.
- 8) A. Carrington, D.R.J. Milverton et P.J. Sarre,
Molec. Phys., 32 (1) (1976) 297.
- 9) A. Carrington et P.J. Sarre,
Molec. Spectroscopy, Institute of Petroleum, à paraître.
- 10) P.G. Clay, G.R.A. Johnson, et J.M. Warman,
Disc. Faraday Soc. 36 (1963) 46.
- 11) K. Codling et R.P. Madden,
J. Chem. Phys. 42, (1965) 3935.

- 12) S. Cohen, J.R. Hiskes et R.J. Riddell,
Phys. Rev. 119 (1025) 1960.
- 13) C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloe
Mécanique quantique, Tome II, éd. Hermann, 1973.
- 14) P.C. Cosby, T.F. Moran, J.V. Hornstein et M.R. Flannery,
Chem. Phys. Lett. 24 (1974) 431.
- 15) P.C. Cosby et J.T. Moseley,
Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 1603.
- 16) P.C. Cosby, R.A. Bennett, J.R. Peterson et J.T. Moseley,
J. Chem. Phys. 63 (1975) 1612.
- 17) R.K. Curran,
J. Chem. Phys. 38 (1963) 2974.
- 18) P.M. Dehmer et W.A. Chupka,
J. Chem. Phys. 62 (1975) 4625.
- 19) R.N. Dixon et S.E. Hull,
Chem. Phys. Lett. 3 (1969) 367.
- 20) P.H. Doolittle, R.I. Schoen et K.E. Schubert,
J. Chem. Phys. 49 (1968) 5108.
- 21) R.C. Dunbar,
J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 4354.
- 22) G.H. Dunn
Phys. Rev. 172 (1968) 1.
- 23) G.P. Barnard,
Modern Mass Spectrometry, London (1953)

- 24) G.H. Dunn,
J. Chem. Phys. 44, (1966) 2592.
- 25) G.H. Dunn,
JILA Report n° 92, University of Colorado (1968).
- 26) J. Durup, J.T. Moseley, J.B. Ozenne, C. Pernot, A. Tabché-Fouhaillé et
M. Tadjeddine.
VIIème Conférence Internationale de Spectrométrie de Masse, Florence (1976)
- 27) J. Durup, C. Pernot,
travail en cours.
- 28) J. Durup, Progress Reports,
IX, Int. Conf. Phys. Elect. Atom. Coll., Seattle (1975) 609.
- 29) J. Durup,
21 st Annu. Conf. Mass Spectrom, San Francisco, Calif. (1973) 109.
- 30) O. Edqvist, E. Lindholm, L.E. Selin et L. Åsbrink,
Physica Scripta 1 (1970) 25.
- 31) F.C. Fehsenfeld, J. Appell, P. Fournier et J. Durup,
J. Phys. B6 (1973) L 268.
- 32) P.G.A. Fournier,
Colloques internationaux du Centre National de la Recherche
Scientifique, N° 217 (1973) 169.
- 33) P.G.A. Fournier, C.A. van de Runstraat, T.R. Govers, J. Schopman,
F.J. De Heer et J. Los,
Chem. Phys. Lett. 9 (1971) 426.
- 34) D.C. Frost, et C.A. Mc Dowell,
J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958) 6183.
- 35) J.L. Gardner et J.A.R. Samson,
J. Chem. Phys. 61, (1974) 5472.

- 36) J.L. Gardner et J.A.L. Samson,
J. Chem. Phys. 62 (1975) 4460.
- 37) F.R. Gilmore,
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 5 (1965) 369.
- 38) G. Herzberg,
Spectra of diatomic molecules (D. Van Nostrand Co., New York,
1950) 2nd ed. p. 171.
- 39) J.J. Hopfield,
Phys. Rev. 36 (1930) 789.
- 40) N. Jonathan, A. Morris, K. Ross et D. Smith,
J. Chem. Phys. 54 (1971) 4954.
- 41) N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda, K. Ross et D. Smith,
Faraday Trans. II (Nov. 1974) 1810.
- 42) P.H. Krupenie,
J. Phys. Chem. Ref. Data (1972) 423.
- 43) F.J. Le Blanc,
M.S. Thesis, Dept of Physics, Boston College (1959);
J. Chem. Phys. 38 (1963) 487.
- 44) J.J. Leventhal et L. Friedman,
J. Chem. Phys. 46 (1967) 997.
- 45) E. Lindholm,
Ark. Fys. 40 (1969) 117.
- 46) Pour une étude plus détaillée de la prédissociation par rotation voir :
J.G. Maas, Thèse de doctorat.
F.O.M. Instituut voor Atoom - en Molecuulfysica, Amsterdam, Pays-Bas (1976)
et les articles cités dedans.

- 47) G. Mauclaire, M. Vestal et J.H. Futrell,
23. Ann. Conf. Mass Spectrom., Houston, Texas (1975).
- 48) J.W. McConkey et J.M. Woolsey,
J. Phys. B 2 (1969) 529.
- 49) D.H. Katayama, R.E. Huffman et Y. Tanaka,
28^e symposium sur la structure et la spectroscopie moléculaires.
Ohio State University (1973).
- 50) T. Miller, J.H. Ling, R.P. Saxon et J.T. Moseley,
Phys. Rev. A 13 (1976) 2171.
- 51) C. Moore,
Atomic Energy levels, N.B.S. Circular 467 (1958).
- 52) T.F. Moran and L. Friedman,
J. Chem. Phys. 42 (1965) 2391.
- 53) J.T. Moseley, M. Tadjeddine, J. Durup, J.B. Ozenne, C. Pernot et
A. Tabché-Fouhaillé,
Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 891.
- 54) J.T. Moseley, R.A. Bennett et J.R. Peterson,
Chem. Phys. Lett. 26 (1974) 288.
- 55) J.T. Moseley, P.C. Cosby, R.A. Bennett et J.R. Peterson,
J. Chem. Phys. 62 (1975) 4826.
- 56) R.S. Mulliken,
Rev. Mod. Phys. 4 (1932) 1-86.
- 57) T. Namioka, M. Ogawa et Y. Tanaka,
Proc. Int. Symp. Mol. Struct. Spectry., Tokyo, 1962 (communication
n° B208-1).

- 58) B. Narayana et W.C. Price,
J. Phys. B. 5 (1972) 1784.
- 59) J.B. Ozenne, Pham D. et J. Durup,
Chem. Phys. Lett. 17 (1972) 422.
- 60) J.B. Ozenne, Pham D., M. Tadjeddine et J. Durup,
4 th Int. Symp. Mol. Beams, Cannes, France (1973) 591.
- 61) J.B. Ozenne, J. Durup, R.W. Odom, C. Pernot, A. Tabché-Fouhaillé et
M. Tadjeddine,
Chem. Phys. 16 (1976) 75.
- 62) J.B. Ozenne,
Thèse de docteur-ingénieur, Université de Paris-Sud (1976).
- 63) Pham D. et M. Cottin,
J. Chim. Phys. 57 (1960) 557; *ibid* 58 (1961) 803.
- 64) W.C. Price et C. Collins,
Phys. Rev. 48 (1935) 714.
- 65) W.C. Price,
cité par Dixon et Hull (19).
- 66) B. Rosen
Spectroscopie électronique moléculaire,
Handbuch der Physik. Vol. 27, 374,
édité par S. Flugge.
- 67) K. Siegbahn et al,
ESCA applied to free molécules, North Holland (1967).
- 68) J. Schopman et R. Lochter,
Chem. Phys. Letters, 26 (1974) 596.

- 69) J. Schopman, P.G.A. Fournier, J. Los,
Physica, 63 (1973) 518.
- 70) A. Tabché-Fouhaillé, J. Durup, J.T. Moseley, J.B. Ozenne, C. Pernot
et M. Tadjeddine,
Chem. Phys. 17 (1976) 81.
- 71) Y. Tanaka, A.S. Jursa, et F.J. Le Blanc
J. Chem. Phys., 24 (1956) 915.
- 72) J.T. Tate et P.T. Smith,
Phys. Rev. 39 (1932) 270.
- 73) B.R. Turner, J.A. Rutherford, et D.M.J. Compton,
J. Chem. Phys. 48 (1968) 1602.
- 74) N.P.F.B. van Asselt, J.G. Maas et J. Los,
Chem. Phys. Lett. 24 (1974) 555.
- 75) D.W. Vance,
Phys. Rev. 169 (1968) 263.
- 76) F. von Busch et G.H. Dumm,
Phys. Rev. A 5 (1972) 1726.
- 77) S. Yang et R. Bersohn,
J. Chem. Phys. 61 (1974) 4400.
- 78) K. Yoshino et Y. Tanaka,
J. Chem. Phys. 48 (1968) 4859.
- 79) R.N. Zare et D.R. Herschbach,
Proc. IEEE 51 (1963) 173.
R.N. Zare
Ph. D. Thesis, Harvard University (1964).

- 80) J.A.R. Samson et R.B. Cavins,
J. Opt. Soc. Amer. 56 (1966) 769.
- 81) G.L. Bhale et P.R. Rao,
Proc. Indian Acad Sci. Sect. A67 (6) (1968) 350.
- 82) J. Raftery et W.G. Richards,
Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 6 (1971) 269.
- 83) B. Rosen,
Données spectroscopiques relatives aux molécules diatomiques, Edit. 1970,
Pergman, New York.
- 84) D. Villarejo,
J. Chem. Phys. 49 (1968) 2523.
- 85) Y. Itikawa,
J. Electron Spectrosc. 2 (1973) 125.
- 86) I. Kovacs et S. Weniger,
J. Phys. Radium, 23 (1962) 377.
- 87) S. Weniger,
J. Phys. Radium, 23 (1962) 225.
- 88) D. Pham et M. Bizot,
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 10 (1972-73) 227.
-) M.L. Vestal et J.H. Futrell,
Chem. Phys. Lett., 28 (1974) 559.
-) M.L. Vestal, E.M. Eyring, G. Mauclaire et J.H. Futrell,
Final report, Air Force Contract F336615-73-C-4128 (mars 1976).