



Le problème coulombien à trois corps : états liés, résonances et interaction avec la lumière; vers la spectroscopie de H_2^+ .

Kilic Senem

► To cite this version:

Kilic Senem. Le problème coulombien à trois corps : états liés, résonances et interaction avec la lumière; vers la spectroscopie de H_2^+ .. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT : . tel-00011439

HAL Id: tel-00011439

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011439>

Submitted on 20 Jan 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Laboratoire Kastler Brossel
Université Pierre et Marie Curie
Université d'Evry Val d'Essonne

Thèse de doctorat de l'Université Paris VI
présentée par

SENEK KILIC

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS VI

LE PROBLÈME COULOMBIEN À TROIS CORPS :
ÉTATS LIÉS, RÉSONANCES ET INTERACTION AVEC LA LUMIÈRE,
VERS LA SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE DANS H_2^+ .

Soutenue Vendredi 7 Octobre 2005
devant les membres du jury :

Mme	Laurence Malébat		Rapporteur
M.	Bernard Piraux		Rapporteur
M.	Alfred Maquet		Jury
Mme	Martina Knoop		Jury
M.	Laurent Hilico		Directeur de thèse
M.	Nicolas Billy		Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire Kastler Brossel de 2002 à 2005. Je remercie le directeur du laboratoire Franck Laloë de m'y avoir accueillie. L'essentiel de mon travail de thèse s'est déroulé au département de physique à l'université d'Evry Val d'Essonne. Je tiens également à remercier ses directeurs successifs : Pascal Monceau, Aude Placzinsky et Pierre Nédélec pour leur accueil et les excellentes conditions de travail dont j'ai pu bénéficier.

Laurent Hilico et Nicolas Billy ont d'abord été mes enseignants à l'université d'Evry. Je reconnais que lorsque j'étais étudiante, rien ne me prédestinait à faire une thèse en physique. Mais leur enseignement d'une très haute qualité, et d'une très grande générosité m'a donné envie de m'intéresser pleinement à cette discipline. Grâce à leur soutien, je me suis alors sentie capable de continuer mes études et de faire de la physique mon métier. Avec énormément de chance (le mérite même s'il est indispensable, ne suffit pas toujours), j'ai été leur doctorante. Je les remercie pour la confiance qu'ils m'ont accordée. Avant, pendant et après ma thèse, ils m'ont soutenue et encouragée et pour tout cela je leur suis reconnaissante. Mon travail de thèse a essentiellement été dirigé par Laurent. Il m'a très fortement aidée à le valoriser et à le défendre. L'existence même de ce manuscrit lui doit beaucoup. Et quant à sa qualité, je me permets d'écrire qu'elle reflète la partie visible de l'iceberg de sa rigueur. Encore merci.

Je remercie également les membres du jury qui se sont intéressés à mon travail : Mme Laurence Malébat, M. Bernard Piroux, M. Alfred Maquet et Mme Martina Knoop.

J'ai été accueillie au LKB au sein de l'équipe *Dynamique des systèmes Coulombiens*. Je remercie Dominique Delande et Benoît Grémaud pour les nombreuses discussions physiques que nous avons entretenues, et la disponibilité dont ils ont toujours fait preuve.

Au cours de mes trois années de thèse, j'ai eu la chance de rencontrer d'innombrables jeunes et moins jeunes chercheurs tant au LKB qu'à l'université d'Evry. Je les remercie car ils forment un environnement agréable, sympathique

et stimulant sur le plan scientifique grâce à leurs nombreuses discussions toujours très intéressantes. Merci à Jean-Michel Courty, Paul Indelicato, Stéphane Boucard, Claude Fabre, François Nez, Catherine Schwob, Saïda Guelatti, François Biraben, Pierre Cladé, Marco Romanelli, Martino Trassinelli, Francesco Intravaia, Brahim Lamine, Gaëlle Keller, et Rémy Hervé.

Durant ma thèse, j'ai travaillé en tant que monitrice à l'université d'Evry. C'est l'établissement dans lequel j'ai moi même fait mes études. C'est une façon symbolique pour moi de dire merci. J'ai travaillé avec beaucoup de plaisir avec Pierre Nédélec, Aude Placzinsky, Rosa Ramirez et Tap Ha Duong. Je remercie toutes les personnes du département de physique qui rendent le quotidien si agréable grâce à leur bonne humeur et dynamisme. Merci à Nathalie Basdevant qui est arrivé de son post Doc quelques jours avant ma soutenance ! et Frédéric Bellencourt qui m'a beaucoup aidé pour le pot.

Au cours de ma thèse, j'ai eu le plaisir de travailler avec Rémy Battesti, Jean Philippe Karr, Albane Douillet, Tristan Valenzuela et Franck Bielsa. Je tiens à les remercier pour toutes les répétitions de soutenance qu'ils ont subies. Albane, je tiens à te remercier tout particulièrement pour les conversations scientifiques ou non que nous avons eues, et pour ton soutien si chaleureux. Tristan, je te remercie pour tout le soutien moral que tu m'as donné quand j'en avais besoin. Et enfin Franck. Nous avons partagé pendant une année le même bureau avec Franck. Après un certain temps d'adaptation à son humour, je reconnais que je commence déjà à le regretter. Je remercie encore une fois Tristan et Albane pour m'avoir défendue de nombreuses fois : une thésarde en fin de troisième année est une proie facile que certains osent attaquer ! Mais heureusement, Tristan et Albane étaient là pour me défendre. Bref, j'ai beaucoup ri, j'emporte avec moi beaucoup de souvenirs, je vous en remercie.

On peut considérer qu'une thèse est le premier pas dans la carrière d'un chercheur. En ce qui me concerne, elle n'a pas eu ce rôle. Elle représente pour moi bien plus qu'une expérience professionnelle à durée déterminée, elle m'a permis d'une part d'aboutir à un rêve de même : m'instruire autant que possible. Et d'autre part de rencontrer des chercheurs passionnés par leur métier, d'établir des relations amicales avec des enseignants qui débordent de générosité. Et elle m'a surtout permis de mieux orienter mes projets d'avenir. J'ai décidé d'arrêter la recherche pour me consacrer à l'enseignement. J'ai aussi l'intention de revenir à mes premiers centres d'intérêt : l'histoire, la littérature et le théâtre. Mes propos peuvent peut-être choquer quelques esprits. Je les rassure tout de suite : tout cela est bien pertinent car je sais d'où je viens et je suis reconnaissante envers tous ces gens que j'ai rencontrés et qui m'ont généreusement fait partager le patrimoine culturel français. Je suis très heureuse d'avoir soutenue une thèse, et je remercie toutes les personnes qui m'ont permis d'y arriver.

Table des matières

Introduction	9
I Les méthodes de résolution	15
1 <i>L'interaction Coulombienne à trois corps</i>	17
1.1 Le formalisme	18
1.1.1 Présentation du système	18
1.1.2 L'Hamiltonien	18
1.1.3 L'invariance par rotation et la factorisation de la fonction d'onde angulaire	19
1.1.4 Les symétries d'échange et de parité	23
1.1.5 La classification des états du problème à trois corps	24
1.1.6 La factorisation de la partie radiale des fonctions d'onde	24
1.1.7 L'équation de Schrödinger effective	28
1.2 Les coordonnées périmétriques et les fonctions Sturmienne	32
1.2.1 Les coordonnées périmétriques : définition	32
1.2.2 Les fonctions Sturmienne : définition	33
1.2.3 L'intérêt de ce choix	33
1.3 La résolution numérique	36
1.3.1 La taille de la base	36
1.3.2 La diagonalisation	36
1.3.3 La méthode variationnelle	36
1.3.4 Les résultats numériques : calcul des états liés	37
1.3.5 Comparaison avec les données connues	38
1.4 L'ion moléculaire le plus simple : H_2^+	39
1.4.1 H_2^+ et l'approximation de Born Oppenheimer	39
1.4.2 Les différents états de l'ion moléculaire H_2^+	40
2 <i>L'interaction avec la lumière</i>	45
2.1 Les outils mathématiques	46
2.1.1 La résolvante	46
2.1.2 La méthode de la rotation complexe	47

2.1.3	La mise en oeuvre du calcul numérique	50
2.2	Les transitions dipolaires électriques	52
2.2.1	L'opérateur dipolaire électrique	53
2.2.2	Action de l'opérateur dipolaire électrique sur un état $J = 0$	53
2.2.3	La fonction $Q_{vv'}(z)$	54
2.2.4	Les transitions à deux photons entre deux états liés	54
2.2.5	Les polarisabilités	55
2.2.6	Section efficace de photodissociation	55
2.2.7	Durée de vie radiative d'une résonance	56
2.3	La mise en oeuvre numérique du calcul de $Q_{vv'}(z)$	57
2.3.1	L'approche globale	58
2.3.2	L'approche spectrale	59

II Quelques applications aux ions moléculaires 61

3	Le niveau $v = 1$ de l'état $^3S^e$ de H_2^+	63
3.1	Le calcul numérique	64
3.1.1	Le niveau d'énergie	64
3.1.2	Tracé de la fonction d'onde	66
3.2	Interprétation des résultats	69
3.2.1	Le potentiel d'interaction	69
3.2.2	Quantification de Bohr Sommerfeld	69
3.2.3	Etude de l'intégrale d'action	70
3.2.4	La méthode du <i>shooting</i>	71
3.2.5	Comparaison des résultats semi classiques et quantiques	71
4	La photodissociation de H_2^+	75
4.1	La section efficace de photodissociation	75
4.2	Les paramètres du calcul numérique	76
4.3	Calcul par la méthode globale	79
4.3.1	Les résultats numériques	79
4.3.2	Comparaison avec les résultats de G. Dunn	79
4.4	Résolution par la méthode spectrale	81
4.4.1	Les résultats numériques	82
4.4.2	La contribution de chaque continuum : $(1, 0, 0)$ et $(0, 0, 1)$	86
4.5	Ordre de grandeur expérimental	88
4.6	Conclusion	92
5	Transitions à deux photons dans HD^+	95
5.1	Les niveaux d'énergie S^e et P^o	96
5.2	Polarisabilité des états $J = 0$	98
5.3	Les probabilités de transition à deux photons	100

5.3.1	Transition à deux photons entre deux états de $J = 0$	100
5.3.2	D'autres transitions entre deux états de J plus élevés	102
5.4	Vers une expérience de spectroscopie dans HD^+	103
5.5	Conclusion	104
6	Les ions moléculaires exotiques	105
6.1	Les molécules muoniques μpp et μdd	106
6.1.1	Mesurer le rayon de charge du proton	106
6.1.2	L'état métastable $2s$ de l'hydrogène muonique	107
6.1.3	Les résultats numériques	109
6.2	L'ion moléculaire $dt\mu$: la fusion catalysée par muon	110
6.2.1	Le mécanisme de Vesman	110
6.2.2	Les états liés	112
6.2.3	Les résonances	112
6.3	Les molécules pioniques : πpp et πdd	113
6.4	Les résonances du problème à trois corps	114
6.4.1	Les énergies de liaison des résonances	117
6.4.2	Le spectre d'émission spontanée d'une résonance sous $N = 3$. . .	119
6.4.3	Les largeurs Coulombiennes et radiatives de la résonance $v = 0,^1 S^e$ sous la limite $N = 2$	122
III	Le projet expérimental de spectroscopie à deux photons dans l'ion moléculaire H_2^+	129
7	Comment mesurer M_p/m_e par spectroscopie de H_2^+ ?	131
7.1	L'énergie d'une transition dépend de M_p/m_e	131
7.2	Comment observer une transition entre les niveaux liés de H_2^+ ?	132
7.3	Le confinement des ions H_2^+	135
7.3.1	Choix du piège	135
7.3.2	La population des niveaux rovibrationnels de H_2^+	137
7.4	La photodissociation sélective	137
7.5	Choix du laser d'excitation	138
7.6	La détection	139
7.7	Les structures fine et hyperfine de H_2^+	140
7.7.1	Splitting des niveaux d'énergie	140
7.7.2	Déplacement des niveaux d'énergie	140
7.8	Vers une expérience de métrologie	142
7.8.1	La spectroscopie de masse dans un piège de Penning	142
7.8.2	Le facteur gyromagnétique de l'électron	143
7.8.3	La spectroscopie vibrationnelle dans HD^+	143

8	<i>Le piégeage des ions moléculaires H_2^+</i>	145
8.1	Le piège quadrupolaire radiofréquence de Paul	145
8.1.1	Le potentiel électrique quadrupolaire	145
8.1.2	Les solutions des équations du mouvement	147
8.1.3	Ordre de grandeur et choix des caractéristiques du piège	153
8.2	Le montage expérimental du piège quadrupolaire radiofréquence	154
8.2.1	L'enceinte à vide	154
8.2.2	Le piège de Paul	155
8.2.3	Alimentation électrique du piège	156
8.3	La création des ions H_2^+ dans le piège	156
8.3.1	Sélectivité en Q/M du piège de Paul	158
8.3.2	Les excitations résonantes	160
8.4	L'extraction et la détection des ions dans le piège	161
8.4.1	Le détecteur	161
8.4.2	Le principe de la détection par temps de vol	162
8.4.3	Quelques ordres de grandeur	162
8.4.4	La réalisation expérimentale	163
8.5	Perspectives expérimentales	168
	Conclusion	172
	IV Annexes	177
	A <i>L'état excité $^3S^e$</i>	179
	B <i>Les molécules exotiques</i>	181
	V Les références	193

Introduction

Introduction

L'ion moléculaire H_2^+ et ses isotopes (HD^+ , D_2^+ ...) sont les ions moléculaires les plus simples. Ils sont composés de deux noyaux et d'un électron. De part leur simplicité, ils apparaissent comme des modèles pour développer les théories de physique moléculaire. Ainsi, les ions moléculaires hydrogénoïdes ont été des sujets d'études théoriques dès les débuts de la mécanique quantique. Aujourd'hui, il existe des milliers de papiers à leur sujet (niveaux d'énergie, sections efficace de différents processus...). Nous pouvons citer le travail colossal de R. Moss qui a calculé en 1993 quasiment tous les niveaux d'énergie de H_2^+ , D_2^+ et HD^+ [1, 2, 3]. En revanche, les expériences sur la structure des niveaux d'énergie restent assez peu nombreuses. Voici une succincte énumération.

- Dans les années 60, les premières expériences de spectroscopie sur H_2^+ ont été menées par H. G. Dehmelt, C. B. Richardson et K. B. Jefferts [4, 5, 6] qui ont étudié des transitions dipolaires magnétiques dans le domaine des radiofréquences. Ils ont ainsi observé et même découvert la structure hyperfine des états $J = 1$ et $J = 2$ des ions H_2^+ .
- En 1972, G. Dunn et al. [7] ont étudié la population des niveaux vibrationnels excités des ions moléculaires H_2^+ .
- En 1976, W. H. Wing et al. [8] ont observé le spectre infrarouge de l'ion HD^+ .
- En 1993, G. Werth et son équipe [9] ont complété l'étude expérimentale de G. Dunn et ont étudié la population des premiers niveaux vibrationnels dans H_2^+ .
- Vers les années 1990, S. R. Lundeen et son équipe ont étudié la polarisabilité des ions H_2^+ et D_2^+ grâce à une spectroscopie micro-onde sur les états de Rydberg des molécules H_2 et D_2 [10, 11, 12, 13, 14, 15].
- Et enfin, A. Carrington et son équipe ont développé de nombreuses expériences de spectroscopie micro-onde pour sonder les niveaux d'énergie des états rovibrationnels très excités dans HD^+ .

A notre connaissance, il n'y a pas encore eu de résultats expérimentaux sur la spectroscopie vibrationnelle entre les premiers niveaux liés des ions moléculaires hydrogénoïdes. Et pourtant, les expériences de haute résolution sur ces espèces moléculaires présentent potentiellement de nombreuses applications. La première est d'ordre métrologique. La détermination précise de l'énergie d'une transition entre les états liés de H_2^+ peut conduire à une nouvelle détermination du rapport de la masse du proton M_p à la masse de l'électron m_e . Cette proposition a été formulée dès 1976 par W. H. Wing [8]. Une deuxième applica-

tion potentielle s'oriente vers les tests de physique fondamentale et notamment l'invariance dans le temps du rapport M_p/m_e [16]. Et enfin, une troisième motivation est la possibilité de comparer des prédictions théoriques (corrections relativistes et radiatives incluses) à des résultats expérimentaux sur l'énergie d'une transition entre deux états liés.

Considérons l'application métrologique d'une telle expérience. Actuellement le rapport M_p/m_e recommandé par le CODATA 2002 [17] présente une incertitude relative de $4.6 \cdot 10^{-10}$, et sa valeur est :

$$\frac{M_p}{m_e} = 1\,836.152\,672\,61(85).$$

Il faut noter que depuis 1986, la valeur de M_p/m_e recommandée par le CODATA repose essentiellement sur les résultats expérimentaux de deux équipes : celle de Robert S. Van Dyck [18, 19], à l'Université de Washington et celle de G. Werth, en Allemagne [20]. Les techniques expérimentales de ces deux familles d'expériences sont tout à fait similaires. Il s'agit dans de mesurer des fréquences cyclotron ou des fréquences de Larmor d'ions chargés dans un piège de Penning. La comparaison des fréquences conduit à une comparaison des masses des ions, puis à une détermination de M_p/m_e . Ces techniques expérimentales, aussi précises soient elles, ne sont pas à l'abri d'erreurs systématiques incontrôlées. Dans le souci d'obtenir une détermination de M_p/m_e aussi exacte que possible, il est indispensable de disposer d'une expérience conceptuellement et techniquement très différente des deux précédentes.

Par ailleurs, en 1995, F. Biraben relance l'idée de W. H. Wing d'une spectroscopie vibrationnelle à deux photons dans l'ion moléculaire H_2^+ pour mesurer le rapport de masse M_p/m_e . Dans une expérience de spectroscopie à deux photons, les techniques optiques d'une mesure de fréquence absolue peuvent atteindre une incertitude relative de l'ordre de 10^{-10} ou mieux encore. Pour qu'une telle mesure permette de déterminer le rapport M_p/m_e avec une incertitude comparable, au moins aussi faible que celle associée à la valeur recommandée par le CODATA actuel, il est indispensable de prévoir l'énergie d'une transition entre deux états liés de H_2^+ avec une incertitude de l'ordre de 10^{-12} . Deux questions se posent alors. La première est de savoir comment obtenir une telle précision dans la détermination des niveaux d'énergie. La seconde est de savoir si la détermination de M_p/m_e par une expérience de spectroscopie à deux photons dans H_2^+ peut conduire à une valeur de M_p/m_e d'une incertitude d'intérêt métrologique.

Parallèlement, en 1997, B. Grémaud a soutenu sa thèse sur le problème Coulombien à trois corps en mécanique quantique [21]. Son travail était essentiellement motivé pour étudier le spectre de l'atome d'Hélium, composé d'un noyau et de deux électrons, dans un domaine d'énergie où des phénomènes de chaos quantiques apparaissent. Pour être en mesure de prédire et d'analyser les effets du chaos, il était indispensable de résoudre de manière exacte toute la dynamique du problème. B. Grémaud a ainsi développé un formalisme et mis en place des méthodes de résolution numériques pour résoudre l'équation de Schrödinger du problème Coulombien à trois corps en tenant compte de tous les degrés de

liberté. Son travail a fourni des résultats admirables. Les méthodes de résolution développées ont permis d'obtenir des niveaux d'énergie d'une précision limitée uniquement par la capacité des calculateurs. La connaissance numérique précise des fonctions d'onde a permis d'obtenir des prédictions théoriques en excellent accord avec les résultats expérimentaux. Certes, le centre d'intérêt de B. Grémaud était l'étude du chaos dans le spectre de l'Hélium, mais il se trouve que son travail s'est révélé être tout à fait transposable à d'autres systèmes Coulombiens à trois corps, comme par exemple l'ion moléculaire H_2^+ , et dans un domaine d'énergie où la dynamique classique est régulière. Les résultats préliminaires sur les niveaux d'énergie de H_2^+ atteignaient une précision qui étaient inégalée jusqu'alors [22].

A partir de 1997, L. Hilico s'est alors intéressé aux méthodes de résolution développées par B. Grémaud pour déterminer les niveaux d'énergie de H_2^+ et surtout prédire les probabilités de transition à deux photons entre les états liés de H_2^+ . Ses résultats montrent qu'une expérience de spectroscopie vibrationnelle entre deux états liés de H_2^+ est tout à fait envisageable et qu'elle pourrait fournir une mesure qui conduirait à la détermination de M_p/m_e avec une incertitude relative de l'ordre de 10^{-10} .

C'est alors, qu'en 2002, j'ai eu la chance d'avoir été intégrée au sein de l'équipe en tant que doctorante. Ainsi, ma thèse a démarré avec ce projet expérimental.

Dans la première partie de ce manuscrit, je décris brièvement le formalisme et les méthodes de résolution numériques qui ont été développés par B. Grémaud au cours de sa thèse pour résoudre exactement l'équation de Schrödinger du problème Coulombien à trois corps. Ces résultats ont été repris pour traiter les ions moléculaires H_2^+ , D_2^+ et HD^+ . Nous avons obtenu les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde des états liés et instables de moment cinétique total $J = 0$ et $J = 1$. Je présente aussi, comment nous traitons les problèmes d'interaction entre la lumière et un système moléculaire à trois corps.

C'est au cours de la deuxième partie du manuscrit que je présente la plus grande partie de mon travail de thèse : l'étude des états liés, des résonances, des différents processus d'interaction avec la lumière et leurs applications aux espèces moléculaires à trois corps.

Tout d'abord, je présente notre étude au sujet d'un état excité de $J = 0$ de H_2^+ porté par la courbe Born Oppenheimer $2p\sigma_u$. En effet, nous avons été sollicités par J. Carbonell pour vérifier l'existence de cet état lié qu'il avait récemment découvert grâce à des prédictions issues de théories de dynamique moléculaire [23]. Grâce à notre méthode de calcul, nous avons pu confirmer les prédictions de J. Carbonell et déterminer l'énergie de liaison de cet état : $240 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Une étude détaillée sur ce sujet est présentée au chapitre 3. Notre collaboration a donné lieu à une publication [24].

Par ailleurs, nous avons étudié le processus de photodissociation à un photon de H_2^+ à partir d'un niveau rovibrationnel lié vers le premier continuum. Cette étude nous a permis de valider notre mise en oeuvre numérique du calcul de l'élément de matrice de l'opérateur

de transition dipolaire électrique. En effet, nos résultats sont en accord avec des résultats antérieurs [25] et grâce à la performance de notre méthode de résolution du problème Coulombien à trois corps nous avons pu apporter des résultats nouveaux. Nous étudions en détail ce processus au cours du chapitre 4.

De plus, nous nous sommes intéressés à la faisabilité d'une expérience de spectroscopie vibrationnelle dans l'ion moléculaire HD^+ . Nous avons alors étendu le calcul des niveaux d'énergie et des probabilités de transition entre deux états de $J = 0$ dans le cas de HD^+ . Nous avons constaté que les propriétés de symétrie et des niveaux d'énergie de HD^+ favorisent notablement les transitions à deux photons dans l'ion HD^+ . Les résultats de cette étude sont exposés au cours du chapitre 5 et nous montrons qu'il serait probablement plus favorable de développer une expérience de spectroscopie vibrationnelle dans l'ion moléculaire HD^+ [26].

Au cours de ma thèse, nous avons aussi été sollicités par les chercheurs du Paul Sherrer Institute pour étudier les propriétés spectrales des états instables des ions moléculaires exotiques de type μpp . Ces systèmes moléculaires sont analogues aux ions H_2^+ . Ils constituent des problèmes Coulombiens à trois corps où l'électron a été remplacé par un muon μ^- de charge égale à celle de l'électron mais environ 200 fois plus massifs. Ces systèmes exotiques suscitent beaucoup d'intérêts théoriques et expérimentaux comme nous allons le montrer au cours du chapitre 6. L'objectif de mon travail a été de calculer les niveaux d'énergie et les durées de vie radiatives et Coulombiennes des états instables. La plupart des résultats obtenus sont les plus précis parmi ceux qui sont disponibles dans la littérature et d'autres n'étaient pas encore calculés avant ce travail [27].

Ce mémoire s'achève avec une troisième partie au cours de laquelle je présente le projet expérimental de spectroscopie vibrationnelle. Cette nouvelle et prometteuse expérience qui a commencé en Septembre 2002, est actuellement en cours de construction. Tout au long du chapitre 7, je présente en détail les objectifs de l'expérience, les arguments qui prouvent sa faisabilité et les étapes qui vont la constituer. L'expérience se déroulera principalement en quatre parties : le confinement des ions H_2^+ , la préparation des ions dans l'état moléculaire initial souhaité, l'excitation de la transition à deux photons sans effet Doppler, et enfin la détection indirecte des ions moléculaires excités. Ensuite, au cours du chapitre 8, je présenterai la phase qui est actuellement opérationnelle et qui est en cours d'optimisation : le confinement des ions H_2^+ dans une trappe à ions.

Première partie

Les méthodes de résolution

Chapitre 1

L'interaction Coulombienne à trois corps

Au cours de ce chapitre, nous exposons notre méthode de résolution exacte de l'équation de Schrödinger du problème Coulombien à trois corps en mécanique quantique non relativiste pour des états de moment cinétique total $J = 0$ et $J = 1$. Notre méthode de résolution présente l'avantage de fournir les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde des états excités avec une précision jusqu'à présent inégalée. Tous les résultats présentés ici sont décrits en détail dans la thèse de B. Grémaud [21] et dans l'article [28].

Le principe de notre méthode de résolution repose essentiellement sur trois points. Tout d'abord, nous exploitons les propriétés de symétrie exactes du système en vue de déterminer la structure des fonctions d'onde. L'invariance par translation conduit à la séparation entre le mouvement du centre de masse et le mouvement interne. Elle permet ainsi de réduire la dimensionnalité du problème puisque nous ne conservons que les six degrés de liberté du mouvement interne. L'invariance par rotation conduit à une dépendance angulaire connue des fonctions d'onde [29, 30]. Nous montrons alors qu'il suffit de trois coordonnées angulaires (les angles d'Euler) et de trois coordonnées radiales pour décrire un état de moment cinétique total donné. Et enfin, en utilisant conjointement des propriétés générales d'addition de moment cinétique, et la symétrie discrète de parité, nous montrons quelle est la structure des fonctions d'onde de moment cinétique total et de parité donnés [31]. C'est au cours de la seconde étape de résolution qu'apparaît la spécificité de notre méthode : le choix des coordonnées radiales et des fonctions de base. Nous avons choisi de travailler avec les coordonnées périmétriques [32] et les fonctions Sturmiennes car leurs propriétés mathématiques conduisent à écrire l'Hamiltonien exact du problème à trois corps sous la forme d'une matrice bande où chaque élément de matrice est analytiquement connu. En effet, la troisième étape de résolution est le calcul numérique, et le fait d'avoir une matrice bande nous permet d'utiliser des méthodes efficaces de diagonalisation. Nous obtenons ainsi les niveaux d'énergies et les fonctions d'onde qui y sont associées en diagonalisant l'Hamiltonien dans la base des fonctions Sturmiennes qui dépend de plusieurs paramètres qui doivent être optimisés par une méthode de calcul variationnelle. Nous décrivons brièvement au cours de

la troisième section les techniques de résolution numériques qui nous ont permis d'obtenir les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde avec une précision qui n'est limitée que par la capacité des calculateurs.

Pour conclure ce chapitre, nous présentons la structure du spectre de H_2^+ et nous rappelons le lien entre le traitement exact et le modèle de Born Oppenheimer. Ce modèle, largement utilisé en physique moléculaire ne répond pas à notre exigence en terme de précision, mais il reste un guide précieux pour contrôler, vérifier et interpréter nos résultats numériques.

1.1 Le formalisme

1.1.1 Présentation du système

Le système moléculaire considéré est composé de deux noyaux de charge $+q$, de masses M_1 et M_2 et d'un électron de masse m_e et de charge $-q$. Les trois corps sont soumis à l'interaction Coulombienne. Afin d'utiliser des échelles de longueur, d'énergie et d'impulsion adaptées au problème physique, tout le traitement analytique est mené dans le système des unités atomiques. Dans ce système, les unités de longueur, d'énergie et de masse sont respectivement le rayon de Bohr, l'énergie de Rydberg (égale à deux fois l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène), et la masse de l'électron (voir le tableau 1.1).

<i>les unités atomiques</i>				
unité de longueur	:	le rayon de Bohr	a_0	$= \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$
unité d'énergie	:	$-2E_{I\infty}$	$u.a.$	$= \frac{m_e e^4}{\hbar^2}$
unité d'impulsion	:		$\frac{\hbar}{a_0}$	$= \frac{m_e e^2}{\hbar}$

TAB. 1.1 – *Système d'unités atomiques. On note $e^2 = q^2/4\pi\epsilon_0$. Les échelles de longueur, d'énergie et d'impulsion s'expriment en fonction de e^2 , $\hbar$ et m_e .*

Dans la suite, toutes les quantités introduites seront exprimées en unités atomiques, sauf mention contraire.

1.1.2 L'Hamiltonien

Dans le référentiel du laboratoire, on note $\mathbf{R}_1$, $\mathbf{R}_2$ la position de chaque noyau et $\mathbf{R}_3$ la position de l'électron. L'Hamiltonien d'un tel système est invariant par une translation quelconque des coordonnées, l'impulsion totale est alors conservée. Pour exploiter cette

invariance, on se place dans le référentiel du centre de masse en posant :

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_G &= \frac{M_1\mathbf{R}_1 + M_2\mathbf{R}_2 + \mathbf{R}_3}{M_1 + M_2 + 1} \\ \mathbf{R} &= \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2 \\ \mathbf{r} &= \frac{\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2}{2} - \mathbf{R}_3,\end{aligned}$$

où la coordonnée $\mathbf{R}_G$ représente la position du centre de masse, $\mathbf{R}$ la position relative des deux noyaux et $\mathbf{r}$ celle de l'électron par rapport au centre géométrique des noyaux. En utilisant ces coordonnées, on découple le mouvement du centre de masse du mouvement interne. Ainsi, l'invariance par translation et le passage dans le référentiel du centre de masse nous permettent de passer de 9 à 6 degrés de liberté.

Dans le système des unités atomiques, l'Hamiltonien du mouvement interne s'écrit [21] :

$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2} + \frac{1}{2\mu_{12}} \left(\mathbf{P}^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{4} \right) + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{P}}{2\mu_0} - \frac{1}{\|\mathbf{R}/2 - \mathbf{r}\|} - \frac{1}{\|\mathbf{R}/2 + \mathbf{r}\|} + \frac{1}{R} \quad (1.1)$$

où $\mathbf{P}$ et $\mathbf{p}$ sont respectivement les moments conjugués des coordonnées $\mathbf{R}$ et $\mathbf{r}$. On note $\mu_{12} = M_1M_2/(M_1 + M_2)$ la masse réduite des deux noyaux et $1/\mu_0 = 1/M_1 - 1/M_2$. Pour les systèmes homonucléaires, le terme en $\mathbf{p} \cdot \mathbf{P}$ ne contribue pas car alors $\frac{1}{\mu_0} = 0$.

1.1.3 L'invariance par rotation et la factorisation de la fonction d'onde angulaire

L'invariance par rotation entraîne que l'Hamiltonien commute avec le moment cinétique total $\mathbf{J} = \mathbf{R} \times \mathbf{P} + \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ du système, et aussi avec sa projection J_z sur un axe fixe (l'axe des z par exemple). Les nombres quantiques J et M associés à $\mathbf{J}^2$ et J_z permettent donc d'indexer les fonctions propres du problème à trois corps. Pour exploiter cette propriété, nous introduisons deux systèmes d'axes inspirés de la physique moléculaire (voir la figure 1.1) :

- dans le repère d'axes fixes (O, x, y, z) , $\mathbf{R}$ est repérée par ses coordonnées sphériques (R, θ, ψ) ,
- en utilisant l'axe internucléaire Oz' , nous choisissons les coordonnées cylindriques (ρ, ϕ, ζ) pour repérer $\mathbf{r}$ dans la base mobile $(\mathbf{u}_\theta, \mathbf{u}_\psi, \mathbf{u}_\mathbf{R})$. En physique moléculaire, cette base mobile est appelé le repère lié car il permet de repérer la position de l'électron dans un référentiel lié aux noyaux.

Finalement, les trois corps sont repérés, dans le référentiel du centre de masse, grâce à six coordonnées :

- les trois coordonnées angulaires (ψ, θ, ϕ) qui correspondent aux angles d'Euler décrivant la position du plan défini par les trois particules dans le référentiel du laboratoire,
- et trois coordonnées radiales, qui peuvent être par exemple (R, ρ, ζ) (voir la figure 1.2).

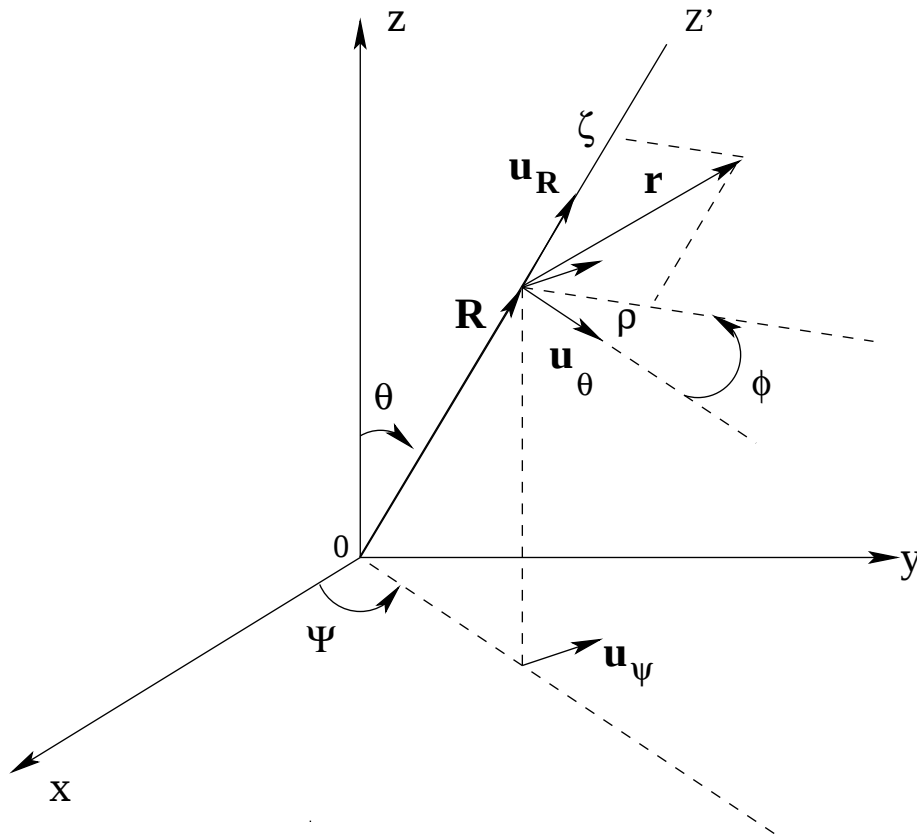


FIG. 1.1 – Systèmes d'axes et définition des coordonnées angulaires (θ, ψ, ϕ) et radiales (R, ρ, ζ) .

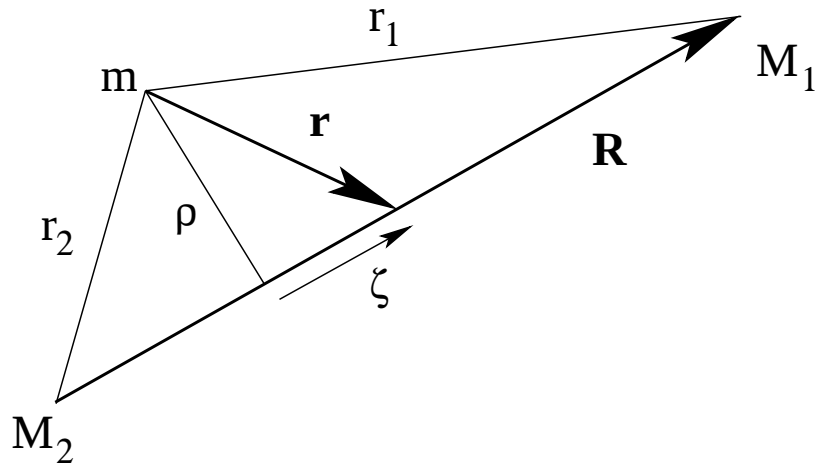


FIG. 1.2 – Les coordonnées radiales. ζ est la projection de $\mathbf{r}$ sur la direction définie par $\mathbf{R}$ et $\rho = \sqrt{r^2 - \zeta^2}$. r_1 , r_2 et R sont les trois distances interparticulaires.

Nous introduisons l'opérateur $\mathbf{J}'$, la projection de l'opérateur $\mathbf{J}$ sur les axes qui coïncident à chaque instant avec le repère lié. Nous utilisons plus particulièrement les opérateurs $J'_z = \mathbf{J} \cdot \mathbf{u}_R$, et $J'_\pm = \mathbf{J} \cdot (\mathbf{u}_\rho \pm i \mathbf{u}_\phi)$. On appelle T le nombre quantique associé à l'opérateur J'_z . Nous rappelons que l'opérateur $\mathbf{J}'$ n'est pas un vrai moment cinétique car les relations de commutation de l'algèbre d'un moment cinétique ne sont pas vérifiées, cela étant, les termes cinétiques de l'Hamiltonien s'expriment en fonction des cinq opérateurs J^2 , J_z , J'_z .

Toute la dépendance angulaire de l'Hamiltonien est alors contenue dans ces opérateurs, et l'Hamiltonien s'écrit de la façon suivante :

$$\mathcal{H} = T^S + T^J + V, \quad (1.2)$$

où

- T^S est la partie cinétique de l'Hamiltonien qui regroupe tous les opérateurs agissant uniquement sur les coordonnées radiales. T^S est la somme des trois contributions à l'énergie cinétique de l'équation (1.1).

$$T^S = T_1^S + \frac{1}{2\mu_{12}} T_2^S + \frac{1}{\mu_0} T_3^S, \quad (1.3)$$

$$T_1^S = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \right), \quad (1.4)$$

$$\begin{aligned} T_2^S = & -\frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} - \left(\frac{\zeta^2}{R^2} + \frac{1}{4} \right) \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \left(\frac{\rho^2}{R^2} + \frac{1}{4} \right) \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \\ & - \left(\frac{\zeta^2}{R^2} - \frac{\rho^2}{R^2} + \frac{1}{4} \right) \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + 2 \frac{\zeta}{R^2} \frac{\partial}{\partial \zeta} + 2 \frac{\rho \zeta}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \rho \partial \zeta}, \end{aligned} \quad (1.5)$$

$$T_3^S = - \left(\frac{\partial^2}{\partial R \partial \zeta} - \frac{\zeta}{R} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{\rho}{R} \frac{\partial^2}{\partial \rho \partial \zeta} - \frac{\zeta}{R \rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial \zeta} \right). \quad (1.6)$$

- T^J est la partie cinétique de l'Hamiltonien qui regroupe tous les opérateurs agissant

sur les coordonnées angulaires :

$$T^J = T_1^J + \frac{1}{2\mu_{12}}T_2^J + \frac{1}{\mu_0}T_3^J, \quad (1.7)$$

$$T_1^J = \frac{1}{2\rho^2}J_z'^2, \quad (1.8)$$

$$\begin{aligned} T_2^J &= \frac{1}{R^2}\mathbf{J}^2 + \frac{1}{\rho^2}\left(\frac{\zeta^2}{R^2} - \frac{\rho^2}{R^2} + \frac{1}{4}\right)J_z'^2 \\ &+ \frac{\zeta}{2\rho R^2}((J'_+ + J'_-)J'_z + J'_z(J'_+ + J'_-)) \\ &+ \left(\frac{\zeta}{\rho R^2}\left(\rho\frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{1}{2}\right) - \frac{\rho}{R^2}\frac{\partial}{\partial\zeta}\right)(J'_+ - J'_-), \end{aligned} \quad (1.9)$$

$$\begin{aligned} T_3^J &= -\frac{\zeta}{R\rho^2}J_z'^2 - \frac{1}{2R}\left(\frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{1}{2\rho}\right)(J'_+ - J'_-) \\ &- \frac{1}{4R\rho}((J'_+ + J'_-)J'_z + J'_z(J'_+ + J'_-)). \end{aligned} \quad (1.10)$$

- et enfin, V est le potentiel d'interaction Coulombienne :

$$V = -\frac{1}{\sqrt{(\zeta + \frac{R}{2})^2 + \rho^2}} - \frac{1}{\sqrt{(\zeta - \frac{R}{2})^2 + \rho^2}} + \frac{1}{R}. \quad (1.11)$$

Les trois opérateurs J^2 , J_z et J'_z commutent, donc ils admettent une base propre commune. Les fonctions propres communes à ces trois opérateurs sont connues : il s'agit des fonctions $D_{M,T}^{J*}(\psi, \theta, \phi)$ qui s'expriment grâce aux éléments de matrice de l'opérateur de rotation [29, 30] :

$$D_{M,T}^{J*}(\psi, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} R_{M,T}^{J*}(\psi, \theta, \phi). \quad (1.12)$$

Comme l'Hamiltonien commute avec $\mathbf{J}^2$ et J_z mais pas avec J'_z , pour J et M fixés, il est possible de développer les fonctions propres du système sous la forme :

$$\Psi^{JM}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{T=-J}^{T=J} \Phi_T^{JM}(R, \rho, \zeta) D_{M,T}^{J*}(\psi, \theta, \phi). \quad (1.13)$$

Pour un état de J et M fixés, la fonction d'onde $\Psi^{JM}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ apparaît comme un développement dans la base des fonctions angulaires $D_{M,T}^{J*}(\psi, \theta, \phi)$ où les coefficients du développement sont les $2J+1$ fonctions radiales inconnues. En projetant l'équation de Schrödinger $\mathcal{H}|\Psi^{JM}\rangle = E|\Psi^{JM}\rangle$ avec E l'énergie propre associée à l'état $|\Psi^{JM}\rangle$, sur une fonction angulaire $D_{M,T'}^{J*}(\psi, \theta, \phi)$ quelconque, on constate que l'Hamiltonien couple les fonctions radiales $\Phi_T^{JM}(R, \rho, \zeta)$ qui ont différentes valeurs de T . Ainsi, pour J et M fixés, les $2J+1$ fonctions radiales inconnues $\Phi_T^{JM}(R, \rho, \zeta)$ sont les solutions de $2J+1$ équations de Schrödinger radiales couplées.

Enfin, nous présentons une dernière remarque concernant le couplage entre les différentes valeurs de T . Ce couplage est dû au mouvement relatif des deux noyaux. En effet, dans un système moléculaire, les noyaux sont très massifs par rapport à l'électron, alors que les forces qui s'exercent entre les particules sont du même ordre de grandeur. Par conséquent, on peut alors supposer que les deux noyaux sont immobiles, c'est l'idée de l'approximation de Born Oppenheimer (voir la section 1.4.1). Dans le cadre de ce modèle, il apparaît une symétrie supplémentaire : l'invariance par rotation autour de l'axe internucléaire. Par conséquent, l'Hamiltonien commute avec la projection du moment cinétique sur l'axe internucléaire et le nombre $\Lambda = |T|$ devient un bon nombre quantique qui permet d'indexer les niveaux d'énergie. Ainsi, dans le modèle de Born Oppenheimer, en négligeant le mouvement relatif des noyaux, on supprime le couplage entre les différentes valeurs de T , donc de Λ . Dans le traitement exact que nous présentons, nous n'introduisons pas cette symétrie approchée.

Finalement, la conservation du moment cinétique total a apporté une simplification majeure dans le traitement exact du problème à trois corps. Elle nous a permis d'exprimer la partie angulaire de la fonction d'onde avec des fonctions entièrement connues.

1.1.4 Les symétries d'échange et de parité

Nous avons utilisé toutes les symétries continues du système : l'invariance par translation et par rotation. Les autres symétries exactes sont les symétries discrètes. Bien qu'elles ne puissent pas réduire le nombre de degrés de liberté, elles vont nous permettre toutefois de simplifier la résolution du problème.

L'Hamiltonien $\mathcal{H}$ est invariant sous l'effet de la parité Π . Par conséquent, il est possible de classer les fonctions propres de l'Hamiltonien en fonctions paires et impaires. Les effets de l'opérateur parité sur les positions $\mathbf{R}$ et $\mathbf{r}$ et sur les coordonnées angulaires et radiales sont récapitulés dans le tableau 1.2. On peut remarquer que la parité n'agit que sur les coordonnées angulaires (ψ, θ, ϕ) . Il est donc utile de connaître son effet sur les fonctions $D_{M,T}^{J*}(\psi, \theta, \phi)$ qui contiennent toute la dépendance angulaire de la fonction d'onde [30] :

$$\Pi D_{M,T}^{J*}(\psi, \theta, \phi) = (-1)^{J+T} D_{M,-T}^{J*}(\psi, \theta, \phi). \quad (1.14)$$

Dans le cas d'une molécule homonucléaire telle que H_2^+ , une autre symétrie exacte de l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ apparaît, il s'agit de la symétrie d'échange P_{12} des deux noyaux. Dans ce cas particulier, on peut alors noter deux simplifications ; d'une part le troisième terme de l'Hamiltonien, proportionnel à $\mathbf{p} \cdot \mathbf{P}$ disparaît car $1/\mu_0$ s'annule, d'autre part il est possible de distinguer les fonctions propres selon leur symétrie d'échange. On trouvera les effets de l'opérateur d'échange P_{12} sur les coordonnées $\mathbf{R}$ et $\mathbf{r}$ dans le tableau 1.2. On peut remarquer que l'opérateur P_{12} agit non seulement sur les coordonnées angulaires (ψ, θ, ϕ) , mais aussi sur les coordonnées radiales. Il a pour effet de changer ζ en $-\zeta$. On rappelle l'effet de P_{12}

sur les fonctions $D_{M,T}^{J*}(\psi, \theta, \phi)$ [30] :

$$P_{12} D_{M,T}^{J*}(\psi, \theta, \phi) = (-1)^J D_{M,-T}^{J*}(\psi, \theta, \phi). \quad (1.15)$$

	parité Π	échange P_{12}
R	−R	−R
r	−r	r
ψ	$\psi + \pi$	$\psi + \pi$
θ	$\pi - \theta$	$\pi - \theta$
ϕ	$\pi - \phi$	$-\phi$
R	R	R
ρ	ρ	ρ
ζ	ζ	$-\zeta$

TAB. 1.2 – Effets de la parité et de l'échange sur les vecteurs **R** et **r** et sur les coordonnées.

1.1.5 La classification des états du problème à trois corps

Les énergies propres et les fonctions propres de l'Hamiltonien peuvent être identifiées par les nombres quantiques (J, M) du moment cinétique total et par l'indice de parité "e" (pour les états pairs, "even") ou "o" (pour les états impairs, "odd"). Dans le cas d'une molécule homonucléaire, on peut aussi préciser l'effet de la symétrie d'échange. Ainsi dans l'ion H_2^+ protonique, les fonctions d'onde symétriques (resp. antisymétriques) dans l'échange des deux noyaux auront un état de spin nucléaire singulet (resp. triplet) et seront indexées par cet état de spin nucléaire. Le tableau 1.3 récapitule la nomenclature des états du problème à trois corps.

1.1.6 La factorisation de la partie radiale des fonctions d'onde

Les parties cinétiques de l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ font intervenir des opérateurs Laplacien en **R** et en **r** qui cachent des termes centrifuges en " $1/R^2$ " (voir les équations (1.8), (1.9) et (1.10)). Ces termes sont les analogues de celui qui apparaît dans le problème à deux corps, comme par exemple dans l'atome d'hydrogène. En effet, lorsqu'on écrit le Laplacien en coordonnées sphériques

$$\Delta = \frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\mathbf{J}^2}{r^2}$$

pour les états de moment cinétique J non nul, le terme centrifuge interdit la présence de l'électron sur le noyau et la fonction d'onde s'annule à l'origine. Concrètement, il est possible de factoriser dans la partie radiale de la fonction d'onde un facteur r^J , ce qui permet

espèce	P_{12}	Π : pair	Π : impair
XXY	symétrique	$^1S^e, ^1P^e, ^1D^e \dots$	$^1P^o, ^1D^o \dots$
	antisymétrique	$^3S^e, ^3P^e, ^3D^e \dots$	$^3P^o, ^3D^o \dots$
XYZ	aucune symétrie	$S^e, P^e, D^e \dots$	$P^o, D^o \dots$

TAB. 1.3 – *Classification des états du problème Coulombien à trois corps. Les états de moment cinétique total $J = 0$ sont appelés états S , les états $J = 1$ états P , etc...XYZ correspond au cas où les trois particules sont distinctes, XXY correspond au cas où deux particules sont identiques. On note qu'il n'existe pas d'état S impair. Ce point sera justifié au cours du paragraphe 1.1.7.*

de régulariser le terme centrifuge en $J(J+1)/r^2$.

Dans le cas du problème à trois corps, une méthode systématique de factorisation de la partie radiale des fonctions d'onde pour un état de J quelconque a été établie par C. Schwartz [31] en 1961. Pour établir la structure des fonctions d'onde, C. Schwartz a considéré un des systèmes à trois corps les plus simples : le système bihydrogénoïde. Il s'agit d'un atome constitué d'un noyau de masse infinie et de deux électrons en interaction Coulombienne avec le noyau, mais qui n'interagissent pas entre eux. Maintenant, nous allons énoncer la proposition de C. Schwartz, puis exposer ses arguments pour la justifier, et enfin nous expliciterons la structure des fonction d'onde des états $J = 0$ et $J = 1$.

Le résultat de C. Schwartz

La position de chaque électron $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$ est repérée par ses coordonnées sphériques par rapport au noyau supposé fixe (r_1, θ_1, ϕ_1) et (r_2, θ_2, ϕ_2) . Nous appelons r_{12} la distance interélectronique.

C. Schwartz a montré que la fonction d'onde d'un état de J et M donnés du problème à trois corps Coulombien peut s'écrire :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; J, M) = \sum_{\{j_1, j_2\}} \Phi_{j_1, j_2}(r_1, r_2, r_{12}) \psi(j_1, j_2, J, M), \quad (1.16)$$

où

- Φ_{j_1, j_2} est une fonction qui dépend des trois coordonnées radiales (r_1, r_2, r_{12}) ,
- $\psi(j_1, j_2, J, M)$ est la partie angulaire de la fonction d'onde qui s'écrit :

$$\psi(j_1, j_2, J, M) = \sum_{m_1, m_2} Y_{j_1}^{m_1}(\theta_1, \psi_1) Y_{j_2}^{m_2}(\theta_2, \psi_2) \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J M \rangle, \quad (1.17)$$

où la fonction $Y_{j_i}^{m_i}(\theta_i, \psi_i)$ est l'harmonique sphérique concernant les coordonnées angulaires de l'électron i et où les nombres $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J M \rangle$ sont les coefficients de

Clebsch Gordan. Bien entendu, les règles du couplage entre deux moments cinétiques sont respectées, on a :

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2. \quad (1.18)$$

- et enfin, les couples $\{j_1, j_2\}$ utilisés dans la sommation (1.16) vérifient : $j_1 + j_2 = J$, dans le cas des états de parité $(-1)^J$, et $j_1 + j_2 = J + 1$ dans le cas des états de parité $(-1)^{J+1}$.

Les arguments de C. Schwartz

Le point de départ consiste à développer un état propre de moment cinétique total J et M donnés sur la base des fonctions angulaires $\psi(j_1, j_2, J, M)$ obtenue par couplage des moments cinétiques individuel j_1 et j_2 :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; J, M) = \sum_{j_1, j_2} \varphi_{j_1, j_2}(r_1, r_2) \psi(j_1, j_2, J, M), \quad (1.19)$$

où $\varphi_{j_1, j_2}(r_1, r_2)$ décrit la partie radiale de la fonction d'onde et $\psi(j_1, j_2, J, M)$ est définie par l'équation (1.17). *A priori* la somme sur j_1 et j_2 porte sur tous les j_1 et j_2 tels que

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2.$$

L'objectif de C. Schwartz est de réduire la somme sur j_1, j_2 du développement (1.19) en factorisant la fonction radiale $\varphi_{j_1, j_2}(r_1, r_2)$. Pour cela, il introduit l'opérateur $\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2$ et s'intéresse à son action sur la fonction angulaire $\psi(j_1, j_2, J, M)$. Comme l'opérateur $\mathbf{r}_i$ est un opérateur vectoriel impair, il fait varier d'une unité le moment cinétique de la fonction harmonique sphérique sur laquelle il agit : $\Delta j_i = j'_i - j_i = \pm 1$ (voir l'équation (1.17)). Comme par ailleurs, $\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2$ est un opérateur scalaire, cet opérateur laisse invariant le moment cinétique total de la fonction d'onde ($\Delta J = 0, \Delta M = 0$). On en déduit que $\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 \psi(j_1, j_2, J, M)$ peut se décomposer sur quatre fonctions $\psi(j'_1, j'_2, J, M)$ de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 \psi(j_1, j_2, J, M) &= C_{++} \psi(j_1 + 1, j_2 + 1, J, M) \\ &+ C_{+-} \psi(j_1 + 1, j_2 - 1, J, M) \\ &+ C_{-+} \psi(j_1 - 1, j_2 + 1, J, M) \\ &+ C_{--} \psi(j_1 - 1, j_2 - 1, J, M) \end{aligned} \quad (1.20)$$

Les coefficients C ne sont non nuls que si les règles du couplage des moments cinétiques sont respectées :

$$\begin{aligned} |j_1 - j_2| &\leq J \leq j_1 + j_2, \\ |j'_1 - j'_2| &\leq J \leq j'_1 + j'_2. \end{aligned}$$

On utilise alors le développement (1.20) pour exprimer une fonction angulaire quelconque $\psi(j_1, j_2, J, M)$ en fonction d'autres fonctions angulaires $\psi(j'_1, j'_2, J, M)$ où la somme $j'_1 + j'_2$

est inférieure ou égale à $j_1 + j_2$. Ce processus permet donc de diminuer le degré en j_1 et j_2 des harmoniques sphériques utilisées dans le développement (1.19) en introduisant des facteurs $\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2$. La question est de savoir jusqu'où ce processus peut continuer. La limite est donnée par les règles du couplage entre deux moments cinétiques, les couples $\{j_1, j_2\}$ seront au minimum tel que $j_1 + j_2 = J$ ou $j_1 + j_2 = J + 1$ avec la restriction $|j_1 - j_2| \leq J$.

Les propriétés de parité des harmoniques sphériques montrent que les couples tels que $j_1 + j_2 = J$ décrivent les fonctions d'onde de parité $(-1)^J$, alors que les couples tels que $j_1 + j_2 = J + 1$ décrivent celles de parité $(-1)^{J+1}$.

Finalement, le développement (1.19) se réduit au développement (1.16) qui ne fait intervenir que J ou $J + 1$ fonctions radiales. Ces fonctions dépendent uniquement des trois coordonnées radiales $(r_1, r_2, \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2)$. Comme $\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 = \frac{1}{2}(r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2)$, on obtient le résultat énoncé dans (1.16).

Application aux états de moment cinétique total $J = 0$ et $J = 1$

Maintenant, nous pouvons appliquer les résultats de ce raisonnement pour expliciter la factorisation radiale de la fonction d'onde pour des états de moment cinétique $J = 0$ et $J = 1$.

Dans le cas où $J = 0$, la somme (1.16) se limite à un seul terme $j_1 = j_2 = 0$. On en déduit que la partie angulaire de la fonction d'onde est une constante. Et puisque $j_1 + j_2 = J = 0$, on en déduit qu'il s'agit d'un état pair. Finalement, la fonction d'onde d'un état S^e peut s'écrire comme une fonction des seules variables radiales (r_1, r_2, r_{12}) .

Dans le cas où $J = 1$, on distingue les états pairs et les états impairs. Dans le cadre de ce manuscrit, on ne s'intéresse qu'à la parité impaire. Dans ce cas, il existe deux termes dans la somme (1.16) correspondant aux deux couples possibles pour j_1 et j_2 : $(1, 0)$ et $(0, 1)$. Donc le développement (1.16) s'écrit :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; 1, M) = \psi(1, 0, 1, M)\Phi_{1,0}(r_1, r_2, r_{12}) + \psi(0, 1, 1, M)\Phi_{0,1}(r_1, r_2, r_{12}).$$

où

$$\begin{aligned}\psi(1, 0, 1, M) &= Y_1^M(\theta_1, \psi_1)Y_0^0(\theta_2, \psi_2) \langle 1 \ M \ 0 \ 0 \mid 1 \ M \rangle, \\ \psi(0, 1, 1, M) &= Y_0^0(\theta_1, \psi_1)Y_1^M(\theta_2, \psi_2) \langle 0 \ 0 \ 1 \ M \mid 1 \ M \rangle.\end{aligned}$$

Dans ce cas, les coefficients de Clebsch Gordan valent 1 et, connaissant l'expression des harmoniques sphériques, on en déduit l'expression de $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, 1, M)$ pour chaque valeur de M . De plus, dans les fonctions radiales hydrogénoïdes, il est toujours possible de mettre $r_i^{j_i}$ en facteur. Par conséquent, on peut extraire r_1 de la fonction $\Phi_{1,0}(r_1, r_2, r_{12})$ et r_2 de la fonction $\Phi_{0,1}(r_1, r_2, r_{12})$. On en déduit la factorisation :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; 1, M) = r_{1,M} F_{1,0}(r_1, r_2, r_{12}) + r_{2,M} F_{0,1}(r_1, r_2, r_{12}). \quad (1.21)$$

où $r_{i,M}$ est la composante irréductible de l'opérateur vectoriel $\mathbf{r}_i$.

Pour conclure ce paragraphe, nous soulignons l'apport de la méthode de C. Schwartz par rapport à l'écriture des états J prévue par l'équation (1.13). En effet, en principe pour chaque valeur de M , la fonction d'onde (1.13) introduit $2J + 1$ fonctions radiales $\Phi_T^{JM}(R, \rho, \zeta)$ inconnues. Cette forme n'est pas diagonale pour l'opérateur parité, mais puisque l'Hamiltonien commute avec Π , on peut décrire séparément les états pairs des états impairs. Sachant que Π laisse invariant les coordonnées radiales et connaissant son action sur les fonctions angulaires $D_{M,T}^{1*}(\psi, \theta, \phi)$ (voir l'équation (1.14)), on introduit les parties paire et impaire de (1.13) qui décrivent les états J pairs ou impairs. Une fois que l'expression des états de J et de Π donnés est obtenue, il faut une étape de calcul supplémentaire pour déterminer la factorisation de la partie radiale de la fonction d'onde. Une méthode rigoureuse mais assez compliquée, est donnée en appendice dans la référence [33]. Les points forts de la méthode de C. Schwartz sont de faire apparaître naturellement et conjointement la direction angulaire correspondant à la parité de l'état étudié et la factorisation de la partie radiale.

1.1.7 L'équation de Schrödinger effective

Jusqu'à présent nous avons essentiellement exploité les propriétés de symétrie de l'Hamiltonien pour déterminer la structure des fonctions d'onde. Nous allons maintenant nous intéresser à l'écriture de l'équation de Schrödinger.

Les états $S : J = 0$

Les états S correspondent à $J = M = T = 0$. Dans ce cas, la fonction d'onde s'écrit (1.13) :

$$\Psi^{00}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = D_{0,0}^{0*}(\psi, \theta, \phi) \Phi_0^{00}(R, \rho, \zeta). \quad (1.22)$$

En effet, le développement de la fonction d'onde se réduit à un seul terme et la partie angulaire est une constante : $D_{0,0}^{0*}(\psi, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{8\pi^2}}$. Par conséquent, les états S sont isotropes. De plus, ils sont pairs puisque la parité laisse invariante les variables radiales qui sont les seules dont dépend $\Psi^{00}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$. On peut noter que ce résultat est tout à fait identique au résultat de C. Schwartz (voir la section 1.1.6).

Dans le cas des états S , l'Hamiltonien ne contient aucun opérateur centrifuge ($J = 0$), toutefois, l'équation de Schrödinger présente des singularités à l'origine dues au potentiel Coulombien qui diverge lorsque l'une des trois distances interparticulaires s'annule. Pour contourner ce problème, on est amené à multiplier l'équation de Schrödinger par la quantité $8 r_1 r_2 R$. De la sorte, l'équation de Schrödinger devient un problème aux valeurs propres généralisé qui s'écrit sous la forme :

$$A | \Psi^{00} \rangle = E B | \Psi^{00} \rangle, \quad (1.23)$$

où $A = A^S = 8 r_1 r_2 R \mathcal{H}^S$ avec $\mathcal{H}^S = T^S + V$ et $B = B^S = 8 r_1 r_2 R$.

Les effets de la symétrie d'échange

L'équation (1.23) est invariante sous l'action de l'opérateur d'échange des deux noyaux P_{12} . Elle admet donc des solutions symétriques et antisymétriques qui, numériquement, peuvent être obtenues séparément en diagonalisant (1.23) dans une base de fonctions explicitement symétriques ou antisymétriques.

Les états $P : J = 1$

Lorsqu'on étudie l'interaction du système moléculaire avec la lumière à partir de l'état S^e , seuls les états P impairs sont couplés du fait des règles de sélection d'une transition dipolaire électrique. C'est pourquoi dans la suite, nous nous intéresserons uniquement aux états P impairs. Un traitement détaillé des états P pairs des molécules homonucléaires est donné dans [28].

Pour déterminer la structure de la fonction d'onde des états $J = 1$ impairs, nous nous inspirons du résultat de C. Schwartz (voir l'équation (1.21)). Pour exploiter cette factorisation, nous exprimons les opérateurs $r_{i,M}$ en fonction de (R, ρ, ζ) et à l'aide des fonctions $D_{M,T}^{1*}(\psi, \theta, \phi)$. Finalement, nous en déduisons que les états $\Psi_o^{1M}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ de symétrie P^o peuvent être factorisés de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \Psi_o^{1M}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = & \left[\left(\zeta + \frac{R}{2} \right) D_{M,0}^{1*}(\psi, \theta, \phi) + \rho \frac{D_{M,-1}^{1*}(\psi, \theta, \phi) - D_{M,1}^{1*}(\psi, \theta, \phi)}{\sqrt{2}} \right] F(R, \rho, \zeta) \\ & + \left[\left(\zeta - \frac{R}{2} \right) D_{M,0}^{1*}(\psi, \theta, \phi) + \rho \frac{D_{M,-1}^{1*}(\psi, \theta, \phi) - D_{M,1}^{1*}(\psi, \theta, \phi)}{\sqrt{2}} \right] G(R, \rho, \zeta). \end{aligned} \quad (1.24)$$

Ainsi la fonction d'onde $\Psi_o^{1M}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ se présente sous la forme d'un développement dans la base des fonctions angulaires impaires

$$\left\{ D_{M,0}^{1*}(\psi, \theta, \phi), (D_{M,-1}^{1*}(\psi, \theta, \phi) - D_{M,1}^{1*}(\psi, \theta, \phi))/\sqrt{2} \right\}, \quad (1.25)$$

et pour des raisons de commodité, nous utilisons une notation matricielle :

$$\Psi_o^{1M} = \mathcal{M} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix}, \quad (1.26)$$

où la matrice $\mathcal{M}$ est donnée par :

$$\mathcal{M} = \begin{pmatrix} \zeta + \frac{R}{2} & \zeta - \frac{R}{2} \\ \rho & \rho \end{pmatrix}. \quad (1.27)$$

Les fonctions radiales $F(R, \rho, \zeta)$ et $G(R, \rho, \zeta)$ sont les solutions de deux équations de Schrödinger couplées :

$$H^{P^o} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = E^{P^o} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix}, \quad (1.28)$$

avec $H^{P^o} = \mathcal{M}^\dagger \mathcal{H}^{P^o} \mathcal{M}$. $\mathcal{H}^{P^o} = T^S + T^1 + V$ est l'Hamiltonien effectif des états P^o qui peut s'écrire comme une matrice 2×2 d'opérateurs dans la base des fonctions angulaires impaires (1.25). Enfin $E^{P^o} = E \mathcal{M}^\dagger \mathcal{M}$ où l'opérateur $\mathcal{M}^\dagger \mathcal{M}$ s'écrit :

$$\mathcal{M}^\dagger \mathcal{M} = \begin{pmatrix} \left(\zeta + \frac{R}{2}\right)^2 + \rho^2 & \zeta^2 - \frac{R^2}{4} + \rho^2 \\ \zeta^2 - \frac{R^2}{4} + \rho^2 & \left(\zeta - \frac{R}{2}\right)^2 + \rho^2 \end{pmatrix}. \quad (1.29)$$

Cependant, il faut encore une fois tenir compte de la singularité à l'origine du potentiel Coulombien. Dans le cas des états P^o , il suffit de multiplier l'équation de Schrödinger par $32r_1r_2R$. Finalement, l'équation de Schrödinger effective s'écrit sous la forme :

$$A \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = EB \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix}, \quad (1.30)$$

où $A = A^{P^o} = 32 r_1 r_2 R H^{P^o}$ est l'Hamiltonien effectif du problème et $B = B^{P^o} = 32 r_1 r_2 R \mathcal{M}^\dagger \mathcal{M}$.

Prise en compte de la symétrie d'échange

Dans le cas d'une molécule homonucléaire, il est possible de décrire séparément les états symétriques et antisymétriques dans l'échange des deux noyaux. Les effets de l'opérateur P_{12} sur les coordonnées et les fonctions angulaires $D_{M,T}^*(\psi, \theta, \phi)$ ont été rappelés dans le tableau 1.2 et sur l'équation (1.15). Ces propriétés nous permettent de montrer que les fonctions d'onde symétriques ${}^+\Psi_o^{1M}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ sont telles que :

$$G(R, \rho, \zeta) = F(R, \rho, -\zeta),$$

et les fonctions antisymétriques ${}^-\Psi_o^{1M}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ telles que :

$$G(R, \rho, \zeta) = -F(R, \rho, -\zeta),$$

ce qui permet d'écrire la fonction d'onde sous la forme :

$$\begin{aligned} {}^\pm \Psi_o^{1M}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \left[\left(\zeta + \frac{R}{2} \right) D_{M,0}^{1*}(\psi, \theta, \phi) + \rho \frac{D_{M,-1}^{1*}(\psi, \theta, \phi) - D_{M,1}^{1*}(\psi, \theta, \phi)}{\sqrt{2}} \right] F^\pm(R, \rho, \zeta) \\ &\pm \left[\left(\zeta - \frac{R}{2} \right) D_{M,0}^{1*}(\psi, \theta, \phi) + \rho \frac{D_{M,-1}^{1*}(\psi, \theta, \phi) - D_{M,1}^{1*}(\psi, \theta, \phi)}{\sqrt{2}} \right] F^\pm(R, \rho, -\zeta). \end{aligned} \quad (1.31)$$

Ainsi, la fonction d'onde symétrique ${}^+\Psi_o^{1M}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ (resp. antisymétrique ${}^-\Psi_o^{1M}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$) est décrite à l'aide d'une seule fonction inconnue $F^+(R, \rho, \zeta)$ (resp. $F^-(R, \rho, \zeta)$). Cette fonction radiale obéit *a priori* à deux équations de Schrödinger couplées :

$$H^{P^o} \begin{pmatrix} F^\pm \\ \pm \tilde{F}^\pm \end{pmatrix} = E^{P^o} \begin{pmatrix} F^\pm \\ \pm \tilde{F}^\pm \end{pmatrix}, \quad (1.32)$$

où les quantités accentuées par un tilde signifient qu'on y a effectué la transformation $\zeta \rightarrow -\zeta$. L'opérateur H^{P^o} qui commute avec P_{12} s'écrit sous la forme d'une matrice 2×2 :

$$H^{P^o} = \begin{pmatrix} H^{dir} & H^{ech} \\ \tilde{H}^{ech} & \tilde{H}^{dir} \end{pmatrix}. \quad (1.33)$$

Les opérateurs de matrice H^{dir} et H^{ech} sont appelés respectivement opérateurs direct et d'échange parce qu'ils agissent respectivement sur la fonction $F(R, \rho, \zeta)$ ou $\tilde{F}(R, \rho, \zeta)$. Leur expression est donnée dans [28].

Pour chaque catégorie (symétrique ou antisymétrique), les deux équations couplées sont équivalentes, il suffit d'appliquer l'opérateur P_{12} sur l'une pour obtenir l'autre. L'équation de Schrödinger qui avait une écriture matricielle peut donc se réduire à une seule équation scalaire :

$$H^{dir} F^\pm \pm H^{ech} \tilde{F}^\pm = E \left(\left[\left(\zeta + \frac{R}{2} \right)^2 + \rho^2 \right] F^\pm \pm \left(\zeta^2 - \frac{R^2}{4} + \rho^2 \right) \tilde{F}^\pm \right). \quad (1.34)$$

Pour tenir compte de la singularité à l'origine du potentiel Coulombien, comme précédemment, nous multiplions l'équation (1.34) par $32r_1r_2R$.

En vue d'une résolution numérique

À ce stade du formalisme, nous avons valorisé les propriétés de symétrie du système Coulombien à trois corps :

- la conservation de l'impulsion totale nous a permis de séparer le mouvement du centre de masse du mouvement interne,
- la conservation du moment cinétique total nous a permis de connaître la structure angulaire des fonctions d'onde du système,
- et enfin, grâce à des arguments simples et des propriétés générales sur les moments cinétiques en mécanique quantique, nous avons pu déterminer la structure de la partie radiale des fonctions d'onde.

Les spécificités de notre méthode de résolution apparaissent maintenant dans notre choix de méthode de résolution numérique et de coordonnées radiales. Pour résoudre numériquement les équations de Schrödinger effectives (1.23) et (1.30), nous utilisons un algorithme efficace de diagonalisation, mais pour obtenir une précision et un temps de calcul optimaux, il est indispensable de choisir une implémentation numérique répondant à plusieurs critères :

- les éléments de matrice doivent être connus analytiquement dans la base choisie,
- les matrices A et B doivent être représentées sous la forme de matrices creuses, c'est à dire qu'elles doivent avoir des règles de sélection dans la base choisie,
- enfin, les fonctions de base doivent avoir le même comportement à grande distance que les fonctions d'onde du système moléculaire à trois corps. Cette dernière contrainte est très importante si l'on veut obtenir des résultats précis pour les états excités.

Dans le système des coordonnées radiales (R, ρ, ζ) , nous ne connaissons pas de base dans laquelle les opérateurs A et B pourraient présenter de fortes règles de sélection. L'exigence de mise en évidence de règles de sélection fortes conduit à l'utilisation des coordonnées périmétriques et des fonctions Sturmiennes. Nous verrons dans la suite que ce choix de coordonnées radiales répond à toutes les contraintes énoncées.

1.2 Les coordonnées périmétriques et les fonctions Sturmiennes

En 1937 A. S. Coolidge et H. M. James introduisent les coordonnées périmétriques [32] et montrent que ce système de coordonnées permet une meilleure convergence des calculs variationnels que les coordonnées de type Hylleraas. Les coordonnées périmétriques sont utilisées en 1958 et 1959 par C. L. Pekeris pour diagonaliser l'Hamiltonien des états de symétrie $^1S^e$ de l'atome d'Hélium. Il obtient alors une série de résultats tout à fait remarquables [34, 35, 36] :

- des niveaux d'énergie de symétrie $^1S^e$ avec une précision relative de 10^{-6} .
- et grâce à une méthode perturbative sur les niveaux obtenus, il calcule des corrections relativistes et radiatives (déplacement de Lamb des niveaux).

En 1993 D. Wintgen utilise les coordonnées périmétriques pour décrire les états de symétrie $^1P^o$ de l'atome d'Hélium [37]. En 1997, B. Grémaud [21] développe le formalisme du problème Coulombien à trois corps pour les états de symétrie $^1S^e$ et $^1P^o$ en tenant compte de l'ensemble des termes cinétiques dans l'Hamiltonien, ce qui permet de décrire toute la dynamique des trois particules chargées. Ce travail qui était initialement motivé pour étudier le spectre de l'atome d'Hélium, s'est trouvé très efficace pour décrire les niveaux d'énergie de l'ion moléculaire H_2^+ [22].

1.2.1 Les coordonnées périmétriques : définition

Les coordonnées périmétriques sont trois coordonnées radiales définies comme des combinaisons linéaires des distances interparticulaires :

$$\begin{aligned}x &= r_1 + r_2 - R, \\y &= r_1 - r_2 + R, \\z &= -r_1 + r_2 + R.\end{aligned}$$

La parité laisse invariantes les coordonnées x, y et z . L'opérateur d'échange P_{12} intervertit les coordonnées y et z .

Ces coordonnées ont deux avantages majeurs. D'une part d'après les inégalités triangulaires, leurs domaines de variation sont simples $([0, +\infty[)$ et indépendants. D'autre part, les trois potentiels Coulombiens s'expriment de façon simple dans ces coordonnées.

1.2.2 Les fonctions Sturmienne : définition

L'équation de Schrödinger effective est développée sur la base orthonormée de fonctions définie par :

$$|n_x^{(\alpha)}, n_y^{(\beta)}, n_z^{(\beta)}\rangle = |n_x^{(\alpha)}\rangle \otimes |n_y^{(\beta)}\rangle \otimes |n_z^{(\beta)}\rangle,$$

où

$$\chi_n^{(\alpha)}(u) = \langle u | n_u^{(\alpha)} \rangle = (-1)^n \sqrt{\alpha} L_n(\alpha u) e^{-\alpha u/2}, \quad (1.35)$$

est une fonction Sturmienne, avec L_n un polynôme de Laguerre. On note que les polynômes de Laguerre forment une famille de polynômes orthogonaux pour le poids e^{-u} . Les coefficients α et β sont des paramètres réels et positifs, et pour des raisons de symétrie d'échange, on choisit le même paramètre dans les directions y et z . Dans la suite, on ne mentionnera plus les indices α et β dans l'expression des vecteurs de base pour une meilleure lisibilité. La figure 1.3 montre quelques fonctions de base $\chi_n^\alpha(u)$. Pour de grandes valeurs de u , le comportement de $L_n(\alpha u)$ est $(\alpha u)^n$, la portée de $\chi_n^\alpha(u)$, définie comme étant la position du dernier point d'inflexion est approximativement donnée par $4n/\alpha$.

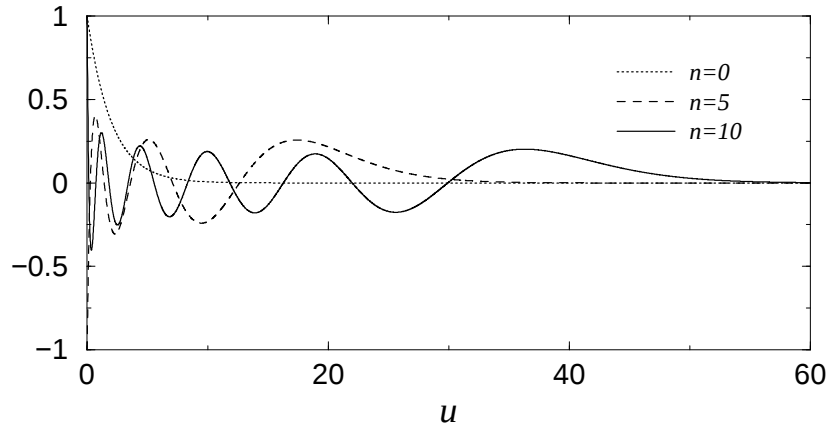


FIG. 1.3 – Quelques fonctions de base $\chi_n^\alpha(u)$ avec $\alpha = 1$.

1.2.3 L'intérêt de ce choix

Ce choix de coordonnées et de fonctions de base est le point crucial de notre méthode de résolution. Il répond à un certain nombre de contraintes d'ordre physique et d'ordre numérique qui permettent d'obtenir des résultats dont la précision est uniquement limitée par le calculateur. Les conséquences essentielles de ce choix sont énumérées dans les paragraphes suivants.

a) le comportement à longue distance : Le comportement à longue distance des fonctions d'onde des états liés du problème à trois corps (dans le cas moléculaire) est

exponentiellement décroissant en (r_1, r_2, R) donc en (x, y, z) . Les fonctions de base choisies ont aussi ce type de comportement aux grandes distances :

$$e^{-\alpha r_1/2} e^{-\alpha r_2/2} e^{-(\beta-\alpha/2) R}. \quad (1.36)$$

Par conséquent, les fonctions de base sont "proches" des fonctions propres dans leur comportement à longue distance ce qui permettra au cours de la résolution numérique, d'utiliser un développement aussi petit que possible tout en représentant bien la physique du problème. Dans l'expression (1.35) et à partir de (1.36), on peut considérer que α^{-1} est associé à l'échelle de longueur des mouvements électroniques tandis que $(\beta - \alpha/2)^{-1}$ est celle du mouvement nucléaire. Pour décrire des états liés on aura $\beta \gg \alpha$, tandis que pour des états proches de la limite de dissociation, on aura plutôt $\beta \approx \alpha$, voire $\beta \leq \alpha$.

b) les règles de sélection : on montre que les opérateurs A et B peuvent s'écrire sous la forme de polynômes (de degré 3 pour les états S et de degré 5 pour les états P) des neuf opérateurs S_+^u , S_-^u et S_3^u définis de la façon suivante pour chaque coordonnée péri-métrique [21] :

$$\begin{aligned} S_{\pm}^u &= \frac{1}{\gamma} \left(u \frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{\partial}{\partial u} \right) + \gamma \frac{u}{4} \mp \left(u \frac{\partial}{\partial u} + \frac{1}{2} \right), \\ S_3^u &= -\frac{1}{\gamma} \left(u \frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{\partial}{\partial u} \right) + \gamma \frac{u}{4}, \end{aligned} \quad (1.37)$$

où $\gamma = \alpha, \beta$ suivant que l'opérateur considéré agit sur la direction x ou sur les directions y ou z . L'action de ces trois opérateurs sur les fonctions de base (1.35) est simple et connue [38] :

$$\begin{aligned} S_+^u |n\rangle &= (n+1) |n+1\rangle, \\ S_-^u |n\rangle &= n |n-1\rangle, \\ S_3^u |n\rangle &= (n+1/2) |n\rangle. \end{aligned}$$

Ainsi, pour les états S^e , chaque terme dans les opérateurs A^S ou B^S couple un vecteur de la base $|n_x, n_y, n_z\rangle$ à un autre vecteur $|n_x + \Delta n_x, n_y + \Delta n_y, n_z + \Delta n_z\rangle$ uniquement si les règles de sélection suivantes sont respectées :

$$\begin{aligned} |\Delta n_x| \leq 2, |\Delta n_y| \leq 2, |\Delta n_z| \leq 2, \\ |\Delta n_x| + |\Delta n_y| + |\Delta n_z| \leq 3. \end{aligned} \quad (1.38)$$

Cela donne 57 couplages possibles.

Pour les états P^o , les règles de sélection des opérateurs A^{P^o} et B^{P^o} sont :

$$\begin{aligned} |\Delta n_x| \leq 4, |\Delta n_y| \leq 4, |\Delta n_z| \leq 4, \\ |\Delta n_x| + |\Delta n_y| + |\Delta n_z| \leq 5. \end{aligned} \quad (1.39)$$

cela donne 225 éléments de matrice non nuls. Ainsi il existe 225 éléments de matrice qui couplent la fonction radiale F (ou G) à elle-même et 225 autres éléments de matrice qui vont coupler F à G . Finalement, il existe 450 éléments de matrice non nuls.

Le calcul analytique de ces éléments de matrice a été effectué grâce à un logiciel de calcul symbolique Maple ou Mathematica. Les résultats ont directement été générés en langage fortran. Ce procédé évite une quelconque "faute de frappe"; quelques exemples d'éléments de matrice sont donnés dans l'appendice A.2 dans [28].

Prise en compte de la symétrie d'échange

Dans un système homonucléaire où les deux noyaux sont de même masse $M_1 = M_2 = M$, nous pouvons signaler une première simplification dans l'expression du Hamiltonien (1.1) : le troisième terme qui est proportionnel à $\mathbf{p} \cdot \mathbf{P}$ s'annule (car $\mu_0 = 0$). Par conséquent, les opérateurs T_3^S (1.6) et T_3^J (1.10) n'interviennent pas dans le problème des systèmes moléculaires symétriques.

Pour les états S^e d'une molécule homonucléaire, les fonctions d'onde des états singulet et triplet obéissent à la même équation de Schrödinger. La propriété qui les distingue est leur symétrie d'échange. L'effet de cette symétrie consiste à échanger les coordonnées y et z . Ainsi, pour tenir compte de cette propriété, on exprime les matrices A^S et B^S des états S^e sur une base symétrisée (ou antisymétrisée) :

$$|n_x, n_y, n_z\rangle^\pm = |n_x, n_y, n_z\rangle \pm |n_x, n_z, n_y\rangle. \quad (1.40)$$

On se restreint alors à $n_y \leq n_z$ (ou $n_y < n_z$). Un état $^1S^e$ est donc développé dans une base symétrisée et un état $^3S^e$ est développé dans une base antisymétrisée.

Pour les états P^o d'une molécule homonucléaire, l'équation de Schrödinger effective des états singulet ou triplet P^o est nettement plus compliquée que celle des états S^e puisqu'elle couple les fonctions $F(x, y, z)$ et $\tilde{F}(x, y, z) = F(x, z, y)$ du fait des opérateurs d'échange contenus dans l'Hamiltonien. Par conséquent les éléments de matrice non nuls de l'Hamiltonien proviennent des termes directs et des termes d'échange. Les règles de sélection des termes directs sont les suivantes :

$$\begin{aligned} |\Delta n_x| \leq 4, |\Delta n_y| \leq 4, |\Delta n_z| \leq 3, \\ |\Delta n_x| + |\Delta n_y| + |\Delta n_z| \leq 5 \end{aligned} \quad (1.41)$$

cela conduit à 215 couplages possibles. Elles sont différentes des règles de sélection des états P^o d'une molécule hétéronucléaire (1.39) car l'opérateur T_3^J (1.10) n'intervient pas dans l'expression du Hamiltonien. Par ailleurs, un terme d'échange couple un vecteur de la base $|n_x, n_y, n_z\rangle$ aux vecteurs

$$|n'_x, n'_y, n'_z\rangle = |n_x + \Delta n_x, n_z + \Delta n_y, n_y + \Delta n_z\rangle,$$

ce qui implique des "pseudo" règles de sélection qui dépendent de la valeur de n_y et n_z : $\delta n_y = n'_y - n_z$ et $\delta n_z = n'_z - n_y$. On obtient 205 pseudo règles de sélection pour les termes d'échange. Et, comme il y a 215 règles pour les opérateurs directs, on aboutit finalement, à 420 éléments de matrice non nuls par ligne ou par colonne dans l'expression matricielle de l'Hamiltonien des états $^{1,3}P^o$.

1.3 La résolution numérique

1.3.1 La taille de la base

Jusqu'à maintenant, notre étude sur le problème Coulombien à trois corps dans le cadre de la mécanique quantique non relativiste est exacte. Tous les degrés de liberté ont été pris en compte. Le passage à la résolution numérique nous oblige à tronquer les matrices A et B : c'est la seule limite à la précision des résultats obtenus par cette méthode de résolution. Par conséquent, un de nos critères de convergence est la stabilité des résultats par rapport à un changement de la taille de la base. En pratique, on choisit : $n_x + n_y + n_z \leq N$. De plus, l'expérience numérique montre qu'on peut se limiter à $n_x \leq N_x$, avec $N_x \leq N$. Le nombre de fonctions de base total utilisé, N_{tot} , est de l'ordre de $N^2 N_x / 4$.

Les règles de sélection précédemment énoncées nous assurent que la matrice peut s'écrire sous la forme d'une matrice creuse. Mais pour obtenir une matrice bande, il est nécessaire d'ordonner convenablement les vecteurs de la base. La numérotation des vecteurs est construite selon un algorithme qui consiste à juxtaposer dans la base les vecteurs couplés, ainsi on obtient une structure en bande des matrices A et B .

1.3.2 La diagonalisation

L'équation à résoudre est un problème aux valeurs propres généralisées :

$$(A - EB) | \Psi \rangle = 0$$

où A et B sont des matrices hermitiennes ou symétriques complexes. Pour le résoudre, on utilise l'algorithme de Lanczos [39, 40]. Il s'agit d'une méthode itérative qui permet d'obtenir un nombre restreint de valeurs propres (typiquement de l'ordre de 20 à 100) autour d'une valeur de l'énergie $\tilde{E}$ donnée. L'efficacité numérique de cette méthode dépend essentiellement de la largeur de la matrice et de la taille de la base.

1.3.3 La méthode variationnelle

Afin d'adapter au mieux la taille caractéristique des fonctions de base au problème physique qu'on cherche à résoudre, deux facteurs supplémentaires ont été introduits dans la définition des fonctions de base : les paramètres α et β . Nous avons montré que α^{-1} et $(\beta - \alpha/2)^{-1}$ étaient respectivement associés à l'échelle de longueur des mouvements électroniques

et nucléaires (1.36). Dans l'espace de Hilbert infini, les énergies propres ne dépendent évidemment pas de ces paramètres. Toutefois, la troncature de la matrice transforme les paramètres α et β en deux paramètres variationnels. Par conséquent, un autre critère de convergence sera la stabilité des résultats par rapport à un changement des facteurs d'échelle α et β .

1.3.4 Les résultats numériques : calcul des états liés

Tous nos calculs ont été réalisés en Fortran double précision sur des machines de type PC avec 1 Go de mémoire vive, à l'exception des états très excités pour lesquels il faut recourir à des machines mieux dotées en mémoire. Le tableau 1.4 récapitule les paramètres des calculs.

Les états $J = 0$ de H_2^+ , D_2^+ et HD^+ sont calculés avec une précision de 10^{-14} en valeur relative. Cette incertitude est limitée par le bruit numérique. En revanche, dans le cas des états $J = 1$, la précision atteint quelques 10^{-11} en valeur relative. Nous pensons que ces résultats sont liés à des problèmes de conditionnement de matrice.

Les résultats numériques sur H_2^+ et HD^+ ont été obtenus dans les conditions récapitulées dans les tableaux 1.4 et 1.5. Ils sont présentés en détail dans la référence [28]. Un des points forts de ces résultats est la précision atteinte dans la détermination des états vibrationnels excités, cette précision n'a pas encore été obtenue par d'autres méthodes de calcul.

	$1S^e$			$3S^e$	$3P^o$			$1P^o$
niveaux d'énergies calculés	$v = 0 \dots 16$	$v = 17, 18$	$v = 19$	$v = 0$	$v = 0 \dots 15$	$v = 16 \dots 18$	$v = 19$	$v = 0$
incertitude relative	10^{-14}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-14}	10^{-11}	10^{-11}	10^{-8}	10^{-12}
taille de la base $N \times N_x$	120×20	160×26	220×30	96×26	58×24	120×26	140×26	50×30
N_{tot}	66 046	121 486	332 696	48 034	28 850	159 741	223 731	21 886
largeur	2 397	3 444	6 946	2 253	3 054	10 776	13 294	2 306
α	1.1	1.1	1.1	1	1.5	1.1	1.1	0.6
β	7.4	2.75	2.5	1.5	10.5	5	2.5	1.2

TAB. 1.4 – Récapitulatif des résultats obtenus pour H_2^+ . La largeur est le nombre maximum d'éléments de matrice non nul de la matrice A sur une ligne.

	S ^e			
niveaux d'énergies calculés	$v = 0...17$	$v = 18, 19, 20$	$v = 21$	$v = 22$
incertitude relative	10^{-14}	10^{-14}	10^{-14}	10^{-13}
taille de la base $N \times N_x$	80×20	160×26	160×26	200×26
N_{tot}	54 061	298 521	298 521	480 501
largeur	2 309	6 508	6 508	8 372
α	2	1.4	1.3	1
β	10	7.5	5	3

TAB. 1.5 – *Récapitulatif des résultats obtenus pour HD^+ . La largeur est le nombre maximum d'éléments de matrice non nul de la matrice A sur une ligne.*

1.3.5 Comparaison avec les données connues

Il existe une littérature très abondante sur le problème Coulombien à trois corps en mécanique quantique. Ce sujet d'étude concerne aussi bien l'atome d'Hélium (composé d'un noyau et de deux électrons), que les ions moléculaires de type H_2^+ . Par ailleurs, comme nous l'avons déjà mentionné, notre méthode de résolution est une application directe d'une méthode qui a d'abord été développée pour l'étude de l'atome d'Hélium [22].

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser uniquement aux travaux fournissant les résultats les plus importants et les plus précis obtenus sur les niveaux d'énergie des ions moléculaires de type H_2^+ , D_2^+ et HD^+ .

- En 1993 et 1994, R. E. Moss publie les résultats les plus précis à cette date sur les niveaux d'énergie de H_2^+ , D_2^+ et HD^+ . Il calcule les énergies de liaison avec une incertitude relative de 10^{-11} [1, 2, 3], et apporte des corrections relativistes et radiatives sur les niveaux d'énergie calculés. Le principal intérêt des résultats de R. E. Moss est leur exhaustivité. Sa méthode de calcul fournit des résultats déjà très précis et elle permet de connaître les niveaux d'énergie pour des états de moments cinétiques très élevés (jusqu'à $J = 40$ pour H_2^+ et $J = 47$ pour HD^+). Plus récemment, R. E. Moss a calculé l'énergie de liaison des deux premiers états liés de $J = 0$ et $J = 1$ de H_2^+ , D_2^+ et HD^+ avec une incertitude de 10^{-13} u.a. sur les niveaux d'énergie [41].
- T. K. Rebane [42] et Arias de Saavedra [43] ont obtenu l'énergie fondamentale de divers système à trois corps symétriques avec une incertitude relative de 10^{-14} u.a. en utilisant les coordonnées périmétriques.

- En 1999, J. M. Taylor et *al.* obtiennent les niveaux d'énergie $v = 0$ de moment cinétique total $J = 0$ et $J = 1$ avec une incertitude de 10^{-13} u.a. sur les niveaux d'énergie pour les ions moléculaires symétriques H_2^+ et D_2^+ .
- En 2002, D. H. Bailey et A. M. Frolov calculent l'énergie fondamentale $J = 0$, $v = 0$ de H_2^+ , D_2^+ et DT^+ avec 20 chiffres significatifs [44].
- En 2000, V. I. Korobov calcule l'énergie fondamentale de H_2^+ avec 18 chiffres significatifs [45], en utilisant un autre système de coordonnées et de fonctions de base. Il diagonalise des matrices pleines et il utilise une arithmétique plus précise que la notre, jusqu'à l'octuple précision.

En conclusion, les résultats les plus précis disponibles dans la littérature ne portent que sur les premiers niveaux d'énergie des ions moléculaires. Et dans ce cas, ils sont plus précis que les nôtres. En revanche, il est important de souligner que pour les états vibrationnels excités de $J = 0$ et $J = 1$, nos résultats sur les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde associées présentent une précision inégale. Ainsi, nous pouvons calculer de manière très fiable des grandeurs physiques telles que la section efficace de photodissociation, la probabilité de transition entre états liés, la durée de vie des états instables... C'est au cours du chapitre suivant que nous reviendrons sur le calcul des grandeurs physiques citées.

1.4 L'ion moléculaire le plus simple : H_2^+

1.4.1 H_2^+ et l'approximation de Born Oppenheimer

Le modèle de Born Oppenheimer (B.O.) est un modèle très largement utilisé en physique moléculaire. Il consiste à négliger les couplages entre les mouvements électronique et nucléaire. C'est une méthode approchée qui traite les niveaux d'énergie électronique comme si les noyaux étaient fixes. Dans ce cas, une symétrie supplémentaire apparaît : l'invariance par rotation autour de l'axe internucléaire. La projection du moment cinétique sur cet axe est conservée. Le nombre $-J \leq T \leq J$ associé à cette projection est donc un bon nombre quantique. Puisqu'il existe une dégénérescence essentielle entre les niveaux de nombre T et $-T$, on utilise le nombre $\Lambda = |T|$. De plus, l'équation de Schrödinger résultant de cette approximation devient séparable dans les coordonnées elliptiques (η, ξ, R) définies par $\eta = (r_1 - r_2)/R$ et $\xi = (r_1 + r_2)/R$. Le problème électronique se traduit alors par deux équations de Schrödinger, une en η et une en ξ , qui dépendent chacune de Λ et de R [46]. Les solutions de ces équations sont indexées par les nombres n_η et n_ξ qui correspondent aux nombres de zéros des fonctions solutions. Ainsi, les énergies électroniques dépendent des trois nombres quantiques n_η, n_ξ et Λ , et sont des fonctions de R . Elles ne dépendent pas de J ou de M . De plus, H_2^+ est une molécule homonucléaire, donc la parité électronique π_e est une opération de symétrie exacte et les niveaux ont une parité électronique définie, appelée symétrie u/g . Finalement, les états électroniques peuvent être classés à l'aide des

nombre quantiques (n_η, n_ξ, Λ) et de la symétrie u/g . Les courbes d'énergie électronique en fonction de R ainsi obtenues apparaissent comme l'énergie potentielle dans laquelle se fait le mouvement relatif des noyaux. Par la suite, les niveaux d'énergie rovibrationnels dans ces potentiels électroniques peuvent être déterminés. Ces courbes électroniques ont été calculées par N. Billy et elles sont tracées sur la figure 1.4.

Enfin, dans la limite des atomes unis ($R = 0$), l'état électronique moléculaire (n_η, n_ξ, Λ) tend vers un état hydrogénoïde caractérisé par :

- le nombre quantique principal : $n_{uni} = n_\xi + n_\eta + \Lambda + 1$,
- le moment cinétique orbital de l'électron : $l_{uni} = n_\eta + \Lambda$,
- le nombre azimuthal : $m_{uni} = \Lambda$.

En utilisant ces résultats, nous pouvons désigner les courbes électroniques (n_η, n_ξ, Λ) par leur nomenclature usuelle (voir le tableau 1.6). De plus, pour une courbe électronique (n_η, n_ξ, Λ) et de parité donnée, il est possible de connaître le lien entre les symétries exactes d'échange P_{12} et de parité Π du problème à trois corps, et les nombres quantiques approchés introduits par l'approximation de B.O. ; pour cela, on utilise les résultats suivants :

- la parité électronique est donnée par : $(-1)^{\Lambda+n_\eta}$,
- $\pi_e = \Pi P_{12}$,
- si $\Lambda = 0$, la seule parité possible pour le système à trois corps est $(-1)^J$.

Il est ainsi possible de préciser pour chaque courbe électronique la symétrie exacte des niveaux qu'elle supporte (voir la figure 1.4 et le tableau 1.6).

Bien que l'approximation de B.O. ne réponde pas à nos exigences en terme de précision (c'est une méthode approchée en $(m/M)^2 \approx 2,5 \cdot 10^{-9}$ sur les énergies), les courbes d'énergie électronique fournies par cette approximation sont des outils indispensables pour vérifier et interpréter les résultats des calculs exacts.

1.4.2 Les différents états de l'ion moléculaire H_2^+

Le spectre de H_2^+ est *a priori* très complexe. Afin de le présenter simplement, nous allons d'abord rappeler la signification des limites de dissociation. Elles correspondent aux énergies des états liés de l'atome d'hydrogène :

$$E_N = -\frac{1}{1 + \frac{1}{M_p}} \frac{1}{2N^2}, \quad (1.42)$$

où E_N est exprimée en unité atomique, N est le nombre quantique principal et le préfacteur à la formule de Rydberg décrit l'effet de masse réduite.

Sur la figure 1.4, les courbes d'énergies électroniques de B.O. nous permettent de visualiser les domaines d'énergies dans lesquels on attend des états liés, des résonances ou des *continua* que nous présentons de la façon suivante :

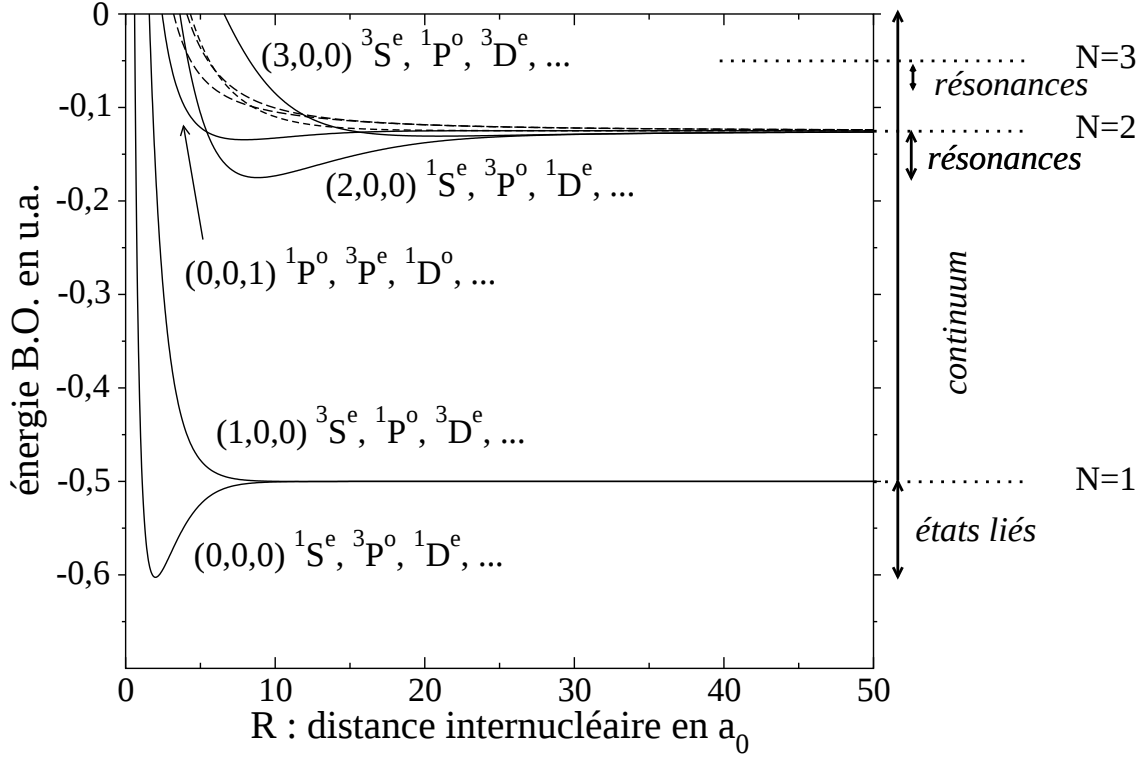


FIG. 1.4 – Courbes d'énergie électronique corrélées aux deux premières limites de dissociation. Elles sont indexées par les nombres (n_η, n_ξ, Λ) et la symétrie des états qu'elles supportent est précisée. Les courbes en trait plein présentent un minimum et supportent des états liés ou des résonances. Les courbes en pointillées sont dissociatives. On note que la courbe $(1,0,0)$ présente un comportement attractif en $-1/R^4$ à longue distance, et possède quelques états liés : 2 états ${}^3S^e$ et un état de symétrie ${}^1P^o$ (voir le chapitre 3).

- **les états liés** : ils sont situés en dessous de la limite de dissociation $N = 1$. La structure rovibrationnelle habituelle de l'ion moléculaire H_2^+ est portée par la première courbe ($n_\eta = 0, n_\xi = 0, \Lambda = 0$). Une étude plus approfondie montre que la deuxième courbe ($n_\eta = 1, n_\xi = 0, \Lambda = 0$), présente un comportement attractif en $-1/R^4$ lié à la polarisabilité de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental, ce qui a pour conséquence de donner naissance à un puits de potentiel dans la courbe électronique. Il se trouve que ce puits est assez profond pour supporter quelques états liés sous la limite de dissociation $N = 1$ (ce sont les états liés dans le tableau 1.4 de symétrie ${}^3S^e, {}^1P^o \dots$ du problème Coulombien à trois corps). Ces états sont plus particulièrement étudiés dans le chapitre 3.
- **les états du continuum** : ce sont les états situés au-dessus de la première limite de dissociation $N = 1$.
- **les résonances** : ce sont des états instables situés sous chaque limite de dissociation $N \geq 2$. Dans le cadre de l'approximation de B.O., les courbes d'énergie électronique ne sont pas couplées. Ainsi, chaque courbe B.O. corrélée à la limite de dissociation N

N	n_η	n_ξ	Λ	n_{uni}	l_{uni}	orbital	symétrie exacte
1	0	0	0	1	0	$1s\sigma_g$	$^1S^e\ ^3P^o\ ^1D^e...$
	1	0	0	2	1	$2p\sigma_u$	$^3S^e\ ^1P^o\ ^3D^e...$
2	0	1	0	2	0	$2s\sigma_g$	$^1S^e\ ^3P^o\ ^1D^e...$
	1	1	0	3	1	$3p\sigma_u$	$^3S^e\ ^1P^o\ ^3D^e$
	2	0	0	3	2	$3d\sigma_g$	$^1S^e\ ^3P^o\ ^1D^e$
	3	0	0	4	3	$4f\sigma_u$	$^3S^e\ ^1P^o\ ^3D^e$
	0	0	1	2	1	$2p\pi_u$	$^1P^o\ ^3P^e\ ^1D^o\ ^3D^e$
	1	0	1	3	2	$3d\pi_g$	$^1P^e\ ^3P^o\ ^1D^e\ ^3D^o$
3	0	2	0	3	0	$3s\sigma_g$	$^1S^e\ ^3P^o\ ^1D^e$
	1	2	0	4	1	$4p\sigma_u$	$^3S^e\ ^1P^o\ ^3D^e$
	2	1	0	4	1	$4d\sigma_g$	$^1S^e\ ^3P^o\ ^1D^e$
	3	1	0	5	3	$5f\sigma_u$	$^3S^e\ ^1P^o\ ^3D^e$
	4	0	0	5	4	$5g\sigma_g$	$^1S^e\ ^3P^o\ ^1D^e$
	5	0	0	6	5	$6h\sigma_u$	$^3S^e\ ^1P^o\ ^3D^e$
	0	1	1	3	1	$3p\pi_u$	$^1P^o\ ^3P^e\ ^1D^o\ ^3D^e$
	1	1	1	4	2	$4d\pi_g$	$^1P^e\ ^3P^o\ ^1D^e\ ^3D^o$
	2	0	1	4	3	$4f\pi_u$	$^1P^o\ ^3P^e\ ^1D^o\ ^3D^e$
	3	0	1	5	4	$5g\pi_g$	$^1P^e\ ^3P^o\ ^1D^e\ ^3D^o$
	0	0	2	3	2	$3d\delta_g$	$^1D^e\ ^3D^o$
	1	0	2	4	3	$4f\delta_u$	$^1D^o\ ^3D^e$

TAB. 1.6 – Correspondance entre la nomenclature exacte des états de $J=0, 1$ et 2 du problème à trois corps et la nomenclature des états électroniques à l'approximation de Born Oppenheimer.

présentant un minimum est susceptible de supporter des états liés pour la molécule diatomique. Cependant, dans un traitement plus approfondi où on tient compte du couplage entre les courbes d'énergie électronique, les états supportés par les courbes corrélées à la limite de dissociation $N \geq 2$ sont couplés au premier continuum qui apparaît au dessus de la limite de dissociation $N = 1$. Ce couplage a deux conséquences. D'une part les niveaux d'énergie sont légèrement déplacés, d'autre part, ces états acquièrent une durée de vie finie, on les appelle *des résonances*.

Le formalisme que nous avons adopté ne néglige aucun couplage et toute la dynamique du problème Coulombien à trois corps est prise en compte. Par conséquent, nous sommes en mesure d'obtenir directement non seulement l'énergie des résonances, mais aussi - grâce à une méthode de résolution numérique supplémentaire - la largeur des résonances (voir le

chapitre 2). Nous approfondissons l'étude de ces résonances dans le chapitre consacré aux ions moléculaires exotiques (voir le chapitre 6).

Chapitre 2

L'interaction avec la lumière

Notre travail de recherche a pour objectif principal de sonder optiquement les niveaux d'énergie de l'ion moléculaire H_2^+ . Une étape indispensable consiste alors à prévoir les taux de transition entre états liés pour juger de la faisabilité d'une telle expérience. Il se trouve que l'ion moléculaire H_2^+ est un système homonucléaire, et pour des raisons de symétrie, il n'existe pas de couplage dipolaire électrique à un photon entre les états liés. En effet, l'opérateur dipolaire électrique est un opérateur vectoriel impair et il n'agit pas sur les variables de spin. Par conséquent, ses règles de sélection autorisent une transition à un photon entre deux états de parité opposée avec $\Delta J = \pm 1$ et dans le cas d'un système moléculaire homonucléaire, il conserve la symétrie d'échange singulet-triplet. Or les états liés de H_2^+ supportés par la courbe électronique fondamentale de B.O. sont de symétrie $^1S^e, ^3P^o, ^1D^e, ^3F^o...$ On en déduit alors qu'il n'y a pas de couplage à un photon entre les états liés. Néanmoins, il est possible d'effectuer une transition à deux photons entre deux niveaux vibrationnels de même symétrie. Les probabilités de transition à deux photons dans H_2^+ entre deux états de $J = 0$ ont été calculées pour la première fois avant ce travail de thèse par L. Hilico et *al.* [47]. Ces résultats ont montré la faisabilité d'une expérience de spectroscopie vibrationnelle à deux photons sans effet Doppler dans H_2^+ . Nous reviendrons sur ce sujet au cours des chapitres 7 et 8.

Dans le cas de l'ion moléculaire HD^+ , on perd la symétrie d'échange et par conséquent les propriétés des niveaux d'énergie sont différentes de celles des molécules homonucléaires. En particulier, les transitions dipolaires électriques à un photon entre les états liés sont autorisées. Nous avons cependant décidé d'étendre le calcul des taux de transition à deux photons entre les niveaux liés dans le cas de l'ion moléculaire HD^+ car ces transitions peuvent être observées sans effet Doppler. Les taux de transition que nous avons calculé de manière exacte entre deux états de $J = 0$ n'étaient pas connues jusqu'alors [26]. Une étude détaillée sur ce sujet est présentée au cours du chapitre 5 et montre qu'il est probablement plus favorable d'étudier expérimentalement la structure vibrationnelle de HD^+ que celle de H_2^+ .

Nous avons aussi étudié le processus de photodissociation de l'ion moléculaire H_2^+ . Le

principe d'une photodissociation est le suivant. Supposons que l'ion H_2^+ soit dans un état lié de moment cinétique total J , de parité et d'état de spin nucléaire donnés. L'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ porte la molécule dans un état de $J' = J \pm 1$, de parité opposée et de même symétrie d'échange. Il se trouve que ces états sont dissociatifs. Ainsi, l'absorption d'un photon $\hbar\omega$ brise la molécule. Ce processus s'appelle la photodissociation. Au cours de notre expérience de spectroscopie vibrationnelle, nous allons utiliser ce processus dans une phase de préparation des ions H_2^+ dans l'état rovibrationnel $J = 0, v = 0$ en dissociant les molécules qui sont dans des états vibrationnels non pertinents (voir le chapitre 7). Nous nous sommes alors intéressés à la section efficace de photodissociation pour les quatre premiers niveaux vibrationnels de symétrie $^1S^e$ de l'ion moléculaire H_2^+ . En comparant les résultats que nous avons obtenus avec d'autres résultats antérieurs, nous avons d'une part validé nos méthodes de résolution numérique et d'autre part apporté des résultats nouveaux (voir le chapitre 4).

Parallèlement, nous avons été sollicités par les chercheurs du Paul Sherrer Institute (PSI) en Suisse, pour calculer les positions et les durées de vie radiative et Coulombienne jusqu'alors inconnues des résonances de moment cinétique total $J = 0$ des espèces moléculaires exotiques de type μpp (voir le chapitre 6). Pour effectuer ce calcul, nous avons mis en oeuvre un outil mathématique efficace : la méthode de la rotation complexe.

Au cours de la première section, nous rappelons très succinctement les propriétés mathématiques de la résolvante et de la méthode de la rotation complexe et nous exposons la mise en oeuvre numérique de cette méthode.

Au cours de la deuxième section, nous montrons que l'ensemble des quantités physiques décrivant les processus de transition à deux photons, de photodissociation et de désexcitation radiative se calculent de manière très similaire en faisant intervenir des éléments de matrice de l'opérateur de transition noté Q .

Enfin, nous exposons deux méthodes mises en oeuvre pour calculer ces éléments de matrice : la méthode globale et la méthode spectrale.

2.1 Les outils mathématiques

Au cours de cette section, nous rappelons brièvement les propriétés analytiques de la résolvante et d'un outil mathématique puissant qui permet d'exploiter ces propriétés : la méthode de la rotation complexe.

2.1.1 La résolvante

Pour un Hamiltonien H indépendant du temps, l'opérateur résolvante $G(z)$, fonction de la variable complexe z est défini par :

$$G(z) = \frac{1}{z - H}. \quad (2.1)$$

On peut montrer [48] que $G(z)$ est une fonction analytique de z dans tout le plan complexe privé du spectre de l'Hamiltonien. Les valeurs propres discrètes de l'Hamiltonien sont des singularités pour $G(z)$. Lorsque z tend vers une valeur propre E du spectre continu, les limites de $G(E \pm i\eta)$ lorsque $\eta \rightarrow 0^+$ existent et sont définies par les opérateurs $G_+(E)$ et $G_-(E)$:

$$G_{\pm}(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E \pm i\eta - H}. \quad (2.2)$$

Cependant, elles ne sont pas les mêmes suivant que z tend vers E par valeurs positives ou négatives de la partie imaginaire. La résolvante présente donc une coupure le long du spectre continu. Cette coupure est donnée par le projecteur sur un état propre du continuum de l'Hamiltonien $|\Psi(E)\rangle$ d'énergie E . On montre que (voir les équations 8 et 9 dans le complément A_{III} de la référence [48]) :

$$G_-(E) - G_+(E) = 2i\pi \rho(E) |\Psi(E)\rangle \langle \Psi(E)|. \quad (2.3)$$

où $\rho(E)$ désigne la densité d'état dans le continuum.

En revanche, il est possible de prolonger analytiquement à travers la coupure la détermination de $G(z)$, par exemple, du demi plan supérieur vers le demi plan inférieur. La fonction prolongée n'est plus nécessairement analytique en dehors de l'axe réel et peut avoir des pôles complexes qui décrivent les états instables du système, les résonances. D'une manière générale, chaque pôle complexe E_i de la fonction prolongée représente une résonance d'énergie E_r et de largeur $\hbar\Gamma_r$ données par :

$$\begin{cases} E_r &= \mathcal{Re}(E_i), \\ \hbar\Gamma_r &= -2\mathcal{Im}(E_i). \end{cases} \quad (2.4)$$

L'Hamiltonien est indépendant du temps, par conséquent, si on avait effectué un prolongement analytique du demi plan inférieur vers le demi plan supérieur, la fonction prolongée aurait présenté un pôle complexe à la valeur $\overline{E_i}$, qui est le complexe conjugué de E_i .

2.1.2 La méthode de la rotation complexe

Afin de déterminer numériquement les pôles complexes de la résolvante, nous utilisons la méthode de la rotation complexe. L'intérêt de cette méthode est de nous permettre de calculer directement les pôles complexes de la résolvante comme des énergies propres discrètes d'un "Hamiltonien" complexe.

L'Hamiltonien complexe et son spectre

Les fondements mathématiques de cette méthode font appel à des notions poussées d'analyse complexe et de théorie spectrale des opérateurs qui ne seront pas abordés dans

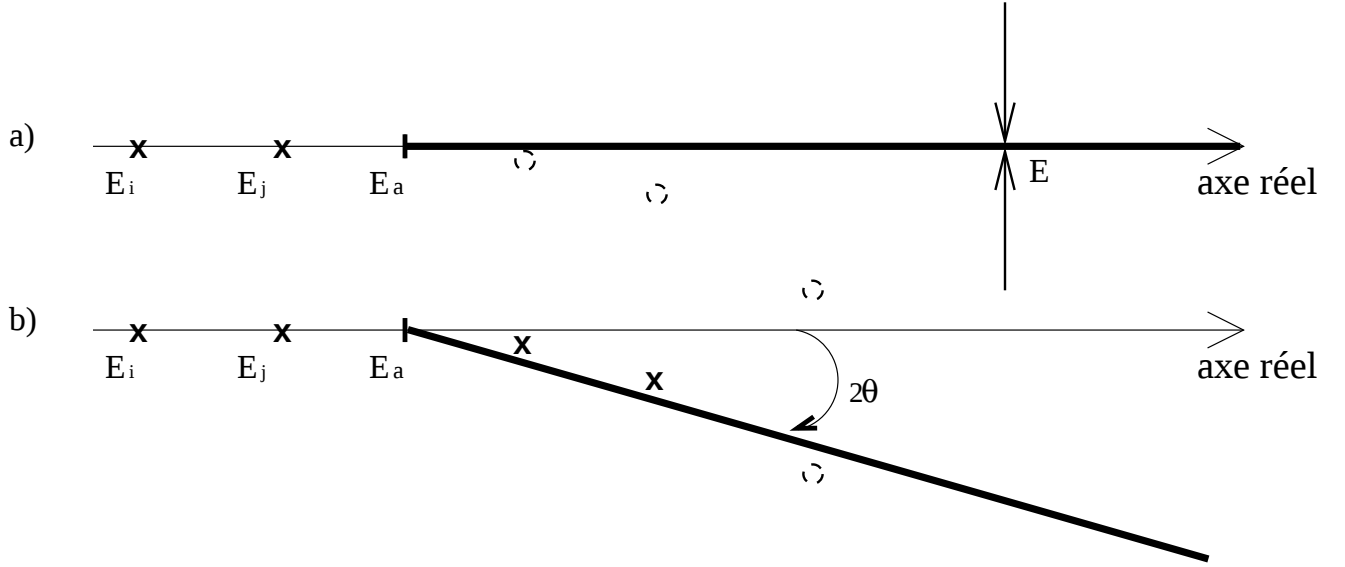


FIG. 2.1 – **a)** Les propriétés analytiques de la résolvante $G(z)$ associée à un Hamiltonien H . Dans tout le plan complexe privé du spectre de H , $G(z)$ est analytique ; les valeurs propres discrètes (E_i, E_j) sont les pôles de l'opérateur résolvante ; le spectre continu partant de E_a (appelé point de branchement) est une coupure pour la résolvante.

FIG. 2.2 – **b)** Les propriétés analytiques de la résolvante $G_\theta(z)$ associée à un Hamiltonien $H(\theta)$. La méthode de la rotation complexe permet de séparer le spectre continu de l'axe réel en le tournant d'un angle 2θ à partir du point de branchement. Ainsi les résonances apparaissent comme les états propres discrets d'un Hamiltonien complexe $H(\theta)$. Le cercle en tirets indique une résonance qui n'apparaît pas dans le spectre de $H(\theta)$, mais qui serait susceptible d'apparaître si on augmentait θ .

ce mémoire (pour étudier les démonstrations rigoureuses et quelques applications physiques, on peut consulter les références [49, 50, 51, 52]) . Ici, je ne présenterai que les résultats de cette méthode dans un cadre général et sa mise en oeuvre dans le cadre de notre formalisme du problème Coulombien à trois corps. Pour simplifier les notations, je considérerai un problème à un seul degré de liberté noté x .

L'idée de cette méthode consiste à transformer l'Hamiltonien afin de séparer le spectre continu de l'axe réel et ainsi de faire apparaître les résonances comme des valeurs propres discrètes. On note que cette transformation n'affecte pas les états liés du système. La méthode de la rotation complexe se met en pratique en transformant les opérateurs position x et impulsion p de la façon suivante :

$$\begin{aligned} x &\longrightarrow x e^{i\theta} \\ p &\longrightarrow p e^{-i\theta}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Suite à cette transformation, l'Hamiltonien devient un opérateur non-hermitien $H(\theta)$, et

son spectre possède les propriétés suivantes (voir la figure 2.2) :

- Les valeurs propres discrètes de H deviennent les valeurs propres discrètes réelles de $H(\theta)$. Ces valeurs propres sont indépendantes de θ .
- Pour $\theta > 0$ (resp. $\theta < 0$), les *continua* de H sont tournés d'un angle de 2θ dans le demi plan complexe inférieur (resp. supérieur) autour de leur point de branchement.
- L'opérateur $H(\theta)$ possède aussi des valeurs propres discrètes complexes. Elles coïncident avec les pôles complexes du prolongement analytique de $G(z)$ dans le demi plan complexe inférieur (ou supérieur suivant le signe de θ). Ces pôles, une fois "découverts" ne dépendent plus de θ , et les états propres associés sont de carré sommable.

L'ensemble des vecteurs propres de $H(\theta)$ ne forme plus une base orthonormée pour un produit scalaire hermitien. On a cependant les propriétés suivantes :

$$\begin{cases} \langle \overline{\Psi}_{i,\theta} | \Psi_{j,\theta} \rangle = \delta_{ij} \\ \sum_i | \Psi_{i,\theta} \rangle \langle \overline{\Psi}_{i,\theta} | = \mathbb{I} \end{cases} \quad (2.6)$$

où $\langle \overline{\Psi}_{i,\theta} |$ signifie le complexe conjugué de $\langle \Psi_{i,\theta} |$. La somme sur i porte sur tous les états y compris les *continua*, auquel cas il s'agit d'une intégrale.

L'opérateur de la dilatation et de la rotation complexe

La mise en oeuvre de la rotation complexe s'effectue grâce à l'opérateur de la rotation complexe. Pour l'introduire nous utilisons dans un premier temps l'opérateur de dilatation.

L'opérateur dilatation $\mathcal{D}(\vartheta)$ est défini à partir de son action sur les fonctions d'onde $|\Psi\rangle$ dans l'espace des positions et des impulsions par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \langle x | \mathcal{D}(\vartheta) | \Psi \rangle &= \vartheta^{1/2} \langle x\vartheta | \Psi \rangle = \vartheta^{1/2} \Psi(x\vartheta), \\ \langle p | \mathcal{D}(\vartheta) | \Psi \rangle &= \vartheta^{-1/2} \langle p/\vartheta | \Psi \rangle = \vartheta^{-1/2} \Psi(p/\vartheta). \end{aligned} \quad (2.7)$$

L'opération de dilatation permet par exemple, d'adapter l'échelle des longueurs au problème physique étudié, car pour ϑ réel, positif et inférieur à 1 (resp. supérieur à 1), cet opérateur permet de dilater (resp. contracter) la fonction d'onde dans l'espace des positions et de la contracter (resp. dilater) dans l'espace des impulsions. Pour conserver la norme de la fonction d'onde, celle-ci est multipliée par le facteur $\sqrt{\vartheta}$. Un point important est que les énergies propres d'un Hamiltonien ne dépendent pas de ϑ . L'opérateur dilatation s'écrit sous la forme [38] :

$$\mathcal{D}(\vartheta) = \exp \left(i \ln \vartheta \frac{x \cdot p + p \cdot x}{2} \right). \quad (2.8)$$

En choisissant $\vartheta = e^{i\theta}$, avec θ réel, on introduit l'opérateur de la rotation complexe $R(\theta)$:

$$\mathcal{D}(\vartheta = e^{i\theta}) = \mathcal{D}(e^{i\theta}) = R(\theta), \quad (2.9)$$

où $R(\theta)$ est défini par :

$$R(\theta) = \exp \left(-\theta \frac{x \cdot p + p \cdot x}{2} \right). \quad (2.10)$$

Ainsi, sous l'action de l'opérateur de la rotation complexe (2.10), les opérateurs position x et impulsion p se transforment bien de la façon suivante :

$$\begin{aligned} x &\longrightarrow x e^{i\theta} \\ p &\longrightarrow p e^{-i\theta}, \end{aligned} \quad (2.11)$$

comme annoncé dans le paragraphe précédent. D'une manière générale, un opérateur $\mathcal{O}$ se transforme sous l'action de l'opérateur de rotation complexe de la manière suivante :

$$\mathcal{O}(\theta) = R(\theta) \mathcal{O} R(-\theta). \quad (2.12)$$

Plus particulièrement l'Hamiltonien complexe $H(\theta)$ par exemple, s'écrit :

$$H(\theta) = R(\theta) H R(-\theta). \quad (2.13)$$

2.1.3 La mise en oeuvre du calcul numérique

Dilatation des coordonnées périmétriques

La méthode de la rotation complexe va être appliquée aux coordonnées radiales du problème : les coordonnées périmétriques. L'opération est extrêmement simple et consiste à transformer chaque coordonnée u ($u = x, y$ et z) de la façon suivante :

$$u \longrightarrow u e^{i\theta}. \quad (2.14)$$

En pratique, les coordonnées périmétriques sont déjà dilatées : α^{-1} et β^{-1} sont respectivement associés à l'échelle des longueurs dans les directions x d'une part, et y, z d'autre part. Par conséquent, la méthode de la rotation complexe peut être mise en place en effectuant directement la transformation sur les paramètres de dilatation α et β :

$$\begin{cases} \alpha &\longrightarrow \alpha e^{-i\theta} \\ \beta &\longrightarrow \beta e^{-i\theta} \end{cases} \quad (2.15)$$

La figure 2.3 est une illustration de l'application de la méthode de la rotation complexe sur le spectre de l'Hamiltonien du problème Coulombien à trois corps pour $J = 0$. On y observe toutes les propriétés qui ont été énoncées aux paragraphes précédents.

La matrice de dilatation

Pour mettre en oeuvre numériquement la dilatation complexe, nous avons besoin de savoir calculer la matrice de passage d'une base $\{|n_x, n_y, n_z\rangle\}$ de paramètres (α_1, β_1) à une base $\{|n'_x, n'_y, n'_z\rangle\}$ de paramètres (α_2, β_2) . On pose alors :

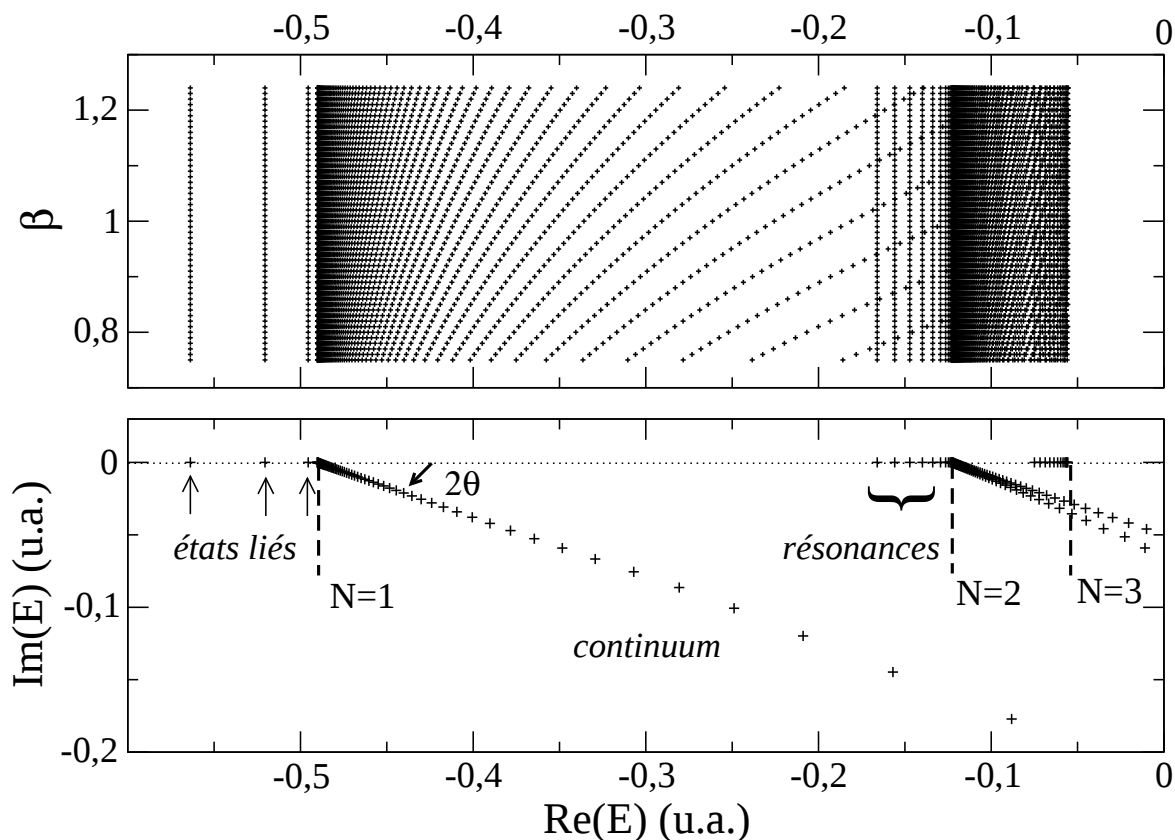


FIG. 2.3 – Valeurs propres de l'Hamiltonien des états de symétrie $^1S^e$ d'une molécule homonucléaire fictive avec $M_1 = M_2 = 50$. La troncature de la base est définie par $N = 80$ et $N_x = 20$ avec $N_{tot} = 27\,406$. **La figure du haut** : valeurs propres réelles en fonction de β avec $\alpha = 1$, $\theta = 0$. **La figure du bas** : valeurs propres dans le plan complexe avec $\alpha = 1$, $\beta = 1$ et $\theta = 0.20$. **Commentaires** : Sous la limite de dissociation $N = 1$, on distingue au moins trois valeurs propres indépendantes de β qui donnent les états liés (figure du haut). Ces énergies restent réelles lorsque l'on applique la méthode de la rotation complexe (figure du bas). La limite de dissociation $N = 1$ est un point de branchement, et sur la figure du bas, on observe que le continuum est tourné vers le demi plan complexe inférieur d'un angle $2\theta = 0.40$ à partir de son point de branchement. Sous la limite $N = 2$, on observe sur la figure du haut des valeurs propres indépendantes de β , il s'agit des résonances. Sur la figure du bas, on observe que ces énergies ne sont pas tournées comme le continuum. De fait, ces énergies ont une petite partie imaginaire qui n'est pas visible à l'échelle de la figure. Au dessus de la limite de dissociation $N = 2$ on observe à nouveau des continua et des résonances sous $N = 3$. Ce schéma se répète ainsi pour chaque limite de dissociation. Notons que deux continua d'états $^1S^e$ convergent vers la limite $N=2$. Ils correspondent aux deux courbes électroniques de l'approximation de Born Oppenheimer supportant des états $^1S^e$ (voir le tableau 1.6).

- pour la direction x :

$$\begin{aligned}\vartheta_x &= \vartheta_x^2 / \vartheta_x^1 = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} e^{-i(\theta_2 - \theta_1)} \\ \gamma_x &= \ln \vartheta_x = \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} - i(\theta_2 - \theta_1).\end{aligned}\tag{2.16}$$

- pour les directions y et z :

$$\begin{aligned}\vartheta_{y,z} &= \vartheta_{y,z}^2 / \vartheta_{y,z}^1 = \frac{\beta_2}{\beta_1} e^{-i(\theta_2 - \theta_1)} \\ \gamma_{y,z} &= \ln \vartheta_{y,z} = \ln \frac{\beta_2}{\beta_1} - i(\theta_2 - \theta_1).\end{aligned}\tag{2.17}$$

Les coordonnées périmétriques sont indépendantes, par conséquent l'expression des éléments de matrice de l'opérateur de dilatation dans la base des fonctions Sturmiennees peut s'écrire sous la forme d'un produit :

$$\begin{aligned}\langle n'_x, n'_y, n'_z \mid \mathcal{D}(\vartheta_x) \mathcal{D}(\vartheta_y) \mathcal{D}(\vartheta_z) \mid n_x, n_y, n_z \rangle &= \langle n'_x \mid \mathcal{D}(\vartheta_x) \mid n_x \rangle \\ &\quad \langle n'_y \mid \mathcal{D}(\vartheta_y) \mid n_y \rangle \\ &\quad \langle n'_z \mid \mathcal{D}(\vartheta_z) \mid n_z \rangle,\end{aligned}\tag{2.18}$$

où les éléments de matrice de l'opérateur de dilatation sont connus et s'écrivent [38] :

$$\langle n' \mid \mathcal{D}(\vartheta = e^\gamma) \mid n \rangle = (-1)^{n'} \left(\cosh \frac{\gamma}{2} \right)^{-(n+n'+1)} \left(\sinh \frac{\gamma}{2} \right)^{n+n'} F \left(-n', -n, 1, -\sinh^{-2} \frac{\gamma}{2} \right)\tag{2.19}$$

où $F(a, b, c, z)$ désigne la fonction hypergéométrique [53], qui se réduit ici à un polynôme car n et n' sont entiers. Les éléments de matrice de l'opérateur de dilatation ont été calculés numériquement grâce aux relations de récurrence de la fonction hypergéométrique.

Dans la suite de l'exposé, on utilise la notation :

$$\mathcal{T}(e^{\gamma_x}, e^{\gamma_y}) = \mathcal{D}(e^{\gamma_x}) \mathcal{D}(e^{\gamma_y}) \mathcal{D}(e^{\gamma_y}),\tag{2.20}$$

pour désigner l'opérateur de dilatation total.

2.2 Les transitions dipolaires électriques

Au cours de cette section, nous rappelons l'expression de l'opérateur dipolaire électrique et son action sur l'état initial de symétrie S^e . Ensuite, nous traitons l'interaction du système à trois corps avec le champ électromagnétique d'un faisceau laser noté $\mathbf{F}$, de pulsation ω , polarisé linéairement. L'axe de quantification est parallèle à la direction du champ. Le couplage entre le dipôle et le champ électromagnétique $\mathbf{F}$ induit alors des transitions dipolaires électriques entre les niveaux du système moléculaire. Nous avons ainsi traité trois processus : la transition à deux photons entre deux états liés de même symétrie, la photodissociation à un photon et l'émission spontanée des résonances de moment cinétique total $J = 0$.

2.2.1 L'opérateur dipolaire électrique

Pour plus de lisibilité dans les relations qui vont suivre, nous utilisons des quantités physiques dimensionnées. Dans le référentiel du centre de masse, l'opérateur dipolaire électrique d'un ion moléculaire à trois corps s'écrit :

$$\mathbf{d} = \lambda \mathbf{R} + (1 + \varepsilon) \mathbf{r} \quad (2.21)$$

où $-q$ est la charge de l'électron, où

$$\lambda = \frac{M_2 - M_1}{2(m_e + M_1 + M_2)}$$

et où

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + (M_1 + M_2)/m_e}.$$

Les quantités $\mathbf{r}$ et $\mathbf{R}$ sont des opérateurs vectoriels et leurs composantes standards peuvent s'exprimer en fonction des opérateurs (R, ρ, ζ) et à l'aide des éléments de matrice de l'opérateur de rotation [29]. On a :

$$\begin{aligned} r_M &= \rho \frac{D_{M,-1}^{1*} - D_{M,1}^{1*}}{\sqrt{2}} + \zeta D_{M,0}^{1*}, \\ R_M &= R D_{M,0}^{1*}, \end{aligned} \quad (2.22)$$

avec $M = \pm 1, 0$. L'opérateur dipolaire électrique est un opérateur impair, par conséquent il ne couple que les états de parité opposée. Chaque composante d_M possède les règles de sélection suivantes : $\Delta J = \pm 1$ avec $\Delta M = M$.

2.2.2 Action de l'opérateur dipolaire électrique sur un état $J = 0$

L'image par le dipole $\mathbf{d}$ d'un état quelconque de symétrie S^e décrit par la fonction d'onde $\Psi_v(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, est toujours un état de symétrie P^o . En effet, en utilisant les expressions :

- de la fonction d'onde des états S^e voir l'équation (1.22),
- de la fonction d'onde des états P^o (1.24),
- de l'opérateur dipolaire $\mathbf{d}$ (2.21),

on obtient :

$$\begin{aligned} d_M \Psi_v(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \left[\left(\zeta + \frac{R}{2} \right) F_v(R, \rho, \zeta) + \left(\zeta - \frac{R}{2} \right) G_v(R, \rho, \zeta) \right] D_{M,0}^{1*}(\psi, \theta, \phi) \\ &+ [\rho F_v(R, \rho, \zeta) + \rho G_v(R, \rho, \zeta)] \frac{D_{M,-1}^{1*}(\psi, \theta, \phi) - D_{M,1}^{1*}(\psi, \theta, \phi)}{\sqrt{2}}, \end{aligned}$$

où les fonctions $F_v(R, \rho, \zeta)$ et $G_v(R, \rho, \zeta)$ s'expriment à l'aide de la fonction d'onde de l'état S^e par les relations :

$$\begin{aligned} F_v(R, \rho, \zeta) &= \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{8\pi^2}} (1 + \varepsilon + 2\lambda) \Phi_0^{00}(R, \rho, \zeta) \\ G_v(R, \rho, \zeta) &= \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{8\pi^2}} (1 + \varepsilon - 2\lambda) \Phi_0^{00}(R, \rho, \zeta) \end{aligned} \quad (2.23)$$

2.2.3 La fonction $Q_{vv'}(z)$

Nous allons montrer tout au long des prochaines sections que toutes les grandeurs physiques que nous allons étudier s'expriment à l'aide de la fonction $Q_{vv'}(z)$ définie par :

$$Q_{vv'}(z) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 a_0^3} \langle \Psi_{v'} | d_0 G(z) d_0 | \Psi_v \rangle, \quad (2.24)$$

où $G(z) = 1/(z - H)$ est l'opérateur résolvante de l'Hamiltonien H restreint au sous espace des états P^o . En effet, nous avons montré au paragraphe précédent que $d_0 | \Psi_v \rangle$ est un état de symétrie P^o . Par conséquent, le calcul de la fonction $Q_{vv'}(z)$ s'établit dans le sous espace des états P^o . Par ailleurs, les états $d_0 | \Psi_v \rangle$ et $d_0 | \Psi_{v'} \rangle$ sont des états virtuels dans le sens où ils ne sont pas des états propres du système moléculaire. Néanmoins, ils apparaissent sous la forme d'états relais et on peut prévoir qu'ils tiennent un rôle important au cours des processus de transition dipolaire électrique.

2.2.4 Les transitions à deux photons entre deux états liés

A partir d'un état rovibrationnel lié $| \Psi_v \rangle$ d'énergie $E_v = \hbar\omega_v$, le taux de transition à deux photons vers un autre état rovibrationnel lié $| \Psi_{v'} \rangle$ d'énergie $E_{v'} > E_v$ sous l'action d'un champ de pulsation ω s'écrit de la manière suivante [54, 55, 48] :

$$\Gamma_{vv'} = \left(\frac{4\pi a_0^3}{\hbar c} \right)^2 I^2 \frac{\Gamma_f}{(\omega_v + \delta\omega_v - (\omega_{v'} + \delta\omega_{v'}) - 2\omega)^2 + \Gamma_f^2/4} \left| Q_{vv'} \left(\frac{E_v + E_{v'}}{2} \right) \right|^2, \quad (2.25)$$

avec

- $\hbar\Gamma_f$, la largeur du niveau excité, correspondant par exemple à la largeur instrumentale d'observation puisqu'à l'approximation dipolaire électrique, les niveaux rovibrationnels de H_2^+ sont métastables,
- $I = \epsilon_0 c \frac{F^2}{2}$, le flux d'énergie du faisceau laser,
- $\hbar\delta\omega_v$ et $\hbar\delta\omega_{v'}$, les déplacements lumineux des états $| \Psi_v \rangle$ et $| \Psi_{v'} \rangle$.

Le déplacement lumineux $\hbar\delta\omega_v$ de l'état $| \Psi_v \rangle$ est lié à la polarisabilité dynamique $\alpha_v(\omega)$ de la manière suivante :

$$\hbar\delta\omega_v = -\frac{1}{2} \frac{I}{c} \alpha_v(\omega), \quad (2.26)$$

où

$$\alpha_v(\omega) = -4\pi a_0^3 [Q_{vv}(E_v + \hbar\omega) + Q_{vv}(E_v - \hbar\omega)]. \quad (2.27)$$

Les propriétés des transitions à deux photons sont donc entièrement déterminées en calculant la fonction $Q_{vv'}(z)$ pour les cinq valeurs de l'énergie z : $z = (E_v + E_{v'})/2$ et $z = E_{v,v'} \pm \hbar\omega$.

Tant que les valeurs de l'énergie z n'appartiennent pas au spectre de l'Hamiltonien H des états P^o , la fonction $Q_{vv'}(z)$ reste bien définie tout au long du calcul de $\Gamma_{vv'}$. Cette

condition est tout à fait vérifiée dans le cas de H_2^+ . En effet, cette molécule ne possède qu'un état lié de symétrie $^1P^o$ porté par la courbe B.O. (1, 0, 0) et situé juste en dessous de la première limite de dissociation (son énergie de liaison est $1.148 \cdot 10^{-5} u.a.$). Il est donc très loin en énergie des valeurs de z qui sont typiquement de l'ordre de E_v pour les premiers niveaux; les autres états de symétrie $^1P^o$ sont des états dissociatifs (qui appartiennent donc au spectre continu de l'Hamiltonien) au dessus de la première limite de dissociation. Donc, tant que la valeur de z est loin du seuil de dissociation (et de l'énergie discrète de l'état lié) la fonction $Q_{vv'}(z)$ reste bien définie.

2.2.5 Les polarisabilités

On rappelle que la polarisabilité statique α_v d'un état rovibrationnel lié $|\Psi_v\rangle$ d'énergie E_v s'obtient comme la limite de la polarisabilité dynamique $\alpha_v(\omega)$ lorsque $\omega \rightarrow 0$. On a donc :

$$\alpha_v = \alpha_v(0) = -8\pi a_0^3 Q_{vv}(E_v). \quad (2.28)$$

2.2.6 Section efficace de photodissociation

La photodissociation est un processus où le couplage entre l'ion et le champ laser $\mathbf{F}$ porte le système moléculaire d'un état initial lié $|\Psi_v\rangle$ d'énergie E_v vers un état du continuum d'énergie E . La conservation de l'énergie nous impose la condition $E = E_v + \hbar\omega$. En utilisant la règle d'or de Fermi, on peut connaître la probabilité de transition entre l'état initial lié et l'état final dissociatif. En interprétant la photodissociation comme une collision entre un photon et le système moléculaire, on obtient l'expression de la section efficace de photodissociation :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\epsilon_0 c} \omega \rho(E) |\langle \Psi_o^{10}(E) | d_0 | \Psi_v \rangle|^2 \quad (2.29)$$

où

- $|\Psi_v\rangle$ est un état lié de symétrie $^1S^e$ et d'énergie E_v ,
- $|\Psi_o^{10}(E)\rangle$ est l'état dissociatif P^o du continuum qui est atteint par la photodissociation,
- et $\rho(E)$ est la densité d'états du continuum à l'énergie E .

L'expression de $\sigma(\omega)$ fait intervenir le projecteur sur l'état $|\Psi_o^{10}(E)\rangle$. Or le projecteur sur un état du continuum est directement relié à la coupure de la résolvante sur l'axe réel. Ainsi, en utilisant la relation (2.3), on peut introduire l'opérateur $G_-(E) - G_+(E)$ dans l'expression de $\sigma(\omega)$. On a alors :

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{2i \epsilon_0 c} \omega \langle \Psi_v | d_0 (G_-(E) - G_+(E)) d_0 | \Psi_v \rangle. \quad (2.30)$$

Les opérateurs $G_-(E)$ et $G_+(E)$ sont adjoints l'un de l'autre. On en déduit :

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 a_0^3}{c} \omega \mathcal{I}m \left(\mp \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} Q_{vv}(E \pm i\eta) \right) \quad (2.31)$$

où on a utilisé la fonction $Q_{vv}(z)$ définie dans la relation (2.24).

L'état dissociatif qui est atteint par la transition dipolaire électrique est un état propre de l'Hamiltonien H , par conséquent les énergies $E = E_v + \hbar\omega$ appartiennent au spectre continu de H . Or le spectre continu de H est une coupure pour l'opérateur $G(z) = 1/(z - H)$, il est donc très délicat de mener à bout le calcul de la fonction $\sigma(\omega)$ (2.31). Pour résoudre ce problème, on utilise la méthode de la rotation complexe. On introduit la résolvante $G_\theta(z)$ associée à l'Hamiltonien $H(\theta)$, avec $\theta > 0$:

$$G(z) = R(-\theta) \frac{1}{z - H(\theta)} R(\theta) = R(-\theta) G_\theta(z) R(\theta). \quad (2.32)$$

La propriété importante de la résolvante $G_\theta(z)$ est de ne plus avoir de coupure le long de l'axe réel.

En regroupant les expressions (2.24), (2.31) et (2.32), on obtient :

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 a_0^3}{c} \omega \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} (Q_{vv}(E)) \right], \quad (2.33)$$

avec

$$Q_{vv}(z) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 a_0^3} \langle \Psi_v | d_0 R(-\theta) \frac{1}{z - H(\theta)} R(\theta) d_0 | \Psi_v \rangle. \quad (2.34)$$

2.2.7 Durée de vie radiative d'une résonance

Considérons une résonance $|\Psi_v\rangle$ de symétrie S^e sous la limite de dissociation N ($N \geq 2$). Cette résonance est un état instable qui peut relaxer par l'émission spontanée d'un photon d'énergie $\hbar\omega$. L'état final est alors un état de symétrie P^o dissociatif d'énergie $E = E_v - \hbar\omega$ avec $M = \pm 1, 0$. En utilisant la règle d'or de Fermi, et en comptabilisant toutes les directions d'émission possibles pour le photon, on peut connaître le taux d'émission spontanée en fonction de l'énergie du photon émis, c'est-à-dire le spectre d'émission. Il est donné par :

$$\frac{d\Gamma_M}{d\hbar\omega} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4}{3} \frac{(\hbar\omega)^3}{\hbar^4 c^3} a_0^2 \rho(E) |\langle \Psi_o^{10}(E) | d_M | \Psi_v \rangle|^2. \quad (2.35)$$

D'après le théorème de Wigner Eckart, la quantité $|\langle \Psi_o^{10}(E) | d_M | \Psi_v \rangle|^2$ est indépendante de M . On en déduit que le taux d'émission spontanée Γ_γ d'une résonance S^e est donnée par :

$$\Gamma_\gamma = 3 \int_0^\infty \frac{d\Gamma_0}{d\hbar\omega} d(\hbar\omega). \quad (2.36)$$

En suivant le même raisonnement que dans la section précédente, on peut écrire la quantité $d\Gamma_0/d\hbar\omega$ sous la forme :

$$\frac{d\Gamma_0}{d\hbar\omega} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4}{3} \frac{(\hbar\omega)^3}{\hbar^4 c^3} a_0^2 \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle \Psi_v | d_0 R(-\theta) \frac{1}{E - H(\theta)} R(\theta) d_0 | \Psi_v \rangle \right]. \quad (2.37)$$

Dans ce cas particulier, la nouveauté est la nature de l'état initial $|\Psi_v\rangle$ qui est une résonance. La détermination numérique de cet état nécessite l'application de la méthode de la rotation complexe à l'Hamiltonien des états S^e . On obtient ainsi les résonances $|\Psi_v\rangle_{\theta_s}$ qui apparaissent comme des états discrets d'énergie complexe, le point fort est que la fonction d'onde complexe d'une résonance est de carré intégrable. La relation entre l'état $|\Psi_v\rangle$ et $|\Psi_v\rangle_{\theta_s}$ est donnée par :

$$|\Psi_v\rangle = R(-\theta_s) |\Psi_v\rangle_{\theta_s}. \quad (2.38)$$

Par ailleurs, les opérateurs d_0 et $R(\theta)$ ne commutent pas. Cependant, en utilisant l'équation (2.11), on déduit la relation suivante :

$$R(\theta) d_0 R(-\theta) = e^{i\theta} d_0. \quad (2.39)$$

Finalement, et en tenant compte des relations (2.6), on peut écrire :

$$\frac{d\Gamma_0}{d\hbar\omega} = \frac{4}{3} \frac{(\hbar\omega)^3}{\hbar^4 c^3} a_0^5 \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} (Q_{vv}(E)) \right], \quad (2.40)$$

avec

$$Q_{vv}(z) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 a_0^3} {}_{\theta_s}\langle \overline{\Psi_v} | R(-(\theta - \theta_s)) d_0 e^{i\theta} \frac{1}{z - H(\theta)} e^{i\theta} d_0 R(\theta - \theta_s) | \Psi_v \rangle_{\theta_s}. \quad (2.41)$$

2.3 La mise en oeuvre numérique du calcul de $Q_{vv'}(z)$

Nous présentons deux approches différentes, mais tout à fait équivalentes de résolution numérique : l'approche globale, basée sur des expressions matricielles, et l'approche spectrale qui, comme son nom l'indique, nécessite une connaissance numérique du spectre du système moléculaire.

Nous avons montré que la fonction $Q_{vv'}(z)$ intervenait dans toutes les grandeurs physiques que nous cherchons à calculer, mais sous trois formes différentes :

1. sa forme la plus simple est donnée dans l'expression (2.24),
2. ensuite nous avons introduit l'opérateur résolvante complexe $G_\theta(z)$ (description des états P^o par la méthode de la rotation complexe),
3. et enfin, nous avons décrit l'état initial sous la forme d'un état propre discret de l'Hamiltonien complexe des résonances de symétrie S^e .

Dans notre formalisme, l'implémentation numérique de la méthode de la rotation complexe est très simple puisqu'elle consiste à utiliser des paramètres de dilatation complexes. Par conséquent, une fois que le calcul de la fonction $Q_{vv'}(z)$ dans le premier cas de figure est établi, il est transposable aux autres cas en choisissant les paramètres de dilatation complexes pour décrire les états P^o et/ou les états S^e .

2.3.1 L'approche globale

Voici explicitement les étapes du calcul numérique de la fonction $Q_{vv'}(z)$:

1. L'état initial de symétrie S^e est numériquement connu sous la forme d'une combinaison linéaire des vecteurs de la base. On le note $|\Psi_v\rangle_{\alpha_s\beta_s} = 1/\sqrt{8\pi^2} \times |\Phi_0^{00}\rangle$. Il est décrit par les paramètres de dilatation α_s et β_s qui peuvent être complexes. On a :

$$|\Phi_0^{00}\rangle = \sum_{n_x, n_y, n_z} C_v(n_x, n_y, n_z) |n_x, n_y, n_z\rangle \quad (2.42)$$

avec $n_x \leq N_x$, $0 \leq n_y \leq N$, $0 \leq n_z \leq N$ et $n_x + n_y + n_z \leq N$.

2. On calcule l'image de cet état par l'opérateur d_0 . Ainsi, on obtient le ket :

$$d_0 |\Psi_v\rangle_{\alpha_s\beta_s} = |\Psi(E)\rangle_{\alpha_s\beta_s}, \quad (2.43)$$

de symétrie P^o décrit dans une base dilatée avec les mêmes paramètres α_s et β_s . En utilisant la relation (2.23) qui exprime les fonctions radiales $F_v(R, \rho, \zeta)$ et $G_v(R, \rho, \zeta)$ en fonction de $\Phi_0^{00}(R, \rho, \zeta)$, et la relation (2.42), on en déduit le développement de la fonction $d_0 |\Psi_v\rangle_{\alpha_s\beta_s}$ dans la base des états P^o :

$$|F_v\rangle = \frac{1}{2\sqrt{8\pi^2}}(1 + \varepsilon + 2\lambda) \sum_{n_x, n_y, n_z} C_v(n_x, n_y, n_z) |n_x, n_y, n_z\rangle \quad (2.44)$$

$$|G_v\rangle = \frac{1}{2\sqrt{8\pi^2}}(1 + \varepsilon - 2\lambda) \sum_{n_x, n_y, n_z} C_v(n_x, n_y, n_z) |n_x, n_y, n_z\rangle \quad (2.45)$$

3. On exprime l'Hamiltonien des états P^o dans une base dilatée avec les paramètres de dilatation α_p et β_p qui peuvent être complexes. De plus ces paramètres peuvent être différents des paramètres α_s et β_s . En effet, pour bien représenter le comportement physique des états P^o qui interviennent au cours de la transition, il peut être nécessaire d'adapter les paramètres de dilatation. Et donc on est amené à passer d'une base décrite par α_s et β_s à une autre, mieux adaptée et décrite par α_p et β_p . On utilise alors les relations (2.16) à (2.20), et on est amené à calculer le vecteur $|\Psi(E)\rangle_{\alpha_p\beta_p}$:

$$|\Psi(E)\rangle_{\alpha_p\beta_p} = \frac{1}{E - H(\theta_p)} \mathcal{T}(e^{\gamma_x}, e^{\gamma_y}) |\Psi(E)\rangle_{\alpha_s\beta_s}, \quad (2.46)$$

que l'on calcule en résolvant le système d'équations linéaires inhomogène suivant :

$$(E - H(\theta_p)) |\Psi(E)\rangle_{\alpha_p\beta_p} = \mathcal{T}(e^{\gamma_x}, e^{\gamma_y}) |\Psi(E)\rangle_{\alpha_s\beta_s}. \quad (2.47)$$

4. Enfin, il ne reste plus qu'à effectuer le produit scalaire entre les deux états éventuellement complexes de symétrie $P^o : |\Psi(E)\rangle_{\alpha_p, \beta_p}$ et

$$|\Phi(E)\rangle_{\alpha_p, \beta_p} = \mathcal{T}(e^{\gamma_x}, e^{\gamma_y}) d_0 |\Psi_v\rangle_{\alpha_s, \beta_s}. \quad (2.48)$$

En tenant compte des propriétés (2.6) on obtient finalement :

$$Q_{vv'}(E) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 a_0^3} \alpha_{p, \beta_p} \overline{\langle \Phi(E) | \Psi(E) \rangle_{\alpha_p, \beta_p}}. \quad (2.49)$$

2.3.2 L'approche spectrale

L'approche spectrale ne sera étudiée dans ce travail de thèse qu'à l'occasion du calcul de la section efficace de photodissociation de H_2^+ . L'état initial $|\Psi_v\rangle$ est donc un état lié de symétrie $^1S^e$ et d'énergie E_v . L'état final est un état dissociatif de symétrie $^1P^o$ et d'énergie $E = E_v + \hbar\omega$, où $\hbar\omega$ est l'énergie du photon incident. A partir de la relation de fermeture (2.6), on peut écrire l'opérateur résolvante sous la forme :

$$G(z) = \sum_i \frac{R(-\theta) |\Psi_{i,\theta}\rangle \overline{\langle \Psi_{i,\theta} |} R(\theta)}{z - E_{i,\theta}}, \quad (2.50)$$

où $|\Psi_{i,\theta}\rangle$ est un vecteur propre de l'Hamiltonien complexe $H(\theta)$ d'énergie $E_{i,\theta}$, la somme sur i porte sur tous les états du spectre y compris le continuum, auquel cas il s'agit d'une intégrale. En insérant l'équation (2.50) dans l'expression de la fonction $Q_{vv}(z)$ (2.24), on montre que l'on obtient [56] :

$$Q_{vv}(z) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 a_0^3} \sum_i \frac{\langle \overline{\Psi_{i,\theta}} | \mathcal{T}(e^{\gamma_x}, e^{\gamma_y}) d_0 | \Psi_v \rangle^2}{z - E_{i,\theta}} \quad (2.51)$$

avec $z = E_v + \hbar\omega$. A partir de l'expression (2.33), on en déduit que l'expression de la section efficace devient :

$$\sigma(\hbar\omega) = \frac{4\pi a_0^3}{c} \omega \sum_i \mathcal{I}m \frac{(a_i + ib_i)^2}{(\epsilon_i - i)^{\frac{\Gamma_i}{2}}} \quad (2.52)$$

avec :

$$a_i = \mathcal{R}e \langle \overline{\Psi_{i,\theta}} | \mathcal{T}(e^{\gamma_x}, e^{\gamma_y}) d_0 | \Psi_v \rangle \quad (2.53)$$

$$b_i = \mathcal{I}m \langle \overline{\Psi_{i,\theta}} | \mathcal{T}(e^{\gamma_x}, e^{\gamma_y}) d_0 | \Psi_v \rangle \quad (2.54)$$

$$\Gamma_i = -2 \mathcal{I}m E_{i,\theta} \quad (2.55)$$

$$\epsilon_i = 2 \frac{\mathcal{R}e E_{i,\theta} - E_v - \hbar\omega}{\Gamma_i} \quad (2.56)$$

Après quelques manipulations, on obtient finalement :

$$\sigma(\hbar\omega) = \frac{4\pi a_0^3}{c} \omega \sum_i \mathcal{F}_i(\epsilon_i), \quad (2.57)$$

où

$$\mathcal{F}_i(\epsilon_i) = \frac{2b_i^2}{\Gamma_i} \left[\frac{1}{1 + \epsilon_i^2} \left(\frac{a_i}{b_i} + \epsilon_i \right)^2 - 1 \right]. \quad (2.58)$$

Ainsi, la contribution de chaque niveau i est donnée par un profil de Fano $\mathcal{F}_i(\epsilon_i)$ dont le paramètre est $q_i = a_i/b_i$. Par conséquent, la contribution de chaque niveau i peut être positive ou négative, mais les fondements théoriques des méthodes de résolution assurent que la somme totale (2.57) est positive et indépendante des paramètres de dilatation ou de rotation.

Conclusion

Au cours de cette première partie, nous avons exposé notre méthode de résolution exacte de l'équation de Schrödinger du problème Coulombien à trois corps. Nous avons montré que nous étions en mesure d'obtenir des niveaux d'énergie d'une précision qui est limitée uniquement par la capacité du calculateur. La qualité de nos résultats est fondamentalement liée à l'utilisation des coordonnées périmétriques. Ces coordonnées nous ont permis d'écrire l'Hamiltonien sous la forme d'une matrice bande où tous les éléments de matrice sont connus sous leur forme analytique. Ainsi, nous avons pu utiliser une méthode très efficace de diagonalisation. Au cours du second chapitre, nous avons introduit deux outils mathématiques (la résolvante et la méthode de la rotation complexe), et nous avons exposé comment nous procédons pour calculer des grandeurs physiques qui n'étaient pas encore connues jusqu'à présent dans les ions moléculaires de types H_2^+ ou HD^+ . L'étude détaillée des applications aux ions moléculaires fait l'objet de la seconde partie de ce manuscrit.

Deuxième partie

Quelques applications aux ions moléculaires

Chapitre 3

Le niveau $v = 1$ de l'état ${}^3S^e$ de H_2^+

Lorsque l'on étudie l'ion moléculaire H_2^+ dans le cadre du modèle de Born Oppenheimer, on montre qu'il existe deux courbes d'énergie électronique corrélées à la première limite de dissociation (voir figure 3.1) : la courbe dite *liante* Σ_g^+ qui supporte des niveaux rovibrationnels liés, et la courbe Σ_u^+ usuellement dénommée *antiliante*. Cependant, aux grandes distances internucléaires, la polarisabilité de l'atome d'hydrogène H dans son état fondamental est responsable d'une interaction dipolaire en $-1/R^4$ avec le proton H^+ . Cette interaction fait alors apparaître un puits dans le terme électronique singulet Σ_u^+ . Malgré sa très faible profondeur ($6,08 \cdot 10^{-5} u.a.$), ce puits contient quelques états liés. Dans le cadre du traitement exact du problème à trois corps, ce terme électronique supporte les états de symétrie ${}^3S^e, {}^1P^o \dots$. Et on montre en effet [28], grâce aux méthodes de résolution exactes présentées dans la première partie, qu'il existe au moins le niveau fondamental pour H_2^+ (pour D_2^+ , il existe deux niveaux liés) de l'état de symétrie ${}^3S^e$. Récemment, l'étude théorique de la diffusion d'un ion H^+ par un atome d'hydrogène a suggéré l'existence d'un deuxième état lié pour H_2^+ dans l'état triplet S pair [23]. L'objectif de cette étude est de vérifier l'existence de cet état et d'en décrire les principales caractéristiques.

Bien que le modèle de Born Oppenheimer nous permette de visualiser la structure des niveaux, il ne nous permet pas d'obtenir des énergies très précises (à mieux que quelques 10^{-4} en valeur relative). Afin de connaître les niveaux d'énergie de manière précise, il faut tenir compte des couplages négligés dans l'approximation de Born Oppenheimer. C'est pourquoi, il est nécessaire d'utiliser une méthode de résolution exacte. Au cours de ce chapitre nous appliquons les méthodes exposées dans la première partie au problème considéré, et nous présentons les résultats numériques obtenus. Ces résultats permettent de confirmer que l'état excité recherché existe bien. De plus, le calcul du vecteur propre nous permet de tracer la fonction d'onde. Nous présentons alors une interprétation des résultats numériques obtenus en utilisant une approche semiclassique et une approche quantique à une dimension dans le cadre du modèle de Landau [57].

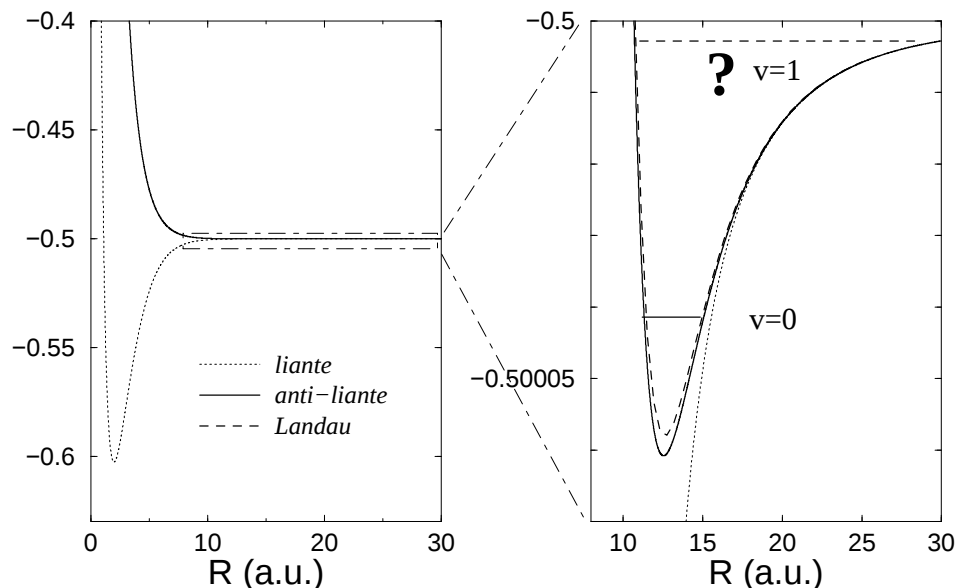


FIG. 3.1 – Courbes d'énergie électronique de H_2^+ corrélées à la première limite de dissociation. Les énergies et la distance internucléaire R sont en unité atomique. La courbe en pointillés représente le terme électronique liant. La courbe en trait plein représente le terme électronique antiliant. Et la courbe en tirets est le potentiel approché de Landau.

3.1 Le calcul numérique

3.1.1 Le niveau d'énergie

Dans le cas d'une molécule homonucléaire l'Hamiltonien exprimé en unités atomiques ne dépend plus que d'un seul paramètre : la masse du noyau M . Les niveaux d'énergie ne dépendent alors que de la valeur de M . Dans le cas de l'ion moléculaire D_2^+ , la masse du noyau $M = 3\,670.483\,014$ [58] est environ deux fois plus importante que dans le cas de H_2^+ où $M = 1\,836.152\,701$ [58]. Dans le cas de D_2^+ , on connaît précisément l'énergie du niveau excité de l'état triplet S pair [28]. Le problème est de savoir s'il existe dans le cas H_2^+ .

La démarche que l'on adopte pour répondre à cette question est itérative. On utilise les résultats obtenus pour D_2^+ comme point de départ. On fait alors varier progressivement le rapport de masse M , on ajuste la valeur des quatre paramètres variationnels α , β , N_x , N à chaque pas de M afin d'obtenir un résultat numérique convergé. Les énergies du premier état excité triplet S pair sont données dans l'appendice A. Ainsi, on obtient l'énergie de liaison pour H_2^+ qui vaut : $E_l = 1.0850(5) \cdot 10^{-9} u.a.$ (voir le tableau 3.1). Un moyen de tester la convergence du résultat est l'étude de la stabilité des énergies par rapport à un changement de la taille de la base. Les résultats numériques nous permettent d'affirmer que la précision est de l'ordre de $10^{-13} u.a.$ pour 150 000 vecteurs de base (voir la figure 3.2).

M (u.a.)	α	β	N	N_x	E_e	E_l
3 670.483 014(D_2^+)	1.2	0.8	90	8	-.499 865 221 089 45(3)	.119 356 96(6) $\cdot 10^{-5}$
1 836.152 701(H_2^+)	1.0	0.1	440	8	-.499 727 840 801 51	.108 50(5) $\cdot 10^{-8}$

TAB. 3.1 – Résultats numériques (en u.a.). On note E_e l'énergie du niveau excité de l'état $^3S^e$, l'énergie de liaison E_l est définie par $E_l = E_{diss} - E_e$ où E_{diss} est l'énergie de dissociation : $E_{diss} = -\frac{1}{2} \frac{1}{1+1/M}$.

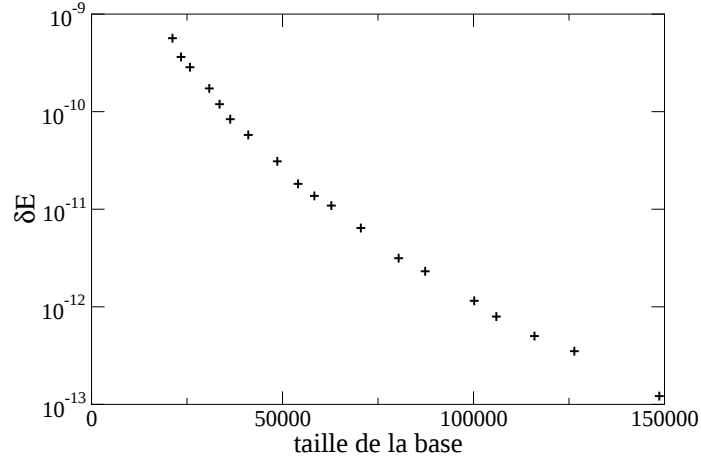


FIG. 3.2 – Convergence des résultats numériques en échelle logarithmique. On appelle δE la différence entre le résultat obtenu avec la plus grande taille de base et le résultat obtenu avec une taille de base variable. On observe une convergence exponentielle avec la taille de la base.

Au cours de ces calculs numériques, on remarque que quand M diminue, il est nécessaire d'augmenter la taille de la base et de diminuer β pour avoir une énergie bien convergée alors que α reste voisin de 1. Pour expliquer ce comportement, il faut considérer la portée des fonctions de base qui est donnée par $4N/\beta$. En effet lorsque les noyaux deviennent de plus en plus légers, le niveau excité de l'état triplet S pair se rapproche de la limite de dissociation et la fonction d'onde a une portée croissante. Il est donc nécessaire d'augmenter la portée des fonctions de base pour bien décrire cet état, ce qui revient à augmenter N et à diminuer β . Pour H_2^+ , on obtient $\alpha = 1.0$ et $\beta = 0.1$ (avec une base telle que $N = 440$ et $N_x = 8$). Connaissant le comportement à grande distance d'une fonction de la base (voir l'équation (1.36)), et en utilisant le modèle d'un état peu lié où on considère qu'une des longueurs r_1 ou r_2 tend vers R et que l'autre reste petite devant R , le comportement à grande distance d'une fonction de la base est alors approximativement donnée par :

$$e^{-\alpha r/2} e^{-\beta R}, \quad \text{avec } r \ll R. \quad (3.1)$$

La portée du mouvement nucléaire est donnée par β^{-1} . Et la portée du mouvement électronique est donnée par α^{-1} . Cela explique la valeur quasiment constante de α voisine de 1.

En conclusion, on notera :

- que le premier niveau excité de l'état triplet S pair de H_2^+ existe,
- et que celui-ci est très faiblement lié ($E_l = 1.0850(5) \times 10^{-9} u.a.$)

3.1.2 Tracé de la fonction d'onde

On rappelle l'expression de la fonction d'onde d'un état S :

$$\Psi^{00}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{8\pi^2}} \Phi_0^{00}(x, y, z). \quad (3.2)$$

Dans le cas de l'état triplet S , cette fonction d'onde s'écrit comme une combinaison linéaire des fonctions de la base antisymétrisée $|n_x, n_y, n_z\rangle^-$:

$$|\Phi\rangle = \sum_{n_x=0}^{N_x} \sum_{n_z=0}^N \sum_{n_y=0}^{n_z-1} C(n_x, n_y, n_z) |n_x, n_y, n_z\rangle^-, \quad (3.3)$$

avec $n_x + n_y + n_z \leq N$. Donc la fonction $\Phi_0^{00}(x, y, z)$ s'écrit :

$$\Phi_0^{00}(x, y, z) = \sum_{n_x=0}^{N_x} \sum_{n_z=0}^N \sum_{n_y=0}^{n_z-1} C(n_x, n_y, n_z) \chi_{n_x}^\alpha(x) \left[\chi_{n_y}^\beta(y) \chi_{n_z}^\beta(z) - \chi_{n_z}^\beta(y) \chi_{n_y}^\beta(z) \right]. \quad (3.4)$$

En utilisant les relations de récurrence des polynômes de Laguerre [53], on peut obtenir des relations de récurrence sur les fonctions de base. Quant aux coefficients $C(n_x, n_y, n_z)$ de l'équation (3.3), ils sont fournis par l'algorithme de Lanczos qui résout l'équation de Schrödinger généralisée. Ainsi, on peut calculer numériquement la fonction $\Phi_0^{00}(x, y, z)$.

Les résultats numériques précédents montrent que l'énergie du premier état excité est très proche de la limite de dissociation. Une aussi faible valeur de l'énergie de liaison nous conduit à suggérer que l'électron serait fortement localisé autour d'un proton, l'autre proton étant très peu lié. Ce qui revient à dire que la fonction d'onde de l'état ${}^3S^e$ peut s'écrire en première approximation comme un produit tensoriel :

$$\Psi = \Phi(R) \otimes (\phi(r_1) - \phi(r_2)) \quad (3.5)$$

où $\phi(r)$ est la fonction d'onde de l'état $|1s\rangle$ de l'atome d'hydrogène, avec un recouvrement des fonctions $\phi(r_1)$ et $\phi(r_2)$ négligeable. Pour vérifier ce modèle, on trace des coupes de la fonction d'onde exacte.

Dans un premier temps, on fixe les deux protons à une distance R , et on fait varier la position de l'électron dans une direction donnée γ avec une origine placée sur un proton (voir la figure 3.3). Dans le cas où l'électron se déplace sur l'axe internucléaire ($\gamma = 0$), on retrouve bien une fonction d'onde antisymétrique ; en effet, l'état triplet S est un état

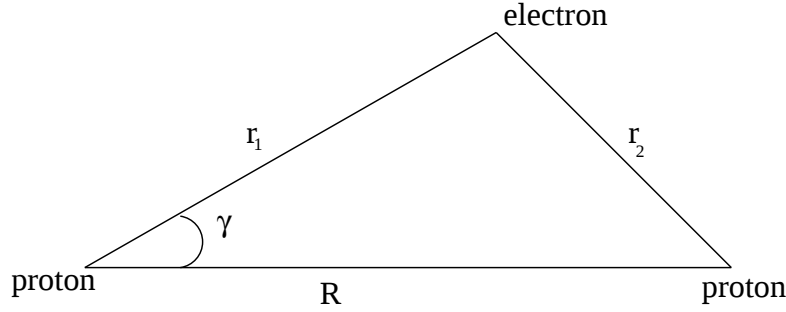
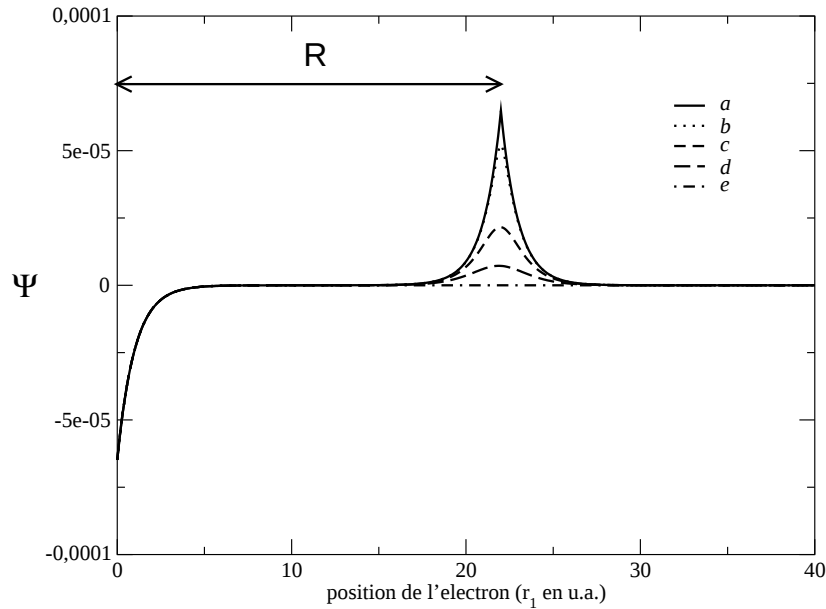
FIG. 3.3 – Définition de l'angle γ .

FIG. 3.4 – Fonction d'onde pour R fixé ($R = 22$ u.a.). L'origine est placée sur un proton ($r_1 = 0$). La position de l'électron varie dans une direction donnée par γ : cas a) $\gamma = 0.00$; cas b) $\gamma = 0.01$; cas c) $\gamma = 0.05$; cas d) $\gamma = 0.10$; cas e) $\gamma = 0.50$. Les angles sont exprimés en radians. On constate que l'isotropie de la fonction d'onde est vérifiée à proximité de l'origine.

antisymétrique d'espace dans l'échange des deux protons. Dans cette situation chacune des branches exponentielles coïncide avec la fonction d'onde d'un atome d'hydrogène dans l'état $1s$. Ce résultat est conforme à l'interprétation suggérée.

Dans un second temps, on étudie le comportement de la fonction d'onde par rapport à des variations de la distance internucléaire, R . L'idée consiste à placer l'électron sur un proton, pour simuler l'atome d'hydrogène, et à faire varier la distance entre les deux protons. La fonction d'onde ainsi obtenue représente alors une coupe de la fonction d'onde totale $\Psi(r_1, r_2, R)$ dans le plan défini par $r_1 = 0$ et $r_2 = R$.

La condition de normalisation de la fonction Ψ s'écrit :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \int \int R^2 dR \rho d\rho d\zeta |\Psi|^2 = 1$$

On écrit cette condition sous la forme :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \int \int R^2 dR \rho d\rho d\zeta |\Phi(R)|^2 (|\phi(r_1)|^2 + |\phi(r_2)|^2) = 1$$

avec $\phi(r) = e^{-r}$. En exprimant r_1 et r_2 en fonction de R , ρ et ζ , le calcul de l'intégrale nous conduit à la condition de normalisation pour $\Phi(R)$:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 4 \int R^2 dR |\Phi(R)|^2 = 1$$

En traçant $2R\Phi(R)$, on trace alors la coupe de la fonction d'onde normalisée (voir la figure 3.5). On constate bien que la fonction d'onde a une portée très importante (voir Section 2.3). Connaissant le potentiel de Born Oppenheimer [28], on vérifie que les points d'inflexion de la fonction d'onde correspondent aux points de rebroussement classiques. On note que le point tournant extérieur est à 215 u.a.

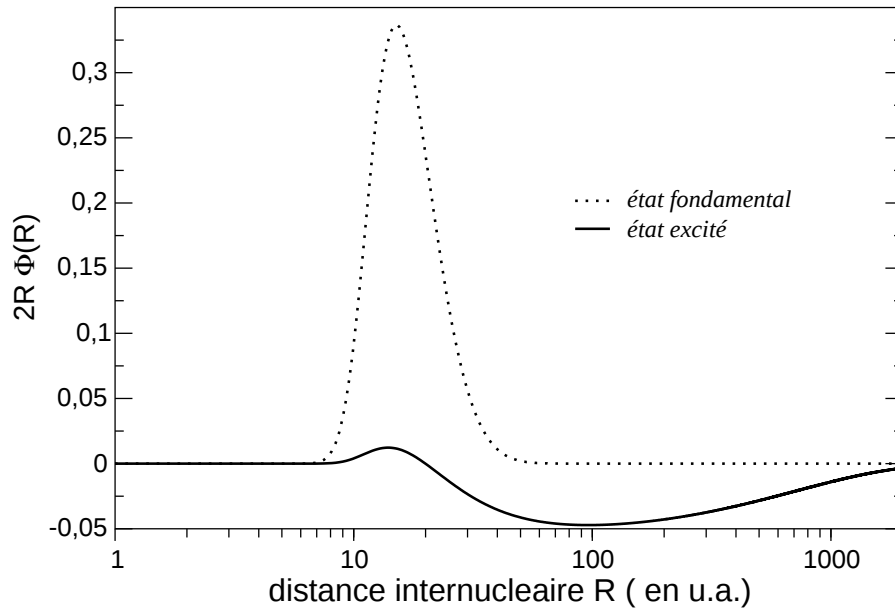


FIG. 3.5 – Fonction d'onde de l'état fondamental et de l'état excité. On trace $\psi(R) = 2R\Phi(R)$

3.2 Interprétation des résultats

L'objectif de cette section est de donner une interprétation de la variation de l'énergie en fonction de M . Le caractère faiblement liant de l'état triplet S pair est principalement dû à l'interaction à grande portée en $-1/R^4$ entre H et H^+ . On utilise le potentiel de Landau pour modéliser cette interaction et on applique une méthode de résolution semiclassique et quantique sur ce potentiel. Finalement, on comparera les résultats des différentes approches.

3.2.1 Le potentiel d'interaction

On modélise l'interaction d'un atome d'hydrogène supposé ponctuel dans son état fondamental avec un proton par le potentiel de Landau [57] :

$$V(R) = 2Re^{-R-1} - \frac{9}{4R^4} + E_0 \quad (3.6)$$

où E_0 est le niveau fondamental de l'hydrogène. A des distances suffisamment grandes, le second terme est dominant et il permet d'exprimer l'interaction dipolaire de l'atome H avec l'ion H^+ . En effet, l'énergie d'interaction dipolaire vaut $-\alpha/2R^4$ où $\alpha = 9/2$ est la polarisabilité de l'atome H dans l'état fondamental. Indiquons également que ce potentiel présente un minimum qui vaut $E_0 - 5.8 \cdot 10^{-5}$ en unité atomique pour $R = 12.6 a_0$ (voir la figure 3.1).

3.2.2 Quantification de Bohr Sommerfeld

La méthode JWKB conduit à la condition de quantification de Bohr Sommerfeld qui s'écrit :

$$\oint p(R) dR = \left(v + \frac{3}{4}\right) h, \quad (3.7)$$

où $p(R)$ est l'impulsion classique du système :

$$p(R) = \sqrt{2m(E_v - V(R))}. \quad (3.8)$$

m est la masse réduite et v est le nombre quantique associé au niveau considéré. Les valeurs a priori possibles pour v sont 0, 1, 2... Ici, la forme du potentiel implique la présence d'un facteur 3/4 à la place du facteur 1/2 habituel [29] dans l'expression de la condition de quantification de Bohr Sommerfeld. Si les points a et b sont les bornes classiques du mouvement définis par $V(a) = V(b) = E_v$, on peut écrire la condition de quantification sous la forme :

$$I_v(b) = \int_a^b \sqrt{V(b) - V(R)} dR = \frac{(v + \frac{3}{4})h}{\sqrt{2m}}. \quad (3.9)$$

3.2.3 Etude de l'intégrale d'action

Calcul asymptotique

Dans la zone asymptotique du potentiel, où b tend vers de grandes valeurs, on a :

$$E_v = V(b) \simeq -\frac{9}{4b^4} + E_0 \quad (3.10)$$

Donc l'énergie de liaison E_l vaut approximativement :

$$E_l = E_0 - E_v \simeq \frac{9}{4b^4}. \quad (3.11)$$

D'autre part, on peut connaître le comportement de l'intégrale I_v pour de grandes valeurs du point de rebroussement classique b :

$$\begin{aligned} I_v(b) &= \int_a^b \sqrt{V(b) - V(R)} dR \\ &\simeq \int_a^{b_i} \sqrt{V(b) - V(R)} dR + \frac{3}{2} \int_{b_i}^b \sqrt{\frac{1}{R^4} - \frac{1}{b^4}} dR \end{aligned} \quad (3.12)$$

où b_i est un point à partir duquel on peut considérer que le potentiel est en $-1/R^4$. On appelle $I_{cst}(b_i)$ la première intégrale indépendante de b pour b_i assez grand, et on étudiera le comportement du deuxième membre. On considère alors l'intégrale $I(b)$:

$$I(b) = \frac{3}{2} \int_{b_i}^b \sqrt{\frac{1}{R^4} - \frac{1}{b^4}} dR. \quad (3.13)$$

Pour calculer $I(b)$, on fait le changement de variable $y = R/b$ et ensuite on intègre par partie. On obtient alors :

$$I(b) = \frac{3}{2b} \left(\frac{\sqrt{1 - b_i^4/b^4}}{b_i/b} - 2 \int_{b_i/b}^1 \frac{y^2}{\sqrt{1 - y^4}} dy \right). \quad (3.14)$$

Dans la limite où $b \rightarrow \infty$, le développement asymptotique [53] à l'ordre 1 en $1/b$ de $I(b)$ donne

$$I(b) \simeq \frac{3}{2b_i} - \frac{3A}{b} \quad (3.15)$$

avec

$$A = \int_0^1 \frac{y^2}{\sqrt{1 - y^4}} dy = \frac{\sqrt{2}\pi^{3/2}}{[\Gamma(\frac{1}{4})]^2}. \quad (3.16)$$

On note que $3A = 1.797$. Enfin, on en déduit le comportement asymptotique de $I_v(b)$:

$$I_v(b) \simeq I_{cst}(b_i) + \frac{3}{2b_i} - \frac{3A}{b} \quad (3.17)$$

En exprimant b en fonction de E_l et I_v en fonction de m grâce aux éq. (3.11) et (3.9), on aboutit pour $v=1$ à une loi de la forme :

$$E_l^{1/4} = -C_1 \frac{1}{\sqrt{2m}} + C_2 \quad (3.18)$$

où

$$C_1 = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\pi}{3A} \frac{7}{4} = 3.747 \text{ et } C_2 = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{3A} \left(I_{cst}(b_i) + \frac{3}{2b_i} \right),$$

qui montre que l'approximation semiclassique prévoit un comportement linéaire entre $E_l^{1/4}$ et $1/\sqrt{2m}$, de pente donnée par C_1 .

Calcul numérique

Dans le cas où $V(R)$ est donnée par l'éq. (3.6), on calcule numériquement $I_v(b)$; le résultat est représenté sur la figure 3.6. Le résultat numérique de la valeur de l'intégrale $I_v(b)$ a été ajusté (voir figure 3.6), et il y a un bon accord entre le résultat numérique et la prédiction analytique. La saturation de l'intégrale $I_v(b)$ aux grandes valeurs de b assure l'existence d'un nombre fini d'états liés dans le potentiel. De plus, l'équation (3.9) montre que le nombre d'états liés augmente avec la masse réduite du système. Ce qui signifie que pour un état lié considéré, il existe une masse critique pour le système en dessous de laquelle cet état lié disparaît.

3.2.4 La méthode du *shooting*

Dans le cas où $V(R)$ est le potentiel de Landau, on peut résoudre numériquement l'équation de Schrödinger grâce à la méthode du *shooting*. Les résultats de ces calculs nous ont été fournis par J. Carbonell et R. Lazauskas et sont portés sur la figure 3.7.

3.2.5 Comparaison des résultats semi classiques et quantiques

L'ensemble des résultats, c'est à dire :

- la résolution exacte (voir Section 3.1),
- l'approche semiclassique appliquée au potentiel de Landau (voir Section 3.2.3),
- l'approche quantique appliquée au potentiel de Landau (voir Section 3.2.4)

est reporté sur la figure 3.7, où on a porté $E_l^{1/4}$ en fonction de $1/\sqrt{M}$ (en effet, m est la masse réduite du système à deux corps atome+noyau donc $2m = M$ si on néglige la masse de l'électron par rapport à celle du noyau). D'après le résultat des calculs semiclassiques (3.18), on s'attend à un comportement linéaire entre $E_l^{1/4}$ et $1/\sqrt{M}$. Pour de grandes masses, les énergies calculées par les modèles quantiques et semiclassiques présentent un comportement linéaire conforme aux résultats exacts. En revanche, pour $M \leq 2500$, la méthode semiclassique n'est plus valable.

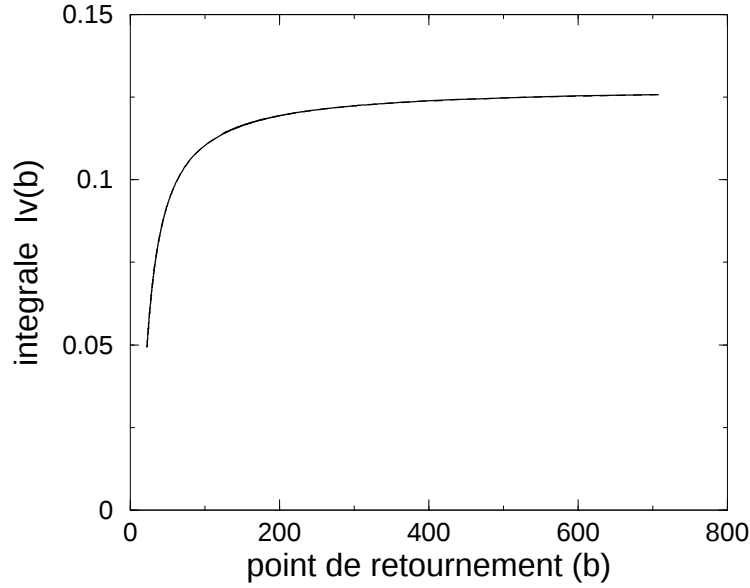


FIG. 3.6 – L'intégrale $I_v(b)$ a été calculé numériquement à l'aide de Maple. Un ajustement pour $v=1$ de la courbe par l'équation $y(x) = B_{num} + A_{num}/x$ donne $B_{num} = 0.128$ et $A_{num} = -1.793$; un calcul asymptotique de l'intégrale donne $A_{th} = 3A = -1.797$ (voir l'équation (3.15)).

Les résultats du calcul quantique (résolution numérique par la méthode du *shooting*) présentent un bon comportement. Seule une approche quantique permet de comprendre l'arrondi de la courbe pour $1/\sqrt{M} \geq 0.023$. Le décalage entre les trois séries de résultats est lié au fait que le potentiel de Landau est un modèle qui sous-estime les énergies de liaison. Par conséquent il est impossible de prévoir la masse limite correcte pour avoir un état excité. Pour obtenir une meilleure approximation, il faut tenir compte du profil détaillé du potentiel d'interaction, on peut par exemple utiliser la méthode du shooting sur le potentiel de Born Oppenheimer.

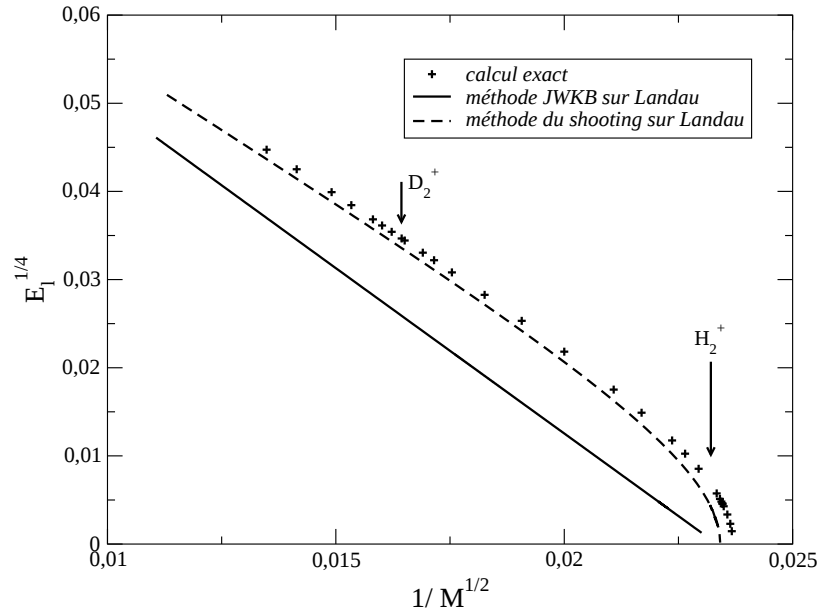


FIG. 3.7 – Cette figure représente l'énergie de liaison à la puissance $1/4$ en fonction de la racine carrée de la masse en u.a. Les résultats de l'approximation JWKB ont été calculé à partir de la relation (3.12). Une régression linéaire sur les points calculés par la résolution exacte appartenant au domaine de validité de l'approximation semiclassique conduit à une droite dont la pente vaut -3.78 alors que le calcul asymptotique (3.18) prévoit une pente de -3.75 .

Chapitre 4

La photodissociation de H_2^+

La photodissociation de l'ion moléculaire H_2^+ est un problème qui a déjà été étudié tant du point de vue théorique [25, 59] que du point de vue expérimental [7]. En effet, en 1968, G. Dunn a publié le calcul de la section efficace de photodissociation pour chacun des 19 niveaux vibrationnels vers les états du premier continuum au dessus de la limite de dissociation $N=1$ [25, 59]; et en 1972, il a mené une expérience de photodissociation [7]. Au cours de ce chapitre, nous allons reprendre le calcul de la section efficace de photodissociation de la molécule H_2^+ pour les quatre premiers niveaux vibrationnels de symétrie $^1S^e$. L'intérêt de ce travail est double :

- d'une part, il permet de vérifier la validité de la mise en oeuvre numérique de la méthode globale exposée au chapitre 2 en comparant nos résultats avec ceux de G. Dunn,
- d'autre part, il permet de compléter les résultats de G. Dunn sur la photodissociation des états $^1S^e$, en incluant les contributions de toutes les limites de dissociation, et pas seulement de la première.

Par ailleurs, la photodissociation de l'ion moléculaire H_2^+ est un sujet que nous allons aborder à nouveau au cours du chapitre 7 dans le cadre de notre projet expérimental de spectroscopie vibrationnelle. En effet, nous avons besoin de photodissocier les ions H_2^+ , confinés dans une trappe à ions, qui sont dans un état vibrationnel $^1S^e$, $v \neq 1$. Dans la dernière section de ce chapitre, nous présentons quelques ordres de grandeurs sur ce thème.

4.1 La section efficace de photodissociation

On considère le système moléculaire H_2^+ dans un état initial lié $|\Psi_v\rangle$ d'énergie E_v et de symétrie $^1S^e$. Ce système est soumis à un champ électromagnétique $\mathbf{F}$ polarisé linéairement dans la direction $\mathbf{u}_z$. La composante de l'opérateur dipolaire électrique le long de cet axe est $d_0 = qa_0(1+\varepsilon)r_0$ (voir chapitre 2). Nous avons montré que les règles de sélection dipolaires électriques autorisent alors une transition à un photon $\hbar\omega$ entre les états $^1S^e$ et les états $^1P^o$ avec $M = 0$. La conservation de l'énergie nous impose la condition $E = E_v + \hbar\omega$,

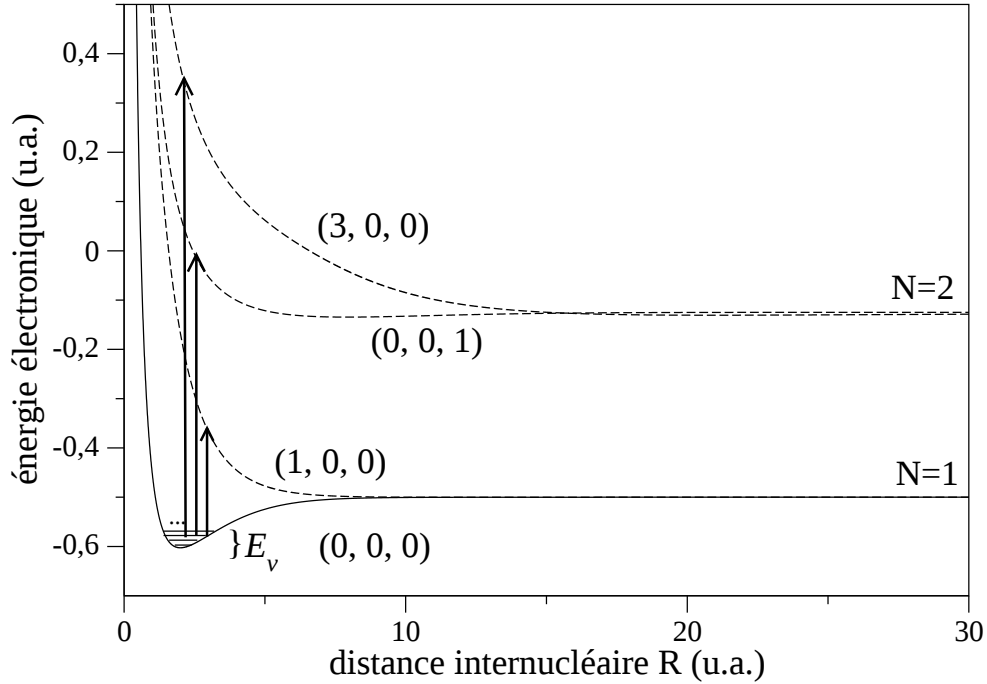


FIG. 4.1 – Le processus de photodissociation peut être visualisé à l'aide des courbes électroniques de B.O. On ne représente que les courbes corrélées à la première et à la deuxième limite de dissociation qui interviennent au cours du processus. Chaque courbe est indexée suivant la nomenclature de B.O. (voir la section 1.4.1 du chapitre 1). La courbe en trait plein supporte les états liés de symétrie $^1S^e$. La photodissociation à un photon peut porter un état lié vers un état de symétrie $^1P^o$ (états portés par les courbes en tirets) à une énergie supérieure à la limite de dissociation. Ces courbes électroniques nous permettent de prévoir les domaines d'énergie dans lesquels le processus de photodissociation est le plus efficace.

où E est l'énergie finale du système dans l'état $^1P^o$. A partir de l'expression (2.29), nous pouvons écrire la section efficace de photodissociation sous la forme :

$$\sigma(\hbar\omega) = \frac{4\pi^2 a_0^3}{\hbar c} (1 + \epsilon)^2 \hbar\omega \left| \langle \Psi_o^{10}(E) | r_0 | \Psi_v \rangle \right|^2, \quad (4.1)$$

où $|\Psi_o^{10}(E)\rangle$ est un état du continuum normalisé par unité d'énergie, de symétrie $^1P^o$.

4.2 Les paramètres du calcul numérique

Nous avons calculé la section efficace de photodissociation des quatre premiers états liés de symétrie $^1S^e$. Le tableau 4.1 récapitule les caractéristiques du calcul numérique du vecteur propre associé à chaque état de $v = 0$ à $v = 3$ et aussi le calcul numérique des matrices A et B des états $^1P^o$. Nous avons choisit une base qui permet de bien décrire les états $^1S^e$ puisque nous obtenons une incertitude de 10^{-13} en unité atomique sur le niveau

d'énergie. Les paramètres variationnels optimisés sont tel que (voir le paragraphe a) de la section 1.2.3) :

- $\alpha_s = 1$ indique que l'échelle des mouvements électroniques est de l'ordre d'une unité atomique.
- $\beta_s = 9.2$ indique que l'échelle des mouvements des protons est beaucoup plus petite, de l'ordre d'un dixième d'unité atomique.

Par ailleurs, nous savons que la distance internucléaire pour H_2^+ dans son état fondamental est de l'ordre de 2 u.a., ainsi les échelles de longueur que nous obtenons pour les mouvements électroniques et nucléaires de l'état $^1S^e$ suggèrent que la fonction d'onde du système moléculaire est une combinaison symétrisée de deux fonctions d'onde 1s de l'atome d'hydrogène. Afin de visualiser le profil de la fonction d'onde des niveaux $v = 0$ à $v = 3$ de l'état $^1S^e$, nous avons tracé une coupe du carré des fonctions d'onde en fonction de la distance internucléaire. Nous avons choisi de placer l'électron sur un noyau car la probabilité de présence d'un électron dans l'état 1s est maximum en un tel point. Notre démarche de calcul est similaire à celle qui a été présentée au cours de la section 3.1.2.

	$ \Psi_v\rangle, v = 0...3$	$^1P^o$
incertitude sur le niveau d'énergie	10^{-13} en u.a.	
troncature de la base $N \times N_x$	52 x 24	52 x 24
taille de la base N_{tot}	11 347	22 175
largeur de la matrice A	761	2 483
mémoire informatique utilisée pour la matrice A	59 Mo	707 Mo
mémoire informatique utilisée pour la matrice B	6 Mo	93 Mo
α	1.0	1.2
β	9.2	13.4
θ	0	0.20

TAB. 4.1 – Récapitulatif des caractéristiques du calcul numérique des niveaux $v = 0$ à $v = 3$ de l'état $^1S^e$ et des matrices A et B des états $^1P^o$.

v	énergie (u.a.)
0	−.597 139 063 123 4
1	−.587 155 679 212 7
2	−.577 751 904 595 5
3	−.568 908 498 966 7

TAB. 4.2 – Energie des niveaux $v = 0$ à $v = 3$ de l'état $^1S^e$ en unités atomiques.

On rappelle l'expression de la fonction d'onde d'un état $^1S^e$:

$$\Psi^{00}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{8\pi^2}} \Phi_0^{00}(x, y, z). \quad (4.2)$$

Cette fonction d'onde s'écrit comme une combinaison linéaire des fonctions de la base symétrisée $|n_x, n_y, n_z\rangle^+$:

$$|\Phi\rangle = \sum_{n_x=0}^{N_x} \sum_{n_z=0}^N \sum_{n_y=0}^{n_z} C(n_x, n_y, n_z) |n_x, n_y, n_z\rangle^+, \quad (4.3)$$

avec $n_x + n_y + n_z \leq N$. Par conséquent, la fonction $\Phi_0^{00}(x, y, z)$ s'écrit :

$$\Phi_0^{00}(x, y, z) = \sum_{n_x=0}^{N_x} \sum_{n_z=0}^N \sum_{n_y=0}^{n_z} C(n_x, n_y, n_z) \chi_{n_x}^\alpha(x) \left[\chi_{n_y}^\beta(y) \chi_{n_z}^\beta(z) + \chi_{n_z}^\beta(y) \chi_{n_y}^\beta(z) \right]. \quad (4.4)$$

Nous choisissons de placer l'électron sur le noyau 1, nous obtenons $x = y = 0$ et $z = 2R$, où R est la distance entre les noyaux. Physiquement, la quantité $|\Phi_0^{00}(R)|^2$ représente la probabilité de présence de l'électron sur le noyau 1 ($r_1 = 0$) pour une distance internucléaire égale à R . Notre tracé ne présente aucune normalisation particulière. Les résultats sont reportés sur la figure 4.2 et mettent en évidence l'existence de $v + 1$ lobes à la fonction d'onde vibrationnelle.

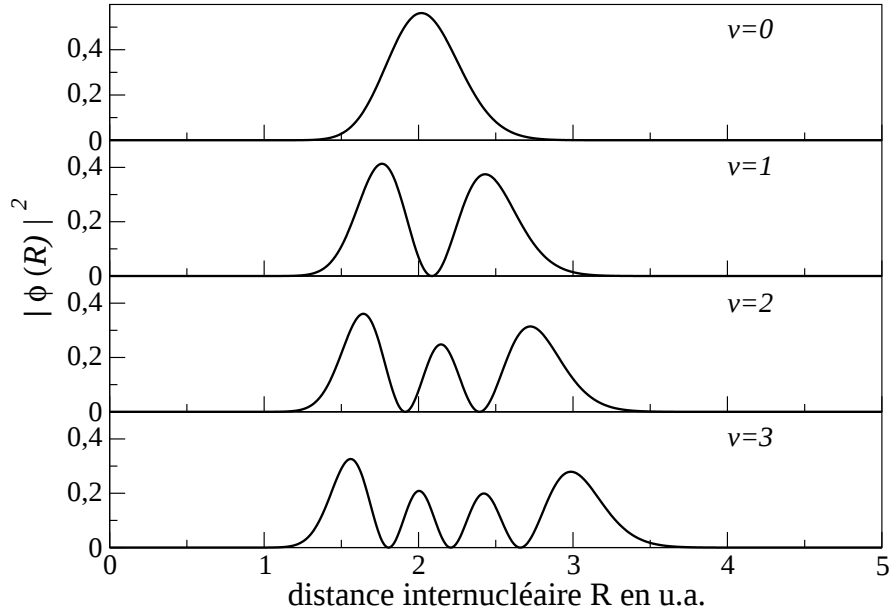


FIG. 4.2 – Coupe du carré de la fonction d'onde du système lorsque l'électron est fixé sur un noyau.

4.3 Calcul par la méthode globale

4.3.1 Les résultats numériques

Dans un premier temps nous calculons la section efficace de photodissociation grâce à la méthode globale. Les étapes de la résolution sont exposées en détail dans le chapitre 2. On rappelle que cette méthode de calcul repose essentiellement sur le calcul de la fonction $Q_{vv}(E)$ définie par la relation (2.34). Cette méthode de résolution présente l'avantage d'être basée sur des opérations matricielles où la seule approximation qui est faite est la troncature de la base. En contrepartie, elle présente l'inconvénient d'être coûteuse en terme de temps de calcul puisque la fonction $Q_{vv}(E)$ doit être calculée pour chaque énergie du photon $\hbar\omega$ donnée (en effet on a $E = E_v + \hbar\omega$). De plus, elle doit être indépendante vis à vis d'une variation des paramètres α_p , β_p et θ_p . Ainsi, il existe une longue phase d'optimisation des paramètres variationnels. Lorsque les paramètres variationnels sont bien choisis, le calcul numérique est convergé et le résultat physique ne dépend plus d'une variation de ces paramètres. On a choisi $\alpha_p = 1.2$, $\beta_p = 13.4$ et $\theta_p = 0.20$.

Les résultats numériques sont reportés sur la figure 4.3. Pour un état rovibrationnel initial d'énergie donnée, le niveau dissociatif $^1P^o$ atteint dépend de la longueur d'onde du photon absorbé. Grâce aux courbes électroniques de B.O. (voir la figure 4.1), on constate alors que dans le domaine des grandes longueurs d'onde, le processus de photodissociation mène les états $^1S^e$ vers les états $^1P^o$ corrélés à la première limite de dissociation. Alors que dans le domaine des longueurs d'onde plus courtes, ce sont les états $^1P^o$ corrélés à la deuxième limite de dissociation, puis à la troisième, qui seront plus favorablement atteints. Cette interprétation est compatible avec les valeurs des maxima observés sur la figure 4.3 dans un domaine de petites ou de grandes longueurs d'ondes. En effet, on appelle respectivement les points a et b , les positions du maximum de la courbe de $\sigma(\hbar\omega)$ dans un domaine de grandes puis de courtes longueur d'onde. Dans le tableau 4.3, on reporte les valeurs des deux points a et b et on donne en unités atomiques la valeur de $\sigma(\hbar\omega)$ qui y correspond. On constate en effet, que le point a est dans un domaine énergétique où l'état $^1P^o$ final appartient à la courbe B.O. $(1, 0, 0)$ et le point b est dans un domaine énergétique où l'état $^1P^o$ final appartient à la courbe B.O. $(0, 0, 1)$.

4.3.2 Comparaison avec les résultats de G. Dunn

Sur la figure 4.3, nous comparons les résultats de nos calculs avec ceux de G. Dunn [25, 59]. Tout d'abord, nous constatons que dans un domaine d'énergie où les photons absorbés sont inférieurs à 0.5 u.a. nos résultats sont en parfait accord. Cependant, le calcul de G. Dunn ne révèle pas le même comportement pour des photons plus énergétiques.

G. Dunn a développé ses calculs dans le cadre de l'approximation de Born Oppenheimer. Il a considéré la photodissociation des états rovibrationnels supportés par la courbe électronique $(0, 0, 0)$ (voir la figure 4.1) vers les états portés par la courbe $(1, 0, 0)$ uniquement.

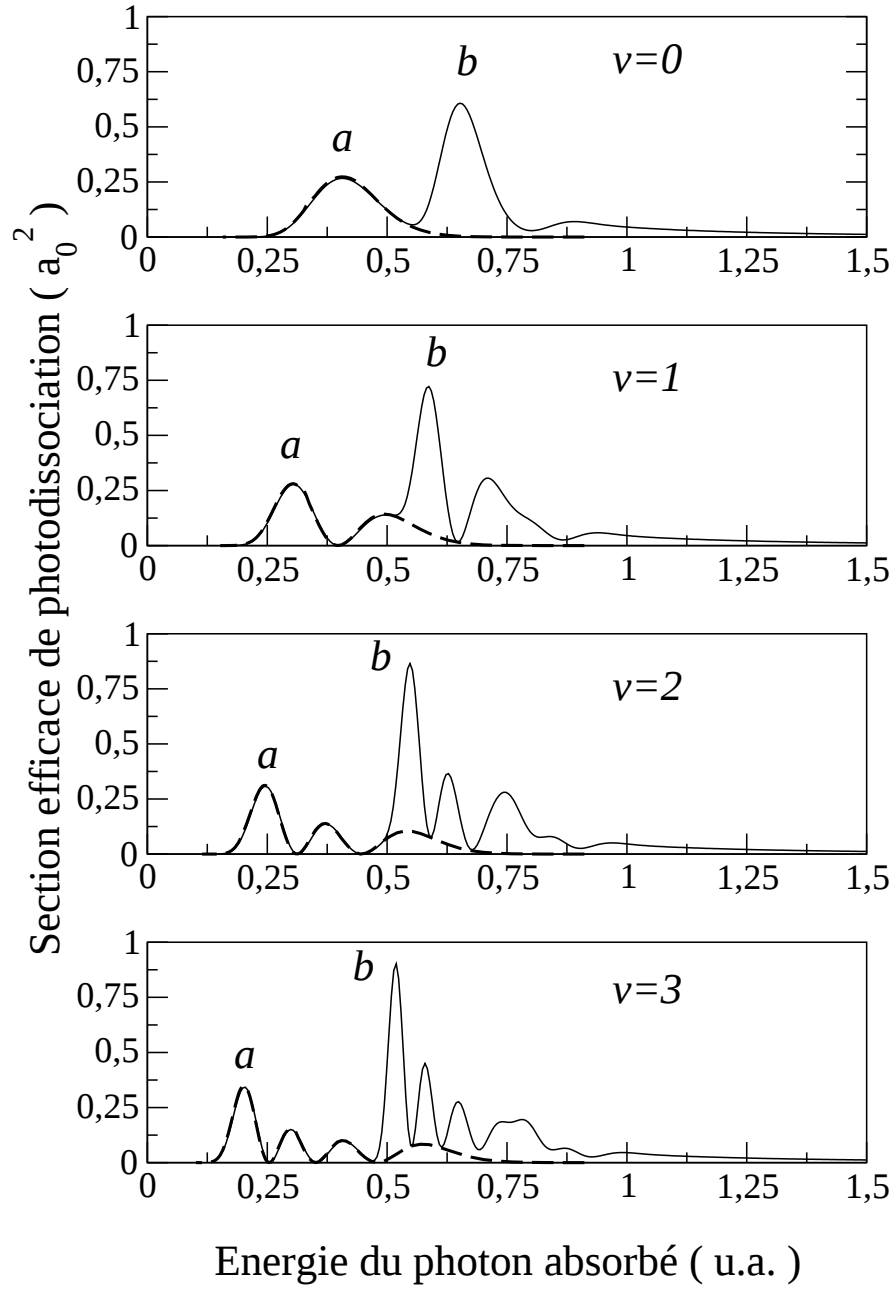


FIG. 4.3 – Section efficace de photodissociation des états liés $v = 0$ à $v = 3$ dans l'état $1S^e$ de H_2^+ . La courbe en trait plein est le résultat du calcul par la méthode globale. La courbe en tirets est le résultat de G. Dunn [59]. On remarque que les deux calculs sont compatibles dans le domaine des faibles énergies. Cependant, le calcul de G. Dunn ne révèle pas le comportement de la section efficace de photodissociation pour des photons dont l'énergie est supérieure à 0.5 u.a..

	a			b		
	$\hbar\omega(u.a.)$	$E(u.a.)$	$\sigma(u.a.)$	$\hbar\omega(u.a.)$	$E(u.a.)$	$\sigma(u.a.)$
$v = 0$	0.407	-0.190	0.266	0.652	0.055	0.607
$v = 1$	0.307	-0.280	0.277	0.587	0.000	0.722
$v = 2$	0.248	-0.330	0.308	0.548	-0.030	0.865
$v = 3$	0.204	-0.365	0.342	0.518	-0.051	0.904

TAB. 4.3 – Les points *a* et *b* sont deux maxima de la section efficace de photodissociation dans deux domaines d'énergie différents. On exprime la position des points *a* et *b* en fonction de l'énergie du niveau dissociatif atteint E (en *u.a.*) et en fonction de l'énergie du photon absorbé (en *u.a.*). Pour obtenir la longueur d'onde du photon, on utilise la conversion $\hbar\omega = 2\pi\hbar c/\lambda$. La section efficace de photodissociation $\sigma(\hbar\omega)$ est donnée en unité atomique c'est à dire en a_0^2 .

Il néglige ainsi tous les autres états qui pourraient être susceptibles d'être atteints avec des photons assez énergétiques, comme par exemple ceux qui sont portés par les courbes $(0, 0, 1)$ et $(3, 0, 0)$. Par conséquent, les hypothèses de G. Dunn limitent la validité de ses calculs à des photons d'énergie inférieure à environ 0.5 *u.a.*.

4.4 Résolution par la méthode spectrale

Dans l'objectif de conforter ces conclusions, nous utilisons la méthode spectrale exposée en détail dans le chapitre 2. En effet, nous avons montré que cette méthode de résolution permet de connaître la contribution de chaque état propre de $H(\theta)$ de symétrie $^1P^o$ dans la détermination de la quantité physique recherchée. Nous rappelons le résultat :

$$\sigma(\hbar\omega) = \frac{4\pi a_0^3}{\hbar c} \hbar\omega \sum_i \mathcal{F}_i(\epsilon_i). \quad (4.5)$$

où la somme sur i porte sur tous les états $^1P^o$, et la fonction $\mathcal{F}_i(\epsilon_i)$ est un profil de Fano de paramètre q_i défini dans le chapitre 2. Ainsi, la section efficace à l'énergie $\hbar\omega$ est la somme des contributions dues à chaque état propre de l'Hamiltonien des états $^1P^o$. Pour effectuer le calcul numériquement, nous devons tout d'abord diagonaliser l'Hamiltonien complexe $^1P^o$. Ensuite, connaissant les énergies et les états propres, nous calculons le paramètre q_i du profil de Fano pour chaque état propre $^1P^o$ obtenu. Puis, nous calculons les fonctions $\mathcal{F}_i(\epsilon_i)$ pour chaque valeur de l'énergie $\hbar\omega$. La section efficace s'obtient finalement en sommant les profils de Fano $\mathcal{F}_i(\epsilon_i)$.

Ce calcul présente l'avantage d'être rapide numériquement puisque l'Hamiltonien des états $^1P^o$ n'est calculé qu'une seule fois indépendamment de la valeur de l'énergie $\hbar\omega$. Ce-

pendant, par son implémentation numérique, elle présente l'inconvénient d'être incomplète et donc moins exacte que la méthode globale. En effet, elle nécessite une étape de calcul supplémentaire par rapport à la méthode globale : la diagonalisation numérique de l'Hamiltonien des états $^1P^o$. Cette diagonalisation, bien que très efficace, nous fournit quelques dizaines voire quelques centaines de valeurs propres (et les états propres associés) autour d'une énergie donnée. Avec les capacités de nos calculateurs, nous arrivons à obtenir jusqu'à environ 120 vecteurs propres (à comparer à une taille de base de l'ordre de 22 000 vecteurs ; voir le tableau 4.1). Néanmoins, la méthode spectrale reste une approche intéressante car elle présente la possibilité d'étudier séparément la contribution de chaque état $^1P^o$ à la section efficace de photodissociation à l'énergie $\hbar\omega$.

4.4.1 Les résultats numériques

Le spectre des états $^1P^o$ de H_2^+ contient deux catégories d'états : les états liés et les états du continuum. Parmi les états du continuum, il peut y avoir des états partiellement liés, les résonances. Dans cette section, nous présentons les caractéristiques de l'influence de chaque catégorie d'état sur la section efficace de photodissociation, et nous allons calculer $\sigma(\hbar\omega)$ en considérant tout le spectre des états $^1P^o$ que nous obtenons numériquement.

Tout d'abord, on sait qu'il existe au moins un état lié avec une énergie de liaison qui vaut $E_l = 1.148 \cdot 10^{-5} \text{ u.a.}$ [28], cet état est très proche de la limite de dissociation $N = 1$, il correspond à un niveau rovibrationnel supporté par la courbe B.O. (1, 0, 0). En considérant le principe de Franck-Condon, nous estimons que cet état est très peu couplé aux niveaux vibrationnels $v \leq 3$. Par ailleurs, notre sujet d'étude porte sur le processus de photodissociation, ainsi, nous nous intéressons surtout aux états $^1P^o$ qui ont une énergie supérieure à la limite de dissociation. De plus, notre méthode de résolution numérique nous fournit des états propres autour d'une énergie donnée. Nous choisissons de calculer les états propres qui ont une énergie située au dessus de la limite de dissociation $N = 1$. Finalement, nous négligeons le spectre des états liés de symétrie $^1P^o$.

Ensuite, la deuxième catégorie d'états correspond aux états du continuum. Cependant, sous la limite de dissociation $N = 2$, la courbe B.O. (0, 0, 1) présente un minimum, elle est donc susceptible de supporter quelques résonances. Nous avons cherché la position et la largeur de ces résonances en utilisant la méthode de la rotation complexe présentée au chapitre 2. Pour cela, nous avons calculé les valeurs propres de l'Hamiltonien complexe des états $^1P^o$ en optimisant tour à tour chaque paramètre variationnel α_p , β_p et θ_p . Mais il se trouve que nous n'avons pas obtenu les largeurs car elles sont inférieures à notre incertitude numérique, c'est à dire environ 10^{-11} u.a. . Les résultats numériques sont présentés sur la figure 4.4 et les positions des résonances sont reportées dans le tableau 4.4. En considérant le principe de Franck-Condon, nous estimons que ces résonances sont très peu couplées aux niveaux vibrationnels $v \leq 3$. Ainsi, nous les négligeons dans le cadre de cette étude.

Finalement, le spectre des états $^1P^o$ de H_2^+ dans le domaine d'énergie qui nous intéresse

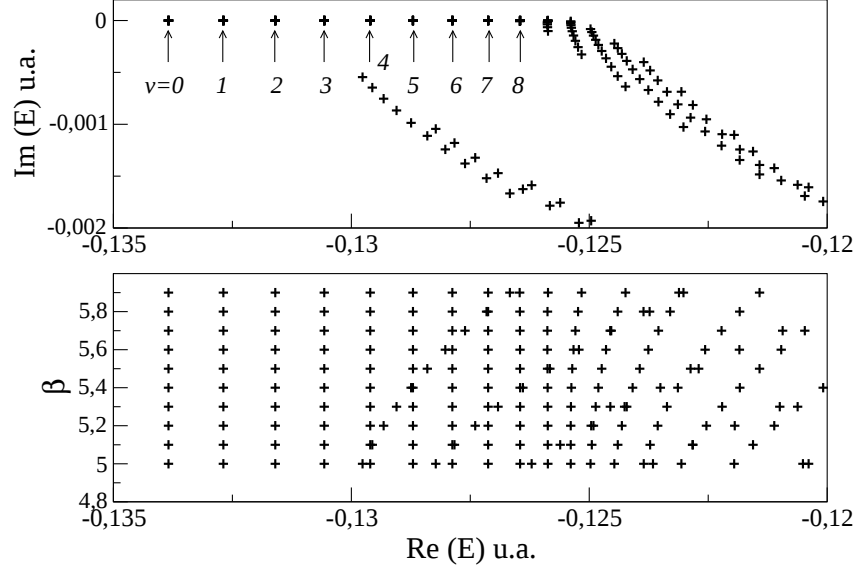


FIG. 4.4 – Spectre de l’Hamiltonien complexe des états $^1P^o$ de l’ion moléculaire H_2^+ autour de la limite de dissociation $N = 2$. La taille de la base est $N_{tot} = 22\,175$. Les paramètres variationnels optimisés sont $\alpha_p = 1.5$ et $\beta_p = 5.5$ et $\theta_p = 0.05$. Sur la figure du haut les énergies sont représentées dans le plan complexe avec $\theta_p = 0.05$. On distingue très clairement au moins 9 résonances. Sur la figure du bas, on constate que la position des résonances est indépendante de β_p à 10^{-10} près.

v	énergie (u.a.)	v	énergie (u.a.)	v	énergie (u.a.)
0	-.133 841 940 2	3	-.130 568 678 0	6	-.127 877 976 5
1	-.132 689 770 2	4	-.129 603 542 8	7	-.127 125 065
2	-.131 598 134 7	5	-.128 705 476 1	8	-.126 453 8

TAB. 4.4 – Position en énergie des résonances de symétrie $^1P^o$ sous $N = 2$ (en unité atomique).

est représenté sur la figure 4.5. Nous avons choisi les mêmes paramètres variationnels qu’au cours du calcul de $\sigma(\hbar\omega)$ par la méthode globale, c’est à dire : $\alpha_p = 1.2$, $\beta_p = 13.4$ et $\theta_p = 0.20$. En effet, l’optimisation des paramètres variationnels permet de décrire l’Hamiltonien et le spectre des états $^1P^o$ qui interviennent dans le processus physique. Une fois que ces paramètres sont optimisés, le résultat physique n’en dépend pas. Par conséquent, les paramètres variationnels pertinents dans la méthode globale, restent pertinents dans la méthode spectrale.

Le résultat du calcul de la section efficace de photodissociation grâce à la méthode spectrale est représenté sur la figure 4.6. Nous comparons ce résultat à celui obtenu par

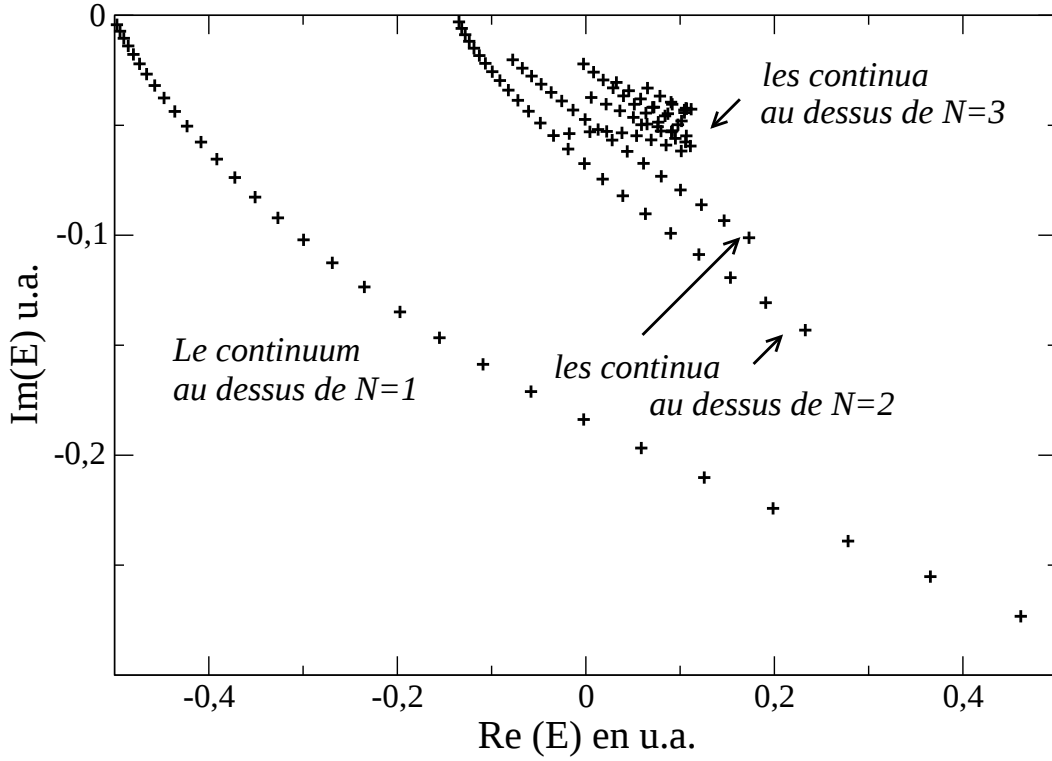


FIG. 4.5 – Energies propres complexes de l'Hamiltonien des états $1P^o$ dans l'ion moléculaire H_2^+ . Les paramètres du calcul sont donnés dans le tableau 4.1. La taille de la base est 22175. On peut distinguer le premier continuum au dessus de $N = 1$ et les deux continua au dessus de $N = 2$. On note que la troncature de la base a discrétisé le continuum.

la méthode globale. Nous remarquons que l'accord entre les deux résultats est tout à fait satisfaisant pour des photons dont l'énergie est inférieure à environ 0.75 u.a. , au delà, la méthode spectrale ne donne pas le bon comportement de la section efficace de photodissociation. Nous pouvons remarquer que dans ce domaine énergétique de photon, le processus photodissocie les états $1S^e$ vers les états $1P^o$ corrélés à la deuxième limite de dissociation, d'après la nomenclature de B.O. Le désaccord entre les deux résultats peut alors s'expliquer de la façon suivante. Dans le cas de la méthode spectrale, le calcul numérique de la section efficace s'opère sur les vecteurs propres de l'Hamiltonien des états $1P^o$. Or, comme nous l'avons déjà dit précédemment, la diagonalisation numérique, bien que très efficace, nous donne quelques états propres autour d'une énergie donnée. Ainsi, comme nous avons limité notre étude à un domaine d'énergie au dessus de la limite de dissociation $N = 1$, nous avons pu décrire les états $1P^o$ qui ont une énergie de l'ordre de $\tilde{E} = -0.2 \text{ u.a.}$. En conclusion, puisqu'on ne décrit pas les états $1P^o$ vers $E = 0.2 \text{ u.a.}$, on ne peut pas espérer que la méthode spectrale nous fournisse un résultat physique satisfaisant dans ce domaine d'énergie.

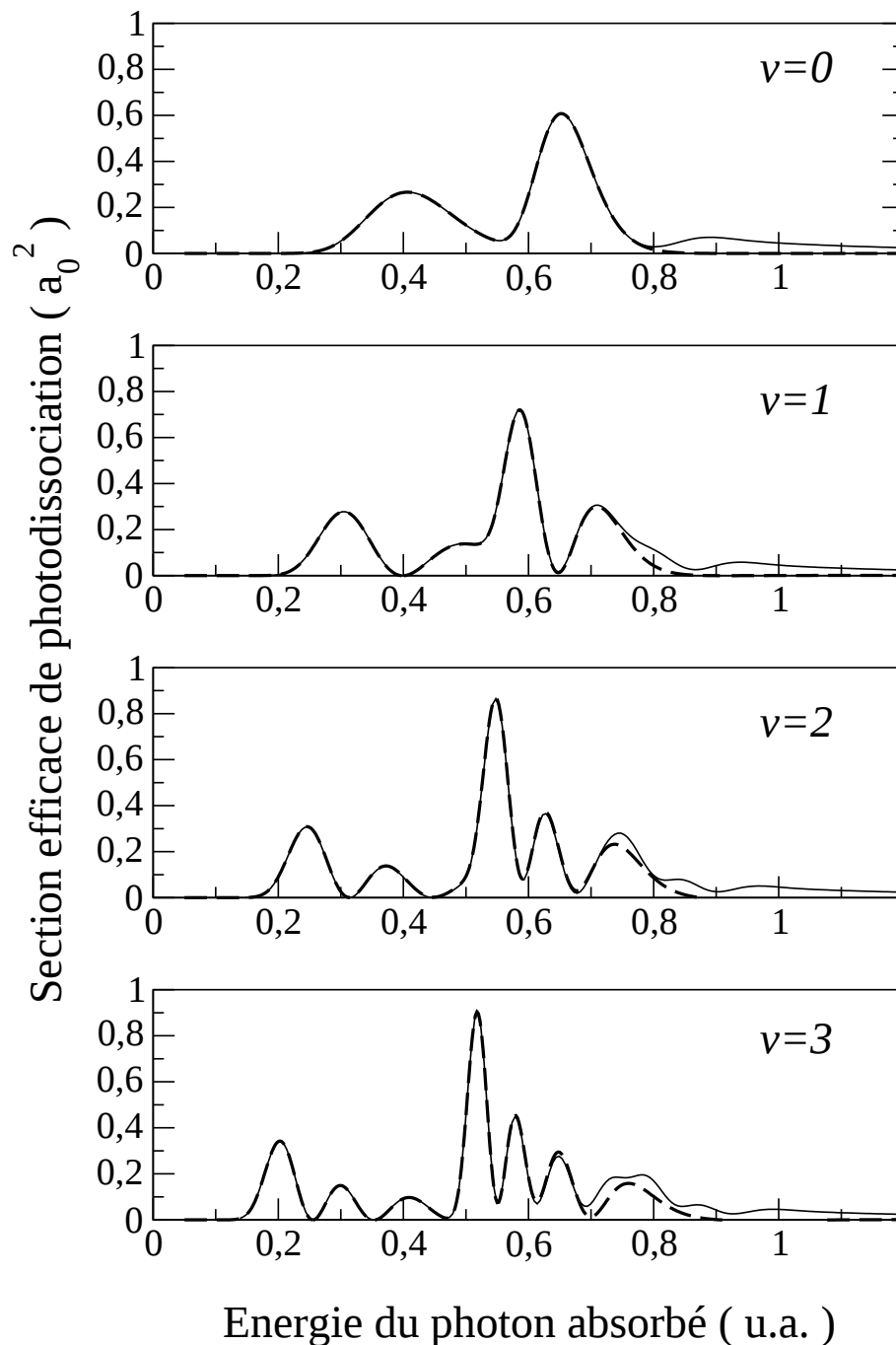


FIG. 4.6 – Section efficace de photodissociation des états liés $v = 0$ à $v = 3$ dans l'état $1S^e$ de H_2^+ . La courbe en trait plein est le résultat du calcul par la méthode globale. La courbe en tirets est le résultat du calcul par la méthode spectrale. On remarque que l'accord est tout à fait satisfaisant pour les photons peu énergétiques. Au delà, pour que la méthode spectrale fournisse des résultats valables, il faudrait préalablement calculer le spectre de l'Hamiltonien des états $1P^o$ pour des énergies supérieures.

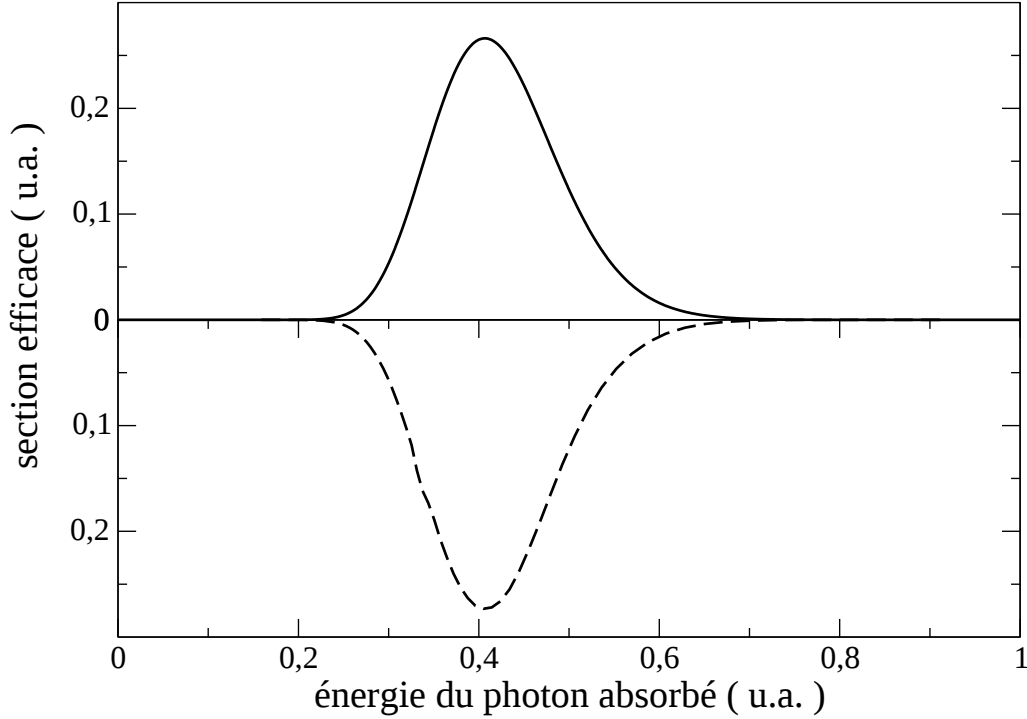


FIG. 4.7 – Contribution du premier continuum corrélé à la limite de dissociation $N = 1$ à la section efficace de photodissociation de l'état lié $v = 0$ dans l'état $^1S^e$ de H_2^+ . Ce résultat est en parfait accord avec celui de G. Dunn (courbe en tirets).

4.4.2 La contribution de chaque continuum : $(1, 0, 0)$ et $(0, 0, 1)$

Dans un premier temps, nous calculons $\sigma(\hbar\omega)$ en considérant uniquement la contribution des états du continuum portés par la courbe B.O. $(1, 0, 0)$ corrélée à la première limite de dissociation (voir la figure 4.1). Pour cela, nous ne resomons dans l'expression (4.5) que les profils de Fano correspondant aux énergies du premier continuum discrétisé. Cette quantité coïncide avec celle calculée par G. Dunn (voir la section 4.3.2). Les résultats sont représentés sur les figures 4.7 à 4.10. Nous remarquons alors qu'il y a un parfait accord entre les résultats de G. Dunn et les nôtres. De plus nous pouvons faire quelques commentaires sur le profil de ces courbes. Tout d'abord, on constate que la structure nodale de la section efficace de photodissociation met en évidence celle de la fonction d'onde de l'état rovibrationnel à partir duquel on effectue la photodissociation (voir la figure 4.2). Par ailleurs, lorsque le niveau rovibrationnel augmente, le maximum de la section efficace augmente aussi. Ce comportement s'explique par le fait que l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire électrique entre l'état initial et l'état final est d'autant plus important que l'état initial est excité. Quant à la position du maximum de la section efficace, elle se déplace vers des énergies $\hbar\omega$ décroissante lorsque v augmente, cela est une conséquence de la conservation de l'énergie : pour un niveau final d'énergie fixée, lorsque E_v augmente, l'énergie photon $\hbar\omega$ diminue.

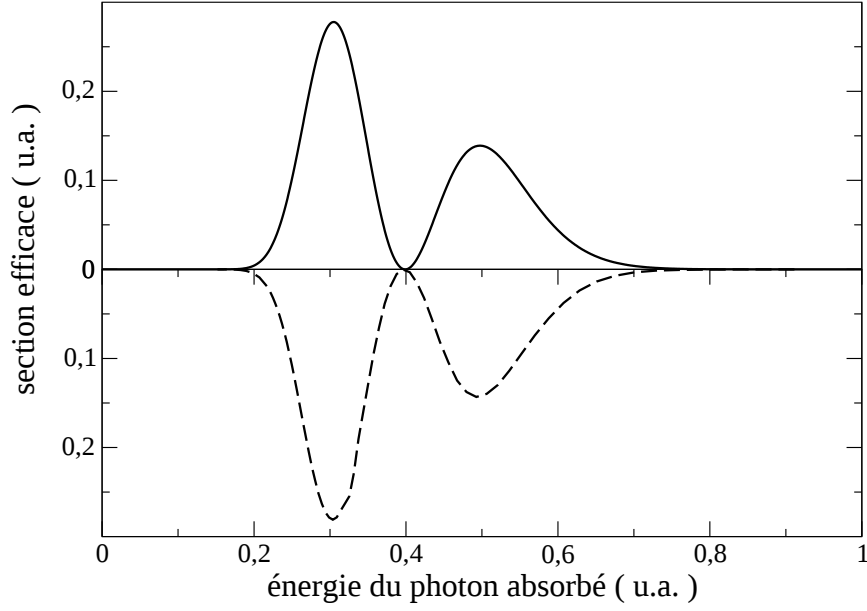


FIG. 4.8 – Comme la figure 4.7, pour l'état lié $v = 1$ dans l'état $^1S^e$ de H_2^2 .

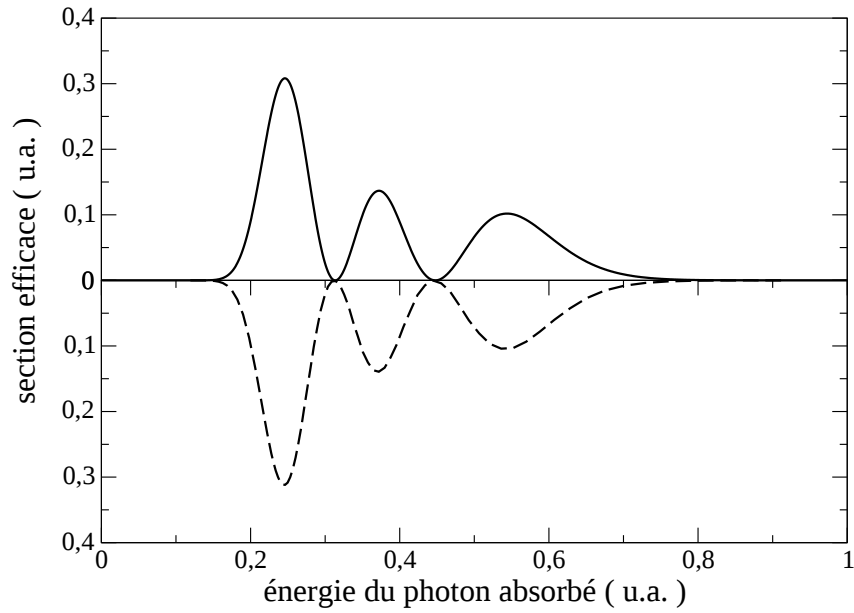


FIG. 4.9 – Comme la figure 4.7, pour l'état lié $v = 2$ dans l'état $^1S^e$ de H_2^2 .

Au cours de la résolution numérique, pour chaque état propre $^1P^o$, nous calculons la quantité $q_i = a_i/b_i$ qui est le paramètre du profil de Fano qui intervient dans la relation (4.5). Les quantités a_i et b_i (voir le chapitre 2) sont respectivement les parties réelle et imaginaire du produit scalaire entre l'état dissociatif final et l'image de l'état initial

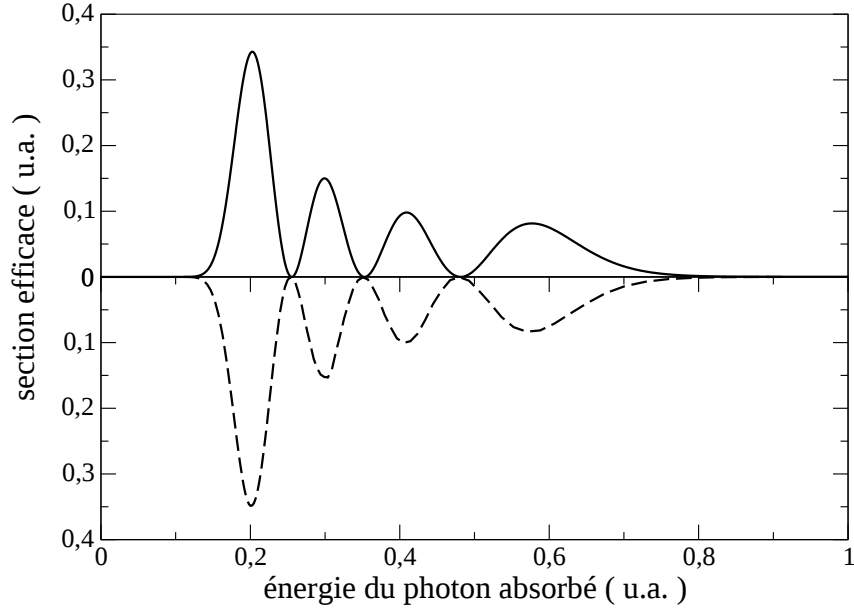


FIG. 4.10 – Comme la figure 4.7, pour l'état lié $v = 3$ dans l'état $^1S^e$ de H_2^2 .

par l'opérateur dipolaire électrique. Par conséquent, il est intéressant d'étudier le comportement de la quantité $a_i^2 + b_i^2$ en fonction de l'énergie du niveau i final considéré. Pour plus de clarté, nous nous intéressons à la section efficace de l'état fondamental $v = 0$. Les résultats sont reportés sur la figure 4.11. Nous remarquons que les valeurs de $a_i^2 + b_i^2$ sont non négligeables pour les seuls états $^1P^o$ qui ont une énergie autour de $-0.2 u.a.$ Pour comprendre ce constat, nous utilisons le modèle de B.O., nous représentons sur la figure 4.11 les courbes électroniques de B.O. qui interviennent dans le processus, nous constatons que les états du continuum qui sont efficacement couplés à l'état rovibrationnel initial sont ceux qui vérifient le principe de Franck Condon.

On peut aussi s'intéresser à la contribution du premier continuum corrélé à la limite de dissociation $N = 2$ qui correspond à la courbe B.O. $(0, 0, 1)$. D'après les résultats exposés sur la figure 4.3 et reportés dans le tableau 4.3, on peut prévoir que les désaccords apparents avec les résultats de G. Dunn sont principalement liés à la contribution de ce continuum à la section efficace, c'est d'ailleurs ce que l'on constate. Les résultats sont représentés sur les figures 4.12 à 4.15, où nous avons tracé la section efficace de photodissociation du niveau $v = 0$ à $v = 3$ en sélectionnant tour à tour chaque continuum.

4.5 Ordre de grandeur expérimental

Au cours du chapitre 7, nous allons présenter notre projet expérimental de spectroscopie vibrationnelle dans l'ion moléculaire H_2^+ . Nous montrerons que notre première étape consiste à confiner dans une trappe à ions, un nuage d'ions moléculaires H_2^+ dans l'état rovibration-

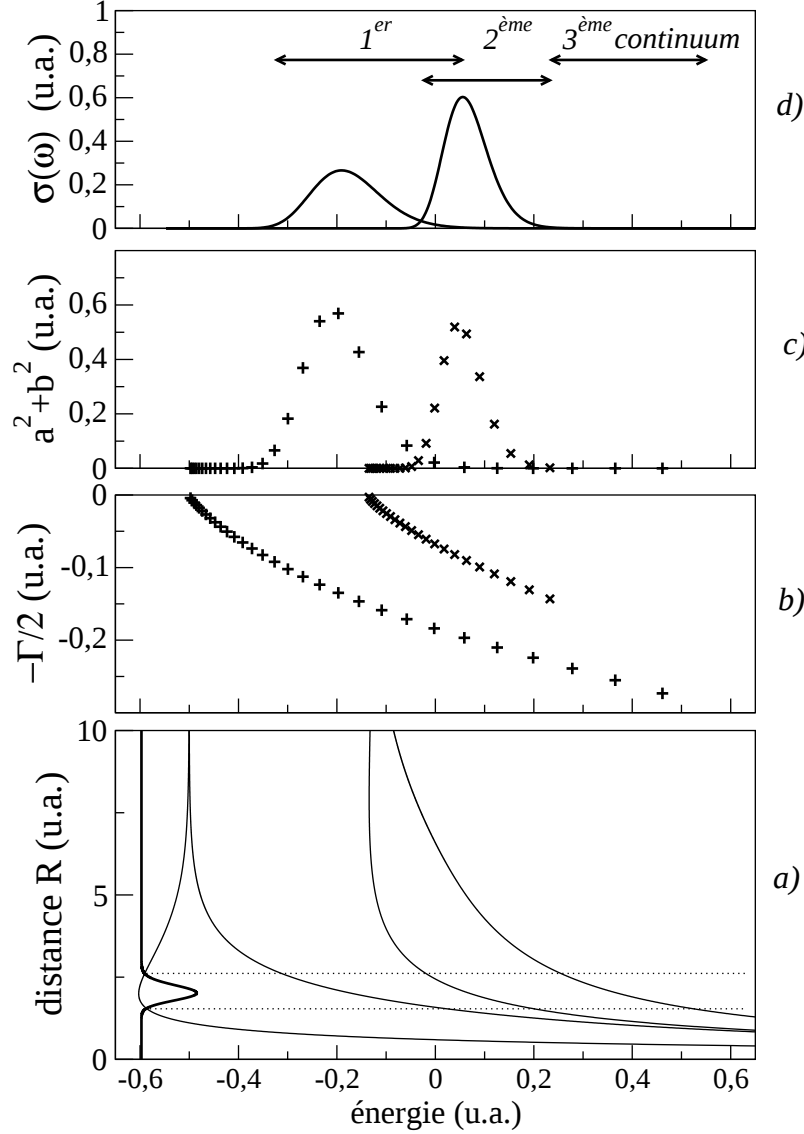


FIG. 4.11 – **Figure a)** : Courbes électroniques de B.O. : $(0,0,0)$, $(1,0,0)$, $(0,0,1)$ et $(3,0,0)$ (courbe en trait fin). Une coupe de la fonction d'onde non normalisée du niveau vibrationnel fondamental $v = 0$ de symétrie $^1S^e$ (voir la section 4.2 et la figure 4.2) y est superposée (courbe en trait épais). **Figure b)** : Spectre des états $^1P^o$ dans le plan complexe après avoir appliqué la méthode de la rotation complexe. L'ordonnée est la partie imaginaire des valeurs propres, l'abscisse correspond à la partie réelle. Les énergies représentées par un + (respectivement x) décrivent le premier (respectivement deuxième) continuum. **Figure c)** : Sélection du premier continuum (points en +) ou du deuxième continuum (points en x). La quantité $a^2 + b^2$ est représentée pour chaque état $^1P^o$ numériquement obtenu appartenant au continuum considéré. **Figure d)** : Contribution de chaque continuum à la section efficace de photodissociation du niveau $v = 0$ de symétrie $^1S^e$.

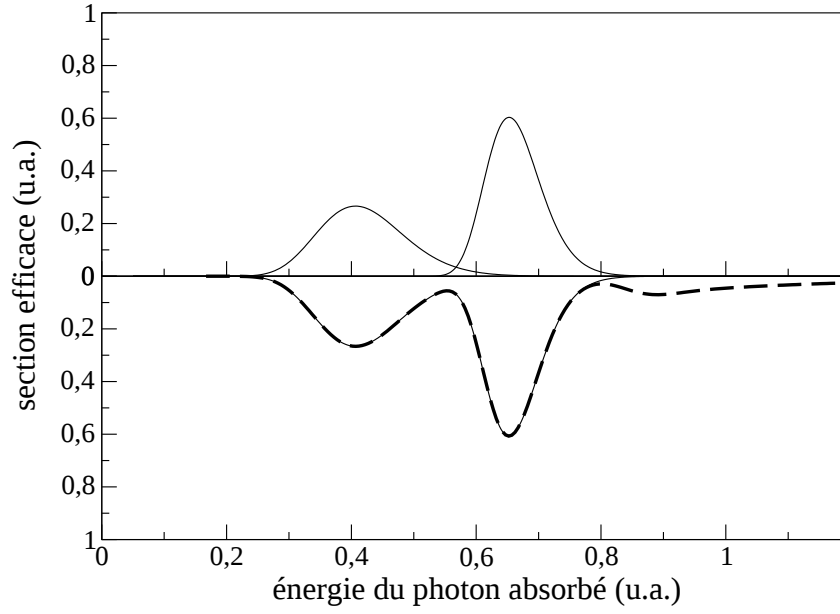


FIG. 4.12 – Sur la figure du haut, on considère la contribution du premier puis du deuxième continuum à la section efficace de photodissociation du niveau $v = 0$. Sur la figure du bas, on somme les contributions (courbe en trait fin) et on compare avec le résultat obtenu grâce à la méthode globale (courbe en tirets).

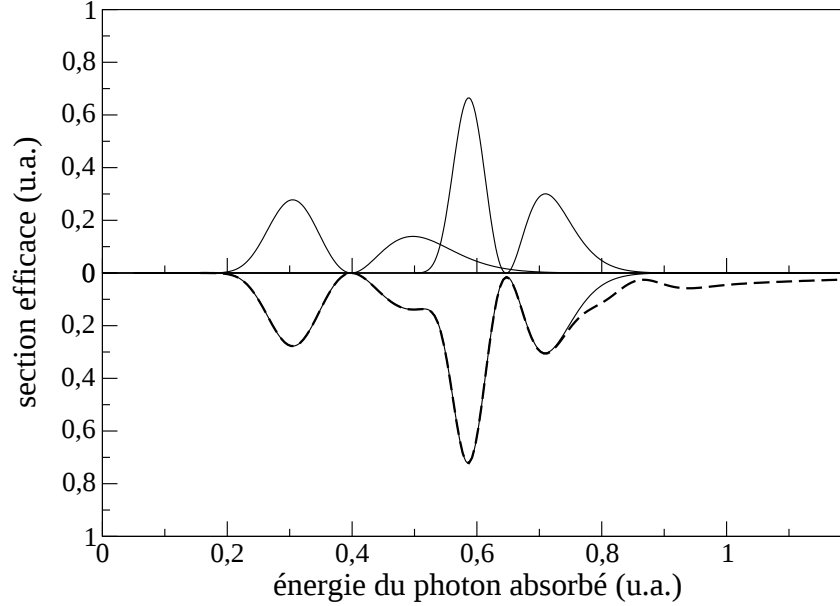


FIG. 4.13 – Comme la figure 4.12 pour l'état $^1S^e$, $v = 1$ de H_2^+ .

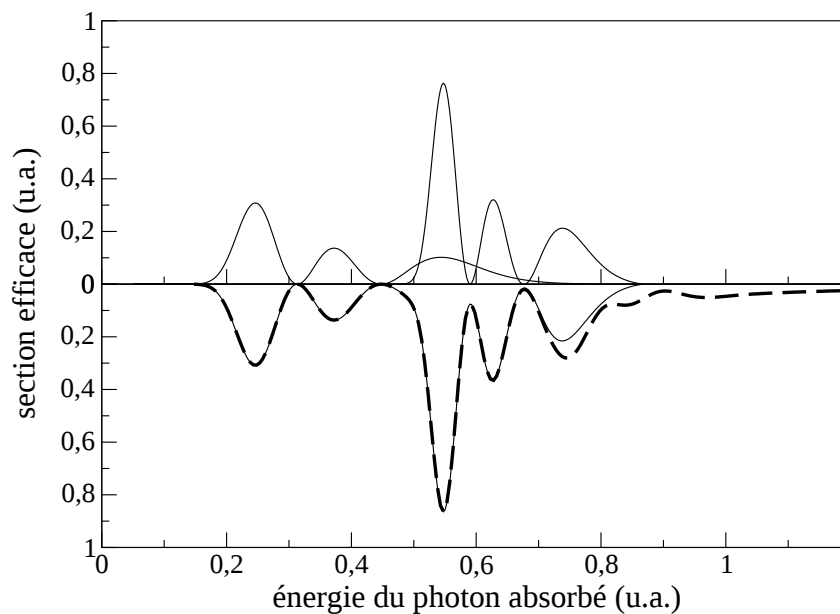


FIG. 4.14 – Comme la figure 4.12 pour l'état $1S^e$, $v = 2$ de H_2^+ .

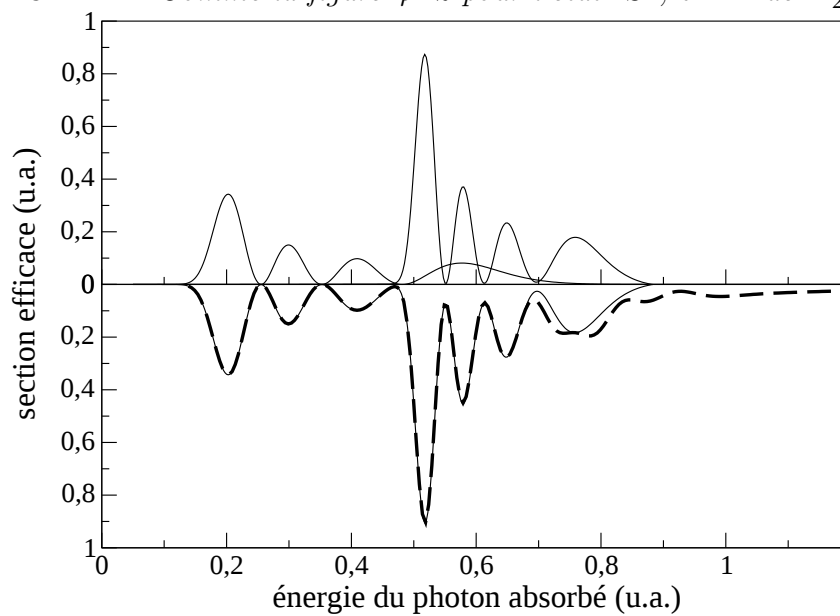


FIG. 4.15 – Comme la figure 4.12 pour l'état $1S^e$, $v = 3$ de H_2^+ .

nel $J = 0$, $v = 0$. Cependant, des études expérimentales menées par G. Werth et *al.* [9], ont montré que, dans un piège à ions et dans des conditions de piégeage et de production d'ions H_2^+ similaire aux caractéristiques de notre expérience, la population initiale de H_2^+ dans l'état souhaité, est de l'ordre de 1%. Il est donc nécessaire d'éliminer tous les ions qui sont dans le niveau vibrationnel $v \geq 1$. Pour répondre à cette problématique, nous avons choisi d'adopter la technique de la photodissociation. Grâce aux résultats numériques que nous avons obtenus, nous constatons que pour les grandes longueurs d'onde le processus de photodissociation est très efficace lorsque les ions moléculaires sont dans les niveaux vibrationnels $v \geq 1$ alors que les ions dans le niveau fondamental $v = 0$ ne sont quasiment pas affectés (voir la figure 4.16). Dans le tableau 4.5, nous reportons les valeurs de $\sigma(\lambda)$ et de la probabilité de photodissociation Γ_{UV} par unité de temps dans le cas d'une longueur d'onde $\lambda_{UV} = 250nm$ et d'un flux de l'ordre de $10W/mm^2$.

	$v=0$	$v=1$	$v=2$	$v=3$
$\sigma \text{ (} 10^{-16}cm^2 \text{)}$	7.08×10^{-6}	1.70×10^{-4}	7.70×10^{-3}	7.02×10^{-2}
$\Gamma_{UV} \text{ (} s^{-1} \text{)}$	1	24	1 087	9 915

TAB. 4.5 – La section efficace de photodissociation $\sigma(\lambda_{UV})$ des quatre premiers niveaux vibrationnels de H_2^+ pour $\lambda_{UV} = 250nm$ et la probabilité de photodissociation Γ_{UV} pour une puissance laser de l'ordre de $10W/mm^2$.

La photodissociation est alors 25 fois plus efficace pour le niveau $v = 1$ que pour le niveau $v = 0$. De plus, pour les niveaux $v = 2$ et 3, le processus est 1 000 à 10 000 fois plus efficace que pour le niveau $v = 0$. Finalement, cette méthode nous permettra d'obtenir un nuage d'ions H_2^+ dans l'état initial $v = 0$.

4.6 Conclusion

L'étude théorique de la photodissociation des premiers niveaux vibrationnels de l'ion moléculaire H_2^+ nous a permis de valider nos méthodes de calcul en confrontant nos résultats à des données antérieures. Nous pouvons conclure que notre méthode de résolution est correctement mise en oeuvre et ainsi nous pourrions avoir confiance dans nos résultats futurs. De plus, notre méthode de résolution possède le précieux avantage d'inclure toute la dynamique du système Coulombien à trois corps. C'est la raison pour laquelle nous avons été en mesure de compléter les résultats antérieurs sur les sections efficaces de photodissociation.

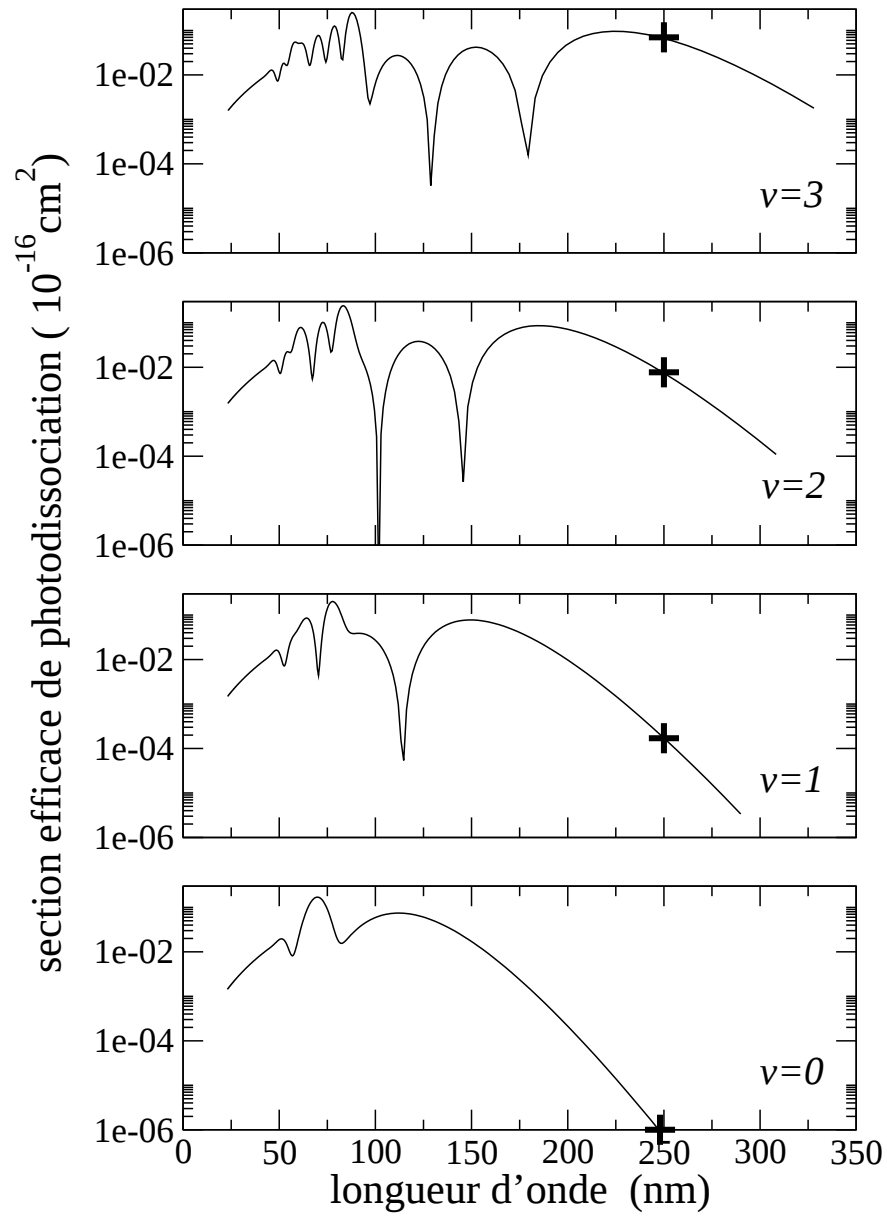


FIG. 4.16 – Section efficace de photodissociation $\sigma(\lambda)$ en échelle logarithmique. Les sections efficaces sont exprimées en 10^{-16} cm^2 et les longueurs d'onde en nm. Les croix désignent la valeur de $\sigma(\lambda)$ pour une longueur d'onde de 250 nm

Chapitre 5

Transitions à deux photons dans HD^+

L'ion moléculaire HD^+ définit un problème Coulombien à trois corps constitué d'un électron de masse m_e , d'un proton de masse M_p et d'un deutérium de masse M_d . L'Hamiltonien non relativiste de ce système moléculaire (1.1), indique que les niveaux d'énergie de HD^+ dépendent des rapports de masses M_p/m_e et M_d/M_p . Actuellement, le rapport de la masse du deutérium à la masse du proton est connu avec une incertitude relative de 2.10^{-10} [17]. Ainsi, la mesure d'une énergie de transition entre deux états liés de HD^+ peut fournir une mesure du rapport de masse M_p/m_e , avec une incertitude qui serait au mieux, limitée par celle de M_d/M_p et qui serait légèrement meilleure que l'incertitude actuelle de la détermination de M_p/m_e (actuellement, M_p/m_e est connu avec une incertitude relative de 4.6×10^{-10} [17]).

De plus, nous pensons qu'une étude expérimentale de spectroscopie vibrationnelle dans l'ion moléculaire HD^+ présente des conditions plus favorables que dans le cas de l'ion moléculaire H_2^+ . En effet, considérons les taux de transition à deux photons entre deux états liés (ce processus est illustré par la figure 5.1). Nous savons qu'une transition à deux photons fait intervenir des niveaux relais virtuels. D'une manière générale, plus le niveau relais est proche en énergie de l'état moléculaire de même symétrie, plus la probabilité de transition augmente. La symétrie du niveau relais virtuel est donnée par les règles de sélection de l'opérateur dipolaire électrique. Si on considère une transition à deux photons entre deux niveaux de moment cinétique total J et de parité donnée, le niveau relais est de moment cinétique $J' = J \pm 1$ et de parité opposée. Dans le cas de l'ion moléculaire HD^+ , les propriétés de symétrie autorisent les couplages par transition dipolaire électrique entre les états liés, ce qui revient à dire qu'il existe des états moléculaires liés de même symétrie et très proches en énergie des niveaux relais. En revanche, dans le cas de l'ion moléculaire H_2^+ , une symétrie exacte supplémentaire apparaît : la symétrie d'échange des deux noyaux. Or, l'opérateur dipolaire électrique n'agit pas sur les variables de spin. Par conséquent, la conservation de la symétrie d'échange au cours d'une transition dipolaire électrique interdit les couplages à un photon entre les états liés : $^1S^e$, $^3P^o$, $^1D^e$... Quant aux états molécu-

laire de même symétrie que les niveaux relais : $^1P^o$, $^3D^e$..., ce sont des états du continuum, situés au-dessus de la première limite de dissociation. Ainsi la physique des transitions à deux photons n'est pas la même dans le cas des molécules hétéronucléaires (de type HD^+) que dans le cas des molécules homonucléaires (de type H_2^+). Finalement, ces arguments de symétrie nous permettent de prévoir que les taux de transitions à deux photons dans HD^+ sont probablement plus élevés que dans l'ion H_2^+ . L'objectif de ce travail est d'étudier quantitativement les probabilités de transition entre deux états rovibrationnels de HD^+ et de discuter la faisabilité d'une expérience de spectroscopie dans ce cas. Les résultats de ce travail ont été publiés dans [26], le présent chapitre est une introduction à cet article (inséré à la fin de ce chapitre) et nous y ferons souvent référence.

Actuellement, nous sommes en mesure de calculer avec une très grande précision les états propres du problème Coulombien à trois corps pour des états de moment cinétique total $J = 0$ et $J = 1$. Au cours de la première section, nous allons présenter la structure des premiers niveaux d'énergie des états pairs de $J = 0$ et impairs de $J = 1$. Ensuite, nous présentons les taux de transition à deux photons entre deux états $J = 0$ ainsi que des estimations de taux de transition à deux photons entre deux états de J plus élevé. Et enfin, nous présentons les arguments sur la faisabilité d'une expérience de spectroscopie vibrationnelle à deux photons dans le cas de l'ion moléculaire HD^+ . Tout au long de ce chapitre nous établirons un parallèle entre les résultats obtenus dans H_2^+ [47] et ceux obtenus dans HD^+ [26].

5.1 Les niveaux d'énergie S^e et P^o

Au cours du chapitre 1, nous avons présenté le formalisme du problème Coulombien à trois corps et nous avons détaillé l'expression des fonctions d'onde et la structure de l'Hamiltonien des états de $J = 0$ et $J = 1$. De plus, grâce aux méthodes de résolution numérique présentées dans le même chapitre, nous avons obtenu les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde des états $J = 0, 1$ des molécules homonucléaires telles que H_2^+ et des états $J = 0$ de HD^+ . Le calcul de l'Hamiltonien des états $J = 1$ de HD^+ est plus compliqué que dans le cas de H_2^+ car on perd la symétrie d'échange, par conséquent l'équation de Schrödinger effective ne se met plus sous la forme d'une équation scalaire (voir l'équation (1.34) pour les états $^{1,3}P^o$) mais elle couple deux fonctions radiales inconnues différentes (1.30). Néanmoins, les outils pour l'implémentation numérique des états $J = 1$ de HD^+ restent ceux présentés au chapitre 1. Ainsi, si on appelle N_{tot} le nombre total de vecteurs dans la base des fonctions Sturmienne, les opérateurs A^{P^o} et B^{P^o} y sont représentés par une matrice $2N_{tot} \times 2N_{tot}$, et la fonction d'onde radiale est représentée sous la forme d'un vecteur à $2N_{tot}$ composantes. Dans l'article inséré [26], nous présentons l'implémentation numérique du calcul de l'Hamiltonien des états P^o , ainsi que le calcul des niveaux d'énergie de HD^+ . Au cours de cette section, nous commentons les résultats obtenus.

Nous avons calculé les 23 états liés de symétrie P^o de l'ion moléculaire HD^+ situés en

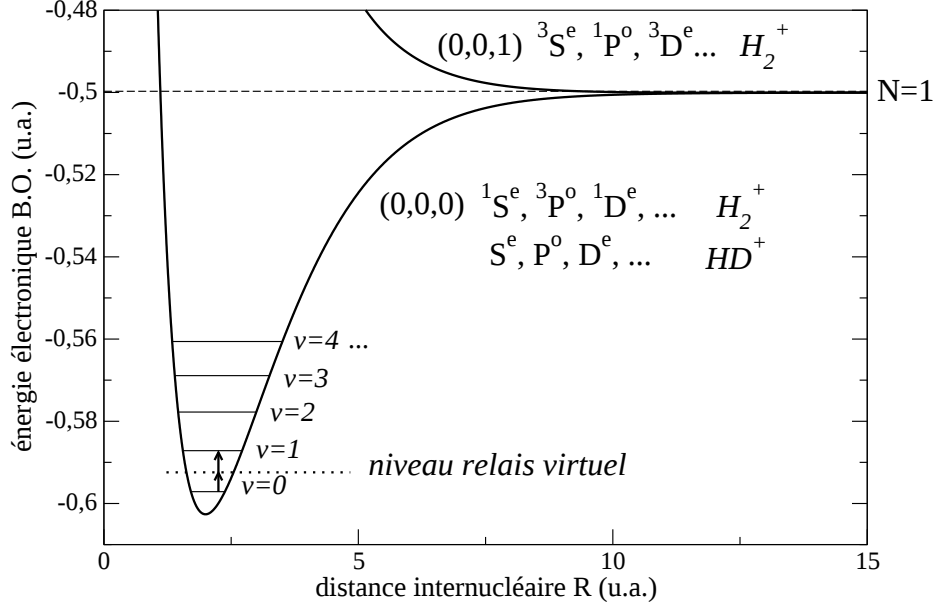


FIG. 5.1 – Courbes d'énergie électronique dans l'approximation de B.O. corrélées à la première limite de dissociation dans le cas de H_2^+ ou HD^+ . Dans le cas de H_2^+ , la courbe $(0,0,0)$ supporte les états liés de symétrie $1S^e, 3P^o, \dots$. La transition à deux photons entre les niveaux $v=0$ et $v=1$ des états $1S^e$ est schématisée par la double flèche. Les états relais sont de symétrie $1P^o$ et ils sont énergétiquement très loin des états moléculaires de même symétrie portés par la courbe $(0,0,1)$. Dans le cas de HD^+ , la courbe électronique fondamentale supporte les états liés de symétrie $S^e, P^o, \dots$ et ces états sont couplés par transition dipolaire électrique.

dessous de la première limite de dissociation avec une incertitude relative de 10^{-14} sur les niveaux d'énergie. Ces résultats sont donnés dans le tableau 1 de l'article inséré [26]. Ils sont en parfait accord avec les valeurs les plus précises publiées dans la littérature [1, 60]. Nos résultats présentent l'intérêt d'atteindre une incertitude relative sur l'énergie des états excités inégalée par d'autres méthodes de résolution. En effet, dans la référence [1], R.E. Moss publie les 23 états liés mais son incertitude est au mieux de l'ordre de 10^{-9} , et dans la référence [60], Z.-C. Yan calcule uniquement le niveau fondamental avec une incertitude de 10^{-18} .

Le diagramme 5.2 schématise la position relative des cinq premiers niveaux vibrationnels de symétrie S^e et P^o . On note que ces niveaux d'énergie présentent une quasi-dégénérescence, l'écart d'énergie entre deux niveaux rovibrationnels S^e et P^o de même v est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4} u.a.$. En effet, on retrouve bien cet ordre de grandeur en modélisant la molécule HD^+ par un rotateur rigide dont les niveaux d'énergie sont donnés par $E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$, où I est le moment d'inertie de la molécule. Sachant que $I = \mu R_0^2$, avec μ la masse réduite des deux noyaux (on prendra $\mu \approx 2/3 M_p$) et R_0 la distance internucléaire à l'équilibre (on prendra $R_0 \approx 2a_0$). En unités atomiques, on estime alors un ordre de

grandeur sur l'écart entre deux niveaux $J = 0$ et $J = 1$:

$$\Delta E_r \approx \frac{3 m_e}{8 M_p} \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ u.a.} \quad (5.1)$$

On retrouve bien un ordre de grandeur cohérent avec le résultat des calculs exacts.

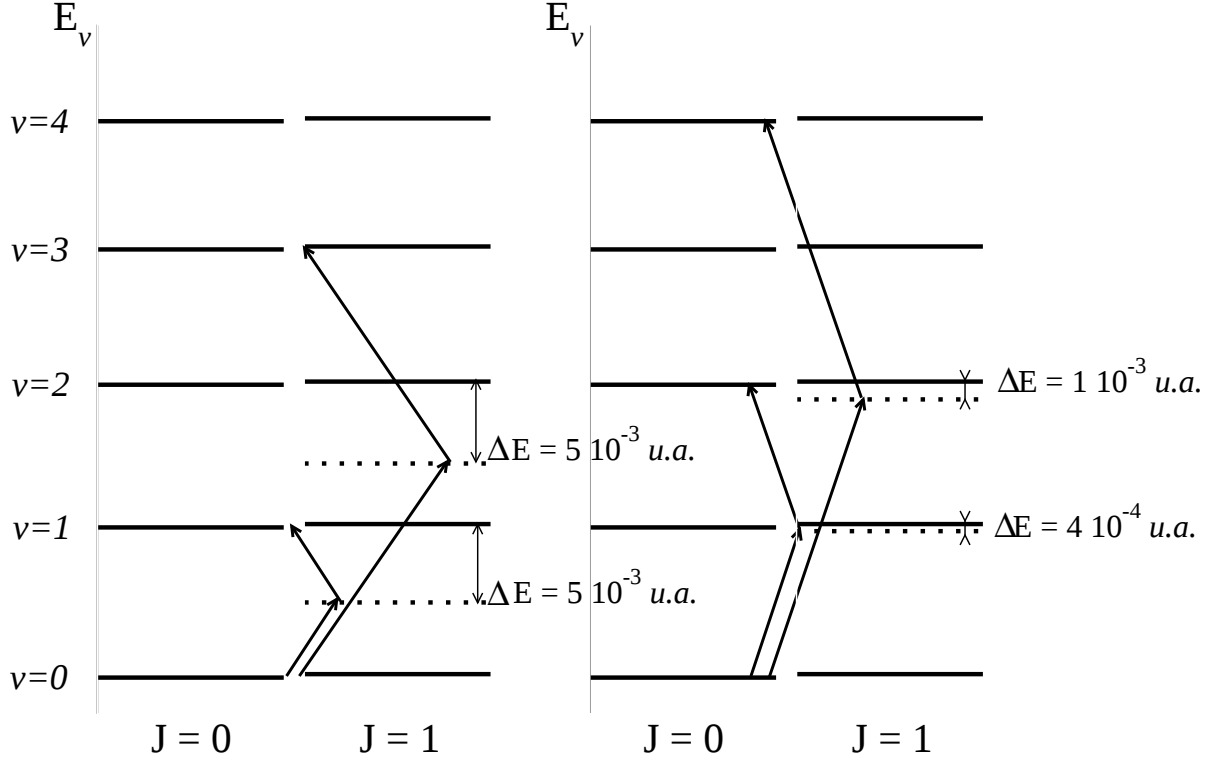


FIG. 5.2 – Diagramme des cinq premiers niveaux de symétrie S^e et P^o . Les doubles flèches illustrent des transitions à deux photons entre les états de symétrie S^e . Les transitions de Δv impair (figure de gauche) et de Δv pair (figure de droite) à partir du niveau fondamental $v = 0$ de symétrie S^e sont représentées. Chaque trait pointillé représente un niveau relais virtuel de symétrie P^o . Pour les transitions de Δv pair, l'état relais est très proche en énergie d'un état P^o réel de HD^+ .

5.2 Polarisation des états $J = 0$

Les méthodes de résolution exposées au chapitre 2 nous montrent que le calcul des probabilités de transition à deux photons $\Gamma_{vv'}$ entre deux niveaux rovibrationnels $|\Psi_v\rangle$ et $|\Psi_{v'}\rangle$ d'énergie $E_{v'} > E_v$, repose essentiellement sur le calcul de la fonction $Q_{vv'}(z)$ (voir les équations (2.24) et (2.25)). Or, nous avons aussi montré que la polarisabilité statique α_v d'un état $|\Psi_v\rangle$ était directement proportionnelle à $Q_{vv}(E_v)$ voir l'équation (2.28). Il en découle que le calcul des polarisabilités statiques devient un "outil" pour vérifier la validité

de notre calcul de la fonction $Q_{vv'}(z)$ et par la suite de $\Gamma_{vv'}$. Ainsi, bien que la connaissance de la polarisabilité statique des états S^e ne soit notre objectif ni sur le plan théorique ni sur le plan expérimental, le calcul de cette quantité nous permet de valider les résultats nouveaux obtenus pour les probabilités de transition à deux photons $\Gamma_{vv'}$. Dans l'article inséré, nous présentons le calcul numérique et les résultats obtenus pour les polarisabilités statiques des dix premiers niveaux vibrationnels de symétrie S^e dans HD^+ . Ces résultats sont en parfait accord avec les valeurs les plus précises et améliorent même la précision dans le cas des états excités [61, 62]. Ainsi, nous avons pleinement confiance dans le calcul numérique de la fonction $Q_{vv'}(z)$.

Dans le tableau 5.1, nous comparons les valeurs de α_v obtenues pour les cinq premiers niveaux de $J = 0$ des ions moléculaires H_2^+ et HD^+ . Nous remarquons que la polarisabilité α_v des états S^e de HD^+ est plus élevée d'environ deux ordres de grandeurs que dans le cas des états $^1S^e$ de H_2^+ [47]. Ceci est une conséquence directe des propriétés de symétrie des niveaux d'énergie. Dans le cas de HD^+ , l'existence d'états moléculaires de même symétrie et très proche en énergie des états relais virtuels, apporte la majeure contribution à la valeur de α_v . La contribution des états du continuum est faible car elle est loin en énergie des états relais. C'est pourquoi les polarisabilités des états $^1S^e$ de H_2^+ sont faibles.

	H_2^+	HD^+	
v	$\alpha/(4\pi a_0^3)$	$\alpha/(4\pi a_0^3)$	Γ_α
0	3.168 725 803	395.306 328 8	125
1	3.897 563 360	462.652 712 9	119
2	4.821 500 365	540.686 362 6	112
3	6.009 327 479	631.402 881 2	105
4	7.560 453 090	737.318 023 1	98

TAB. 5.1 – *Polarisabilités statiques des cinq premiers niveaux $^1S^e$ de H_2^+ et S^e de HD^+ . On appelle Γ_α le rapport de ces polarisabilités. On constate que les polarisabilités statiques sont environ 100 fois plus élevées dans le cas de HD^+ que dans le cas de H_2^+ .*

Par ailleurs, nous constatons que la polarisabilité augmente avec le niveau vibrationnel v , cette information nous indique que les ions moléculaires H_2^+ ou HD^+ deviennent de plus en plus sensibles au champ extérieur lorsqu'ils sont dans un niveau vibrationnel de plus en plus excité.

5.3 Les probabilités de transition à deux photons

5.3.1 Transition à deux photons entre deux états de $J = 0$

Le taux de transition $\Gamma_{vv'}$ à deux photons entre deux niveaux vibrationnels v et v' d'énergie $E_v < E_{v'}$ et de symétrie S^e est donné par l'équation (2.25). Si on se place à résonance, l'équation (2.25) se réduit à :

$$\Gamma_{vv'} = \left(\frac{4\pi a_0^3}{\hbar c} \right)^2 \frac{4 I^2}{\Gamma_f} \left| Q_{vv'} \left(\frac{E_v + E_{v'}}{2} \right) \right|^2. \quad (5.2)$$

Ainsi, nous avons effectué les calculs de la quantité $|Q_{vv'}|^2$ pour les dix premiers niveaux vibrationnels de symétrie S^e . Les méthodes de résolution numériques sont détaillées dans le chapitre 2 et les résultats sont reportés dans l'article inséré. Tout comme pour les polarisabilités, la structure des niveaux d'énergie des états liés de $J = 1$ apporte des conséquences différentes dans le cas de HD^+ par rapport au cas des molécules symétriques. Pour mettre en évidence les conclusions importantes de ces calculs, nous présentons dans le tableau 5.2, les valeurs de la quantité $|Q_{vv'}((E_v + E_{v'})/2)|^2$ obtenues dans les deux ions moléculaires H_2^+ et HD^+ . On se limite à des transitions où le niveau de départ est au plus de $v = 3$ et le niveau final est tel que $\Delta v = 1, 2, 3$ ou 4.

Tout d'abord, on remarque que dans le cas de l'ion moléculaire H_2^+ , seules les transitions $\Delta v = 1$ sont significativement favorables. En revanche, dans le cas de HD^+ , on constate que les probabilités de transition sont de un à deux ordres de grandeur plus importantes dans le cas d'une transition $\Delta v = 2$ (respectivement $\Delta v = 4$) que dans le cas d'une transition $\Delta v = 1$ (respectivement $\Delta v = 3$). Ainsi, nous allons traiter séparément la situation d'une transition Δv pair d'une situation où Δv est impair.

Pour un Δv pair, la structure quasi-harmonique des premiers niveaux d'énergie implique que l'énergie du niveau relais $(E_v + E_{v'})/2$ est très proche de l'énergie du niveau $v'' = (v + v')/2$ de l'état lié de symétrie P^o (voir la figure 5.2 et le tableau 5.2). En conséquence, le couplage entre les deux niveaux S^e avec un Δv pair est très efficace et les éléments de matrice $|Q_{vv'}|^2$ sont 2 à 3 ordres de grandeur plus importants dans le cas de HD^+ que dans le cas de H_2^+ , où il n'y a pas d'état moléculaire proche en énergie des états relais. Dans le cas de HD^+ , le processus est plus efficace d'environ 3 ordres de grandeur pour $\Delta v = 2$ que pour $\Delta v = 4$. En effet, lorsqu'on couple des niveaux excités de $\Delta v = 4$ le niveau relais est plus éloigné du niveau lié du fait de l'anharmonicité du potentiel.

Dans le cas d'une transition Δv impair, l'énergie du niveau relais est situé à quelques $10^{-3} u.a.$ de l'énergie de l'état lié de symétrie P^o . On se retrouve alors dans une situation où les états liés sont suffisamment loin en énergie des états relais pour ne pas accroître significativement les éléments de matrice $|Q_{vv'}|^2$ des taux de transition à deux photons.

		H_2^+	HD^+	ΔE
$\Delta v = 1$	$v = 0$	0.175 2	$6.4698 \cdot 10^{-2}$	$4.158 \cdot 10^{-3}$
	$v = 1$	0.490 0	0.172 1	$3.948 \cdot 10^{-3}$
	$v = 2$	1.050	0.352 1	$3.745 \cdot 10^{-3}$
	$v = 3$	2.048	0.656 8	$3.546 \cdot 10^{-3}$
$\Delta v = 2$	$v = 0$	$3.108 \cdot 10^{-4}$	2.197 3	$4.097 \cdot 10^{-4}$
	$v = 1$	$1.673 \cdot 10^{-3}$	7.448 9	$3.944 \cdot 10^{-4}$
	$v = 2$	$5.914 \cdot 10^{-5}$	16.833	$3.801 \cdot 10^{-4}$
	$v = 3$	$1.730 \cdot 10^{-2}$	31.704	$3.669 \cdot 10^{-4}$
$\Delta v = 3$	$v = 0$	$3.922 \cdot 10^{-7}$	$3.870 5 \cdot 10^{-5}$	$3.517 \cdot 10^{-3}$
	$v = 1$	$1.300 \cdot 10^{-6}$	$1.799 0 \cdot 10^{-4}$	$3.324 \cdot 10^{-3}$
	$v = 2$	$2.368 \cdot 10^{-6}$	$5.305 6 \cdot 10^{-4}$	$3.138 \cdot 10^{-3}$
	$v = 3$	$2.532 \cdot 10^{-6}$	$1.272 0 \cdot 10^{-3}$	$2.295 \cdot 10^{-3}$
$\Delta v = 4$	$v = 0$	$5.532 \cdot 10^{-8}$	$2.171 4 \cdot 10^{-4}$	$1.033 \cdot 10^{-3}$
	$v = 1$	$2.785 \cdot 10^{-7}$	$1.159 6 \cdot 10^{-3}$	$1.001 \cdot 10^{-3}$
	$v = 2$	$8.574 \cdot 10^{-7}$	$3.719 2 \cdot 10^{-3}$	$9.737 \cdot 10^{-4}$
	$v = 3$	$2.087 \cdot 10^{-6}$	$9.284 3 \cdot 10^{-3}$	$9.494 \cdot 10^{-4}$

TAB. 5.2 – Comparaison de la quantité $|Q_{vv'}((E_v + E_{v'})/2)|^2$ dans le cas d'une transition à deux photons entre deux niveaux rovibrationnels v et $v + \Delta v$ de $J = 0$ dans l'ion moléculaire H_2^+ et HD^+ . ΔE est l'écart en énergie entre le niveau relais et le niveau rovibrationnel de même symétrie le plus proche du niveau relais dans le cas de HD^+ .

5.3.2 D'autres transitions entre deux états de J plus élevés

Actuellement, nous ne sommes pas en mesure de calculer avec une grande précision les probabilités de transition à deux photons pour des états de $J \geq 1$ car nous ne savons pas décrire les états relais virtuels de $J' = J + 1$ (pour être plus précis, ce travail est en cours pour les états $J' = 2$). Cependant, la connaissance des taux de transition à deux photons entre des états de J et J' supérieurs à 0 est intéressante en vue d'une expérience de spectroscopie sur HD^+ .

Dans cette perspective, nous avons déterminé à partir de données de la littérature, les éléments de matrice des taux de transition à deux photons entre deux niveaux (J, v) et (J', v') donnés, qui peuvent nous permettre de concilier trois contraintes expérimentales :

1. l'état initial doit pouvoir être largement peuplé,
2. la probabilité de transition doit être élevée,
3. la fréquence de la transition doit être accessible à une source laser stable et intense.

Considérons tout d'abord la première contrainte. Lorsque les ions HD^+ sont créés dans un niveau rovibrationnel excité, ils relaxent en quelques dizaines de millisecondes vers le niveau vibrationnel fondamental $v = 0$. Par ailleurs, la distribution rotationnelle a une longue durée de vie et dépend de la température des molécules HD à partir desquelles les ions ont été créés. Ainsi seuls les niveaux $v = 0$, $J \leq 5$ sont significativement peuplés. C'est pourquoi, les seuls états initiaux considérés sont ceux-là (voir la figure 5.3).

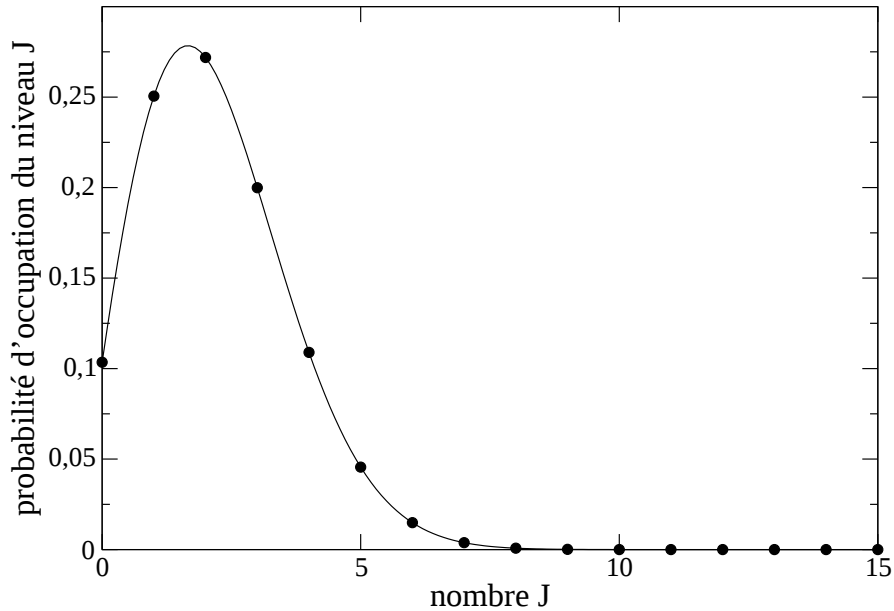


FIG. 5.3 – Probabilité d'occupation du niveau rotationnel J à la température $T = 300K$. On constate que seuls les niveaux $J \leq 5$ sont significativement peuplés.

Considérons maintenant la seconde contrainte. Nous avons déjà souligné le fait qu'une transition à deux photons entre deux états de $J = 0$ est plus favorable dans le cas Δv pair. En fait, cette propriété reste vraie pour des transitions entre états de J plus élevés. C'est pourquoi nous n'avons considéré que la situation $\Delta v = 2$ ou 4. Par ailleurs, l'expression de la probabilité de transition à deux photons entre deux états J et J' , fait intervenir les éléments de matrice de l'opérateur dipolaire électrique entre l'état initial (de J donné) ou final (de J' donné) et l'état relais virtuel (avec $J'' = J \pm 1 = J' \pm 1$) [54]. Ces éléments de matrice ont été évalués dans le cadre de l'approximation de Born Oppenheimer [63]. Ainsi nous avons calculé les éléments de matrice $|Q_{J,v,J'v'}|^2$ des probabilités de transition à deux photons à partir d'un état initial de $v = 0$ et de $J \leq 5$. Nous n'avons considéré que les états finals $v' = 2$ ou $v' = 4$ avec $J' \leq 5$. Nous avons calculé par la même méthode le taux de transition entre deux états de $J = 0$, nous avons ainsi constaté que l'erreur relative par rapport au calcul exact est de l'ordre de 10%, et elle est d'autant plus faible que le désaccord à résonance est plus faible.

Il nous reste le dernier point à considérer. Dans le cas d'une transition avec $\Delta v = 2$, la fréquence de transition se situe autour de 5 à 6 μm . Ces longueurs d'onde peuvent être atteintes grâce à une diode laser à cascade quantique. Pour les transitions de type $\Delta v = 4$, la fréquence de transition se situe autour de 2.7 à 3 μm . Ces longueurs d'onde peuvent être atteintes grâce à des sources laser de type oscillateur paramétrique optique.

En tenant compte des trois contraintes expérimentales citées plus haut, les éléments de matrice des taux de transition à deux photons entre deux niveaux (J, v) et (J', v') les plus favorables sont mentionnés dans le tableau 5 de l'article inséré. Tout d'abord, ces résultats nous montrent que $|Q_{J,v,J'v'}|^2$ est de l'ordre de 10^{-4} dans le cas d'une transition $\Delta v = 4$, alors qu'il est principalement de l'ordre de 1 dans le cas d'une transition $\Delta v = 2$. Et plus particulièrement, l'analyse de ce tableau attire notre attention vers la transition $J = 1, v = 0 \rightarrow J' = 1, v' = 2$. En effet, on remarque que l'élément de matrice intervenant dans la probabilité de transition y est exceptionnellement élevé : $|Q_{1,0,1,2}|^2 = 316$. Cela est une conséquence directe de l'existence de l'état lié $S^e, v = 1$ situé à seulement $3 \cdot 10^{-5} u.a.$ de l'énergie du niveau relais.

5.4 Vers une expérience de spectroscopie dans HD^+

Le résultat obtenu pour la transition $J = 1, v = 0 \rightarrow J' = 1, v' = 2 : |Q_{1,0,1,2}|^2 = 316$ nous incite à discuter la faisabilité d'une expérience de spectroscopie à deux photons dans HD^+ . Tout d'abord, nous rappelons que la population des niveaux $v = 0$ dans HD^+ est de l'ordre de 10% alors qu'elle n'est que de l'ordre de 1% dans le cas de H_2^+ .

En ce qui concerne, le taux de transition $\Gamma_{vv'}$, on peut en faire une estimation à partir de la relation (5.2), en se plaçant à résonance.

L'expression de $\Gamma_{vv'}$ est inversement proportionnelle à Γ_f , la largeur des niveaux vibrationnels excités de $J = 1$. Ces largeurs sont très faibles et sont de l'ordre de 50 Hz . La largeur de la transition sera plus vraisemblablement limitée par les conditions expérimentales. Si on suppose que les ions HD^+ sont piégés, leur durée d'interaction avec le laser peut être très longue (de l'ordre de la durée de vie des ions dans le piège, c'est à dire quelques secondes), et ainsi, la largeur de la transition ne sera limitée que par la largeur du laser. On estime alors $\Gamma/2\pi = 10 \text{ kHz}$, ceci est une valeur couramment atteinte par les sources laser.

De plus, la longueur d'onde de la transition, à $5.368\mu\text{m}$, est tout à fait accessible grâce aux développements récents des diodes laser à cascade quantique. Avec une telle source laser, on peut atteindre une puissance lumineuse de l'ordre de $P = 100 \text{ mW}$ focalisée sur une surface de 1 mm^2 . Ainsi, on évalue $\Gamma_{vv'}$ à 0.698 s^{-1} . Toutefois, ce taux de transition peut être très largement augmenté à condition d'augmenter l'intensité I . En effet, le taux de transition dépend quadratiquement de l'intensité. En pratique, il sera donc nécessaire de construire une cavité optique résonante de surtension élevée. Par exemple, si le facteur de surtension est environ de 100, alors le taux de transition sera multiplié par un facteur 10^4 .

5.5 Conclusion

Cette étude nous a montré que les ions moléculaires HD^+ présentent toutes les caractéristiques favorables à une expérience de spectroscopie à deux photons de haute résolution, en particulier la transition $J = 1, v = 0 \rightarrow J = 1, v = 2$ à $5.368\mu\text{m}$. En effet, nous présentons le bilan de cette étude en trois points :

1. la population initiale du niveau vibrationnel fondamental est dix fois plus élevée dans le cas de HD^+ que dans le cas de H_2^+ . La probabilité d'occupation du niveau $J = 1$ de HD^+ est de l'ordre de 25% (voir la figure 5.3), soit 2.5 fois plus que celle du niveau $J = 0$.
2. la probabilité de transition à deux photons entre les niveaux considérés est largement plus élevée dans le cas de HD^+ que dans le cas de H_2^+ .
3. les sources laser disponibles sont plus puissantes pour une transition à deux photons dans le cas de HD^+ que dans le cas de H_2^+ .

Finalement, tous les arguments sont réunis pour montrer que la spectroscopie vibrationnelle dans l'ion moléculaire HD^+ est plus favorable expérimentalement que la spectroscopie dans l'ion moléculaire H_2^+ .

Chapitre 6

Les ions moléculaires exotiques

Les ions moléculaires exotiques de type μpp , πpp ou leurs isotopes sont des espèces constituées de deux noyaux (proton, noyau de deutérium ou tritium) et d'une troisième particule, un muon μ^- ou un pion π^- . Ces particules ont la même charge que l'électron mais sont environ deux cents fois plus massives. Par conséquent, dans les molécules exotiques, l'échelle d'énergie est environ deux cents fois plus élevée et l'échelle de longueur environ deux cents fois plus petite que dans le cas des molécules électroniques (voir le tableau 6.1). De telles échelles d'énergie et de longueur font des systèmes exotiques des candidats très intéressants pour sonder les effets liés à la structure nucléaire car le muon explore une région de l'espace deux cents fois plus proche du noyau. Par exemple, des expériences de spectroscopie sur des atomes d'hydrogène muonique μp ou son isotope μd , sont actuellement menées au Paul Scherrer Institute (PSI) en Suisse, dans l'objectif de déterminer le rayon de charge du proton avec une incertitude améliorée d'environ un ordre de grandeur par rapport au résultat obtenu avec un atome d'hydrogène. Un autre champ de recherche porte sur les atomes d'hydrogène pioniques πp (ou son isotope πd), où les deux particules sont des hadrons. Ce système permet d'étudier les effets de l'interaction forte à basse énergie. Les résultats expérimentaux permettront ainsi de développer les théories de physique fondamentale. Par ailleurs, d'autres expériences ont été menées dans le domaine de la fusion catalysée par muon. Dans la molécule $dt\mu$, le muon permet d'obtenir un confinement tel que les noyaux de deutérium et de tritium peuvent fusionner spontanément. De plus, ce processus est récurrent puisque le muon, libéré après la fusion, peut former une autre molécule $dt\mu$ et laisser place à une nouvelle fusion. Chaque fusion libère environ 17.6 MeV. Ce processus a longtemps nourri des espoirs pour une nouvelle technique de production d'énergie. Malheureusement, à l'heure actuelle, il semblerait que ce mécanisme de fusion catalysée par muon ne soit pas rentable énergétiquement car le muon, une fois produit, ne catalyse pas assez de fusions au cours de sa vie pour rendre le cycle total énergétiquement rentable.

Ces systèmes exotiques, qu'ils soient atomiques ou moléculaires, suscitent beaucoup d'intérêts théoriques et expérimentaux. L'objectif de ce travail a été de calculer les niveaux d'énergie et les durées de vie radiatives et Coulombiennes des états qui interviennent dans

des processus expérimentaux. La plupart des résultats obtenus sont les plus précis parmi ceux qui sont disponibles dans la littérature et d'autres n'étaient pas encore calculés avant ce travail [27].

Ce chapitre est avant tout une introduction à l'article [27]. Au cours des trois premières sections de ce chapitre, nous traitons séparément les trois espèces exotiques étudiées : les molécules μpp et μdd , la molécule $dt\mu$ et les espèces pioniques πpp et πdd . Ces molécules sont présentées séparément car elles interviennent dans des expériences conceptuellement différentes, donc les résultats sont exposés selon les besoins expérimentaux qui ont motivé ce travail. Enfin, au cours de la quatrième section, nous présentons les calculs et les analyses que nous avons effectués et qui nous ont permis de mieux comprendre la structure et la nature des états instables appelés résonances.

	m/m_e	échelle de longueur et d'énergie		durée de vie
μ^-	$\frac{m_\mu}{m_e} \approx 207$	$a_\mu = a_0 \frac{m_e}{m_\mu}$	$u.a._\mu = u.a. \frac{m_\mu}{m_e}$ $1 u.a._\mu = 5\,626.450\,561\,449\,14 \text{ eV}$	$2.2 \mu s$
π^-	$\frac{m_\pi}{m_e} \approx 273$	$a_\pi = a_0 \frac{m_e}{m_\pi}$	$u.a._\pi = u.a. \frac{m_\pi}{m_e}$ $1 u.a._\pi = 7\,432.301\,093\,016\,22 \text{ eV}$	$26 ns$

TAB. 6.1 – Les unités atomiques muoniques et pioniques. Le pion a une durée de vie de $26 ns$ et il se désintègre en muon qui a une durée de vie de $2.2 \mu s$.

6.1 Les molécules muoniques μpp et μdd

6.1.1 Mesurer le rayon de charge du proton

Actuellement la valeur du rayon de charge du proton recommandée par le CODATA 2002 [17] est :

$$r_p = 0.8750(68) fm. \quad (6.1)$$

Cette détermination présente une incertitude relative de 7.8×10^{-3} et elle est la principale limitation aux comparaisons entre théorie et expérience dans la spectroscopie de l'atome d'hydrogène [64]. Jusqu'à présent, la valeur du rayon de charge du proton r_p était mesurée grâce à deux types d'expériences :

1. des expériences de type diffusion d'électron [65, 66, 67],
2. des expériences de spectroscopie dans l'atome d'hydrogène [68, 69, 64].

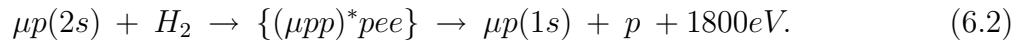
Cependant, on constate que les barres d'erreurs sur ces différentes mesures ne sont pas toujours compatibles entre elles, et les expériences de type diffusion d'électron présentent des résultats expérimentaux très difficiles à interpréter. A ce stade, il est indispensable de concevoir une toute autre méthode expérimentale qui conduirait intrinsèquement à une meilleure détermination du rayon de charge du proton. Une expérience prometteuse sur la

mesure de r_p est actuellement en cours de réalisation au Paul Sherrer Institut (PSI) en Suisse [70]. L'objectif à long terme de l'expérience consiste à mesurer le déplacement de Lamb de l'atome d'hydrogène muonique. En effet, le déplacement de Lamb est un effet d'électrodynamique quantique qui a pour conséquence de lever la dégénérescence entre les niveaux de même nombre quantique principal mais de moment cinétique orbital différent. De plus, les calculs théoriques d'électrodynamique quantique atteignent une précision de 10^{-6} en valeur relative [71, 72, 73, 74]. Quant à la taille finie du rayon de charge du proton, elle contribue à 2% dans le déplacement de Lamb de l'atome μp . On imagine alors aisément qu'une mesure du déplacement de Lamb conduirait à une mesure du rayon de charge du proton. On estime alors qu'une mesure de ce déplacement entre les niveaux $2^3S_{1/2} - 2^5P_{3/2}$ avec une incertitude relative de 30 *ppm*, ce qui correspond à 10% de la largeur naturelle, permettrait de déduire r_p avec une incertitude relative de 10^{-3} ce qui permettrait d'améliorer la connaissance actuelle de r_p recommandée par le CODATA 2002 [17].

6.1.2 L'état métastable $2s$ de l'hydrogène muonique

La première condition de faisabilité d'une expérience de spectroscopie dans l'atome μp de l'état $2s$ vers l'état $2p$ est d'avoir une large population d'atomes dans l'état métastable $\mu p(2s)$. Récemment, et pour la première fois, les expériences menées au PSI ont permis une observation d'atomes muoniques dans l'état $\mu p(2s)$ [75]. Voici une brève description du principe expérimental. Les muons sont envoyés dans un milieu dense de dihydrogène. Par collision, les atomes d'hydrogène muonique sont alors produits dans un état atomique excité ($N \approx 14$) et subissent une série de processus radiatifs ou collisionnels (cascade atomique) qui portent finalement les atomes muoniques vers l'état fondamental $\mu p(1s)$ ou vers l'état métastable $\mu p(2s)$.

Les mesures expérimentales sont faites sur la distribution d'énergie cinétique des atomes dans l'état $\mu p(1s)$. L'analyse des observations mettent en évidence l'existence d'une large part d'atomes $\mu p(1s)$ avec une énergie cinétique de l'ordre de 900 eV. On explique [76, 77, 78] cette observation par une collision résonante entre l'atome $\mu p(2s)$ et une molécule de dihydrogène, qui conduit à la formation d'un système à trois corps μpp dans un état instable : une résonance située sous la limite de dissociation $N = 2$:



En se dissociant, le système instable à trois corps transfère son énergie de liaison en énergie cinétique répartie entre le proton et l'atome d'hydrogène muonique dans l'état $1s$. Comme les états résonants sont situés à environ 1 800 eV de la première limite de dissociation, on estime que chaque constituant emporte environ 900 eV d'énergie cinétique. Cette interprétation est cohérente avec les résultats expérimentaux.

Par ailleurs, les états instables de μpp situés en dessous de la deuxième limite de dissociation peuvent aussi relaxer par la voie radiative. Dans ce cas, l'énergie est principalement

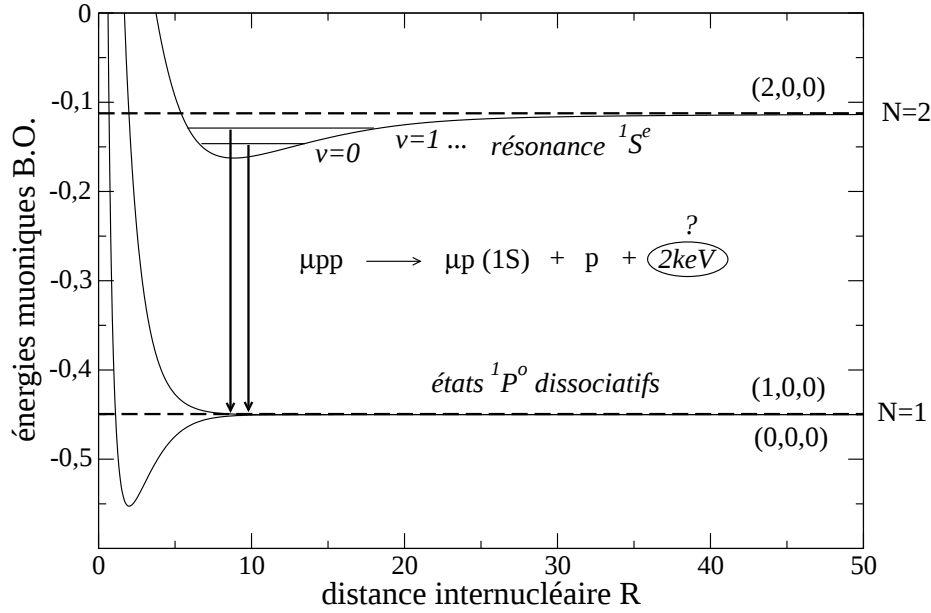
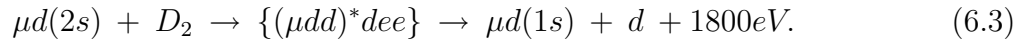


FIG. 6.1 – Courbes d'énergies potentielles B.O. (0,0,0), (1,0,0) et (2,0,0) en unité atomique muonique (voir le tableau 6.1). Les résonances de symétrie $1S^e$ sous la limite de dissociation $N = 2$ peuvent relaxer par explosion Coulombienne ou par émission spontanée vers les états de symétrie $1P^o$ dissociatifs.

transférée au photon émis. Mais, il se trouve que cette voie de désexcitation est très peu probable. En effet, le taux de branchement vers l'explosion Coulombienne est supérieur à 80% comme nous l'avons montré conjointement avec le groupe d'E. Lindroth [27, 79, 80]. Ce résultat théorique confirme l'interprétation des résultats expérimentaux présentée plus haut.

D'autres expériences similaires ont été menées en substituant le dihydrogène H_2 par du dideutérium D_2 . D'une manière tout à fait analogue, les molécules μdd interviennent au cours de l'expérience :



Mais dans ce cas, la durée de vie Coulombienne de la molécule dans l'état instable μdd est plus importante que dans le cas de la molécule μpp de plusieurs ordres de grandeur, alors que la durée de vie radiative est comparable pour les deux systèmes moléculaires. En conséquence, les ions μdd produits se désexcitent principalement par la voie radiative. Il n'y a donc pas de production d'atomes $\mu d(1s)$ d'énergie cinétique élevée. De plus, l'analyse de l'énergie cinétique des atomes μd dans l'état $1s$ ne montre pas de particularité. En revanche, une signature du processus (6.3) est l'émission de rayons X d'une énergie de l'ordre de 1800eV, ce qui correspond à une longueur d'onde de l'ordre du nanomètre. Cette signature pourra être recherchée expérimentalement.

6.1.3 Les résultats numériques

Notre objectif a été de calculer les énergies des états liés, les durées de vie radiatives et Coulombiennes des résonances des molécules exotiques μpp et μdd situées sous les limites de dissociation $N = 2$. Nous présentons et expliquons en détail les paramètres du calcul numérique et les résultats dans l'article inséré à la fin de ce chapitre. En voici un bref résumé exposé en trois points.

- **Les états liés :**

en utilisant le traitement exact du problème Coulombien à trois corps, présenté au cours du chapitre 1, nous avons calculé les énergies des états liés de moment cinétique total $J = 0$ et $J = 1$. Nous avons obtenu deux états liés pour μpp , et quatre pour μdd . Nos résultats sont en accord avec les résultats les plus précis obtenus par A. M. Frolov qui calcule les énergies avec 18 chiffres significatifs [81, 44]. On note que l'état excité de symétrie $^3P^o$ pour μdd est très faiblement lié, son énergie de liaison est de 1.975 eV environ.

- **Les énergies et largeurs des résonances :**

nous avons aussi calculé les propriétés spectrales (position et largeur) des résonances de symétrie $^1S^e$ situées sous la limite dissociation $N = 2$. Nous avons calculé les 6 premiers niveaux pour μpp et les 8 premiers niveaux pour μdd . Nos résultats sont au moins 10 fois plus précis que les résultats publiés auparavant par E. Lindroth [79, 80].

- **Les durées de vie radiatives des résonances :**

notre méthode de résolution numérique nous fournit aussi la fonction d'onde des résonances. Ainsi, en utilisant le formalisme présenté au chapitre 2, nous avons calculé les durées de vie radiatives des 5 premières résonances de symétrie $^1S^e$ sous $N = 2$ pour μpp et μdd (voir le tableau 6.2). Encore une fois, nos résultats sont au moins 10 fois plus précis que ceux obtenus par E. Lindroth [79, 80].

Nous présentons en annexe B les résultats numériques que nous avons obtenus et qui ne sont pas présentés dans l'article [27]. Il s'agit des positions et des largeurs Coulombiennes des résonances de symétrie $^{1,3}S^e$ et $^{1,3}P^o$ sous les limites de dissociation $N = 2, 3$. A notre connaissance, il n'y a aucune publication au sujet des résonances sous la limite de dissociation $N = 3$ des ions moléculaires exotiques μpp et μdd . Dans la référence [82], S. Hara obtient les énergies des premières résonances de symétrie $^3S^e$ et $^1P^o$ de μdd sous $N = 2$. Nos résultats sont plus complets puisqu'ils nous fournissent aussi la largeur Coulombienne avec une précision inégalée.

v	μpp				μdd			
	E_l (eV)	Γ_C (ps ⁻¹)	Γ_γ (ps ⁻¹)	Υ_γ	E_l (eV)	Γ_C (ps ⁻¹)	Γ_γ (ps ⁻¹)	Υ_γ
0	191.615 470	2.587	0.0713	0.027	218.111 567	0.0058	0.0804	0.932
1	93.044 604	4.487	0.0609	0.013	135.279 003	0.0176	0.0708	0.801
2	31.959 948	3.526	0.0569	0.016	72.967 058	0.0279	0.0648	0.699
3	9.009 143	1.053	0.0571	0.051	31.901 769	0.0248	0.0621	0.714
4	2.789 346	.332	0.056	0.144	12.616 688	0.0114	0.0619	0.844

TAB. 6.2 – Premières résonances $^1S^e$ de μpp et μdd sous la limite de dissociation $N=2$. E_l est l'énergie de liaison par rapport à la limite de dissociation $N=2$. Γ_C^{-1} et Γ_γ^{-1} sont respectivement les durées de vie Coulombienne et radiative. Le taux de branchement vers la voie radiative est $\Upsilon_\gamma = \Gamma_\gamma / (\Gamma_\gamma + \Gamma_C)$.

Conclusion

Nos résultats montrent qu'en moyenne, le taux de branchement pour une désexcitation par voie Coulombienne est de l'ordre de 20% pour μdd tandis qu'il atteint les 95% pour μpp . Ceci explique pourquoi les analyses des résultats expérimentaux au PSI aboutissent à la mise en évidence d'environ 4 fois plus d'atomes $\mu p(1s)$ que d'atomes $\mu d(1s)$ dans un état d'énergie cinétique élevée.

Sur la figure 5b de l'article inséré, on présente le spectre d'émission spontanée des 3 premières résonances de μdd sous $N = 2$. Ce spectre représente la signature attendue du processus 6.3 où l'énergie est transférée au photon émis. A notre connaissance, cette signature n'a pas encore été observée sur les expériences du PSI.

6.2 L'ion moléculaire $dt\mu$: la fusion catalysée par muon

Le muon μ^- est une particule environ deux cents fois plus massive que l'électron. Par conséquent, dans l'ion moléculaire exotique $dt\mu$, les échelles de longueur sont environ deux cents fois plus petites que dans l'ion moléculaire électronique DT^+ . Ainsi, dans la molécule $dt\mu$, le muon permet d'obtenir un confinement tel que les noyaux de deutérium et de tritium peuvent fusionner spontanément et libérer une énergie de l'ordre de 17.6MeV :

$$dt\mu \rightarrow \alpha + n + \mu + 17.6MeV. \quad (6.4)$$

Ce phénomène est connu sous le nom de fusion catalysée par muon.

6.2.1 Le mécanisme de Vesman

Le mécanisme de Vesman [83] constitue le fondement du processus de la fusion deutérium-tritium catalysée par muon puisqu'il aborde le problème de la formation des molécules

exotiques à trois corps au cours d'une collision résonante entre un atome exotique (par exemple μp , πp ou leurs isotopes) et une molécule électronique (H_2 ou l'un de ses isotopes). Le mécanisme de Vesman considère la réaction suivante :

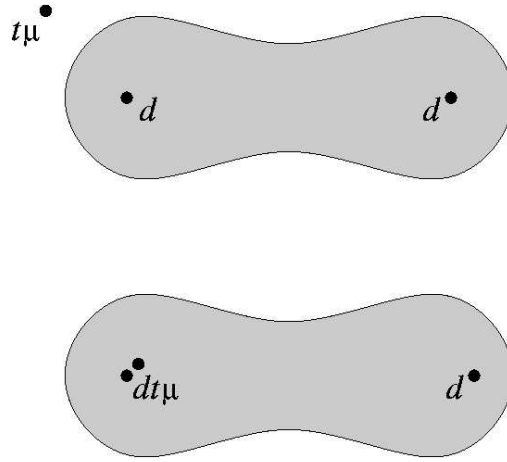


FIG. 6.2 – *Principe du mécanisme de Vesman.* L'échelle de longueur dans la molécule de dideutérium est le rayon de Bohr : a_0 . Tandis que l'échelle de longueur dans l'atome $t\mu$ est $a_\mu = a_0 \frac{m_e}{m_\pi} \approx a_0/273$. Ainsi, l'atome $t\mu$ apparaît comme une particule quasiponctuelle neutre au regard de la molécule de dideutérium. Cet atome interagit avec un noyau de deutérium pour former une molécule $dt\mu$ (de charge totale positive $+q$). Cette molécule apparaît comme un "pseudo"noyau du système instable $[(dt\mu)^+ dee]^*$.

A l'échelle de la molécule de dideutérium, l'atome $t\mu$ apparaît comme une particule quasiponctuelle neutre. Ainsi, cet atome peut pénétrer dans le nuage électronique de D_2 et interagir avec un des deux noyaux du dideutérium, formant ainsi une molécule $dt\mu$. A plus grande échelle, la molécule hybride ainsi formée ressemble à un isotope de D_2 où $dt\mu$ serait l'un des noyaux. L'énergie de liaison E_l de la molécule $dt\mu$ et l'énergie cinétique de la collision E_{res} sont alors absorbées par l'excitation des niveaux rovibrationnels de la molécule D_2 vers un niveau rovibrationnel de la molécule hybride. On a alors par conservation de l'énergie :

$$\Delta E_{rovib} = E_{res} + E_l, \quad (6.6)$$

où ΔE_{rovib} est l'accroissement en énergie des niveaux rovibrationnels. Ainsi, la formation d'un ion moléculaire $(dt\mu)^+$ par le mécanisme de Vesman requiert l'existence d'au moins un état de $dt\mu$ avec une énergie de liaison inférieure à l'énergie de dissociation de la molécule D_2 ($\simeq 4.5$ eV).

6.2.2 Les états liés

Précisément, il existe bien un état excité de $dt\mu$ de symétrie P^o qui est très faiblement lié, son énergie de liaison est 660.338 meV (voir le tableau 1 de l'article en fin de chapitre). Ainsi, de nombreuses études théoriques ont été menées pour calculer l'énergie de liaison de cet état [84, 85, 86, 87, 81], pour en déduire le taux de fusion nucléaire [88, 89] et les probabilités de "perdre" le muon par *sticking*. Ce phénomène limite la rentabilité de la fusion catalysée par muon, puisqu'il correspond à la possibilité de former un état lié entre la particule α , obtenue à la suite de la fusion deutérium-tritium, et le μ^- [90, 91, 92, 81]. Ces études ont montré que les taux de *sticking* sont trop élevés pour que le processus de fusion soit énergétiquement rentable.

6.2.3 Les résonances

Par ailleurs, dans le cas où les atomes $t\mu$ sont formés dans l'état métastable $2s$, au cours d'une collision avec la molécule D_2 , ils peuvent former un système $dt\mu$ dans un état instable, une résonance, situé dans le continuum de $dt\mu$ sous la limite de dissociation $t\mu(2s) + d$. P. Froelich [93] a mis en évidence l'existence de ces résonances, I. Shimamura a même montré, dans le cadre de la mécanique quantique non relativiste, qu'il existait une infinité de résonances dont les énergies convergent vers la limite de dissociation $N = 2$ [94, 82]. P. Froelich et J. Wallenius montrent [76, 77] que ces résonances ont un rôle non négligeable dans le cycle de la fusion catalysée par muon. Ils proposent le mécanisme de *side path* dont voici une brève description. Les muons sont capturés dans des états atomiques excités $t\mu$ ou $d\mu$. Ensuite, une cascade atomique porte ces atomes dans l'état fondamental $1s$ ou métastable $2s$. Puis, grâce à un effet isotopique qui se traduit par une différence d'énergie entre les états atomiques $d\mu(n)$ et $t\mu(n)$, il y a un transfert de muon qui tend à créer de façon irréversible des atomes $t\mu$:



Ainsi, les atomes $t\mu$ dans l'état $1s$ ou $2s$ peuvent interagir avec les molécules D_2 pour former les ions moléculaires exotiques $dt\mu$ dans un état lié ou instable (c'est à dire une résonance). P. Froelich et J. Wallenius ont alors obtenu deux résultats importants. Tout d'abord, ces résonances apparaissent comme des candidats plus favorables que les états liés de $dt\mu$ dans le processus de fusion catalysée par muon [76] : les taux de *sticking* sont un ordre de grandeur plus faibles et les taux de formation des résonances sont plus élevés que dans le cas des états liés. Cependant, ils ont aussi montré [95] que la formation puis la désexcitation des résonances est un phénomène qui explique le peuplement, auparavant négligé, des états $d\mu(1s)$. En effet, en considérant la probabilité d'une désexcitation par voie Coulombienne de ces résonances, ils ont montré qu'à partir d'une résonance $dt\mu$ sous la limite de dissociation $N = 2$, il y avait une compétition entre le processus de fusion et le processus d'explosion Coulombienne qui dissocie les ions $dt\mu$ vers les atomes $d\mu$ dans l'état $1s$. Plus particulièrement, ils prévoient que ce processus de désexcitation est celui qui

dépeuple le plus rapidement les atomes $t\mu(2s)$.

Dans l'objectif de mieux comprendre le rôle des résonances dans le cycle de la fusion catalysée par muon, nous avons calculé la position des résonances ainsi que leurs durées de vie Coulombiennes et radiatives. Tous les calculs et résultats numériques sont présentés dans les tableaux 1 et 2 de l'article inséré, et dans l'annexe B.

Conclusion

Nous avons calculé les durées de vie radiatives des cinq premières résonances de symétrie S^e sous la limite de dissociation $N = 2$. Nous obtenons un taux de branchement moyen vers la voie radiative de 92%. Ainsi, le processus de désexcitation par explosion Coulombienne est négligeable devant le processus d'émission spontanée des résonances. Par ailleurs, les taux de désexcitation radiatives de ces états sont du même ordre de grandeur que leur taux de fusion [76]. A notre connaissance, aucune observation n'a été faite sur l'émission spontanée des résonances.

Les résultats expérimentaux montrent qu'en moyenne, un muon peut catalyser jusqu'à 150 fusions dans sa vie [96, 97], ce qui n'est pas suffisant pour que la fusion catalysée par muon soit un processus rentable en terme de production d'énergie [81]. Actuellement, les expériences de fusion catalysée par muon s'intéressent à l'ion moléculaire $dd\mu$ et aussi à des milieux de dideutérium solides [98, 99]. Et de nombreux résultats expérimentaux restent encore inexplicables [100]. La cinétique de la fusion catalysée par muon reste un problème théorique intéressant où la physique du problème Coulombien à trois corps joue un rôle important.

6.3 Les molécules pioniques : πpp et πdd

Des expériences de spectroscopie sur l'hydrogène pionique et ses isotopes (πp et πd) sont menées au PSI [101, 102, 103] dans l'objectif de mesurer les effets de l'interaction forte sur le niveau d'énergie fondamental qui se traduisent par un déplacement et un élargissement du niveau $1s$, avec une erreur relative de l'ordre de 0.2% et 1% [104]. L'élargissement traduit l'instabilité de l'état $1s$ lié au processus d'absorption nucléaire. Le principe de l'expérience consiste à mesurer la transition atomique $Np \rightarrow 1s$ avec $N = 2, 3$ ou 4 .

Voici une brève description du principe de l'expérience : initialement, les atomes πp (respectivement πd) sont produits dans un état atomique excité. Au cours de la cascade atomique, ils peuvent interagir avec des molécules H_2 (resp. D_2) et former des ions moléculaires de type πpp (resp. πdd) dans un état instable, une résonance. La connaissance des propriétés spectrales de ces résonances est importante car une émission spontanée à partir des résonances est susceptible de déplacer la position de la raie attendue. Tout comme une

relaxation par explosion Coulombienne élargirait la raie par effet Doppler [105, 106, 107].

S. Jonsell, J. Wallenius et P. Froelich ont montré l'existence de résonances πpp sous la limite de dissociation $N = 2$ [107]. Ils avaient calculé la position des résonances des états de symétrie $J = 0$ et $J = 1$ sous les limites de dissociation $N = 2$ et $N = 3$, et la durée de vie Coulombienne des résonances de symétrie $^1S^e$ sous $N = 2$. Nous avons amélioré la précision des résultats déjà connus et nous avons apporté de nouveaux résultats :

- les position et largeur Coulombienne des résonances de $J = 0$ et $J = 1$ sous $N = 2, 3$ et 4 pour πpp ainsi que pour πdd ,
- les taux d'émission spontanée des premières résonances $J = 0$ sous $N = 2$.

Les résultats sur les taux de désexcitation Coulombienne et radiative doivent être comparés au taux d'absorption nucléaire du pion Γ_{abs} . On estime alors qu'une limite supérieure à Γ_{abs} d'un état sous la limite de dissociation N est donnée par le taux d'absorption de l'atome d'hydrogène (ou de deutérium) pionique dans l'état (Ns). Grâce aux résultats expérimentaux [101, 104], on connaît le taux d'absorption dans les états atomiques $\pi p(1s)$ et $\pi d(1s)$. Par ailleurs, le taux d'absorption est proportionnel à la probabilité de présence du pion à l'origine, par conséquent, il décroît en $1/N^3$ pour les états excités. Ainsi, on peut connaître un ordre de grandeur des taux d'absorption des résonances sous $N = 2, 3$ et 4. Les résultats sont donnés dans le tableau 6.3.

Les résultats de nos calculs montrent que pour les deux systèmes moléculaires πpp et πdd , le taux d'absorption nucléaire est largement plus élevé que le taux d'explosion Coulombienne sous la limite de dissociation $N = 2$. Sous les limites de dissociation $N = 3$ et $N = 4$, dans le cas de πdd c'est encore l'absorption nucléaire qui domine. En revanche, dans le cas de πpp , sous la limite de dissociation $N = 3$, les taux des deux voix de désexcitation sont comparables, et sous la limite de dissociation $N = 4$, les résonances relaxent plus favorablement par explosion Coulombienne. Quant au taux d'émission spontanée, on estime qu'il décroît en fonction de N , ainsi on s'attend à ce que cette voie de désexcitation reste toujours négligeable indépendamment du système moléculaire (πpp ou πdd) et de N . Finalement, les taux de désexcitation Coulombienne élevés dans le cas des résonances de πpp sous $N \geq 3$ favorisent la création d'atomes d'hydrogène pionique πp avec une énergie cinétique élevée.

6.4 Les résonances du problème à trois corps

Les problèmes physiques abordés dans les paragraphes précédents montrent le rôle important des résonances dans les expériences de spectroscopie atomique dans un milieu dense, ou dans la cinétique de la fusion catalysée par muon. Au cours de cette section, nous allons présenter les différentes analyses que nous avons effectuées dans l'objectif de mieux comprendre les propriétés de ces résonances. Le modèle de Born Oppenheimer et les courbes d'énergie électronique corrélées à la deuxième et à la troisième limite de dissociation (voir la figure 6.3) serviront de guide pour interpréter les résultats.

$^1S^e$	πpp				πdd			
v	E_l	Γ_C	Γ_γ	Γ_{abs}	E_l	Γ_C	Γ_γ	Γ_{abs}
	eV	ps $^{-1}$	ps $^{-1}$	ps $^{-1}$	eV	ps $^{-1}$	ps $^{-1}$	ps $^{-1}$
<i>les états liés</i>								
0	294.859 440	-	-	1 314	392.301 199	-	-	1 550
1	-	-	-	-	15.777 106	-	-	1 550
<i>les trois premières résonances sous $N = 2$</i>								
0	236.173 436	4.501	0.0879	164	275.280 283	0.1508	0.1023	194
1	100.146 093	5.845	0.0745	164	156.821 774	0.2933	0.0887	194
2	26.623 295	2.0902	0.0716	164	72.939 788	0.3103	0.0812	194
<i>les trois premières résonances sous $N = 3$</i>								
0	118.781 785	18.63	★	50	134.561 158	1.154	★	57
1	70.776 266	31.66	★	50	94.503 465	3.105	★	57
2	35.911 519	30.78	★	50	61.748 155	4.907	★	57
<i>les premières résonances sous $N = 4$</i>								
0	68.132 089	58.74	★	20	76.053 953	2.014	★	24
1	46.623 326	117.7	★	20	58.489 943	4.843	★	24
	31.39	74.1	★	20	43.227 472	7.276	★	24
	29.256 984	140.6	★	20	36.946 533	7.850	★	24
	16.953 756	118.9	★	20	30.392 715	8.557	★	24

TAB. 6.3 – Les énergies de liaison E_l sont données par rapport à la limite de dissociation N et sont exprimées en eV. Les durées de vie Coulombienne Γ_C^{-1} et radiative Γ_γ^{-1} sont exprimées en ps $^{-1}$. Γ_{abs} est une estimation du taux d'absorption nucléaire du pion à partir des résultats expérimentaux [101, 104] que l'on reporte en gras. Les résultats complets sont donnés dans l'article [27] inséré en fin de chapitre et dans l'annexe B.

Dans un premier temps, nous allons chercher à interpréter le comportement des énergies des résonances de symétrie $^{1,3}S^e$ et $^{1,3}P^o$ pour les quatre espèces exotiques symétriques μpp , μdd , πpp et πdd . Ensuite, nous allons étudier le spectre d'émission spontanée d'une résonance de symétrie $^1S^e$ sous la limite de dissociation $N = 3$. Cette étude est un exemple qui permet de révéler d'une manière indirecte l'existence et les propriétés spectrales des résonances de symétrie $^1P^o$ sous $N = 2$. C'est aussi une étude qui permet de mieux apprécier la contribution des résonances au spectre d'émission spontanée. Enfin, nous allons étudier le comportement des durées de vie radiatives et Coulombiennes des résonances en fonction de M , le rapport entre la masse du noyau et la masse de la troisième particule. Cette dernière étude a déjà été menée de manière très approfondie par O. I. Tolstikhin [108]. Ici, nous apporterons les résultats de nos calculs et nous fournirons un bref résumé des interprétations apportées par O. I. Tolstikhin.

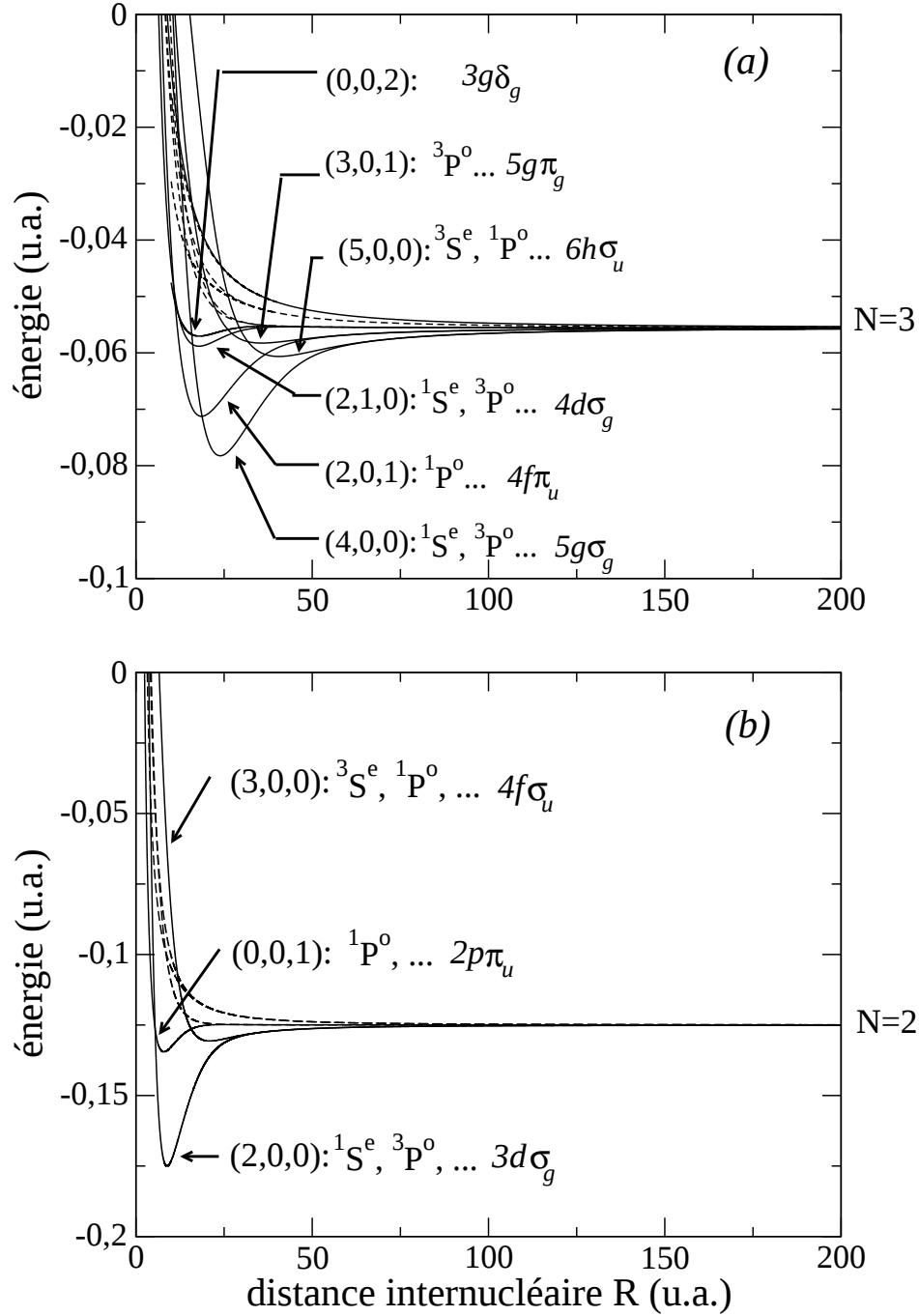


FIG. 6.3 – Courbes d'énergie électronique corrélées à la deuxième (a) et à la troisième (b) limite de dissociation. On représente les courbes qui présentent un minimum et supportent des résonances en trait plein. Pour chacune de ces courbes, on mentionne la symétrie des états qu'elles supportent, leur nomenclature habituelle et les nombres (n_η, n_ξ, Λ) (voir le chapitre 1). Les courbes qui ne présentent pas de minimum sont en tirets.

6.4.1 Les énergies de liaison des résonances

L'interprétation suggérée par le modèle de B.O.

Une résonance sous la limite de dissociation N apparaît comme l'état décrivant le système moléculaire à trois corps dans une situation qui peut être vue de la manière suivante : un atome hydrogéoïde dans l'état atomique de nombre quantique principal N , polarisé par le champ électrostatique créé par le second noyau à grande distance R . Ainsi, les courbes d'énergie de B.O., usuellement interprétées comme les courbes d'énergie potentielle d'interaction entre les deux noyaux, ont un comportement attractif à longue distance où deux cas de figure sont à distinguer :

- l'interaction entre l'atome hydrogéoïde et le second noyau est de type dipolaire, alors le potentiel à longue portée est en $-A/R^2$ avec A le moment dipolaire de l'atome hydrogéoïde dans l'état atomique de nombre quantique principal N . Dans ce type d'interaction à longue portée, on montre [57] que les énergies de liaison, en nombre infini, décroissent vers la limite de dissociation N en suivant une loi exponentielle donnée par :

$$E_v^b = E_0^b e^{-2\pi/\sqrt{\gamma^2-1/4} v} = E_0^b e^{-\delta v}, \quad (6.8)$$

où $\gamma^2 = 2AM$ et M est la masse réduite des deux noyaux dans les unités atomiques. Par ailleurs, on montre que les largeurs Coulombiennes des résonances suivent la même loi exponentielle [109, 110].

- si $A = 0$, alors l'interaction est de type charge-dipole induit et le potentiel à longue portée est en $-\alpha/R^4$ où α est la polarisabilité de l'atome hydrogéoïde dans l'état atomique de nombre quantique principal N . Dans ce cas, le potentiel électrique supporte un nombre fini de niveaux d'énergie (voir le chapitre 3).

Pour une courbe B.O. de nombres (n_η, n_ξ, Λ) (voir le chapitre 1), le paramètre A est donné par :

$$-\frac{A}{R^2} = \frac{3}{2} N \left(n_\xi - \left[\frac{n_\eta}{2} \right] \right) \frac{1}{R^2}, \quad (6.9)$$

Les résonances sous les limites de dissociation $N = 2, 3$

Les courbes B.O. $2p\pi_u$ et $4d\sigma_g$ qui supportent respectivement des états de symétrie $^1P^o$, $^1S^e$, $^3P^o$... ont un comportement en $-\alpha/R^4$ à grande distance internucléaire. On en déduit que ces courbes ne supportent qu'un nombre fini de résonances.

En revanche, les courbes $3d\sigma_g$, $4f\sigma_u$, $5g\sigma_g$, $4f\pi_u$, $6h\sigma_u$ et $5g\pi_g$ présentent un comportement en $-1/R^2$. Ces courbes supportent donc une infinité de niveaux d'énergie. La figure 2 dans l'article inséré illustre le comportement exponentiellement décroissant des énergies de liaison des résonances de symétrie $^1S^e$ situées sous la limite de dissociation $N = 2$. Dans le tableau 6.4, on reporte les décréments logarithmiques δ prévus par l'équation (6.8) et ceux, δ_{E_l} , obtenus grâce à des ajustements réalisés sur les niveaux d'énergie des résonances

calculées numériquement. On constate que l'accord est tout à fait acceptable entre le résultat exact et l'interprétation simple suggérée par le modèle de Born Oppenheimer.

		πpp $M = 6.722\,582\,1$			μpp $M = 8.880\,244\,08$			πdd $M = 13.438\,492\,0$			μdd $M = 17.751\,674\,54$		
	A	δ	δ_{E_l} $J = 0 \mid J = 1$		δ	δ_{E_l} $J = 0 \mid J = 1$		δ	δ_{E_l} $J = 0 \mid J = 1$		δ	δ_{E_l} $J = 0 \mid J = 1$	
<i>sous la limite de dissociation $N = 2$</i>													
$3d\sigma_g$	3	1.41	1.34	1.40	1.22	1.20	1.22	0.99	0.99	0.99	0.86	0.85	0.89
$4f\sigma_u$	3	1.41	1.30	1.36	1.22	1.15	1.19	0.99	0.95	0.97	0.86	0.83	0.84
<i>sous la limite de dissociation $N = 3$</i>													
$5g\sigma_g$	9	0.81	0.76	0.71	0.70	0.67	0.69	0.57	0.56	0.57	0.50	0.50	0.51
$4f\pi_u$	9/2	1.15	×	-	1.00	×	-	0.81	×	-	0.70	×	-
$6h\sigma_u$	9	0.81	0.73	-	0.70	0.65	-	0.57	0.54	-	0.50	0.47	-
$5g\pi_g$	9/2	1.15	×	-	1.00	×	-	0.81	×	-	0.70	×	-

TAB. 6.4 – Résultats associés aux résonances de symétrie $1,3S^e$ et $1,3P^o$ sous les limites de dissociation $N = 2, 3$ supportées par les courbes B.O. qui ont un comportement à grande distance en $-A/R^2$. M désigne le rapport de la masse du noyau à la masse de la troisième particule. δ est le décrément logarithmique donné par l'équation (6.8); δ_{E_l} est calculé grâce à des ajustements sur les énergies obtenues par le calcul numérique exact du problème Coulombien à trois corps.

On note que les résonances de symétrie $1,3S^e$ et $3P^o$ sous la limite $N = 2$ et les résonances de symétrie $3S^e$ sous $N = 3$ ne posent aucun problème d'interprétation car elles sont chacune supportées par une seule courbe B.O. (voir la figure 6.3). En revanche, pour certaines symétries, les résonances peuvent être supportées par plusieurs courbes B.O. C'est le cas des états $1P^o$ sous $N = 2$ supportées par les courbes $4f\sigma_u$ et $2p\pi_u$. Nous avons alors attribué à la courbe $2p\pi_u$ les résonances qui ne satisfaisaient pas la relation (6.8). Dans ce cas, pour les quatre systèmes moléculaires exotiques étudiés, nous avons obtenu une résonance supportée par la courbe $2p\pi_u$ et trois à quatre résonances supportées par la courbe $4f\sigma_u$. Nous avons adopté cette démarche pour attribuer les résonances aux courbes B.O. dans le cas des états $1S^e$ sous $N = 3$. Quant aux états $3P^o$ sous $N = 3$, ils peuvent être supportés par trois courbes B.O. La courbe $5g\sigma_g$ est nettement plus profonde que les deux autres, ainsi il est possible d'attribuer les premières résonances à la courbe $5g\sigma_g$. Par contre, pour les niveaux d'énergie élevée, la situation devient inextricable. Et enfin, pour les états de symétrie $1P^o$ sous $N = 3$, la situation est tout à fait analogue : on peut attribuer les premières résonances à la courbe $4f\pi_u$ qui est plus profonde que la courbe $6h\sigma_u$, mais on ne peut rien conclure pour les niveaux d'énergie élevés. En effet, il n'est plus possible de distinguer à quelle courbe ils appartiennent. Ceci est une conséquence directe et intrinsèquement liée à notre formalisme qui décrit toute la dynamique des trois particules, ce qui revient à prendre en compte tous les couplages entre les courbes B.O.

6.4.2 Le spectre d'émission spontanée d'une résonance sous $N = 3$

On considère le système μdd et la résonance $v = 0$ de symétrie $^1S^e$ sous la limite de dissociation $N = 3$. Cette résonance est supportée par la courbe B.O. $5g\sigma_g$. On rappelle la position et la largeur de cette résonance dans le tableau 6.5.

B.O.	$E_s = \text{Re}(E)$ (u.a.)	E_l (eV)	$\text{Im}(E)$ (u.a.)	$\hbar\Gamma_C/2$ (meV)	Γ_C (ps $^{-1}$)
$5g\sigma_g$	-.071 364 069 90	105.615 300	1.840e-08	.104	.315

TAB. 6.5 – Les propriétés spectrales de la résonance $v = 0$ de symétrie $^1S^e$ sous la limite de dissociation $N = 3$ de μdd .

Cette résonance peut relaxer par émission spontanée vers les états $^1P^o$ du continuum. Plus précisément, elle peut atteindre les états dissociatifs supportés par la courbe B.O. $2p\sigma_u$ corrélée à la limite de dissociation $N = 1$, ou bien les résonances sous $N = 2$, supportées par les courbes B.O. $2p\pi_u$ ou $4f\sigma_u$ (voir la figure 6.4). Dans le tableau 6.6, on donne les propriétés spectrales des cinq résonances $^1P^o$ sous $N = 2$ que nous avons obtenues.

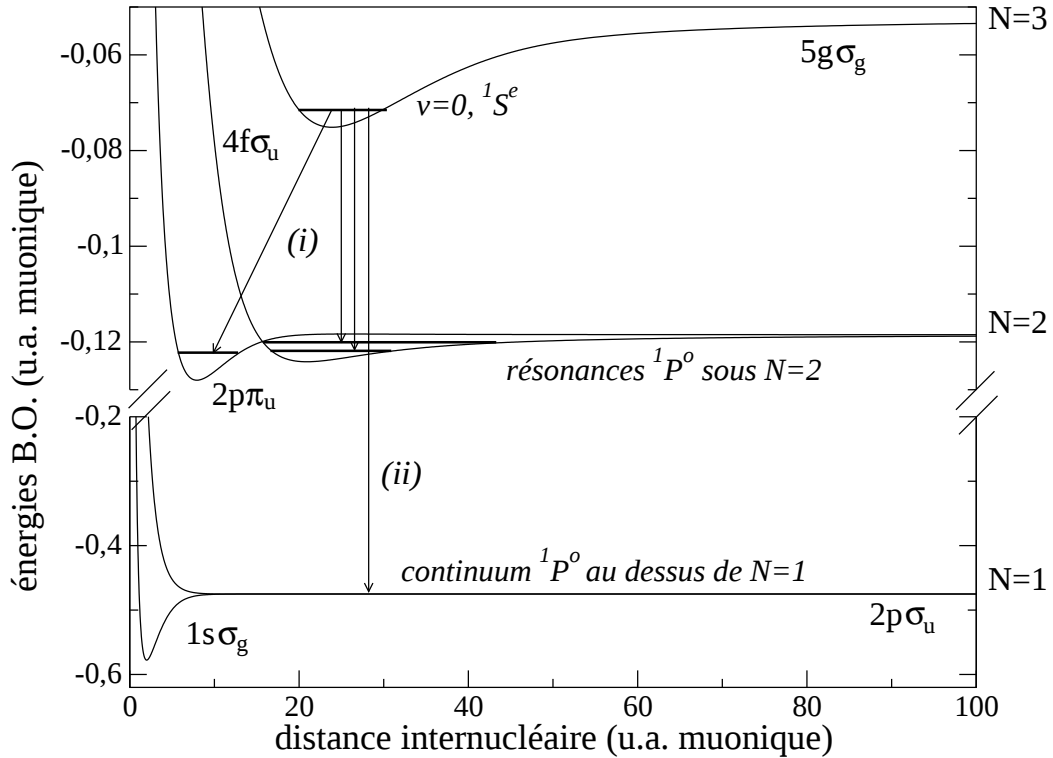


FIG. 6.4 – Une résonance de symétrie $^1S^e$ sous $N = 3$ peut relaxer par émission spontanée vers une résonance (i) ou vers un continuum (ii) de symétrie $^1P^o$.

B.O.	v	$E_p = Re(E)$ u.a. μ	E_l eV	$Im(E)$ u.a. μ	$\hbar\Gamma_C/2$ μeV	Γ_C ns^{-1}	Γ_γ ns^{-1}	
$2p\pi_u$	0	-.122 359 181 40	22.647 885	4.328e-08	243.513	739.922	.008	(a)
$4f\sigma_u$	0	-.121 910 251 61	20.122 004	2.124e-10	1.195	3.631	4.7	(b)
	1	-.119 898 969 61	8.805 625	2.497e-11	.14	.427	.063	(c)
	2	-.119 001 882 42	3.758 209	1.7e-11	.096	.291	.0001	(d)
	3	-.118 618 781 06	1.602 708	1e-11	.056	.171	.0016	(e)

TAB. 6.6 – Les propriétés spectrales des résonances $^1P^o$ sous la limite de dissociation $N = 2$. Les énergies de liaison E_l sont données par rapport à la limite de dissociation $N = 2$. En utilisant le modèle B.O., on montre que la courbe $2p\pi_u$ (que nous indexons par $n_\eta = 0$, $n_\xi = 0$, $\Lambda = 1$) a un comportement en $-1/R^4$ à grande distance. Ainsi, on prévoit que cette courbe supporte un nombre fini d'états liés. La première résonance est supportée par la courbe $2p\pi_u$. Les trois autres énergies de liaison E_l suivent une loi exponentielle de la forme (6.8). Elles sont donc attribuées à la courbe $4f\sigma_u$ ($n_\eta = 3$, $n_\xi = 0$, $\Lambda = 0$) qui présente un comportement en $-A/R^2$ avec $A = 3$ à grande distance (voir aussi la figure 6.4).

Ainsi, en utilisant le formalisme présenté au chapitre 2, nous avons calculé le spectre d'émission spontanée de la résonance $v = 0$ de symétrie $^1S^e$ sous la limite de dissociation $N = 3$ de μdd . Le résultat est représenté sur la figure 6.5. On constate alors deux types de contribution au profil du spectre d'émission spontanée :

1. la contribution des états $^1P^o$ du continuum associé à la courbe B.O. $2p\sigma_u$. La contribution au taux de désexcitation radiatif total du continuum est $\Gamma_\gamma^{N=1} = 0.0244 ps^{-1}$. Il s'agit de la contribution dominante.
2. la contribution des résonances $^1P^o$ sous $N = 2$. Le profil du spectre d'émission spontanée présente cinq résonances. Bien que le maximum de ces résonances dans le spectre d'émission spontanée soit très important, leur largeur est de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-8} u.a., par conséquent, leur contribution Γ_γ^v , au taux de désexcitation radiative total est inférieur voire négligeable devant la contribution apportée par le continuum. On constate que les résonances supportées par la courbe B.O. $4f\sigma_u$ sont plus efficacement couplées à la résonance de symétrie $^1S^e$ sous $N = 3$ que la résonance supportée par la courbe $2p\pi_u$. En effet, ce comportement est prévisible grâce au principe de Franck-Condon (voir la figure 6.4).
3. Notons que dans le cas des molécules exotiques, la courbe électronique $2p\sigma_u$ ne porte pas d'états de symétrie $^1P^o$ liés comme pour H_2^+ car le rapport des masses est très faible.

De plus, il est intéressant d'analyser plus finement le profil de ces résonances dans le spectre d'émission spontanée représentée sur la figure 6.5. Nous ajustons les points calculés

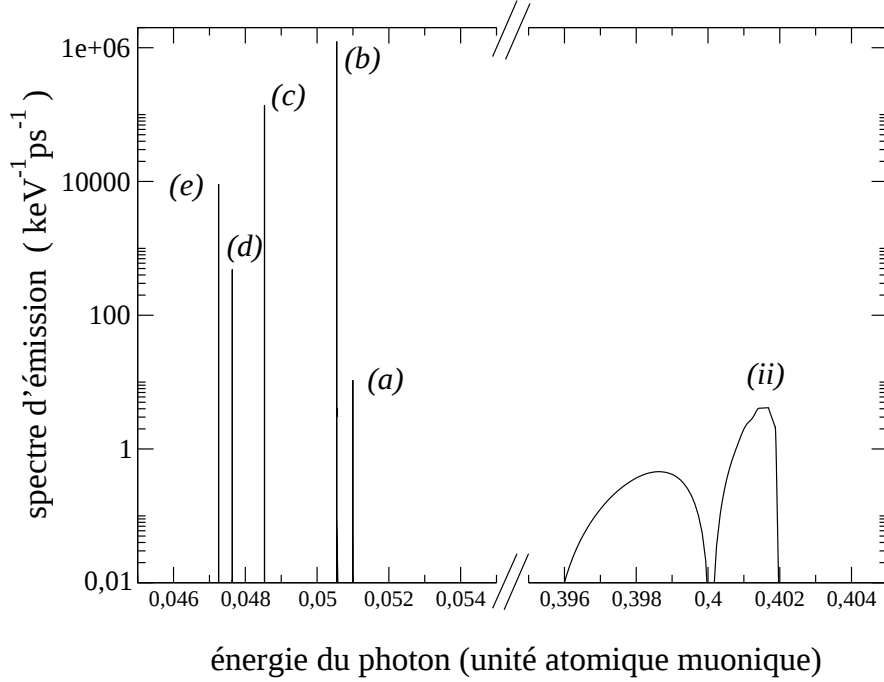


FIG. 6.5 – *Spectre d'émission spontanée de la résonance $v = 0$ de symétrie $^1S^e$ sous la limite de dissociation $N = 3$ de μdd . Le taux d'émission spontanée est en échelle logarithmique. Les pics (a), (b), (c), (d) et (e) correspondent à la relaxation de la résonance $^1S^e$ vers les résonances $^1P^o$ sous la limite de dissociation $N = 2$ données dans le tableau 6.6. (ii) correspond à la relaxation vers le continuum $^1P^o$ corrélié à la limite $N=1$.*

numériquement par une loi Lorentzienne de la forme :

$$y(x) = y(x_0) \frac{1}{1 + \left(\frac{x-x_0}{\Delta x}\right)^2} \quad (6.10)$$

où x_0 correspond à la position et $2 \Delta x$ à la largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne. Nous constatons que les paramètres du profil Lorentzien $(x_0, \Delta x)$ coïncident parfaitement, à l'incertitude numérique près, avec la position $x_0 = \hbar\omega_0 = E_s - E_p$ et la largeur $\Delta x = \hbar\Gamma_C$ de chaque résonance de symétrie $^1P^o$ sous $N = 2$. Les résultats des ajustements numériques sont représentés sur les figures 6.6 à 6.10.

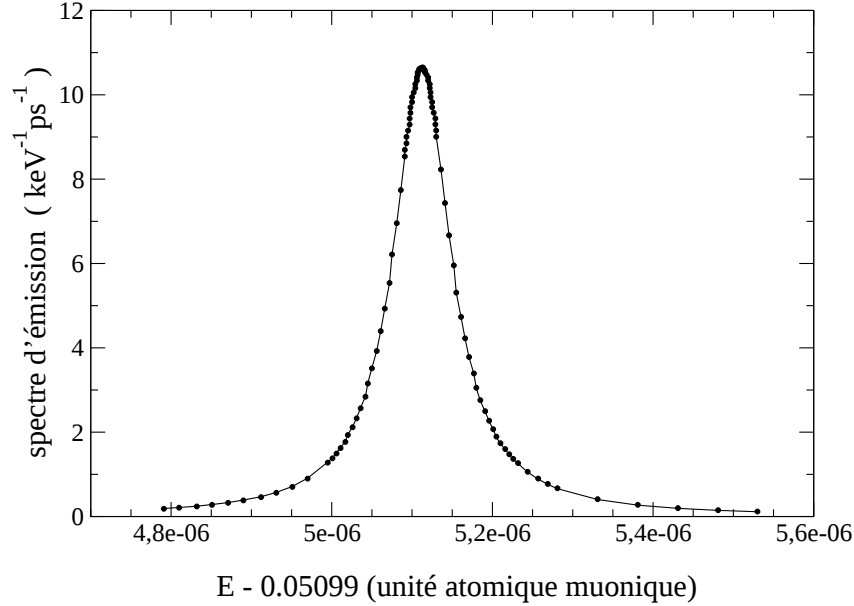


FIG. 6.6 – Spectre d'émission spontanée de la résonance de μdd $v = 0$ de symétrie $^1S^e$ sous la limite de dissociation $N = 3$. L'énergie du photon E est choisie au voisinage du pic (a) de la figure 6.5. Les points $\bullet$ sont les résultats calculés par la méthode globale (voir le chapitre 2) et la courbe en trait plein est un ajustement par une loi Lorentzienne (6.10). L'aire sous la courbe, donne la contribution partielle $\Gamma_\gamma^{(a)}$ au taux de désexcitation radiatif total, $\Gamma_\gamma^{(a)} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ ps}^{-1}$.

6.4.3 Les largeurs Coulombiennes et radiatives de la résonance $v = 0, ^1S^e$ sous la limite $N = 2$.

Dans le tableau 6.2, nous remarquons que les résonances de symétrie $^1S^e$ sous la limite de dissociation $N = 2$ des ions moléculaires μpp et μdd présentent deux comportements radicalement différents : les durées de vie radiatives pour les deux ions sont du même ordre de grandeur, alors que les durées de vie Coulombiennes sont au moins de 2 ordres de grandeurs plus élevées pour μdd que dans le cas de μpp . Pour mieux comprendre ce constat, nous avons calculé systématiquement les largeurs Coulombiennes et radiatives des résonances $v = 0$ de symétrie $^1S^e$ sous la limite $N = 2$ de systèmes moléculaires "fictifs" symétriques de type XXY où X désigne un noyau de masse m_X ; et Y est une particule de charge négative, de masse m_Y supposée inférieure à m_X . Tout au long de cette section, nous allons présenter les résultats numériques dans les unités atomiques adaptées. Nous utilisons les unités

- de longueur : $a_Y = a_0/(m_Y/m_e)$,
- d'énergie : $u.a._Y = u.a. \times (m_Y/m_e)$;
- et nous exprimons les masses par rapport à m_Y : $M = m_X/m_Y$.

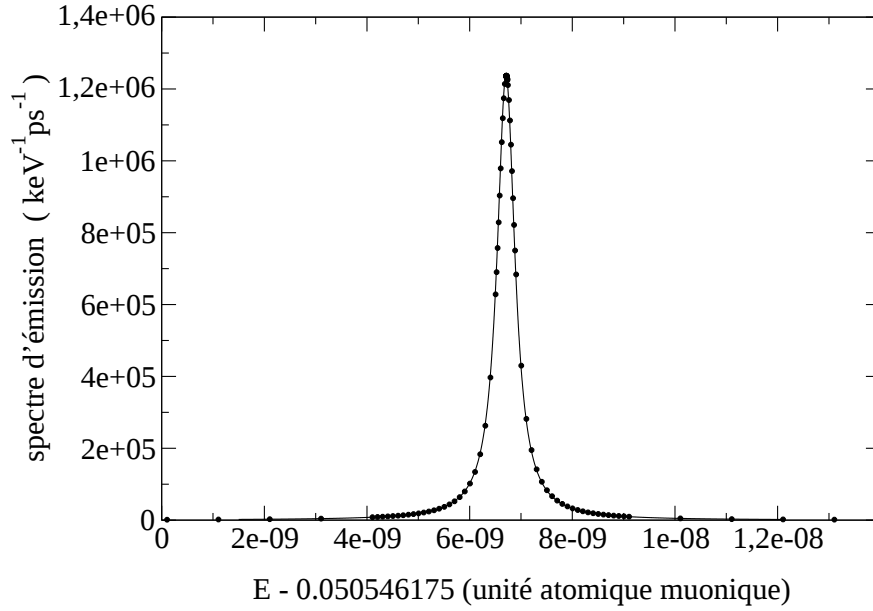


FIG. 6.7 – Comme la figure 6.6, pour des énergies E autour du pic (b) de la figure 6.5. L'aire sous la courbe, donne la contribution partielle $\Gamma_{\gamma}^{(b)}$ au taux de désexcitation radiatif total, $\Gamma_{\gamma}^{(b)} = 4.7 \cdot 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$.

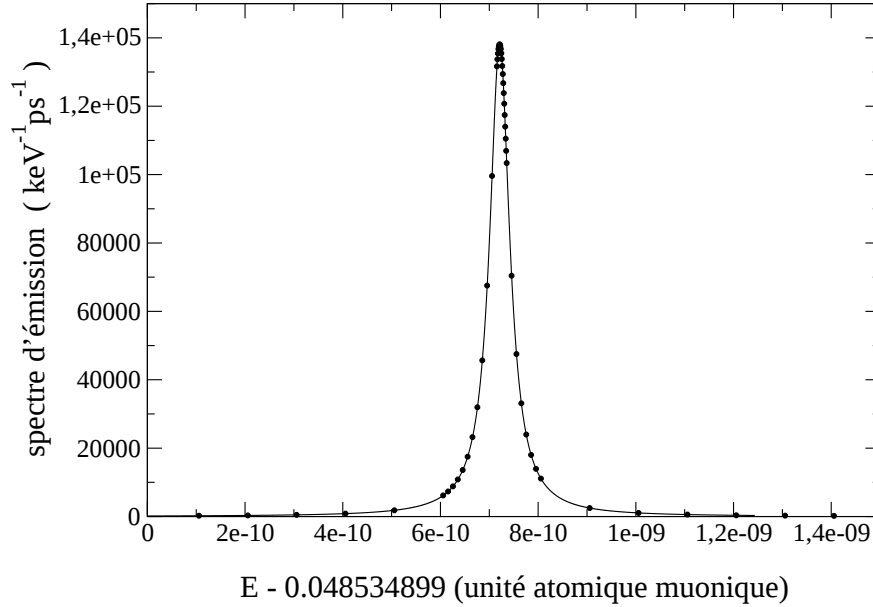


FIG. 6.8 – Comme la figure 6.6, pour des énergies E autour du pic (c) de la figure 6.5. L'aire sous la courbe, donne la contribution partielle $\Gamma_{\gamma}^{(c)}$ au taux de désexcitation radiatif total, $\Gamma_{\gamma}^{(c)} = 6.3 \cdot 10^{-5} \text{ ps}^{-1}$.

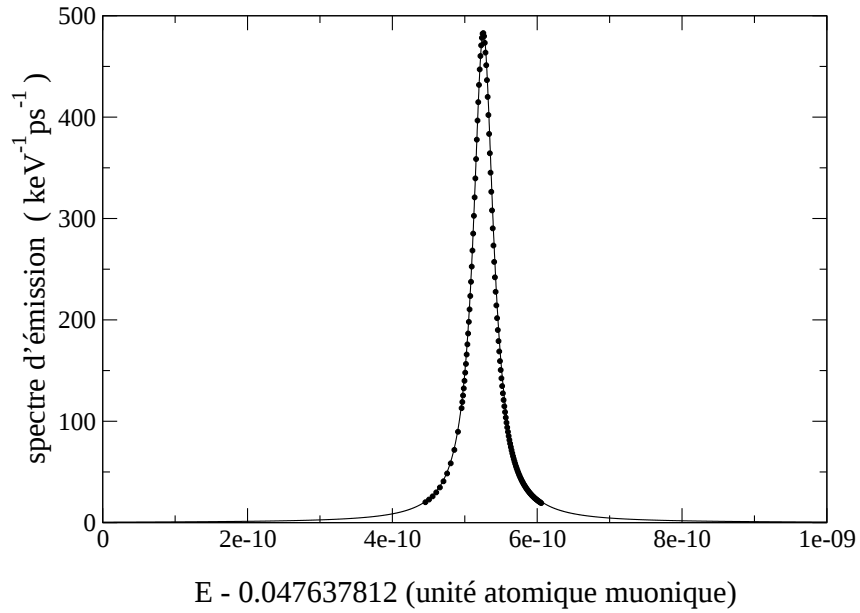


FIG. 6.9 – Comme la figure 6.6, pour des énergies E autour du pic (d) de la figure 6.5. L'aire sous la courbe, donne la contribution partielle $\Gamma_{\gamma}^{(d)}$ au taux de désexcitation radiatif total, $\Gamma_{\gamma}^{(d)} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ ps}^{-1}$.

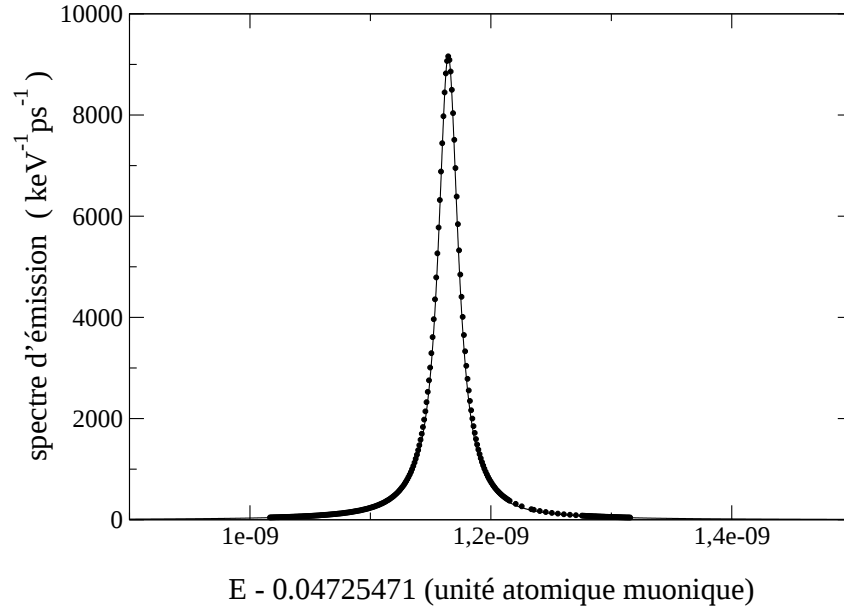


FIG. 6.10 – Comme la figure 6.6, pour des énergies E autour du pic (e) de la figure 6.5. L'aire sous la courbe, donne la contribution partielle $\Gamma_{\gamma}^{(e)}$ au taux de désexcitation radiatif total, $\Gamma_{\gamma}^{(e)} = 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ ps}^{-1}$.

Le résultat de notre calcul numérique des largeurs Coulombiennes $\Gamma_C(M)$ et radiatives en fonction du rapport de masse M est représenté sur la figure 6.11. La durée de vie finie des résonances est une conséquence directe du couplage entre les mouvements des noyaux et de la troisième particule plus légère. *A priori*, lorsque M augmente, ce couplage devient de moins en moins efficace, ainsi, Γ_C devient de plus en plus petit et dans la limite où $M \rightarrow \infty$ (ce qui est équivalent à l'approximation adiabatique dans le cadre du modèle de B.O.), Γ_C s'annule : les résonances deviennent des états liés. Finalement, on s'attend à un comportement monotone et décroissant de $\Gamma_C(M)$ avec la masse. Or, nous constatons que $\Gamma_C(M)$ a un comportement qui n'est pas monotone avec la masse M mais présente des oscillations. Nous remarquons :

1. que les oscillations de $\Gamma_C(M)$ sont bornées par une enveloppe décroissante avec M ,
2. et qu'elles ont une période croissante avec M .

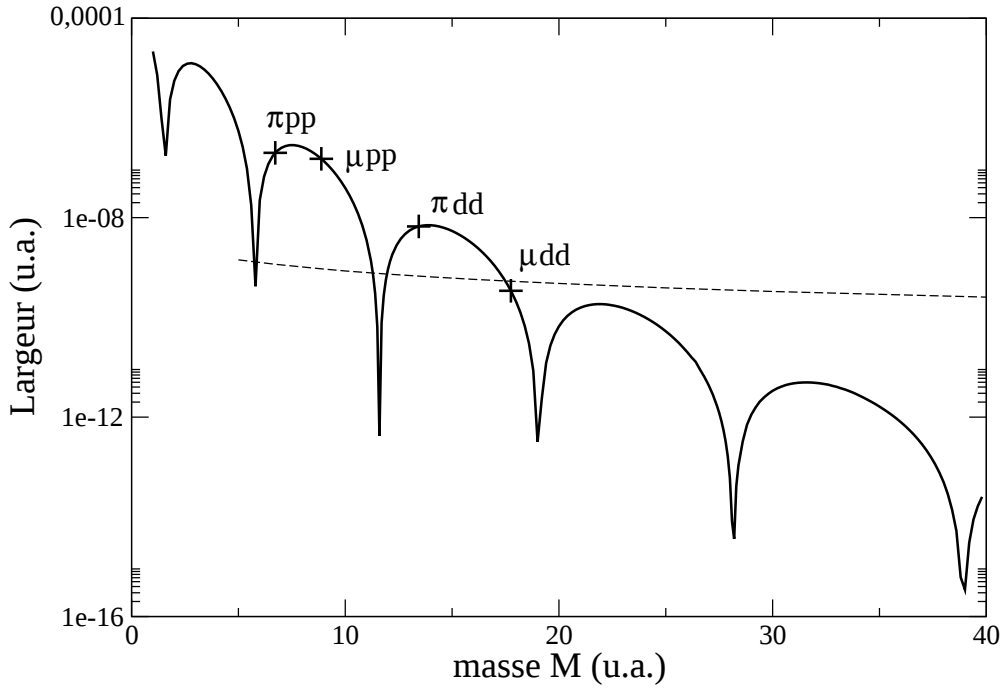


FIG. 6.11 – Taux de désexcitation Coulombienne (en trait plein) et radiative (en tirets) en fonction de M en unité atomique. Les croix + correspondent aux systèmes physiques πpp , μpp , πdd et μdd .

Le comportement oscillant de la largeur Coulombienne d'une résonance en fonction de M a déjà été découvert par O. I. Tolstikhin [108]. En 1999, O. I. Tolstikhin étudie le problème Coulombien à trois corps et il calcule l'énergie et la largeur des résonances de symétrie $^1S^e$ sous la limite de dissociation $N = 2$ pour différents systèmes moléculaires symétriques. Son formalisme ne néglige aucun couplage entre les trois particules. Il obtient

les propriétés spectrales de la première résonance de μpp , μdd et μtt avec 6 chiffres significatifs sur les niveaux d'énergie. Il avait obtenu les résultats les plus précis à cette date sur la largeur Coulombienne des molécules exotiques. O. I. Tolstikhin s'intéresse aussi à la variation de la largeur Coulombienne des résonances en fonction de M (dans un intervalle de $0 \leq M \leq 30$), qu'il traite comme une variable continue. Le traitement exact du problème Coulombien révèle alors le comportement oscillant *a priori* inattendu de $\Gamma_C(M)$.

Pour expliquer le comportement oscillant de $\Gamma_C(M)$, O. I. Tolstikhin utilise l'argument suivant. Une résonance peut être considérée comme un état lié d'une courbe B.O. excitée, qui acquiert une durée de vie finie par couplage à la même énergie avec les *continua* des courbes B.O. moins excitées. En utilisant la règle d'or de Fermi O. I. Tolstikhin montre que la largeur peut s'écrire :

$$\Gamma_C = \left| \int_0^\infty F_E(R) P(R) \frac{dF_0(R)}{dR} dR \right|^2, \quad (6.11)$$

où :

- $F_0(R)$ est la fonction d'onde vibrationnelle des noyaux dans le potentiel électronique $3d\sigma_g$, d'énergie E .
- $F_E(R)$ est la fonction d'onde nucléaire dans le potentiel électronique $1s\sigma_g$ où l'énergie du système est E ,
- $P(R)$ est la force d'oscillateur, elle caractérise le couplage nonadiabatique entre les différentes courbes électroniques.

Pour de grandes masses $M \rightarrow \infty$, on peut considérer que le potentiel $3d\sigma_g$ est un puits harmonique :

$$U_{3d\sigma_g}(R) = v_0 + v_2(R - R_0)^2 + \dots, \quad (6.12)$$

où R_0 est la position du minimum de la courbe $3d\sigma_g$ et v_2 sa courbure. La fonction d'onde $F_0(R)$ du niveau vibrationnel fondamental est une gaussienne donnée par :

$$F_0(R) = \frac{(Mv_2)^{1/8}}{\pi^{1/4}} \exp \left[-\frac{1}{2}(Mv_2)^{1/2}(R - R_0)^2 \right]. \quad (6.13)$$

La fonction d'onde du continuum $1s\sigma_g$ qui décrit le système moléculaire dissocié est à l'approximation semi classique :

$$F_E(R) = \sqrt{\frac{M}{\pi K(R)}} \sin \left[\int_{R_t}^R K(R') dR' + \frac{\pi}{4} \right], \quad (6.14)$$

où

$$K(R) = \sqrt{M [E - U_{1s\sigma_g}(R)]}, \quad (6.15)$$

où R_t est le point de rebroussement classique défini par $K(R_t) = 0$. La période de la fonction sinusoïdale $F_E(R)$ varie comme $M^{-1/2}$. Ainsi, pour des valeurs de M élevées, la

période de la fonction $F_E(R)$ est inférieure à la largeur de la gaussienne $F_0(R)$.

La fonction $P(R)$ qui traduit le couplage entre les courbes électroniques dépend très peu de la masse M . L'intégrale impliquée dans l'équation (6.11) est donc le recouvrement de la dérivée d'une gaussienne avec une fonction rapidement oscillante de R : selon la valeur du paramètre M , l'intégrale pourra être positive ou négative. Cela explique qualitativement que la largeur $\Gamma_C(M)$ s'annule pour certaines valeurs de M .

O. I. Tolstikhin a montré que la formule (6.11) peut reproduire assez fidèlement les variations de $\Gamma_C(M)$ à condition d'utiliser pour $F_0(R)$ et $F_E(R)$ non pas les expressions approchées (6.13) et (6.14), mais les solutions numériques du problème à trois corps.

Grâce à une extrapolation de ses résultats numériques, O. I. Tolstikhin a pu estimer la largeur Coulombienne des résonances de H_2^+ à 10^{-73} u.a., soit une durée de vie de l'ordre de 10^{48} années (bien supérieure à l'âge de l'univers). Finalement, il semble tout à fait raisonnable de considérer ces résonances pour H_2^+ , et *a fortiori* pour D_2^+ , comme des états liés.

Troisième partie

Le projet expérimental de spectroscopie à deux photons dans l'ion moléculaire H_2^+

Chapitre 7

Comment mesurer M_p/m_e par spectroscopie de H_2^+ ?

L'objectif à long terme de notre projet expérimental consiste à développer une expérience de spectroscopie vibrationnelle de haute précision dans l'ion moléculaire H_2^+ afin d'obtenir une nouvelle détermination du rapport M_p/m_e des masses du proton et de l'électron. Tout d'abord, nous allons utiliser les résultats théoriques issus des articles [28, 47] qui d'une part, montrent la sensibilité des niveaux d'énergie de l'ion moléculaire H_2^+ au rapport M_p/m_e , et d'autre part montrent la faisabilité d'une expérience de spectroscopie dans H_2^+ . Ensuite, nous présentons le projet expérimental et les différentes étapes qu'il faut mettre en place avant d'aboutir à une mesure de fréquence. Puis, dans la section 7.7, nous présentons succinctement les corrections relativistes et radiatives qui doivent être prises en compte dans le calcul des niveaux d'énergie, pour que nos résultats expérimentaux futurs puissent être pertinemment confrontés aux prédictions théoriques afin d'en déduire le rapport de masse M_p/m_e avec une incertitude d'intérêt métrologique. Enfin, nous concluerons ce chapitre par une description du contexte international au sujet des expériences visant à mesurer M_p/m_e .

7.1 L'énergie d'une transition dépend de M_p/m_e

Dans le système des unités atomiques, l'Hamiltonien non relativiste $\mathcal{H}_{nr}$ de l'ion moléculaire H_2^+ s'écrit (1.1) :

$$\mathcal{H}_{nr} = \frac{\mathbf{p}^2}{2} + \frac{1}{M} \left(\mathbf{P}^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{4} \right) - \frac{1}{\|\mathbf{R}/2 - \mathbf{r}\|} - \frac{1}{\|\mathbf{R}/2 + \mathbf{r}\|} + \frac{1}{R}. \quad (7.1)$$

Ainsi, l'Hamiltonien non relativiste $\mathcal{H}_{nr}$ ne dépend que d'un seul paramètre, M , la masse du proton exprimée en unités atomiques, soit $M = M_p/m_e$. On en déduit que la mesure d'une énergie de transition entre deux niveaux de H_2^+ permet de déterminer ce rapport.

A l'approximation de Born Oppenheimer, les premiers niveaux d'énergie vibrationnelle des deux protons de H_2^+ sont ceux d'une particule de masse $M/2$ dans un potentiel harmonique, donc les fréquences de vibration varient rapidement avec M comme $M^{-1/2}$.

Nous avons étudié [28] la sensibilité relative T_v de la fréquence ν_v de la transition $J = 0, v \rightarrow J = 0, v + 1$ en fonction de M définie par :

$$T_v = \frac{M}{\nu_v} \frac{\partial \nu_v}{\partial M}. \quad (7.2)$$

La sensibilité relative est représentée sur la figure 7.1. Nous constatons que :

- T_v est proche de -1/2 pour les premiers niveaux vibrationnels, ce qui est cohérent avec la prédiction d'une approximation harmonique du potentiel d'interaction entre les noyaux. Par exemple, pour $v = 0$, on a $T_0 = -.469\,97$.
- T_v est quasi nulle pour v compris entre 7 et 11, ce qui montre que l'énergie de ces transitions est très peu sensible à une variation de la masse M .
- T_v est élevée pour les niveaux vibrationnels très excités avec $v > 12$. L'énergie d'une transition entre ces niveaux excités est ainsi très sensible à une variation de M . Cependant ces niveaux sont expérimentalement très difficile à peupler. Ainsi, nous n'envisageons pas de mesurer l'énergie d'une transition entre ces niveaux.

En revanche, il est tout à fait envisageable de sonder optiquement la structure des premiers niveaux vibrationnels. Les techniques optiques actuelles sont très performantes et permettent des mesures de fréquence absolue avec une incertitude relative de l'ordre de 10^{-10} ou encore meilleure. Cela permettra de déterminer le rapport M avec une incertitude comparable, au moins aussi précise que la valeur recommandée par le CODATA actuel.

7.2 Comment observer une transition entre les niveaux liés de H_2^+ ?

Une transition dipolaire électrique à un photon couple des états de parité opposée et de même symétrie d'échange avec la règle de sélection $\Delta J = \pm 1$. Ces règles interdisent tout couplage dipolaire électrique entre les états liés de l'ion moléculaire H_2^+ qui sont des états de symétrie $^1S^e, ^3P^o, ^1D^e \dots$

Cela a deux conséquences :

- d'une part, il n'y a pas de processus de relaxation radiatif efficace des niveaux liés, ce qui explique leur métastabilité,
- d'autre part, si l'on veut sonder optiquement la structure vibrationnelle des niveaux d'énergie, nous devons considérer un processus à deux photons dont les règles de sélection sont alors $\Delta J = 0, \pm 2$.

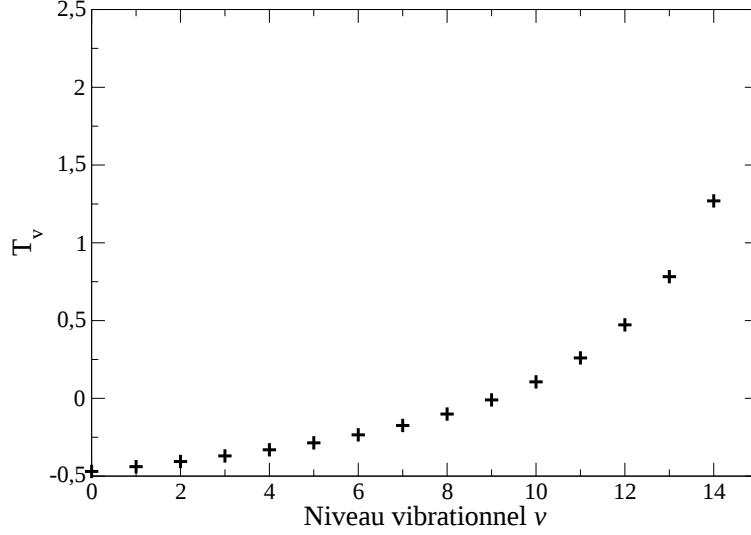


FIG. 7.1 – Sensibilité relative T_v pour chaque transition $v \rightarrow v + 1$. Les croix sont les résultats du calcul extrait de [28].

L'étude des taux de transition $\Gamma_{vv'}$ voir l'équation (2.25) entre deux états liés v et v' de symétrie $^1S^e$ ($J = 0 \rightarrow J' = 0$), montre la faisabilité d'une telle expérience pour la transition $v = 0 \rightarrow v = 1$ [47]. En effet, évaluons l'ordre de grandeur de $\Gamma_{vv'}$:

$$\Gamma_{vv'} = \left(\frac{4\pi a_0^3}{\hbar c} \right)^2 I^2 \frac{\Gamma_f}{(\omega_v + \delta\omega_v - (\omega_{v'} + \delta\omega_{v'}) - 2\omega)^2 + \Gamma_f^2/4} \left| Q_{vv'} \left(\frac{E_v + E_{v'}}{2} \right) \right|^2. \quad (7.3)$$

La quantité $|Q_{vv'}|^2$ dépend essentiellement de la structure des niveaux d'énergie, et elle traduit le couplage par transition dipolaire électrique à l'ordre deux entre les états liés v et v' . Nous avons calculé $|Q_{01}|^2 = 0.175 \text{ u.a.}$ [47].

Si on néglige les déplacements lumineux $\delta\omega_v$ et $\delta\omega_{v'}$, le taux de transition est maximum lorsque l'énergie du photon $\hbar\omega$ est égale à la moitié de l'énergie de la transition $v \rightarrow v'$. Pour la transition $v = 0 \rightarrow v = 1$, il faut un laser à $\lambda = 9.128 \mu\text{m}$. Il se trouve que cette longueur d'onde coïncide presque avec la raie d'émission d'un laser CO_2 . Avec ce type de laser, nous pouvons obtenir des puissances de l'ordre de 1W ou plus. Comme $\Gamma_{vv'}$ dépend quadratiquement du flux d'énergie du faisceau laser I , nous utiliserons une cavité optique résonante de surtension de l'ordre de 10^3 avec une surface au col de l'ordre du mm^2 . De la sorte, nous attendons un flux de l'ordre de 100 W/mm^2 . De plus cette cavité nous permet d'obtenir des faisceaux contre-propageants et ainsi de supprimer l'effet Doppler du premier ordre.

Dans le cas où on se place à résonance, le taux de transition $\Gamma_{vv'}$ est inversement proportionnel à Γ_f , la largeur du niveau excité. Sachant que le niveau excité est métastable, on s'attend à ce que les raies soient très étroites et de largeur certainement bien inférieure au

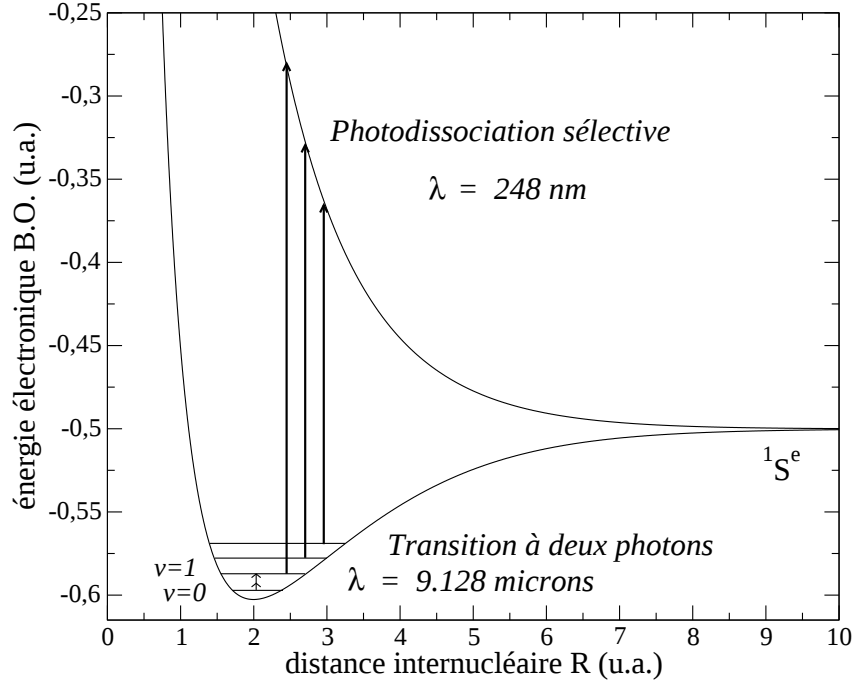


FIG. 7.2 – Principe de l'expérience et courbes électroniques de B.O. pertinentes au cours du processus expérimental étudié. Dans une première étape, les ions H_2^+ sont préparés dans l'état $1S^e, v = 0$ grâce à une méthode de photodissociation sélective qui supprime les ions dans l'état $1S^e, v > 0$. Ensuite, l'énergie de la transition $v = 0 \rightarrow v = 1$ pourra être sondée par spectroscopie à deux photons.

Hz. A ce niveau, la largeur de la transition sera limitée par la largeur du laser d'excitation (de l'ordre du kHz) ou la largeur dû au temps fini d'interaction (inférieur au kHz). Nous retenons un majorant pour la valeur de $\Gamma_f/2\pi$ à 10kHz.

Finalement, pour une transition à deux photons sans effet Doppler, entre les niveaux $J = 0, v = 0 \rightarrow J = 0, v = 1$, nous prévoyons un taux de transition d'environ 400 s^{-1} [47]. Cette estimation montre la faisabilité d'une expérience de spectroscopie vibrationnelle dans l'ion moléculaire H_2^+ .

Nous avons conçu une expérience qui se déroule en quatre phases :

- tout d'abord, confiner les ions moléculaires H_2^+ pour assurer un temps d'interaction suffisamment long avec la lumière (≈ 1 ms),
- ensuite, préparer les ions dans l'état rovibrationnel initial $J = 0, v = 0$,
- puis, exciter la transition $J = 0, v = 0 \rightarrow J = 0, v = 1$ par un processus à deux photons sans effet Doppler,
- et enfin, détecter les ions H_2^+ qui ont été excités.

Les grandes lignes de ces quatre phases sont décrites ci-après.

7.3 Le confinement des ions H_2^+

7.3.1 Choix du piège

Actuellement, la plupart des expériences de spectroscopie sur des espèces atomiques ou moléculaires chargées s'effectuent communément soit dans un piège de Penning soit dans un piège de Paul. Le principe de fonctionnement de ces deux pièges consiste à faire interagir le système chargé avec

- un champ électrique quadrupolaire combiné à un champ magnétique homogène, c'est le cas d'un piège de Penning.
- un champ électrique quadrupolaire et variable, c'est le cas d'un piège de Paul.

Ces deux pièges ont deux points communs expérimentaux de grande importance. D'une part, ils sont stables, ce qui permet d'imposer des temps d'interaction aussi long que nécessaire entre le faisceau laser d'excitation et le système étudié. D'autre part, ils sont capables de confiner de 1 à plusieurs millions d'ions. Or, dans notre cas, il est crucial d'avoir un nombre d'ions élevé pour détecter un signal expérimental. Cela étant, les deux pièges ont des principes de fonctionnement différents et présentent donc chacun leurs spécificités expérimentales. Par conséquent, le choix du piège est motivé par un compromis entre les contraintes et les objectifs expérimentaux.

Considérons tout d'abord le piège de Penning. Le principe de fonctionnement d'un piège de Penning est fondé sur l'utilisation d'un champ magnétique homogène. Or, ce champ s'obtient grâce à des électroaimants dans un volume restreint de quelques cm^3 , ce qui nécessite un effort expérimental non négligeable pour intégrer un piège et des composants optiques. En revanche, dans un piège de Penning, les ions peuvent être refroidis par un effet de *resistive cooling* [111] à quelques mK. Ainsi, on peut s'affranchir de l'effet Doppler du second ordre.

Considérons maintenant le piège de Paul. L'avantage principal d'un piège de Paul est sa simplicité à mettre en oeuvre car il ne nécessite pas de champ magnétique homogène mais un champ électrique inhomogène et variable dans le domaine des radiofréquences (notées rf). Sur la figure 7.3, nous représentons les électrodes d'un piège de Paul quadrupolaire radiofréquence. La surface des électrodes est une hyperboloïde de révolution autour de l'axe O_z . Concrètement, il s'agit d'un anneau et deux chapeaux en forme de coupelle. Dans notre cas, le rayon intérieur de l'anneau est $r_0 = 4.24mm$ et la distance entre les chapeaux est $z_0 = 3mm$.

On sait que lorsqu'un système atomique ou moléculaire est soumis à un champ électrique, celui-ci déplace les niveaux d'énergie par un effet Stark. Dans notre cas, en utilisant une approche perturbative, nous estimons que le déplacement des niveaux est de l'ordre de $\Delta E \sim \alpha \epsilon_0 E^2/2$ où α est la polarisabilité de H_2^+ dans l'état $J = 0$ ($\alpha \sim 3u.a.$ [47]), E est l'amplitude du champ rf appliqué. Sachant que nous appliquons une différence de potentiel de 200V sur environ 5mm, nous estimons que E est de l'ordre de $4 \times 10^4 V/m$. Ainsi, nous

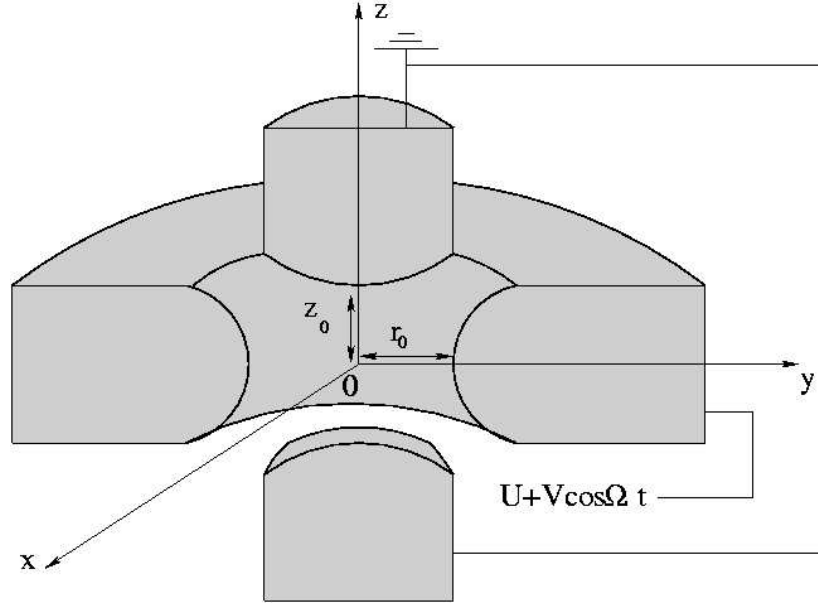


FIG. 7.3 – Coupe dans le plan yOz des électrodes d'un piège de Paul quadrupolaire. Un piège à ions quadrupolaire est constitué d'un anneau et deux chapeaux inférieur et supérieur en forme de coupelle, les quantités r_0 et z_0 sont les caractéristiques géométriques du piège. Les surfaces des électrodes sont des hyperboloïdes de révolution autour de l'axe Oz . $z_0 = 3$ mm et $r_0 = 4.24$ mm.

obtenons un déplacement de l'ordre du Hz. Ce résultat doit être comparé à la fréquence de la transition $J = 0, v = 0 \rightarrow J' = 0, v' = 1$ qui est de l'ordre de 66 THz. Finalement, l'effet Stark est négligeable au regard du niveau de précision recherché.

L'inconvénient d'un piège de Paul dans une expérience de spectroscopie est le phénomène du réchauffement radiofréquence. En effet, les ions sont piégés dans un potentiel effectif harmonique d'une profondeur de l'ordre de 1 eV. La présence du champ rf crée un micromouvement sur la trajectoire des ions. Ce micromouvement communique de l'énergie au mouvement oscillant, ce qui se traduit par un réchauffement des ions qui peuvent atteindre des énergies cinétiques de l'ordre de 1 eV donc des températures de l'ordre de 12 000 K. Par conséquent, l'effet Doppler du second ordre qui est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-10}$ se traduit par un déplacement et élargissement de la raie de l'ordre de 15 kHz. Finalement, ce résultat montre que si nous voulons une mesure avec une incertitude relative meilleure que $5 \cdot 10^{-10}$, il faudra refroidir les ions. Actuellement il existe des techniques performantes de refroidissement d'ions dans un piège Paul jusqu'au mK, ce sont des techniques de refroidissement sympathique. Nous reviendrons sur ce sujet au cours du chapitre 8.

Nous avons choisi de travailler dans un premier temps avec un piège de Paul quadrupolaire radiofréquence. Nous présentons une étude plus détaillée du piège actuellement opérationnel dans le chapitre 8.

7.3.2 La population des niveaux rovibrationnels de H_2^+

Les ions moléculaires H_2^+ sont produits par bombardement électronique à partir des molécules de dihydrogène H_2 . A $T=300K$, le dihydrogène est dans son état vibrationnel fondamental $v = 0$. Les niveaux rotationnels associés $E_J = B J(J+1)$ avec $B = 60.8 cm^{-1}$ [46] ont une population donnée par la loi de Boltzmann et représentée sur la figure 7.4. Nous constatons que seuls les niveaux $J < 4$ sont significativement peuplés. Nous notons en particulier que la probabilité d'occupation du niveau $J = 0$ est aux environs de 25%.

Le processus d'ionisation par impact électronique ne modifie pas la distribution rotationnelle. En revanche les ions H_2^+ sont créés dans différents niveaux vibrationnels dont les populations relatives sont données par le recouvrement de la fonction d'onde vibrationnelle $v = 0$ de H_2 avec les fonctions d'onde vibrationnelles v' de H_2^+ . Les expériences de G. Werth [9] et G. Dunn[7] ont confirmé cette prédiction et montré qu'environ 10% des ions sont dans le niveau $v = 0$ de H_2^+ (voir la figure 7.5). Finalement, environ 2.7% des molécules sont dans l'état initial $J = 0, v = 0$ souhaité.

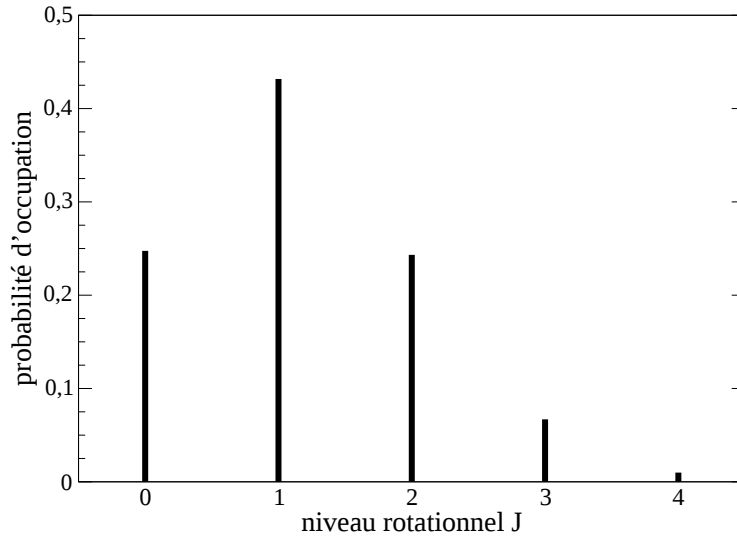


FIG. 7.4 – Distribution thermique à $T=300K$ des niveaux rotationnels dans un état $v = 0$ de la molécule H_2 . Les niveaux $J = 0, 1$ et 2 sont significativement peuplés. En revanche, à partir de l'état $J = 4$, la probabilité d'occupation est inférieure à 1%.

7.4 La photodissociation sélective

Pour observer la transition $v = 0 \rightarrow v' = 1$, il faut préalablement supprimer les ions dans l'état $v' \geq 1$ présents dans le piège. Nous utilisons pour cela une méthode de photodissociation sélective avec un laser ultraviolet. Cette méthode expérimentale a déjà été

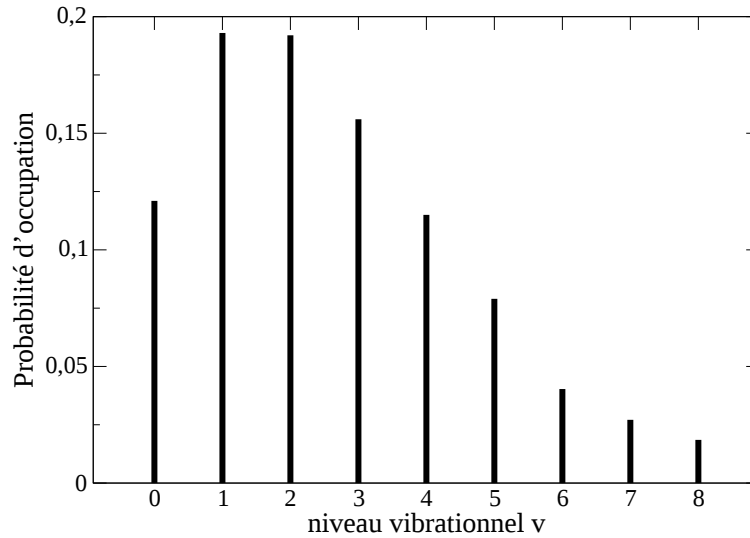


FIG. 7.5 – Population des niveaux vibrationnels de H_2^+ . Les résultats sont extraits de la référence [9].

utilisée dans l'étude de l'ion moléculaire H_2^+ [9] ou de son isotope HD^+ .

Les prédictions théoriques des sections efficaces de photodissociation des 19 niveaux vibrationnels de H_2^+ dans l'état $J = 0$, ont été faites par G. Dunn en 1968. Récemment, nous avons complété ses résultats et on pourra lire le chapitre 4 pour une étude détaillée sur ce sujet. Les sections efficaces de photodissociation montrent que $\lambda = 250 \text{ nm}$ correspond à la longueur d'onde qui permet d'optimiser la photodissociation de $v = 1, 2, 3$ tout en minimisant celle des niveaux $v = 0$. Nous avons donc choisi un laser UV ($\lambda = 248 \text{ nm}$) à excimère, le laser KrF.

7.5 Choix du laser d'excitation

Pour exciter la transition à deux photons sans effet Doppler, nous avons besoin d'un laser continu à $9,128 \mu\text{m}$

- accordable,
- spectralement fin,
- et puissant.

Nous avons choisi de travailler avec une diode laser à cascade quantique (diode QCL). Ces diodes laser présentent tous les avantages cités. Nous utilisons un cryostat à azote liquide asservi en température pour balayer la longueur d'onde. Pour mesurer la fréquence de la diode laser, nous allons adopter une technique de battements avec un laser à CO_2 stabilisé sur une absorption de CO_2 (raie R(52)). On attend une puissance du faisceau de la diode QCL de l'ordre de 50mW. Le faisceau laser issu de la QCL sera alors injecté dans une cavité optique résonante pour exciter la transition vibrationnelle $J = 0, v = 0 \rightarrow J' = 0, v' = 1$.

Cette cavité symétrique est composée de deux miroirs de diamètres 25.4mm, de rayon de courbure $R=1\text{m}$, et de réflectivité meilleure que 99.6% à $9.128\mu\text{m}$. Nous attendons alors :

- un diamètre au col de 1.5mm,
- une finesse de 785,
- et donc un flux laser de $22\text{W}/\text{mm}^2$.

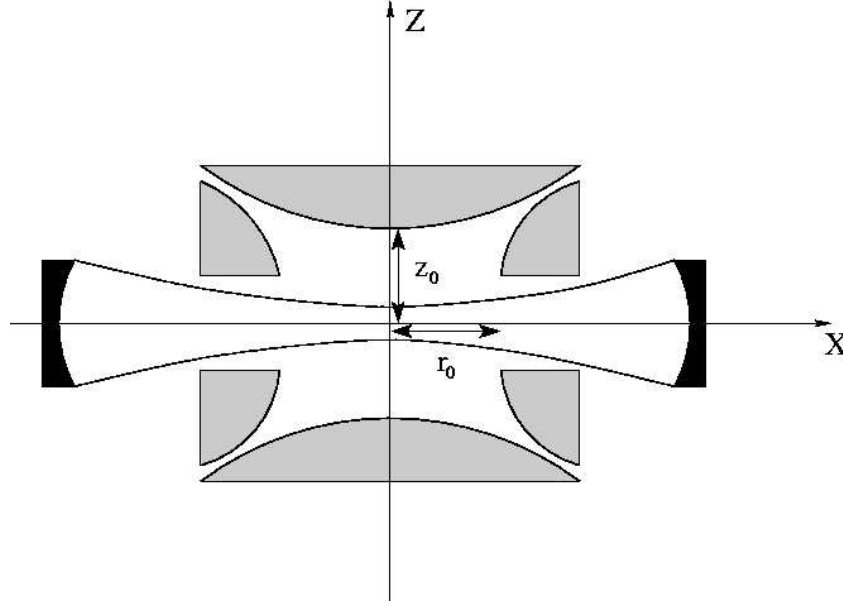


FIG. 7.6 – Représentation schématique de la cavité optique résonnante et du piège de Paul. La lumière traverse l'anneau dans son plan de symétrie par un trou cylindrique d'un diamètre de 2 mm. Ce défaut à la surface de l'électrode centrale n'empêche pas le piège de fonctionner.

7.6 La détection

Pour détecter les ions H_2^+ dans l'état $v' = 1$, nous utiliserons à nouveau la technique de photodissociation sélective en utilisant le même laser UV que dans la phase de préparation. En effet, les ions H_2^+ dans l'état $v' = 1$ sont photodissociés en $H + H^+$ tandis que les ions H_2^+ dans l'état $v = 0$ ne le sont pas. Le proton H^+ produit par photodissociation emporte une énergie cinétique de l'ordre de l'eV. Ces protons restent donc confinés dans le piège (qui présente une profondeur de l'ordre d'une dizaine d'eV). Pour détecter la transition, il faudra ouvrir le piège, séparer les ions H^+ et H_2^+ par temps de vol et les compter à l'aide d'un multiplicateur d'électrons.

7.7 Les structures fine et hyperfine de H_2^+

Actuellement, la valeur de M_p/m_e recommandée par le CODATA 2002 présente une incertitude relative de $4.6 \cdot 10^{-10}$ [17]. Par ailleurs, sachant que les niveaux vibrationnels de H_2^+ sont séparés d'environ 10^{-2} unités atomiques, on en déduit qu'il faut être en mesure de prévoir les niveaux avec une incertitude plus faible que 10^{-12} unités atomiques pour qu'une comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux apportent une nouvelle détermination de M_p/m_e avec une incertitude d'intérêt métrologique.

7.7.1 Splitting des niveaux d'énergie

Jusqu'à présent, nous avons noté $\mathbf{J}$ le moment cinétique orbital total. Cependant, en physique moléculaire, cette quantité est habituellement notée $\mathbf{K}$, c'est la notation que nous allons adopter pour ce paragraphe. On note $\mathbf{S}$ l'opérateur associé au spin électronique et $\mathbf{I}$ l'opérateur associé au spin nucléaire. D'après les règles d'addition de moments cinétiques, on sait que I a deux valeurs possibles : $I = 0$ pour les états singulet ou $I = 1$ pour les états triplet. On introduit le moment cinétique de spin total $\mathbf{F}_2 = \mathbf{S} + \mathbf{I}$. Ainsi, on en déduit que pour $I = 0$, $F_2 = 1/2$ et que pour $I = 1$, $F_2 = 1/2$ ou $F_2 = 3/2$. Finalement, on introduit l'opérateur $\mathbf{F} = \mathbf{F}_2 + \mathbf{K}$, le moment cinétique total.

Ainsi, un état de symétrie $^1S^e$ est un état singulet de spin nucléaire, c'est à dire $I = 0$, par conséquent, les niveaux liés de symétrie $^1S^e$ ne présentent pas de structure hyperfine. En revanche les états liés de symétrie $^3P^o$ ont un moment cinétique de spin nucléaire qui vaut $I = 1$, par conséquent, ils présentent une structure hyperfine. Avec $F_2 = 1/2$, on prévoit deux valeurs pour F : $1/2$ ou $3/2$. Avec $F_2 = 3/2$, on prévoit trois valeurs pour F : $1/2$, $3/2$ ou $5/2$.

7.7.2 Déplacement des niveaux d'énergie

Notre traitement du problème Coulombien à trois corps ne tient pas compte des effets relativistes ou d'électrodynamique quantique. Cependant, si l'on veut déduire la valeur de M_p/m_e avec une incertitude de l'ordre de 10^{-10} , en mesurant une énergie de transition entre états liés, nous devons connaître les niveaux d'énergie avec une incertitude plus faible que 10^{-12} unités atomiques. A ce niveau de précision, il est essentiel de considérer les corrections relativistes et radiatives sur les niveaux d'énergie.

R. Moss a calculé des corrections relativistes et radiatives sur les niveaux d'énergie de l'ion moléculaire H_2^+ dans l'état $J = 0$, et il montre qu'elles sont de l'ordre de 5×10^{-8} unités atomiques [2]. Ses résultats sont reportés dans le tableau 7.1.

Les corrections apportées par R. Moss ne suffisent pas à notre exigence, ainsi, nous avons sollicité l'aide de V. Korobov pour connaître les corrections relativistes et radiatives

d'ordre supérieur. Nous récapitulons les corrections sur l'énergie ΔE_{nr} de la transition $v = 0 \rightarrow v' = 1$ dans H_2^+ qui sont actuellement connues [112] et qui ont été calculées par V. Korobov dans le tableau 7.1. Ces contributions s'arrêtent à l'ordre $\alpha^5 \ln \alpha \simeq 1 \cdot 10^{-10}$. Les résultats actuels de V. Korobov donnent une incertitude de $22 \cdot 10^{-7} \text{cm}^{-1}$ ou 66kHz sur l'énergie de la transition c'est à dire de 33kHz en terme de fréquence laser. Ces résultats permettront de chercher la raie dans une fenêtre restreinte de fréquences, ce qui facilitera beaucoup l'expérience. Notre collaboration avec V. Korobov continue pour obtenir les corrections d'ordre supérieur.

Dans le tableau 7.1, le rapport de masse M_p/m_e est celui qui est donné par le CODATA 1986, c'est à dire $M_p/m_e = 1\,836.152\,701$ et le facteur de conversion utilisé pour l'échelle des énergies est : $1 \text{ u.a.} = 219\,474.631\,370\,50 \text{ cm}^{-1}$.

énergie de la transition (non relativiste)		
ΔE_{nr}	=	2191.099 503 62 ^a cm^{-1}
	=	2191.099 50 ^b cm^{-1}
	=	2191.099 50 ^c cm^{-1}
corrections relativistes		
ΔE_{relat}	=	0.036 394 72(2) ^a cm^{-1}
	=	0.036 3 ^b cm^{-1}
corrections d'ordre supérieur		
ΔE_{α^2}	=	0.036 393 23(2) ^a cm^{-1}
ΔE_{α^3}	=	-0.009 223 82(10) ^a cm^{-1}
ΔE_{α^4}	=	-0.000 060 71 ^a cm^{-1}
$\Delta E_{\alpha^5 \ln \alpha}$	=	-0.000 000 22(22) ^a cm^{-1}
énergie de la transition (corrections incluses)		
ΔE	=	2191.126 611 23(22) ^a cm^{-1}
	=	2191.126 6 ^b cm^{-1}

TAB. 7.1 – Les corrections relativistes et radiatives sur l'énergie de la transition $v = 0 \rightarrow v = 1$ dans un état de symétrie $^1S^e$ dans H_2^+ . Les effets liés aux spins électronique et nucléaire ne sont pas pris en compte. (a) : résultats de V. Korobov. Les corrections liées à la taille finie du noyau sont pris en compte dans le terme d'ordre α^2 et le rayon de charge du proton est $r_p = 0.862(12)\text{fm}$ [58]. Les corrections radiatives s'arrêtent à l'ordre $\alpha^5 \ln \alpha$. (b) : résultats de R. Moss [2]. (c) : notre résultat [28].

7.8 Vers une expérience de métrologie

Actuellement, il existe principalement trois catégories d'expériences visant à déterminer de manière directe ou indirecte le rapport de masse M_p/m_e avec une incertitude d'intérêt métrologique :

- les expériences de spectroscopie de masse dans un piège de Penning menées par le groupe de Robert S. Van Dyck [113, 19],
- les expériences sur la mesure du facteur gyromagnétique de l'électron dans un ion atomique très épluché menées par G. Werth [20], combinées à des prédictions théoriques très précises de corrections relativistes et radiatives (de type QED),
- et enfin, les expériences de spectroscopie vibrationnelle à deux photons dans l'ion moléculaire HD^+ actuellement en cours de développement en Allemagne par S. Schiller.

Au cours de cette section, nous allons présenter brièvement ces trois catégories d'expériences.

7.8.1 La spectroscopie de masse dans un piège de Penning

Le principe des expériences de spectroscopie de masse dans un piège de Penning consiste à mesurer tour à tour, dans un même champ magnétique homogène, la fréquence cyclotron d'une particule 1 de charge connue et d'une autre particule 2 de charge connue également. En comparant les résultats, on en déduit le rapport des masses des particules 1 et 2. Dès 1978, G. Gärtner et *al.* [114] utilisent une méthode de temps de vol pour détecter à excitation résonante la fréquence cyclotron d'un nuage de particules chargées dans un piège de Penning. Ils obtiennent ainsi une première mesure directe de M_p/m_e en comparant la fréquence cyclotron d'un proton et d'un électron. Le résultat est :

$$\frac{M_p}{m_e} = 1\,836.150\,2(53). \quad (7.4)$$

A l'Université de Washington, l'équipe de Robert S. Van Dyck [19] mesure la masse de l'électron. Leur expérience consiste à comparer la fréquence cyclotron d'un électron à la fréquence cyclotron d'un atome de carbone 12 entièrement ionisé $^{12}C^{6+}$. En corrigeant la masse de l'ion $^{12}C^{6+}$ par la masse des électrons manquants et leur énergie de liaison, ils en déduisent le rapport de la masse de l'électron à la masse de l'isotope 12 de l'atome de carbone, c'est à dire la masse de l'électron en unité de masse atomique. Et enfin, connaissant par ailleurs, la masse atomique du proton avec une incertitude relative de 6×10^{-10} [115], Robert S. Van Dyck et son équipe ont pu améliorer, de manière indirecte, la détermination du rapport de masse M_p/m_e d'un ordre de grandeur par rapport à la

détermination précédente, leur résultat est :

$$\frac{M_p}{m_e} = 1\,836.152\,665\,5(40). \quad (7.5)$$

Actuellement, l'incertitude relative de leur résultat expérimental est principalement limitée par les fluctuations et la dérive du champ magnétique B . On imagine qu'il sera nécessaire de fournir un effort expérimental très important pour améliorer l'incertitude relative.

7.8.2 Le facteur gyromagnétique de l'électron

En 1983, l'équipe menée par D. J. Wineland au National Bureau of Standards à Boulder, obtient une détermination indirecte du rapport de masse M_p/m_e en mesurant le facteur gyromagnétique g de l'électron dans l'ion atomique $^9\text{Be}^+$ dans un piège de Penning [116]. En comparant les calculs d'électrodynamique quantique (QED) aux mesures expérimentales, ils déterminent M_p/m_e . Ils atteignent alors une incertitude relative de $3.4 \cdot 10^{-7}$.

Actuellement, le principe des expériences menées par G. Werth en Allemagne est tout à fait similaire. Mais dans ce cas, les expériences sont menées avec un seul ion très épluché (de type $^{12}\text{C}^{5+}$) car les calculs de QED sont très poussés dans ces systèmes simples et peuvent atteindre des précisions de l'ordre de 10^{-10} . L'expérience de G. Werth a fourni en 2002 une mesure de M_p/m_e avec une incertitude relative de $4.6 \cdot 10^{-10}$ [20] :

$$\frac{M_p}{m_e} = 1\,836.152\,673\,3(14). \quad (7.6)$$

Cette détermination est à comparer à la valeur recommandée par le CODATA 2002 :

$$\frac{M_p}{m_e} = 1\,836.152\,672\,61(85).$$

7.8.3 La spectroscopie vibrationnelle dans HD^+

Un nouveau champ de recherche est actuellement en cours de développement sur la spectroscopie vibrationnelle à deux photons dans l'ion moléculaire HD^+ en Allemagne par l'équipe de S. Schiller [16, 117]. Le principe de cette expérience est tout à fait analogue au nôtre. Il s'agit de mesurer la fréquence de transition à deux photons entre deux niveaux vibrationnels de HD^+ . Dans ce cas, l'énergie de la transition dépend des rapports de masse M_p/m_e et M_d/M_e où M_d est la masse du deutérium. Actuellement, la détermination de M_d/M_e est connue avec une incertitude relative de 4.8×10^{-10} [17]. Ainsi leur résultat sur M_p/m_e sera au mieux limité par l'incertitude relative sur M_d/M_e , c'est à dire 4.8×10^{-10} .

Il s'agit donc d'observer l'énergie de la transition $J = 4, v = 0 \rightarrow J' = 4, v' = 4$ à $2.853\mu\text{m}$ sans effet Doppler. Les principales parties de ce projet expérimental sont [117] :

- le piégeage des ions moléculaires dans un piège de Paul linéaire radiofréquence,
- le refroidissement des ions moléculaires grâce à une technique de refroidissement sympathique par des ions Be^+ eux mêmes refroidis par laser, ce qui permet de réduire la température des ions moléculaires à quelques mK et par conséquent, de négliger l'effet Doppler du second ordre,
- une excitation de la transition vers $J' = 4, v' = 4$ à deux photons grâce à un laser de type OPO (oscillateur optique paramétrique) d'une puissance de l'ordre de 100mW
- et enfin, la détection des ions moléculaires HD^+ excités sera observée par une technique de temps de vol.

Notons toutefois que le taux de transition de $1s^{-1}$ prévu par H. Schnitzler [117] est environ 180 fois plus grand que celui que nous avons calculé [26], H. Schnitzler ayant oublié de prendre en compte des facteurs angulaires dans son calcul.

Nous avons récemment montré que la transition $J = 1, v = 0 \rightarrow J' = 1, v' = 2$ est très favorable pour une expérience de spectroscopie vibrationnelle (voir le chapitre 5). A l'avenir, nous projetons de développer une expérience pour mesurer cette fréquence de transition.

Conclusion

Depuis le CODATA 1986, la valeur recommandée de M_p/m_e est essentiellement basée sur des résultats expérimentaux obtenus grâce à des méthodes de spectroscopie de masse dans un piège de Penning. L'intérêt d'une méthode de spectroscopie vibrationnelle d'ions moléculaires est double. D'une part les techniques expérimentales sont tout à fait différentes (la spectroscopie vibrationnelle est une technique optique). D'autre part, il s'agit d'une étude qui n'a encore jamais été faite. A notre connaissance, il n'existe pas d'autres observations directes de la structure vibrationnelle des niveaux d'énergie de H_2^+ ou de HD^+ dans ce domaine d'énergie.

Chapitre 8

Le piégeage des ions moléculaires H_2^+

Nous avons choisi de confiner les ions dans un piège de Paul quadrupolaire radio fréquence. L'objectif de ce chapitre consiste à décrire le fonctionnement de notre piège. Le chapitre s'articule autour de cinq sections. Tout d'abord, je rappellerai très brièvement la physique du piégeage des ions et plus particulièrement les propriétés du piège de Paul que nous avons choisi. Ensuite, je présenterai

- le montage expérimental du piège,
- les techniques que nous utilisons pour créer les ions H_2^+ ,
- les techniques que nous utilisons pour extraire et détecter les ions piégés.

Et enfin, je présenterai les différents résultats expérimentaux obtenus. Au cours de mon travail de thèse, ma contribution à l'expérience a principalement consisté à utiliser le logiciel de simulation numérique SIMION 7, pour obtenir une simulation numérique de notre piège et ainsi, visualiser les points qu'il est nécessaire d'améliorer dans le montage expérimental.

8.1 Le piège quadrupolaire radiofréquence de Paul

8.1.1 Le potentiel électrique quadrupolaire

Nous considérons un potentiel électrostatique $\phi(\mathbf{r})$ quadratique dans les coordonnées x, y et z ,

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{\phi_0}{r_0^2 + 2z_0^2} (x^2 + y^2 - 2z^2), \quad (8.1)$$

où ϕ_0 représente la différence de potentiel appliquée, r_0 et z_0 sont deux paramètres en rapport avec la géométrie du piège. Pour créer un tel potentiel électrique, il suffit de matérialiser une surface équipotentielle grâce à des électrodes en forme d'hyperboloïdes de révolution autour de l'axe $0z$ et de les soumettre à la différence de potentiel ϕ_0 . Concrètement, on a un anneau et deux chapeaux inférieur et supérieur en forme de coupelle.

D'après l'équation de Laplace, nous savons que le potentiel électrostatique $\phi(\mathbf{r})$ ne possède pas de minimum. Par conséquent, $\phi(\mathbf{r})$ ne peut pas piéger à lui seul. En effet, le

champ électrique qui dérive du potentiel $\phi(\mathbf{r})$ donne naissance à trois forces indépendantes et linéaires en r_i . Si la force selon Oz est attractive, ce qui se traduit par un mouvement harmonique de la particule chargée selon l'axe Oz , alors la force selon Ox et celle selon Oy sont répulsives, et vice versa.

Cela étant, on peut contourner ce problème en utilisant un potentiel électrique radiofréquence $\phi(\mathbf{r}, t)$. En effet, une particule chargée dans un champ $\mathcal{E}(\mathbf{r}) \cos \Omega t$ inhomogène, où $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ ne dérive pas nécessairement d'un potentiel quadrupolaire, est soumise à une force moyenne appelée force séculaire qui n'est pas nulle et qui est dirigée vers les régions où $\mathcal{E}(\mathbf{r})^2$ est minimum [118]. Les inhomogénéités du champ $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ font apparaître un potentiel effectif qui présente un minimum. Ainsi, la particule peut être piégée. Ce raisonnement est valable dans la limite où la fréquence $\Omega/2\pi$ est très grande devant la fréquence du mouvement séculaire (c'est la limite adiabatique). C'est l'idée d'un piège radiofréquence de Paul.

On introduit alors un potentiel électrique $\phi(\mathbf{r}, t)$:

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \frac{\phi_0(t)}{r_0^2 + 2z_0^2} (x^2 + y^2 - 2z^2), \quad (8.2)$$

avec

$$\phi_0(t) = U + V \cos \Omega t. \quad (8.3)$$

En adoptant une approche classique du problème, on montre que les équations du mouvement d'une particule de charge Q et de masse M soumise au potentiel électrique quadrupolaire radiofréquence $\phi(\mathbf{r}, t)$, s'écrivent sous la forme de trois équations indépendantes selon chaque direction x , y , ou z . On a :

$$\frac{d^2 r_i}{d\tau^2} + (a_i - 2q_i \cos 2\tau) r_i = 0, \quad (8.4)$$

où $i = (x, y, z)$, $\tau = 1/2 \Omega t$ et les coefficients sans dimension a_i et q_i sont proportionnels à Q/M et à la tension continue U pour l'un et à l'amplitude de la tension variable V pour l'autre :

$$a_z = -2 a_{x,y} = -\frac{16}{r_0^2 + 2z_0^2} \frac{Q}{M} \frac{U}{\Omega^2}, \quad (8.5)$$

$$q_z = -2 q_{x,y} = \frac{8}{r_0^2 + 2z_0^2} \frac{Q}{M} \frac{V}{\Omega^2}. \quad (8.6)$$

On constate que :

- l'équation du mouvement selon x est la même que celle selon y
- si on annule le potentiel radiofréquence (ce qui revient à poser $V = 0$ donc $q = 0$), l'équation du mouvement (8.4) est simplement celle de l'oscillateur harmonique de pulsation propre $\sqrt{a}$ (avec $a > 0$).
- l'équation du mouvement (8.4) est invariante par rapport à un changement du signe de q et par rapport à un déphasage de τ de $\pi/2$.

8.1.2 Les solutions des équations du mouvement

Pour résoudre les équations du mouvement, nous adoptons deux approches. La première consiste à utiliser les solutions analytiques. Cette approche présente l'avantage d'être mathématiquement rigoureuse. Elle nous donne aussi la possibilité de prévoir les conditions de piégeage. La deuxième approche paraît certes moins rigoureuse d'un point de vue mathématique mais présente l'avantage de mettre en avant les idées physiques du problème. Elle nous permet d'étudier les caractéristiques du puits de potentiel effectif qui piège les ions.

Les solutions de Mathieu

L'équation du mouvement (8.4) de la particule selon r_i (avec $i = x, y, z$) est une équation de Mathieu. On montre qu'une solution analytique de l'équation de Mathieu peut s'exprimer sous la forme [118, 119, 111] :

$$r_i(\tau) = A_i e^{\mu_i \tau} \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} C_{2n}^i e^{i2n\tau} + B_i e^{-\mu_i \tau} \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} C_{2n}^i e^{-i2n\tau} \quad (8.7)$$

avec :

1. les coefficients A_i et B_i sont des constantes qui dépendent uniquement des conditions initiales sur les ions dans le piège.
2. les coefficients C_{2n}^i apparaissent comme les amplitudes des termes oscillants dans le développement (8.7). On montre, en insérant la solution (8.7) dans l'équation (8.4) que les coefficients C_{2n}^i obéissent à une relation de récurrence. On montre aussi que la valeur des coefficients C_{2n}^i ne dépend que des paramètres a_i et q_i .
3. le coefficient complexe μ_i dépend uniquement de a_i et q_i . On pose $\mu_i = \alpha_i + i\beta_i$. Si $\alpha_i \neq 0$, alors l'amplitude du mouvement selon l'axe Oi est exponentiellement croissante aux temps longs, et la trajectoire n'est pas bornée, on dit que la solution est *instable*. Nous ne considérons que les cas où μ est un nombre imaginaire pur : $\mu_i = i\beta_i$. Si β_i n'est pas un nombre entier alors, dans la limite des temps longs, la solution $r_i(\tau)$ est finie. On dit que le mouvement est *stable* selon la direction Oi . En revanche, si β_i est un nombre entier alors, la solution est *instable*. Dans le plan a_i - q_i , les courbes où β est un entier déterminent les limites entre les régions dites stables et instables. Par exemple, on appelle première zone de stabilité, la région dans le diagramme a_i - q_i délimitée par les valeurs de β_i comprises entre 0 et 1. On montre aussi que dans la première zone de stabilité, lorsque $a_i \ll q_i \ll 1$, la relation entre β_i et (a_i, q_i) est approximativement donnée par :

$$\beta_i = \left[a_i + \frac{q_i^2}{2} \right]^{1/2}. \quad (8.8)$$

De plus, on constate sur l'équation (8.7) que le terme $2n \pm \beta_i$ est associé à une fréquence du mouvement. On pose alors :

$$\omega_n^i = \frac{(2n \pm \beta_i)\tau}{t} = \frac{(2n \pm \beta_i)\Omega}{2}, \quad (8.9)$$

ainsi, la fréquence fondamentale du mouvement de l'ion dans la direction $0i$ est : $\omega_0^i = \beta_i\Omega/2$.

En utilisant le logiciel Maple 9.5, nous avons tracé le diagramme de stabilité de l'équation de Mathieu (voir les figures 8.1 et 8.2). Nous avons aussi tracé quelques exemples de trajectoire (voir les figures 8.3 à 8.5).

Le modèle du puits de potentiel effectif

On constate sur les figures 8.3 et 8.4 que la trajectoire de la particule sur une dimension $0i$ est la superposition d'un mouvement d'oscillation "lent" autour d'une position moyenne, c'est le mouvement séculaire, et d'une vibration plus rapide et d'amplitude plus petite, c'est le micromouvement. Ainsi, on est amené à chercher une solution à l'équation du mouvement (8.4) sous la forme d'une somme de deux composantes [120] :

$$r_i = \bar{r}_i + \rho_i, \quad (8.10)$$

où $\bar{r}_i$ est associée l'amplitude du mouvement séculaire et ρ_i est associée à celle du micromouvement.

Au cours de cette démarche de résolution [118], nous faisons les hypothèses suivantes :

1. $\rho_i \ll \bar{r}_i$: l'amplitude du micromouvement est très petite devant celle du mouvement séculaire,
2. $\bar{r}_i$ est constant sur une période d'oscillation $2\pi/\Omega$,
3. $d\rho_i/d\tau \gg d\bar{r}_i/d\tau$: la vitesse liée au micromouvement est supérieure à celle du mouvement séculaire,
4. $a_i \ll q_i$: le potentiel statique ($a_i \propto U$) est négligeable devant l'amplitude du potentiel dépendant du temps ($q_i \propto V$).
5. $\beta_i \ll 1$: on se place dans la limite adiabatique. La fréquence $\Omega/2\pi$ est très grande devant la fréquence du mouvement séculaire.

En utilisant l'équation du mouvement (8.4), on montre que l'amplitude du micromouvement ρ_i est donné par la relation :

$$\rho_i = -\frac{q_i \bar{r}_i}{2} \cos \Omega t, \quad (8.11)$$

elle est proportionnelle à q_i donc à la tension V , l'amplitude du potentiel oscillant. Le micromouvement est donc en phase avec le champ oscillant. Il a une amplitude de vibration

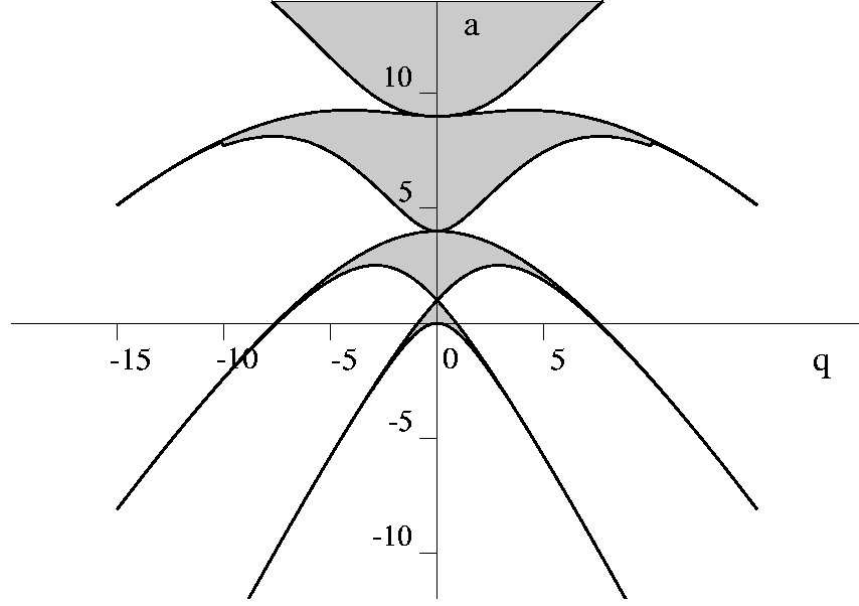


FIG. 8.1 – Diagramme de stabilité de l'équation de Mathieu pour une coordonnée. Les solutions stables sont obtenues avec un couple de paramètres (a, q) situé dans les zones grisées. Les solutions de Mathieu sont symétriques par rapport à l'axe des ordonnées. Dans la suite, on ne mentionnera plus la partie symétrique du diagramme.

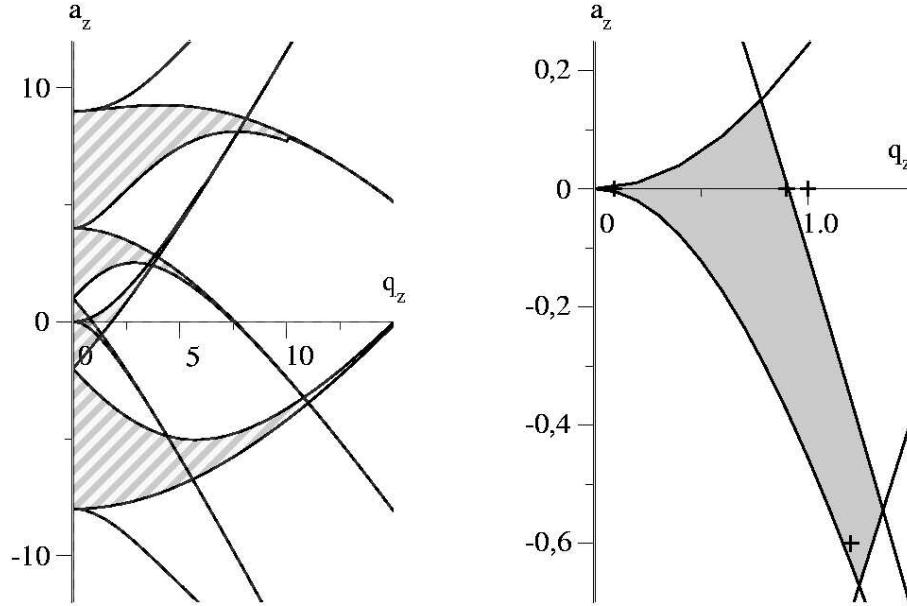


FIG. 8.2 – Diagramme de stabilité de l'équation de Mathieu pour la direction z et x ou y . Les deux diagrammes avec $a_z = -2a_x = -2a_y$ et $q_z = -2q_x = -2q_y$ sont superposés. L'intersection de deux zones de stabilité correspond à un mouvement stable dans le piège. Le diagramme de droite est un agrandissement de cette zone appelée première zone de stabilité. Dans ce domaine de stabilité, β_i est compris entre 0 et 1 avec $\beta_x = \beta_y \neq \beta_z$. Les quatre croix correspondent aux couples (a, q) pour lesquels la trajectoire des particules est reportée dans les figures 8.3 à 8.5.

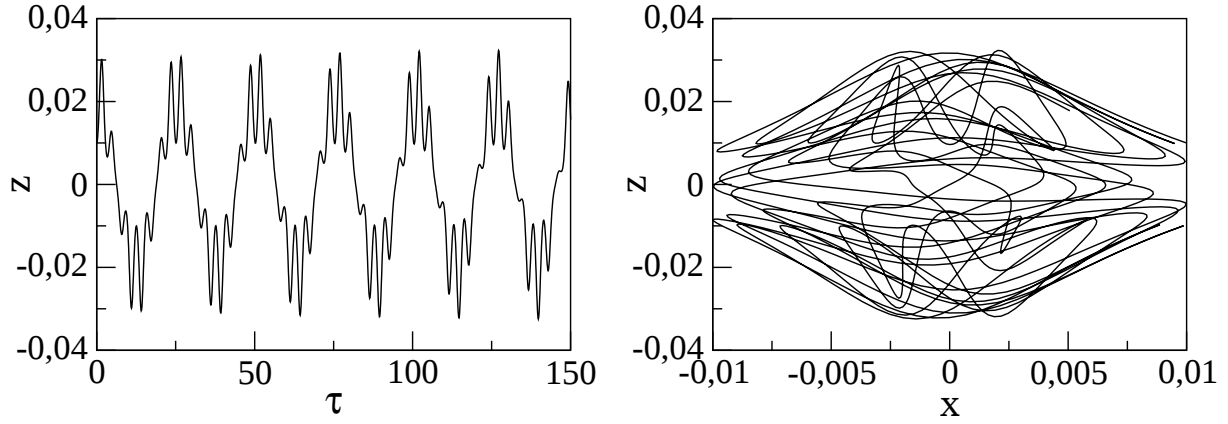


FIG. 8.3 – Trajectoire d'un ion dans un piège de Paul quadrupolaire. Les distances sont exprimées en cm. **La figure de gauche** : trajectoire dans la direction $0z$. **La figure de droite** : trajectoire de l'ion dans le plan $x0z$. Les paramètres sont $a_z = -2a_x = -0.6$ et $q_z = -2q_x = 1.2$.

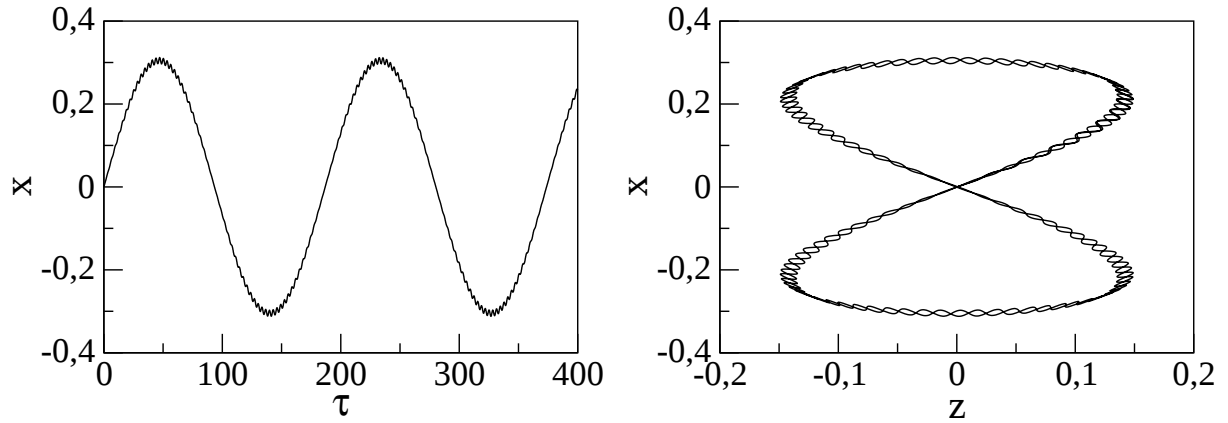


FIG. 8.4 – Trajectoire d'un ion dans un piège de Paul quadrupolaire. Les distances sont exprimées en cm. **La figure de gauche** : trajectoire dans la direction $0x$ en fonction du temps. On observe le mouvement séculaire (l'oscillation lente) et le micromouvement (la vibration rapide). **La figure de droite** : trajectoire de l'ion dans le plan $z0x$. Les paramètres sont $a_z = -2a_x = -3.5 \cdot 10^{-6}$ et $q_z = -2q_x = 0.095$.

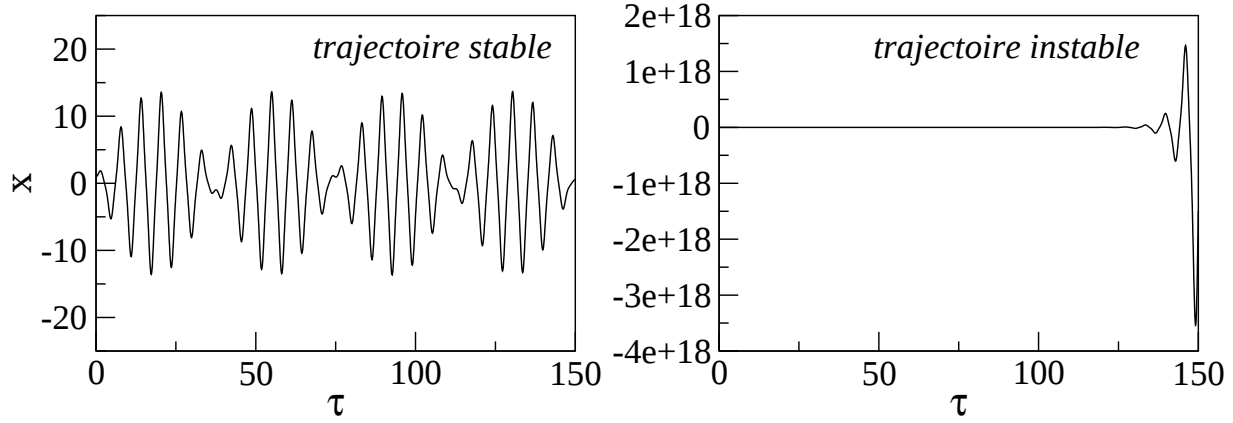


FIG. 8.5 – Sur la figure de gauche, une solution de l'équation (8.4) avec les paramètres $a = 0$ et $q = 0.9$ est représentée. Ce couple appartient à la première zone de stabilité dans le diagramme 8.1. L'amplitude des oscillations reste finie aux temps longs, cette solution est dite stable. Sur la figure de droite, les paramètres choisis sont $a = 0$ et $q = 1$ et ils sont situés à l'extérieur de la zone de stabilité. L'amplitude de la trajectoire n'est pas bornée aux temps longs, cette solution est dite instable.

rapide proportionnelle à la distance au centre, et très petite devant $\bar{r}_i$.

Quant à l'équation du mouvement séculaire, toujours grâce à l'équation (8.4) et aux hypothèses établies précédemment, on montre qu'elle s'écrit sous la forme de l'équation d'un oscillateur harmonique. On a :

$$\frac{d^2 \bar{r}_i}{dt^2} = - \left[a_i + \frac{q_i^2}{2} \right] \frac{\Omega^2}{4} \bar{r}_i. \quad (8.12)$$

On peut alors en déduire que dans la direction $0i$, la particule oscille à la pulsation ω_i dans un puits de potentiel effectif $D_i(\bar{r}_i)$ où :

$$\omega_i^2 = \left[a_i + \frac{q_i^2}{2} \right] \frac{\Omega^2}{4}, \quad (8.13)$$

et

$$Q D_i(\bar{r}_i) = \frac{1}{2} M \omega_i^2 \bar{r}_i^2. \quad (8.14)$$

On note que cette pulsation ω_i coïncide avec la pulsation fondamentale ω_0^i présentée dans l'équation (8.9) obtenue de manière analytique, dans l'approximation où $q_i \ll 1$. De plus, En insérant l'équation (8.13) dans l'équation (8.14), on constate que le potentiel effectif s'écrit comme la somme de deux termes : le premier terme est lié à la composante statique du potentiel quadrupolaire électrique ($a_i \propto U$) et le second terme est lié au carré de l'amplitude du potentiel oscillant ($q_i \propto V$).

On considère maintenant la trajectoire dans les trois directions de l'espace, et dans un premier temps, on se place dans le cas où on n'applique pas de composante continue au potentiel quadrupolaire $\phi(\mathbf{r}, t)$. Pour avoir des notations aussi claires que possible, nous accentuons par un $\sim$ toutes les grandeurs physiques effectives (pulsation et profondeur du puits de potentiel) qui se rapportent à ce régime purement oscillant. Dans le cas où $U = 0$, les paramètres a_i sont nuls pour $i = x, y, z$ et on a toujours la relation $q_z = -2q_{x,y}$. D'après l'équation (8.13), on en déduit que les pulsations propres effectives s'écrivent :

$$\tilde{\omega}_z = 2 \tilde{\omega}_{x,y} = \frac{2\sqrt{2}}{r_0^2 + 2z_0^2} \frac{Q}{M} \frac{V}{\Omega}. \quad (8.15)$$

On appelle $\tilde{D}_i$ la profondeur du puits de potentiel effectif dans la direction $0i$, et en utilisant les équations (8.14) et (8.6), on en déduit :

$$\tilde{D}_z = \frac{Q}{M} \frac{V^2}{\Omega^2} \frac{4z_0^2}{(r_0^2 + 2z_0^2)^2}, \quad (8.16)$$

car l'amplitude maximale du mouvement selon l'axe Oz est z_0 , et

$$\tilde{D}_{x,y} = \frac{Q}{M} \frac{V^2}{\Omega^2} \frac{r_0^2}{(r_0^2 + 2z_0^2)^2}, \quad (8.17)$$

car l'amplitude maximale du mouvement selon les axes Ox et Oy est r_0 . De plus, on constate sur ces équations que pour obtenir $\tilde{D}_z = \tilde{D}_{x,y}$, on doit choisir un piège dont les dimensions géométriques vérifient $r_0 = 2z_0$.

On considère maintenant le cas où $q_z = q_{x,y} = 0$, ce qui revient à étudier la contribution de la composante statique du potentiel quadrupolaire ($a_i \propto U$). D'après la relation (8.12), on constate que si a_i est négatif, il n'y a pas de solution stable. Or $a_z = -2a_{x,y}$, par conséquent, si la solution est stable selon $0z$, elle sera instable selon le plan $x0y$, et vice versa. Néanmoins, par analogie avec le cas purement oscillant, on introduit formellement, de la même manière que dans le cas précédent les quantités $\bar{\omega}_z^2$ et $\bar{\omega}_{x,y}^2$ que l'on définit par :

$$\bar{\omega}_z^2 = -2\bar{\omega}_{x,y}^2 = -\frac{4}{r_0^2 + 2z_0^2} \frac{Q}{M} U, \quad (8.18)$$

ainsi que les quantités $\bar{D}_z$ et $\bar{D}_{x,y}$:

$$\bar{D}_z = -\frac{4z_0^2}{r_0^2 + 2z_0^2} \frac{U}{2}, \quad (8.19)$$

$$\bar{D}_{x,y} = \frac{r_0^2}{r_0^2 + 2z_0^2} U. \quad (8.20)$$

Finalement, dans le piège de Paul, la profondeur du puits de potentiel effectif s'écrit :

$$D_z = \tilde{D}_z + \bar{D}_z = \tilde{D}_z \left[1 - \sqrt{2} \frac{U}{V} \frac{\Omega}{\tilde{\omega}_z} \right], \quad (8.21)$$

$$D_{x,y} = \tilde{D}_{x,y} + \bar{D}_{x,y} = \tilde{D}_{x,y} \left[1 + \sqrt{2} \frac{U}{V} \frac{\Omega}{\tilde{\omega}_{x,y}} \right]. \quad (8.22)$$

On suppose que $\tilde{D}_z = \tilde{D}_{x,y}$ (il suffit pour cela d'avoir un piège d'une géométrie tel que $r_0 = 2z_0$), et sachant que $\tilde{\omega}_z = 2\tilde{\omega}_{x,y}$, on constate sur ces équations que pour obtenir $D_{x,y} = D_z$, on doit imposer $U = 0$. En effet, la composante statique du potentiel introduit une asymétrie sur la profondeur du puits de potentiel effectif, et modifie aussi les fréquences des oscillateurs harmoniques, les fréquences deviennent :

$$\omega_z^2 = \tilde{\omega}_z^2 + \overline{\omega}_z^2 = \tilde{\omega}_z^2 \left[1 - \sqrt{2} \frac{U}{V} \frac{\Omega}{\tilde{\omega}_z} \right], \quad (8.23)$$

$$\omega_{x,y}^2 = \tilde{\omega}_{x,y}^2 + \overline{\omega}_{x,y}^2 = \tilde{\omega}_{x,y}^2 \left[1 + \sqrt{2} \frac{U}{V} \frac{\Omega}{\tilde{\omega}_{x,y}} \right]. \quad (8.24)$$

De plus, pour V fixé et disons positif, si $U > 0$, plus le potentiel est piégeant dans la direction $0z$ moins il est profond dans le plan $x0y$, et vice versa avec $U < 0$. Et dans la limite où l'amplitude du potentiel oscillant est négligeable devant la composante statique du potentiel quadrupolaire, on retrouve bien le problème du potentiel électrostatique non piégeant (voir la présentation du problème à la page 146). Ainsi, pour $U \neq 0$, il faut établir un point de fonctionnement de manière à ce que le puits soit assez profond pour être piégeant dans les trois directions de l'espace. D'après la relation (8.13), la condition sur le point de fonctionnement s'écrit :

$$a_i + \frac{q_i^2}{2} > 0 \quad (8.25)$$

On reconnaît alors l'expression de β_i^2 dans l'approximation $q_i \ll 1$, et les limites inférieures ($\beta_i > 0$) de la première zone de stabilité du diagramme issu de l'analyse mathématiques des équations de Mathieu.

Finalement, à partir des relations (8.21) et (8.22), on montre que pour avoir un puits de potentiel effectif isotrope, on doit imposer :

$$U = \frac{1}{r_0^2 + 2z_0^2} \frac{Q}{M} \frac{V^2}{\Omega^2}, \quad (8.26)$$

et la géométrie du piège doit être choisie telle que :

$$r_0^2 = 2 z_0^2. \quad (8.27)$$

C'est le choix que nous avons fait.

8.1.3 Ordre de grandeur et choix des caractéristiques du piège

Nous avons l'objectif de faire interagir les ions moléculaires H_2^+ avec au moins un faisceau laser. Pour un faisceau laser qui a une surface au col de l'ordre de $1mm^2$, il faut prévoir un nuage d'ions occupant un volume de l'ordre quelques mm^3 . Ainsi, notre piège doit avoir des dimensions de l'ordre du mm. Nous avons décidé que la dimension z_0 soit

de 3mm. De plus, nous savons qu'il est possible d'obtenir un puits de potentiel effectif isotrope à condition que les quantités r_0 et z_0 vérifient la relation : $z_0 = r_0/\sqrt{2} = 3mm$ (voir l'équation (8.27)). Ainsi, nous avons choisi $r_0 = 4.24mm$.

Dans le cas de H_2^+ , le rapport de la charge à la masse de la molécule est de l'ordre de $10^8 C kg^{-1}$, on en déduit d'après les relations (8.6) et les conditions de piégeage (voir la figure 8.2) que pour piéger une molécule aussi légère, dans un piège où les dimensions sont de l'ordre du mm, il faut imposer un potentiel électrique dans le domaine des radiofréquence (~ 10 MHz) avec un signal d'une amplitude élevée (quelques centaines de Volts).

Dans le tableau 8.1, nous présentons les caractéristiques expérimentales de quelques études sur les ions dans un piège de Paul quadrupolaire, et nous mentionnons à titre de comparaison, les ordres de grandeur pour notre expérience.

références	Q/M ($C kg^{-1}$)	r_0 (mm)	U ($Volt$)	V ($Volt$)	$\Omega/2\pi$ (Hz)	$\omega_z/2\pi$ (Hz)	D_z (eV)
R. F Wuerker et <i>al.</i> [120]	0.0053	9	0	500	200	1.45×10^{-9}	8.07×10^6
F. G. Major [121]	$.529 \times 10^8$	35.35	7	175	10^6	235×10^3	12.9
Y. Weijun et <i>al.</i> [9]	$.958 \times 10^8$	14	10	210	3×10^7	1.8×10^6	8.7
notre expérience	$.958 \times 10^8$	4.24	0	200	10^7	1.35×10^3	13.5

TAB. 8.1 – *Ordre de grandeur des paramètres de fonctionnement d'un piège de Paul quadrupolaire.*

8.2 Le montage expérimental du piège quadrupolaire radiofréquence

8.2.1 L'enceinte à vide

Le piège fonctionne sous ultra vide afin de limiter les collisions avec le gaz résiduel. Nous pouvons atteindre une pression de l'ordre de $10^{-10} mbar$. Cette très faible pression est une condition indispensable en vue de piéger des ions moléculaires aussi légers que H_2^+ . En effet, la moindre collision avec le gaz résiduel nous ferait perdre ces ions du piège.

Pour obtenir une très basse pression dans notre enceinte, nous procédons en deux étapes. Tout d'abord nous combinons un étuvage à environ $180^\circ C$ et un pompage par une pompe turbomoléculaire. Nous utilisons un banc de pompage de marque ALCATEL (modèle ATP80). D'après les données du constructeur, la vitesse de pompage est de $80l/s$ et la pression limite qui peut être atteinte est $5 \times 10^{-9} mbar$. Après quelques jours de pompage nous utilisons la pompe ionique de Meca2000 (vitesse de pompage : $50l/s$) qui nous

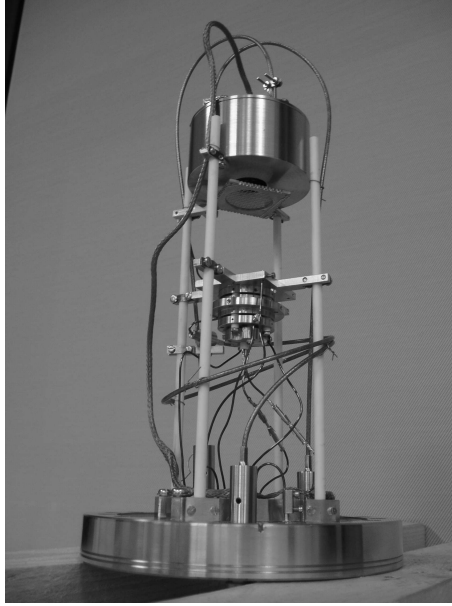


FIG. 8.6 – *Montage expérimental du piège.*

permet d'obtenir (et de maintenir) une pression de l'ordre de 10^{-10} mbar.

Nous utilisons un détecteur de fuite RGA100 pour analyser la composition du gaz résiduel. Cet appareil nous permet ainsi de constater que le gaz résiduel est principalement constitué de molécule de dihydrogène, d'eau, d'azote et de dioxyde de carbone, l'eau disparaissant après étuvage.

8.2.2 Le piège de Paul

Le piège est composé de trois électrodes : l'anneau, un premier chapeau que nous appelons électrode d'entrée et le second chapeau que nous appelons électrode de sortie. Les dimensions du piège sont données dans le tableau 8.1. L'anneau est soumis à une tension sinusoïdale qui s'écrit sous la forme :

$$\Phi(t) = U + V \cos(\Omega t) \quad (8.28)$$

Nous imposons un signal d'amplitude V de l'ordre de 200V, une fréquence $\Omega/2\pi$ de l'ordre de 10MHz et une composante continue U de l'ordre de 0 à 10V. Quant aux électrodes d'entrée et de sortie, elle sont au potentiel nul pendant la durée du piégeage des ions H_2^+ . Sur la figure 8.6, on montre une photographie de notre dispositif expérimental. Le bâti est maintenu grâce à quatre tiges en céramique. Le piège est vissé sur une plaque en inox qui est elle même suspendue grâce à quatre bras vissés sur les tiges en céramique. Des rondelles de céramiques isolent les différentes électrodes.

8.2.3 Alimentation électrique du piège

Nous utilisons un synthétiseur de fréquence pour obtenir une tension sinusoïdale à une fréquence de l'ordre de 10MHz. Ce signal est amplifié par un amplificateur rf d'une puissance de 25W.

Nous avons construit un transformateur qui permet d'augmenter l'amplitude de la tension radiofréquence. Notre transformateur est constitué d'une bobine primaire réduite à une spire et d'une bobine secondaire de 15 spires. Nous avons réalisé nous même le bobinage. Nous avons utilisé du fil de cuivre d'un diamètre de 1mm que nous avons enroulé sur de la bakélite d'un diamètre de 30mm avec un écartement de 10mm.

Lorsque le transformateur que nous avons réalisé est relié au piège, le circuit peut être vu comme un circuit résonant de type RLC (où les chapeaux du piège et les câbles coaxiaux de liaison apparaissent comme un condensateur). Nous faisons fonctionner le piège à la fréquence de résonance du circuit : 10.67MHz.

8.3 La création des ions H_2^+ dans le piège

Pour l'instant, nous travaillons avec les molécules de dihydrogène initialement présentes dans l'enceinte à vide sous forme de gaz résiduel. Ces molécules sont ionisées grâce à l'émission d'électrons par un filament en tungstène alimenté d'un courant de l'ordre de 600 mA. On impose une tension de $-110V$ sur le filament.

Dans notre montage expérimental, les électrons traversent l'électrode d'entrée par un trou cylindrique d'un diamètre de 1mm. Ce défaut à la surface de l'électrode n'empêche pas le confinement des ions.

Ensuite, grâce à un processus de type lentille électrostatique, un Wehnelt soumis à une tension continue, bien choisie, permet de focaliser ou pas les électrons dans le piège. Sur la figure 8.7, nous avons présenté le résultat d'une simulation numérique obtenue avec le logiciel SIMION version 7. Lorsque la tension appliquée au Wehnelt est inférieure à la tension appliquée sur le filament, les électrons sont repoussés et n'entrent pas dans le piège. En revanche, les électrons émis par le filament sont dirigés vers le centre du piège lorsque le Wehnelt est à environ $-95V$. Expérimentalement, la création des ions dans le piège est plus efficace avec une tension de $-107V$ sur le cylindre de Wehnelt. En effet, dans ce cas, les électrons sont focalisés près de l'électrode d'entrée du piège et balayent une plus grande surface dans le piège.

L'ion moléculaire H_2^+ est une espèce moléculaire très réactive. Elle interagit avec les molécules de dihydrogène pour former des ions moléculaires H_3^+ (les coefficients stoechio-

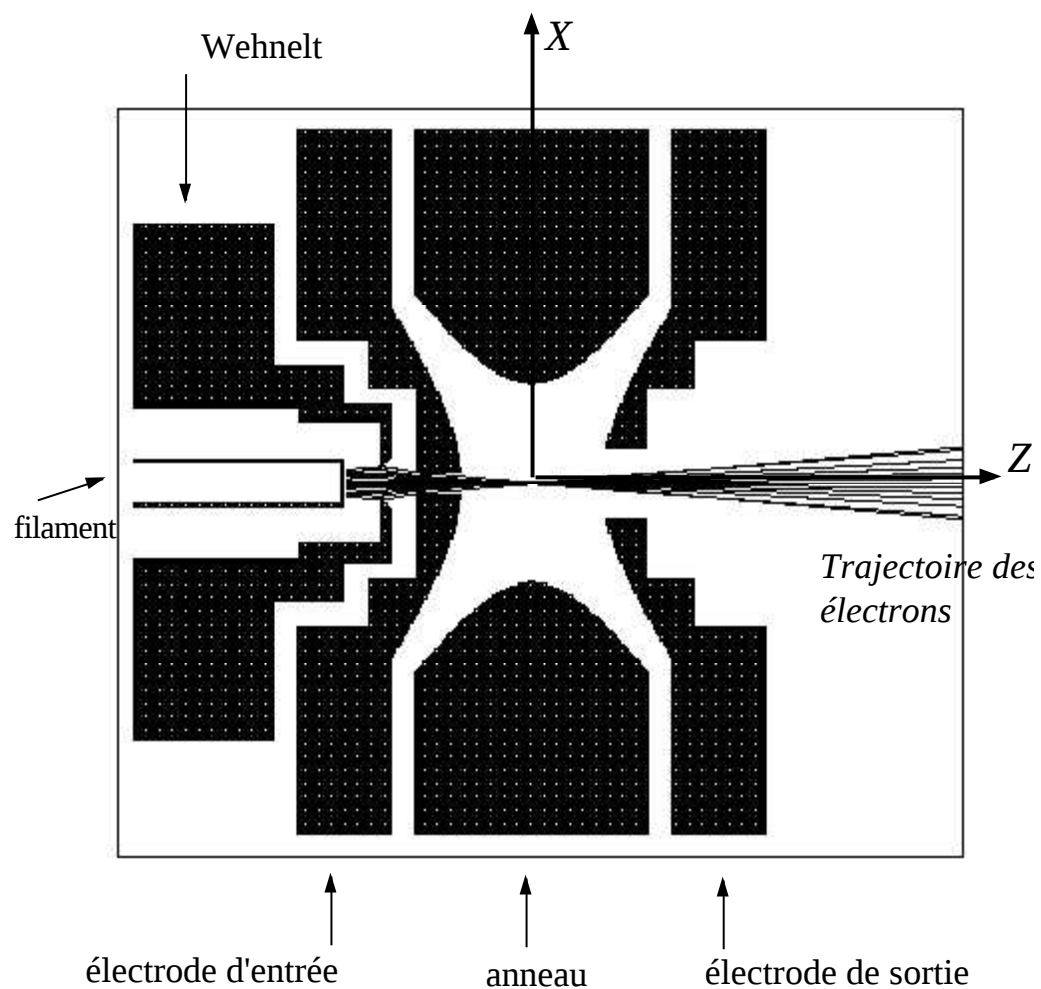


FIG. 8.7 – Le filament est soumis à une tension de $-110V$, le Wehnelt est à $-95V$ et l'électrode d'entrée est reliée à la masse. Dans cette configuration, les électrons sont focalisés au centre du piège.

métriques permettent d'équilibrer l'équation) :



Ainsi, le piège peut contenir trois espèces chargées : les ions H^+ , H_2^+ et H_3^+ . Dans la phase de piégeage, la présence des ions H_3^+ et H^+ dans le piège présente deux inconvénients.

1. Le premier inconvénient est une conséquence de l'effet de charge d'espace. La présence d'autres particules chargées limite le nombre possible d'ions H_2^+ que le piège peut confiner.
2. Le deuxième inconvénient concerne plus particulièrement les ions H^+ . Au cours de notre expérience de spectroscopie vibrationnelle, après avoir excité la transition moléculaire $J = 0, v = 0 \rightarrow J = 0, v = 1$ dans H_2^+ , nous allons photodissocier les molécules H_2^+ et compter les ions H^+ produits. Si le piège contient initialement des ions H^+ , notre comptage sera fortement surestimé. Ainsi, il est indispensable de connaître le nombre d'ions H^+ initialement dans le piège ou mieux, de les éliminer.

Ainsi, nous devons utiliser une technique expérimentale qui nous permette de charger ou de vider le piège des ions que l'on veut. Il existe deux solutions : l'utilisation du piège de Paul comme un filtre de masse, ou les techniques d'excitation paramétrique résonante (en cours de construction). Ici, nous ne discuterons que de la première méthode et introduisons le principe de fonctionnement de la seconde.

8.3.1 Sélectivité en Q/M du piège de Paul

Le principe

Considérons un piège aux dimensions géométriques r_0 et z_0 fixées, un potentiel électrique $\phi(\mathbf{r}, t)$ de fréquence $\Omega/2\pi$ fixée également et un ensemble de particules qui ont différentes valeurs de Q/M .

D'après les relations (8.6), pour U et V donnés, à chaque valeur de Q/M correspond une valeur de (a_i, q_i) . De plus, on a :

$$a_i = -2 \frac{U}{V} q_i. \quad (8.30)$$

Ainsi, sur le diagramme de stabilité, ces différents couples (a_i, q_i) se placent sur une droite de pente $2U/V$ passant par l'origine. En nous aidant de la figure 8.8, et en considérant uniquement la première zone de stabilité, nous constatons qu'il est possible de distinguer trois situations :

1. la droite (8.30) ne coupe pas la zone de stabilité. Dans ce cas, les ions ont une trajectoire instable dans le piège, donc ils ne sont pas confinés.
2. dans le cas où $U/V = 0$, la droite (8.30) coïncide alors avec l'axe $0q_i$. Les ions sont piégés s'ils respectent la condition :

$$q_i < q_i^{lim} = 0.908 \quad (8.31)$$

où q_i^{lim} est la valeur de q_i au bord de la première zone de stabilité du piège lorsque $a_i = 0$. Sachant que q_i est proportionnel à V (voir la relation (8.6)), on en déduit que tous les ions peuvent être piégés à condition que V soit inférieur à $V^{lim} = 0.908 \frac{8\Omega^2}{r_0^2 + 2z_0^2} \left(\frac{M}{Q}\right)_{min}$, où $\left(\frac{M}{Q}\right)_{min}$ est le plus petit rapport M/Q des ions présents dans la trappe.

- la droite (8.30) coupe la zone de stabilité. Il existe alors un intervalle en q_i pour lequel le mouvement des particules chargées dans le piège est stable. A partir de la relation (8.6), on en déduit la condition sur la particule chargée pour la stabilité de sa trajectoire dans le piège :

$$\begin{aligned} q_i^{min} &< q_i < q_i^{max} \\ \left(\frac{Q}{M}\right)^{min} &< \left(\frac{Q}{M}\right) < \left(\frac{Q}{M}\right)^{max} \end{aligned} \quad (8.32)$$

Finalement, les ions qui vérifient la condition (8.32) seront piégés tandis que les autres seront expulsés du piège. De plus en modifiant la pente U/V , il est possible de réduire l'intervalle $\Delta q_i = q_i^{max} - q_i^{min}$ (ou $\Delta(Q/M) = (Q/M)^{max} - (Q/M)^{min}$), et donc de réduire le nombres d'espèce différentes dans le piège.

Si les ions ont une charge connue et identique, alors ce système permet une sélection en masse des ions.

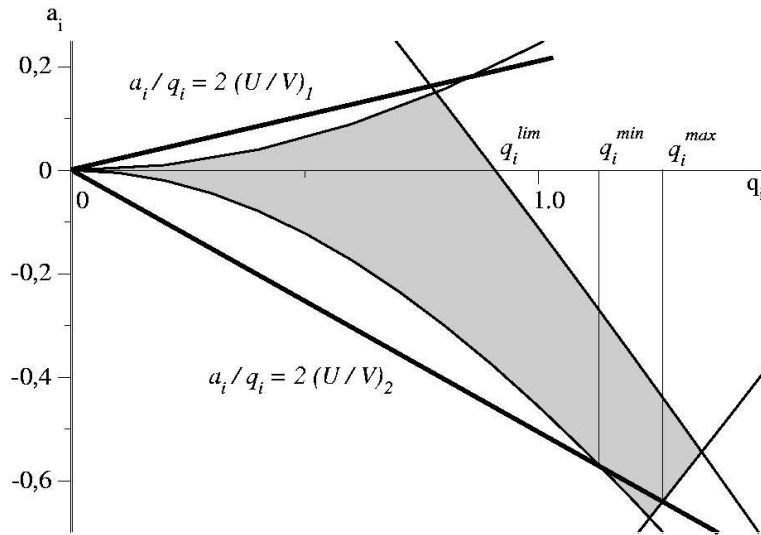


FIG. 8.8 – Sélectivité en masse d'un piège de Paul pour des particules de charge connue. La zone grisée représente la première zone de stabilité d'un piège quadrupolaire de Paul. On note $q_i = q_z = -2q_{x,y}$ et $a_i = a_z = -2a_{x,y}$ (voir les définitions (8.6)).

Diagramme de stabilité pour les ions dans le piège

Nous présentons sur la figure 8.9 la première zone de stabilité dans le plan (U, V) pour les trois particules chargées H^+ , H_2^+ et H_3^+ , où nous avons fixé $z_0 = r_0/\sqrt{2} = 3\text{mm}$ et $\Omega/2\pi = 10^7\text{MHz}$.

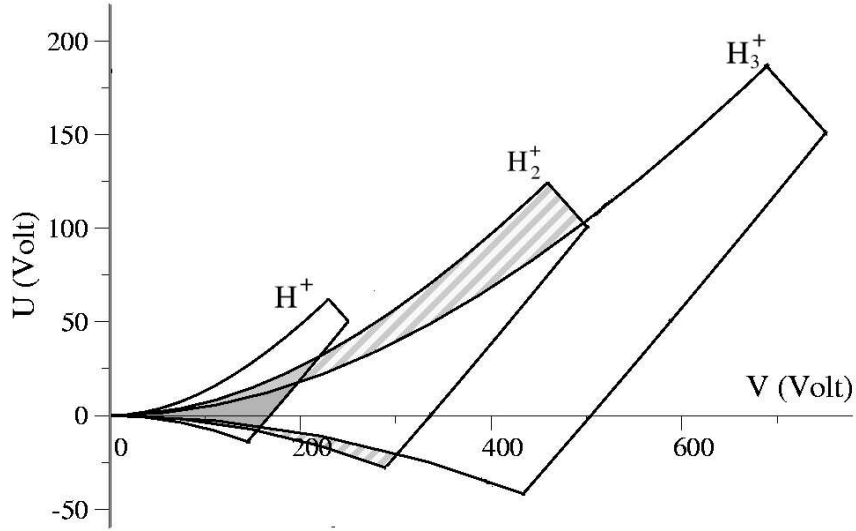


FIG. 8.9 – Première zone de stabilité pour les trois particules chargées H^+ , H_2^+ et H_3^+ dans le plan (U, V) . Nous avons fixé $z_0 = r_0/\sqrt{2} = 3\text{mm}$ et $\Omega/2\pi = 10\text{ MHz}$. Pour les couples (U, V) appartenant à la zone hachurée, le piège ne confine que les ions H_2^+ . Dans la zone grisée claire, les deux espèces H^+ et H_2^+ sont confinées, et dans la zone grisée foncée, les trois espèces H^+ , H_2^+ et H_3^+ sont confinées.

A partir de la figure 8.9, nous constatons qu'il existe des zones de stabilité commune à trois ou deux particules chargées. Il est ainsi possible de piéger simultanément H^+ et H_2^+ . Il existe aussi des zones où seul H_2^+ peut être piégé. Cependant, cette technique expérimentale est délicate à mettre en oeuvre.

8.3.2 Les excitations résonantes

Le principe des excitations paramétriques est le suivant. Il s'agit d'exciter le mouvement séculaire d'une famille d'ions dans le piège en appliquant une tension alternative à une des électrodes, le chapeau d'entrée dans notre cas. Si l'excitation se fait à résonance avec des fréquences de vibration des ions dans le piège, alors l'amplitude du mouvement séculaire augmente notablement et peut même atteindre les parois du piège, auquel cas les particules sont perdues. On peut ainsi vider le piège des particules présentes et non souhaitées dans le piège. Le montage expérimental et les essais sont actuellement en cours de développement. La figure 8.17 montre la résonance paramétrique que nous avons observée pour les ions H^+ , H_2^+ et H_3^+ .

8.4 L'extraction et la détection des ions dans le piège

8.4.1 Le détecteur

Pour détecter et compter les ions, nous utilisons une galette MCP (*Micro Channel Plate*), il s'agit d'un multiplicateur d'électrons. Nous utilisons le MCP de marque El-Mul et d'après les données du constructeur le gain de l'appareil avoisine les 5×10^6 à condition de soumettre le MCP à une différence de potentiel de l'ordre de $-2\,000\text{ V}$. Nous utilisons une alimentation à haute tension de marque Euro Test System electronic GmbH, modèle T1DPx030405. En suivant les indications du constructeur, nous présentons le schéma du montage électrique du MCP sur la figure 8.10. Nous choisissons $R_1 = 7.90\text{ M}\Omega$, $R_2 = 0.463\text{ M}\Omega$ et $R_3 = 2.05\text{ M}\Omega$. Nous mesurons la résistance du MCP lorsque celle-ci est montée dans l'expérience et dans le vide, nous lisons $R = 56\text{ M}\Omega$ (grâce à un voltmètre de marque Wavetek 27XT sur un calibre de $2000\text{ M}\Omega$). Cette valeur est légèrement supérieure à la donnée du constructeur $38\text{ M}\Omega < R < 50\text{ M}\Omega$. Ainsi, pour une tension d'entrée HT_{in} , la tension U aux bornes du MCP est donnée par :

$$U = \frac{R}{R + R_3} \frac{R'}{R' + R_2} HT_{in}, \quad (8.33)$$

où

$$R' = R_1 \frac{R_3 + R}{R_1 + R_3 + R} = 6.95\text{ M}\Omega. \quad (8.34)$$

Finalement, on obtient $U = 0.904 \times HT_{in}$. Sur le tableau 8.2, nous mentionnons quelques ordres de grandeur sur les domaines de fonctionnement typique de l'expérience.

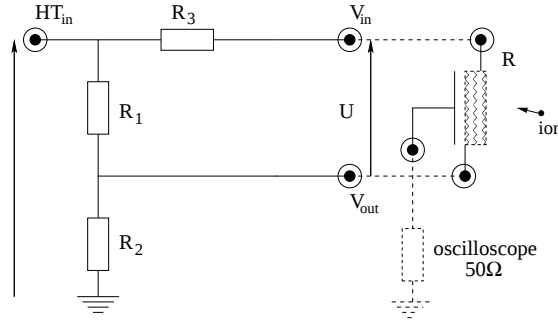


FIG. 8.10 – Montage électrique du MCP.

La galette est placée à environ 12cm du centre du piège, nous avons donc pris le soin de blinder le détecteur avec un couvercle en inox relié à la masse pour ne pas perturber le champ électrique à l'intérieur du piège et surtout pour protéger le détecteur de la rf.

Le signal d'ion est observé sur un oscilloscope avec une impédance d'entrée de 50Ω .

HT_{in} (Volt)	U (Volt)	Gain (donnée constructeur)
-2 000	-1 808	$\sim 800\,000$
-2 080	-1 880	$\sim 3 \times 10^6$
-2 200	-2 000	$\sim 5 \times 10^6$

TAB. 8.2 – *Ordre de grandeur des paramètres de fonctionnement du détecteur à ions utilisé.*

Par ailleurs, nous avons calibré le gain G du détecteur en régime de comptage et nous sommes en accord avec les données du constructeur.

8.4.2 Le principe de la détection par temps de vol

Pour une particule de charge positive Q et de masse M , avec une vitesse initiale $\mathbf{v}_0$ soumise à une différence de potentiel ΔV sur une distance L , la durée du vol T_{vol} est :

$$T_{vol} = \sqrt{\frac{2M}{Q}} L \frac{\sqrt{E_c/Q - \Delta V} - \sqrt{E_c/Q}}{|\Delta V|}, \quad (8.35)$$

où $E_c = \frac{1}{2}Mv_0^2$ est l'énergie cinétique initiale des ions.

8.4.3 Quelques ordres de grandeur

Pour être en mesure de détecter distinctement à l'oscilloscope les espèces chargées H^+ et H_2^+ , il est nécessaire que l'écart entre le temps de vol de ces deux particules soit de l'ordre de 200ns . Ainsi, nous présentons quelques ordres de grandeur dans le tableau 8.3.

$L(\text{cm})$	$-\Delta V$ (Volt)	Temps de vol (ns)	
		H^+	H_2^+
1	-100	130	185
5	-150	544	770
10	-2000	316	447

TAB. 8.3 – *Ordre de grandeur des temps de vol pour les différentes espèces de charge $Q = 1.602 \times 10^{-19}C$ extraites du piège avec une énergie cinétique initiale de 1eV .*

Nous avons fait le choix de travailler avec une galette MCP qui fonctionne à -2000V . Si nous plaçons uniquement le MCP à environ 10cm du centre du piège, les ions arriveront avec un écart d'environ 130ns , ce qui n'est pas suffisant pour les distinguer. Par conséquent,

nous avons décidé d'utiliser une grille placée à environ 5cm de la sortie du piège, et de la soumettre à environ -150V. Ainsi, on permet aux ions de faire un vol balistique qui distinguera leur arrivée au niveau de la grille de plus de 200ns puis nous plaçons la galette MCP à 2cm environ de la grille pour compter les ions.

8.4.4 La réalisation expérimentale

Dans notre montage expérimental, pour extraire les ions hors du piège, nous avons troué (sur un diamètre de 3mm) l'électrode de sortie. Lorsque les particules chargées sont confinées dans le piège, elles sont soumises à un puits de potentiel effectif. En imposant une différence de potentiel négative sur l'électrode de sortie, inférieure à la profondeur du puits de potentiel effectif du piège, les particules de charges positives sont alors attirées vers l'électrode de sortie et sont ainsi extraites du piège avec une énergie cinétique initiale E_c . Les ordres de grandeur de notre piège sont donnés dans le tableau 8.1, nous avons ainsi choisi un potentiel d'extraction de $-50V$. Dans l'idéal, l'extraction des ions doit être instantanée de manière à ce que tous les ions soient expulsés au même moment. En pratique, nous soumettons l'électrode de sortie à $-50V$ pendant 10ns. Cette durée est négligeable devant l'écart entre les différents temps de vol pour les trois espèces. L'alimentation utilisée pour l'extraction des ions est un générateur d'impulsions de marque Avtech, modèle AVIR-3-N.

Sur la figure 8.11, nous présentons un résultat de simulation numérique obtenu grâce à SIMION version 7, d'une séquence de piégeage et d'extraction d'ions H_2^+ . Nous constatons que les ions moléculaires sont expulsés du piège. Cependant, ils sont attirés d'une part par la grille à $-150V$ et d'autre part par l'électrode de sortie à $-50V$. Les ions qui ont une énergie cinétique suffisamment élevée peuvent atteindre la grille, les autres reviennent vers l'électrode de sortie et sont ainsi perdus.

Pour s'affranchir de ce problème nous avons eu l'idée de créer une zone équipotentielle qui permettent aux ions d'être "acheminés" vers la grille puis surtout vers le détecteur. Concrètement nous avons placé un cylindre en inox d'une longueur de 50mm entre l'électrode de sortie et la grille, et nous imposons une différence de potentiel de l'ordre de $-80V$ sur ce cylindre. La simulation numérique obtenue par SIMION nous montre l'efficacité de ce procédé (voir la figure 8.12).

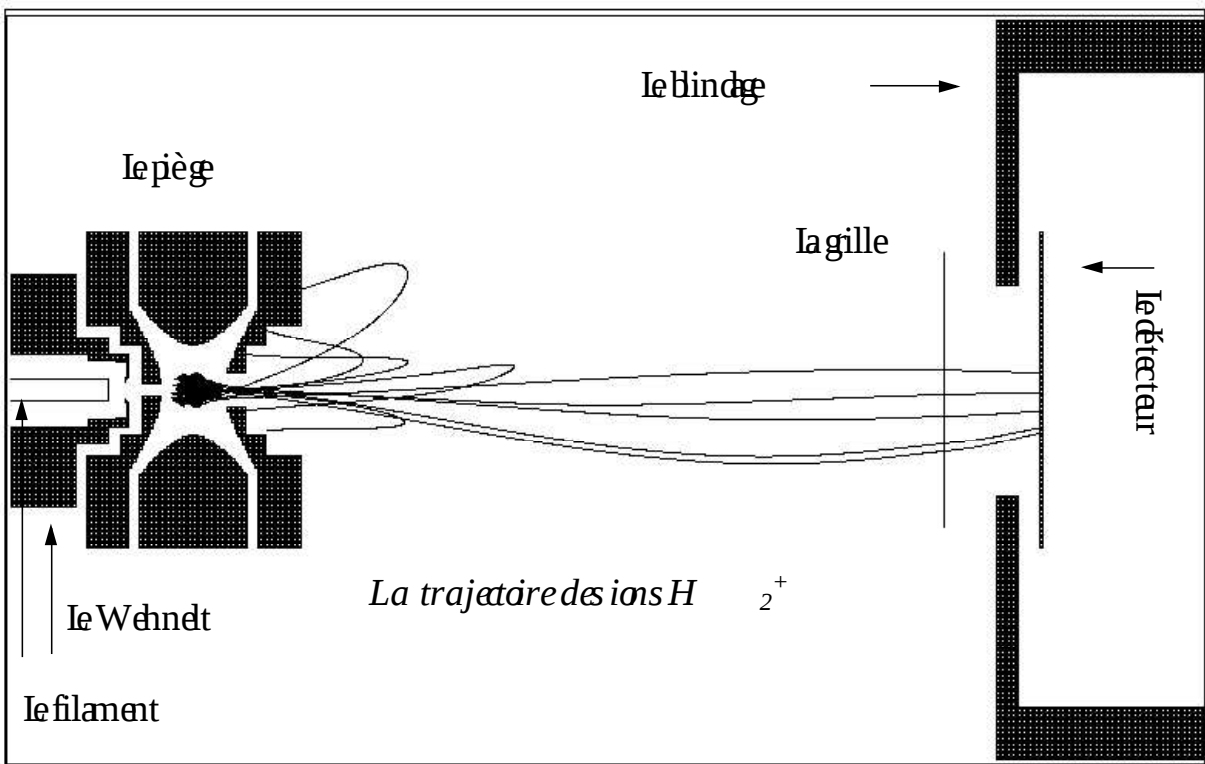


FIG. 8.11 –

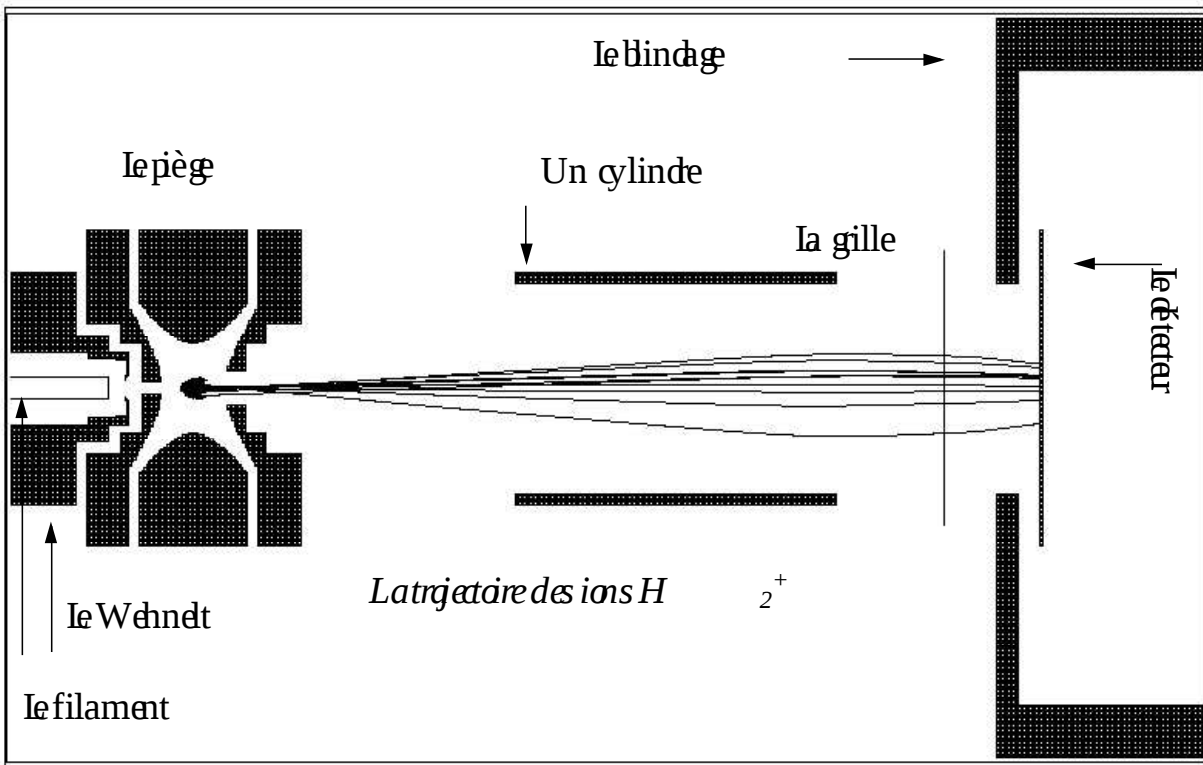


FIG. 8.12 –

Sur la figure 8.13, nous présentons un résultat expérimental sur la détection des trois particules H^+ , H_2^+ et H_3^+ par temps de vol. Nous présentons dans le tableau 8.4 les paramètres expérimentaux qui ont été utilisé pour obtenir un tel résultat.

Le calcul de la surface S sous chacun des pics permet d'estimer le nombre d'ions. Si N est le nombre d'ions, e la charge élémentaire, G le gain du MCP, $R = 50\Omega$ l'impédance d'entrée de l'oscilloscope, la surface S est donnée par :

$$S = R N G e. \quad (8.36)$$

Les tensions appliquées aux électrodes

U	0 V
V	90 V
Ω	10,67 MHz

Les paramètres a_z et q_z pour le piège

a_z	0
$q_z^{H_2^+}$	0.157
$q_z^{H^+}$	0.314

Le bombardement électronique

Courant du filament	0.64 A
Tension du filament	-110 V
Tension Wehnelt	-107 ^(a) V
	-160 ^(b) V
durée d'excitation	500 ms

Temps de vol et détection

Tension cylindre	-70 V
Tension grille	-170 V
Tension MCP	-2.17 kV

TAB. 8.4 – Paramètres expérimentaux du temps de vol de la figure 8.13. La phase du bombardement électronique se déroule de la façon suivante. La durée d'excitation est la durée pendant laquelle les électrons émis par le filament vont être dirigé vers le piège (cas **(a)**). Au bout de la durée d'excitation, le Wehnelt est soumis à une tension inférieure à la tension du filament, les électrons n'entrent pas dans le piège (cas **(b)**).

La figure 8.14 montre l'évolution du temps d'arrivée des ions H_2^+ et H_3^+ sur le détecteur en fonction de la différence de potentiel entre l'électrode de sortie du piège et la grille. Les points expérimentaux suivent bien la loi théorique (8.35), les paramètres de l'ajustement

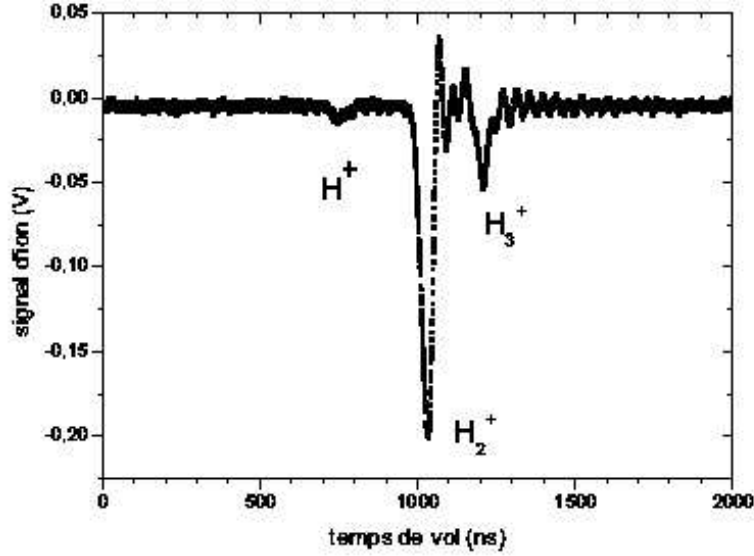


FIG. 8.13 – Temps de vol des différentes espèces moléculaires H^+ , H_2^+ et H_3^+ . Les paramètres du piégeage sont récapitulés dans le tableau 8.4. D'après la relation 8.36, le signal de H_2^+ correspond à environ 400 ions.

de cette loi sont répertoriés dans le tableau 8.5. Le rapport du carré des paramètres $\sqrt{\frac{2M}{Q}}L$ pour H_2^+ et H_3^+ est de 1.65. Il est proche du rapport des masses des deux ions. Nous observons que l'énergie cinétique initiale des deux familles d'ions est proche de 19.5eV, ordre de grandeur cohérents avec le fait que les ions sont extraits par une impulsion négative très rapide ($\sim 10ns$) de l'ordre de $-50V$ appliquée à l'électrode de sortie.

	H_2^+	H_3^+	
$\sqrt{\frac{2M}{Q}}L$	$6.56 \cdot 10^{-6}$	$8.43 \cdot 10^{-6}$	(sV $^{-1/2}$)
E_c/Q	19.49	19.52	(V)
T_0	$5.17 \cdot 10^{-7}$	$6.43 \cdot 10^{-7}$	(s)

TAB. 8.5 – Paramètres de l'ajustement des résultats expérimentaux par la formule 8.35 où on a pris en compte l'instant initial T_0 d'extraction des ions.

Notre piège peut confiner actuellement au mieux quelques milliers d'ions. Sur les figures 8.15 et 8.16, nous présentons le diagramme de stabilité expérimental que nous avons obtenus pour les ions H^+ et H_2^+ . Ces résultats sont comparables aux prédictions théo-

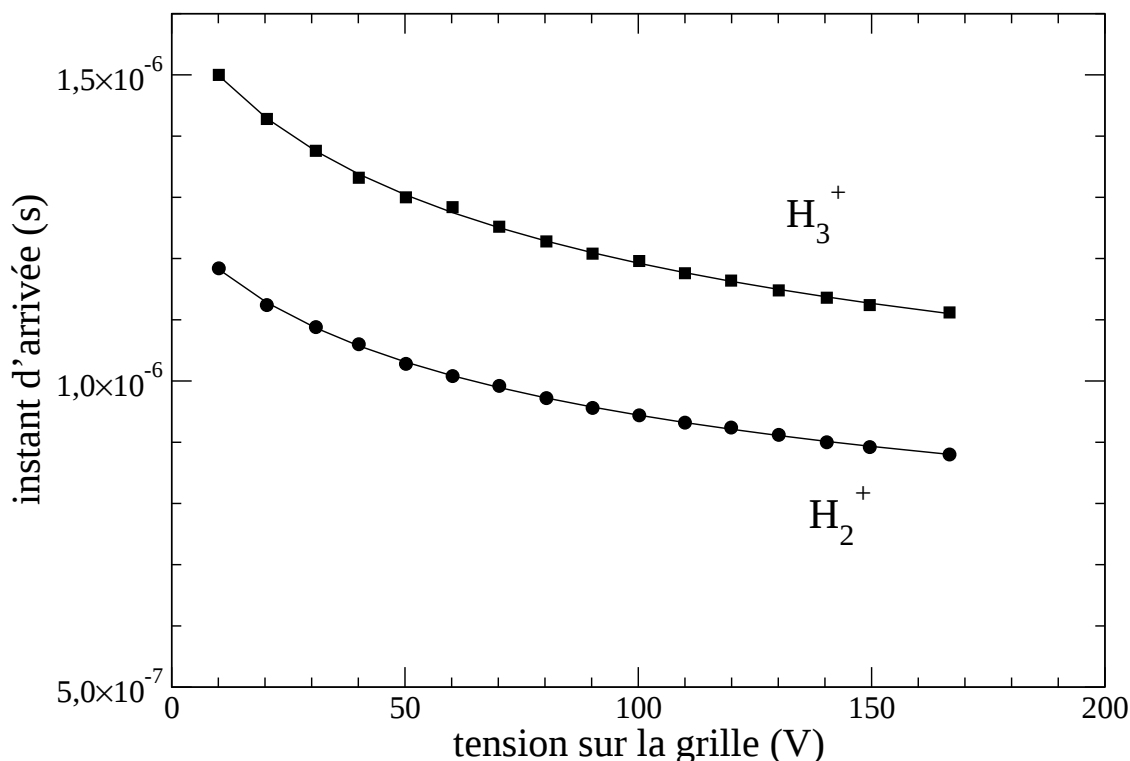


FIG. 8.14 – Instant d'arrivée des ions H_2^+ (cercles) et H_3^+ (carrés) sur le détecteur en fonction de la tension appliquée à la grille. Ces mesures ont été prises avec le dispositif de la figure 8.11. Les traits pleins sont les ajustements par la formule (8.35).

riques [111], et montrent que notre trappe à ions fonctionne convenablement.

La figure 8.17 illustre la sélection du type d'ions par résonance paramétrique. Elle montre qu'il est possible d'éliminer les ions H^+ et H_3^+ sans perturber le piégeage de H_2^+ . L'étude systématique des fréquences de résonance en fonction des conditions de piégeage reste à faire. Toutefois, notons que les fréquences paramétriques fondamentales de H^+ , H_2^+ et H_3^+ sont dans des rapports 1,2,3 comme le laisse prévoir le modèle du puits de potentiel effectif (8.1.2).

8.5 Perspectives expérimentales

Notre expérience est encore à ses premiers pas. De nombreuses améliorations doivent y être apportées. Tout d'abord, nous devons augmenter le nombre d'ions dans le piège. Pour cela nous avons tout simplement décidé de connecter une bouteille de dihydrogène H_2 à l'enceinte à vide. De plus, nous envisageons de mener l'expérience dans un piège de Paul linéaire. En effet, cette configuration géométrique présente plusieurs avantages. Tout d'abord, elle permet de confiner plus d'ions car le volume de piégeage est plus grand que

celui d'un piège quadrupolaire. Ensuite, elle permet plus d'accès optiques et facilite ainsi les interactions entre les ions piégés et les faisceaux laser.

Enfin, il sera indispensable de refroidir les ions moléculaires dans le piège afin de diminuer l'effet Doppler du second ordre. Nous envisageons d'utiliser la technique du refroidissement sympathique [111, 119]. Actuellement, des expériences ont permis de mettre en évidence le refroidissement des ions HD^+ et $^4He^+$ par cette technique [122, 117]. Les températures atteintes sont de l'ordre du mK. Ce qui permet de diminuer notablement, voire de rendre négligeable les effets Doppler du second ordre sur la mesure spectroscopique.

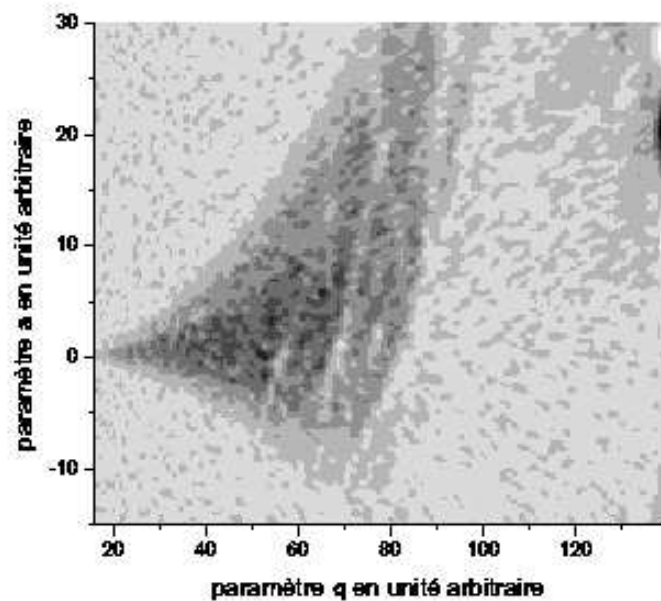


FIG. 8.15 – *Diagramme de stabilité expérimental des ions H^+ dans notre piège de Paul.*

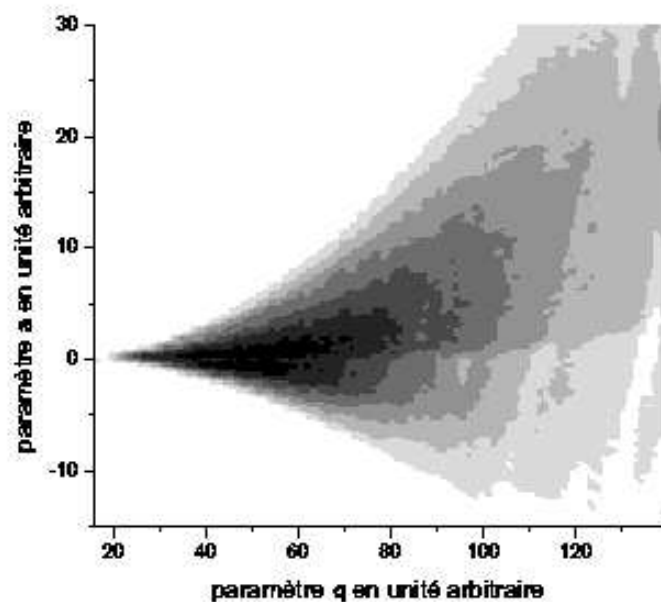


FIG. 8.16 – *Diagramme de stabilité expérimental des ions H_2^+ dans notre piège de Paul.*

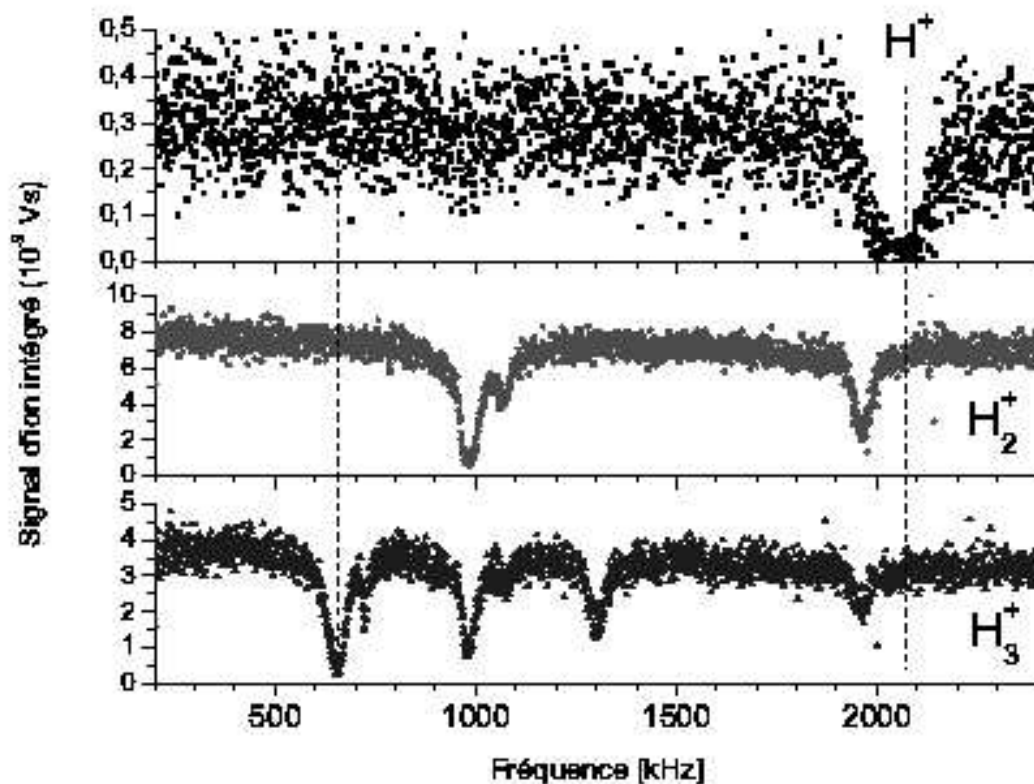


FIG. 8.17 – Signal d'ion intégré pour les pics de temps de vol de H^+ , H_2^+ et H_3^+ en fonction de la fréquence de la tension d'excitation paramétrique. Les traits pointillés montrent qu'il est possible d'éliminer H^+ ou H_3^+ sans perturber le piégeage des ions H_2^+ . Les conditions de piégeage sont celles du tableau 8.4, sauf pour la tension rf qui est de 98V.

Conclusion

Conclusion

Mon travail de thèse est essentiellement constitué d'une partie théorique sur le problème Coulombien à trois corps non relativiste. La partie expérimentale concerne la mise en place d'une expérience de spectroscopie vibrationnelle dans l'ion moléculaire H_2^+ .

Au cours de la première partie de ma thèse, j'ai travaillé sur le formalisme et la méthode de résolution du problème Coulombien à trois corps développés par B. Grémaud. Ce formalisme ne contient aucune approximation, il décrit toute la dynamique du problème à trois corps. De plus, un choix de coordonnées et de fonctions de base adaptés ont conduit à une implémentation numérique et une résolution numérique qui permet d'obtenir des niveaux d'énergie et des fonctions d'ondes très précises. Le niveau d'exactitude des résultats (énergie et fonction d'onde des états moléculaires) sont parmi les meilleures obtenus à ce jour. C'est une conséquence du fait que les fonctions d'onde obtenues révèlent toute la dynamique du problème à trois corps. Nous avons calculé de nombreuses quantités mesurables ou détectables telles que :

- l'énergie d'un état excité de $J = 0$ dans H_2^+ , très proche de la limite de dissociation,
- les sections efficaces de photodissociation des premiers niveaux vibrationnels de H_2^+ ,
- les probabilités de transition à deux photons entre les états liés dans HD^+ ,
- les durées de vie radiatives et Coulombiennes des états instables des ions moléculaires exotiques μpp , μdd , πpp , πdd et $dt\mu$.

Au cours de ces études, nous avons mis en oeuvre la méthode de la rotation complexe. Nous avons également mis en oeuvre des méthodes de calculs matriciels et de calculs variationnels pour résoudre l'équation de Schrödinger et calculer des valeurs moyennes d'observables, et la méthode de la rotation complexe pour calculer les propriétés des résonances des ions exotiques.

Au cours de ma thèse, nous nous sommes aussi intéressés à la possibilité de construire une expérience de spectroscopie à deux photons sans effet Doppler dans l'ion moléculaire HD^+ . Nous avons montré que les propriétés de symétrie des états propres de cet ion moléculaire favorisent les transitions dipolaires électriques à deux photons entre deux états de même moment cinétique total J . Nous avons montré que la transition $J = 1, v = 0 \rightarrow J' = 1, v' = 2$ présente une probabilité exceptionnellement élevée. De plus, toutes les conditions expérimentales conduisant à une mesure de haute précision (population d'ions dans l'état initial pertinent élevée, existence de lasers d'excitation puissants) sont *a priori* satisfaites

pour la transition considérée. Ainsi, notre étude théorique ouvre de nouvelles perspectives prometteuses pour la spectroscopie dans HD^+ .

La dernière partie de ce mémoire concerne la construction de l'expérience de spectroscopie vibrationnelle de l'ion moléculaire H_2^+ . Nous avons l'ambition de sonder optiquement l'énergie de la transition $J = 0, v = 0 \rightarrow J' = 0, v' = 1$ par une méthode de transition à deux photons sans effet Doppler. Nous avons montré qu'une telle expérience permettra d'obtenir une nouvelle détermination directe du rapport de masse M_p/m_e . Dans l'objectif d'obtenir une détermination aussi précise que celle recommandée par le CODATA actuel, il est indispensable de prédire l'énergie de la transition avec une incertitude sur les niveaux d'énergie de l'ordre de 10^{-12} en unités atomiques. Pour atteindre une telle exactitude, nous avons sollicité l'aide de V. Korobov. Ainsi, notre projet expérimental a conduit à des développements dans les calculs des corrections relativistes et radiatives sur les niveaux d'énergie de H_2^+ .

Quatrième partie

Annexes

Annexe A

L'état excité ${}^3S^e$

L'objet de cette annexe concerne les résultats numériques de l'énergie de liaison du niveau excité $v = 1$ de symétrie ${}^3S^e$ d'un système Coulombien à trois corps composé d'une particule de masse m_e et de charge $-q$; et de deux particules de masses $M_1 = M_2 = M$, de charge $+q$. Tous les résultats sont exprimés en unités atomiques. On rappelle que l'unité atomique d'énergie est $219\,474.630\,67\text{ cm}^{-1}$. L'énergie de liaison E_l est définie par

$$E_l = E_{diss} - E_v,$$

où E_{diss} est l'énergie de dissociation donnée par :

$$E_{diss} = -\frac{1}{2} \frac{1}{1 + 1/M}.$$

M	α	β	N	N_x	Energie du niveau	Energie de liaison
5500.00	1.0	1.100	90	8	-.499 913 112 567 67(1)	4.005 132 7(1)·10 ⁻⁶
5000.00	1.0	1.100	90	8	-.499 903 287 034 81(1)	3.267 038 8(1)·10 ⁻⁶
4500.00	1.0	1.000	90	8	-.499 891 453 076 39(1)	2.539 501 6(1)·10 ⁻⁶
4250.00	1.0	0.950	90	8	-.499 884 565 406 49(1)	2.184 790 2(1)·10 ⁻⁶
4000.00	1.0	0.900	90	8	-.499 893 428 977 12(1)	1.839 773 5(1)·10 ⁻⁶
3900.00	1.0	0.875	90	8	-.499 873 532 978 15(1)	1.705 241 7(1)·10 ⁻⁶
3800.00	1.0	0.850	90	8	-.499 870 028 737 99(1)	1.573 068 4(1)·10 ⁻⁶
3700.00	1.0	0.850	90	8	-.499 866 344 907 80(1)	1.443 529 8(1)·10 ⁻⁶
3670.483014 (D_2^+)	1.2	0.8	90	8	-.499 865 221 089 45(1)	1.193 569 7(1)·10 ⁻⁶
3500.00	1.0	0.800	90	8	-.499 858 377 231 48(1)	1.193 569 7(1)·10 ⁻⁶
3400.00	1.0	0.750	120	8	-.499 854 058 229 34(1)	1.073 813 0(1)·10 ⁻⁶
3250.00	1.0	0.725	140	8	-.499 847 102 906 02(1)	9.017 371 5(1)·10 ⁻⁷
3000.00	1.0	0.700	140	8	-.499 834 027 396 30(1)	6.385 259 2(1)·10 ⁻⁷
2750.00	1.0	0.600	140	8	-.499 818 658 894 97(1)	4.109 851 2(1)·10 ⁻⁷
2500.00	1.0	0.500	140	8	-.499 800 306 909 76(1)	2.269 417 5(1)·10 ⁻⁷
2250.00	1.0	0.450	140	8	-.499 777 970 787 6(1)	9.428 83(1)·10 ⁻⁸
2125.00	1.0	0.300	140	8	-.499 764 865 848 0(1)	4.929 11(1)·10 ⁻⁸
2000.00	1.0	0.220	140	8	-.499 750 143 996 6(1)	1.905 91(1)·10 ⁻⁸
1950.00	1.0	0.160	180	8	-.499 743 732 225 0(1)	1.105 64(1)·10 ⁻⁸
1900.00	1.0	0.175	220	8	-.499 736 985 846 6(1)	5.310 0(1)·10 ⁻⁹
1836.152701 (H_2^+)	1.0	0.1	440	8	-.499 727 840 801 511(1)	1.085 045(1)·10 ⁻⁹
1820.00	1.0	0.100	440	8	-.499 725 426 129 984(1)	5.396 49(1)·10 ⁻¹⁰
1817.00	1.0	0.100	440	8	-.499 724 972 952 700(1)	4.554 50(1)·10 ⁻¹⁰
1816.00	1.0	0.100	440	8	-.499 724 821 563 95(1)	4.302 1(1)·10 ⁻¹⁰
1812.00	1.0	0.100	440	8	-.499 724 214 346 618(1)	3.366 90(1)·10 ⁻¹⁰
1800.00	0.9	0.082	440	8	-.499 722 376 583 6(1)	1.261(1)·10 ⁻¹⁰
1790.00	0.9	0.082	440	8	-.499 720 826 381(1)	2.7(1)·10 ⁻¹¹
1785.00	0.8	0.040	440	8	-.499 720 044 797(1)	4.(1)·10 ⁻¹²

TAB. A.1 – Résultats numériques (en u.a.). La troncature de la base est définie par $N \times N_x$ et les nombres α et β sont les deux paramètres variationnels optimisés.

Annexe B

Les molécules exotiques

L'objet de cette annexe concerne les résultats numériques des états liés et des résonances des états de moment cinétique total $J = 0$ pair et $J = 1$ impair des ions moléculaires μpp , μdd , πpp , πdd et $dt\mu$. Nous appelons M_i la masse du noyau avec $i = p$ pour le proton, $i = d$ pour le deutérium et $i = t$ pour le tritium. De la même façon, nous appelons m_μ la masse du muon, m_π la masse du pion et enfin m_e la masse de l'électron. Les rapports de masse et les facteurs de conversion que nous avons utilisés dans le cas des ions moléculaires symétriques sont récapitulés dans le tableau B.1, et ceux que nous avons utilisés pour $dt\mu$ sont mentionnés dans le tableau B.2.

M_p/m_μ	=	8.880 244 08*
M_d/m_μ	=	17.751 674 54*
M_p/m_π	=	6.722 582 1**
M_d/m_π	=	13.438 4920**
1 ua_μ	=	5 626.450 561 eV
1 ua_π	=	7 432.301 093 eV

TAB. B.1 – Les valeurs signalées par * sont extraites de [123], et celles signalées par ** sont extraites de [124].

m_μ/m_e	=	206.768 262
M_d/m_e	=	367.483 014
M_t/m_e	=	5496.921 58
1 ua_μ	=	5 626.450 461 eV

TAB. B.2 – Les valeurs sont extraites de [58].

		μpp		μdd	
v		Energie ($u.a._\mu$)	E_l (eV)	Energie ($u.a._\mu$)	E_l (eV)
$^1S^e$	0	-.494 386 817 912	253.150 075	-.531 111 133 962	325.070 540
	1			-.479 706 378 902	35.844 227
$^3P^o$	0	-.468 458 433 545	107.265 302	-.513 623 954 981	226.679 792
	1			-.473 686 732 637	1.974 985
lim. diss. N=1		-.449 393 962 745		-.473 335 714 685	

		πpp		πdd	
v		Energie ($u.a._\pi$)	E_l (eV)	Energie ($u.a._\pi$)	E_l (eV)
$^1S^e$	0	-.474 927 514 376	294.859 440	-.518 153 620 861	392.301 200
	1			-.467 493 120 397	15.777 107
$^3P^o$	0	-.446 049 252 053	80.227 500	-.497 298 725 502	237.301 338
lim. diss. N=1		-.435 254 815 873		-.465 370 344 873	

TAB. B.3 – *Energie des états liés en unité atomique muonique ou pionique. Les énergies de liaison E_l sont en eV.*

μpp	v	$\mathcal{Re}(E)$	E_l	$\mathcal{Im}(E)$	$\hbar\Gamma_C/2$	Γ_C
$^1S^e$		($u.a., \mu$)	(eV)	($u.a., \mu$)	(meV)	(ps^{-1})
$3d\sigma_g$	0	-.146 404 680 88	191.615 470	1.513e-07	.851	2.587
	1	-.128 885 489 08	93.044 604	2.625e-07	1.477	4.487
	2	-.118 028 794 48	31.959 948	2.062e-07	1.16	3.526
	3	-.113 949 703 23	9.009 143	6.157e-08	.346	1.053
	4	-.112 844 246 53	2.789 346	1.943e-08	.109	.332
	5	-.112 504 563 6	.878 137	6.150e-09	.035	.105
$^3S^e$						
$4f\sigma_u$	0	-.115 468 163 16	17.552 683	$< 1e-14$	$< 5.6e-8$	$< 1.7e-7$
	1	-.113 346 751 21	5.616 663	$< 1e-14$	$< 5.6e-8$	$< 1.7e-7$
	2	-.112 664 243 39	1.776 567	$< 1e-14$	$< 5.6e-8$	$< 1.7e-7$
	3	-.112 448 524 7	.562 836	$< 1e-14$	$< 5.6e-8$	$< 1.7e-7$
	4	-.112 380 22	.178 523	$< 1e-14$	$< 5.6e-8$	$< 1.7e-7$
$^3P^o$						
$3d\sigma_g$	0	-.144 601 121 82	181.467 835	1.079e-07	.607	1.845
	1	-.127 604 841 43	85.839 103	1.739e-07	.978	2.973
	2	-.117 294 875 33	27.830 589	1.236e-07	.695	2.113
	3	-.113 691 795 10	7.558 036	3.38e-08	.19	.578
	4	-.112 749 268 5	2.254 957	1.0e-08	.056	.171
	5	-.112 470	.683 666	*	*	*
$^1P^o$						
$2p\pi_u$	0	-.114 760 679 95	13.572 064	8.312e-07	4.677	14.210
	1	-.115 192 803 32	16.003 384	2.572e-08	.145	.440
$4f\sigma_u$	0	-.113 214 009 86	4.869 801	1.98e-09	.011	.034
	2	-.112 612 011 6	1.482 687	4.7e-10	.003	.008
		-.112 348 490 69	limite de dissociation $N = 2$			

TAB. B.4 – Les résonances sous $N = 2$ de μpp .

μpp	v	$Re(E)$	E_l	$Im(E)$	$\hbar\Gamma_C/2$	Γ_C
$^1S^e$		($u.a.\mu$)	(eV)	($u.a.\mu$)	(meV)	(ps^{-1})
$5g\sigma_g$	0	-0.66 850 675 72	95.188 365	3.648e-07	2.052	6.236
	1	-.060 784 091 38	61.055 028	8.003e-07	4.503	13.682
	2	-.056 119 326 13	34.808 957	1.019e-06	5.732	17.416
	3	-.053 030 914 17	17.432 160	7.874e-07	4.43	13.462
	4	-.051 478 492 29	8.697 535	4.296e-07	2.417	7.345
	5	-.050 720 451 33	4.432 455	2.205e-07	1.241	3.770
	6	-.050 338 292 50	2.282 257	1.119e-07	.63	1.913
	7	-.050 142 060 67	1.178 168	6.244e-08	.351	1.067
	8	-.050 040 958 2	.609 320	3.25 e-08	.183	.556
$4d\sigma_g$	0	-.050 882 158 08	5.342 290	5.397e-07	3.036	9.226
$^3S^e$						(μs^{-1})
$6h\sigma_u$	0	-.053 473 902 77	19.924 613	5e-14	2.813e-07	.855
	1	-.051 837 683 66	10.718 507	9e-14	5.064e-07	1.539
	2	-.050 924 047 39	5.577 978	6.9e-14	3.882e-07	1.180
	3	-.050 446 165 35	2.889 198	4.1e-14	2.307e-07	.701
	4	-.050 198 521	1.495 840	$< 1e - 14$	$< 5.6e - 8$	$< 1.7e - 7$
$^3P^o$						(ps^{-1})
$5g\sigma_g$	0	-0.66 581 641 48	93.674 657	4.553e-07	2.562	7.784
	1	-.060 560 379 82	59.796 326	9.735e-07	5.477	16.643
	2	-.055 943 507 74	33.819 723	1.21e-06	6.808	20.686
	3	-.052 913 475 71	16.771 398	9.075e-07	5.106	15.515
	5	-.051 410 165 75	8.313 099	4.830e-07	2.718	8.257
	6	-.050 682 659 2	4.219 819	2.619e-07	1.474	4.477
		-.051 446 702 01	8.518 668	1.593e-09	.009	.027
		-.050 520 160 0	3.305 525	1.311e-07	.738	2.241
		-.050 468 127 8	3.012 769	2.519e-07	1.417	4.307
$^1P^o$						(ps^{-1})
$4f\pi_u$	0	-0.60 455 291 82	59.205 053	6.070e-07	3.415	10.377
	1	-.055 092 462 15	29.031 357	1.226e-06	6.898	20.960
		-.053 384 241 43	19.420 138	2.948e-09	.017	.050
		-.051 793 935 03	10.472 358	5.246e-07	2.952	8.969
		-.051 757 004 68	10.264 571	4.300e-07	2.419	7.351
		-.050 884 387 58	5.354 834	6.49e-07	3.652	11.095
		-.050 571 951 96	3.596 930	3.395e-07	1.91	5.804
		-.049 932 662 58	<i>limite de dissociation $N = 3$</i>			

TAB. B.5 – Les résonances sous $N = 3$ de μpp .

$\mu\mathbf{d}\mathbf{d}$	v	$\mathcal{R}e(E)$	E_l	$\mathcal{I}m(E)$	$\hbar\Gamma_C/2$	Γ_C
$^1S^e$		($u.a._\mu$)	(eV)	($u.a._\mu$)	(μeV)	(ns^{-1})
$3d\sigma_g$	0	-.157 099 321 63	218.111 567	3.411e-10	1.919	5.832
	1	-.142 377 329 00	135.279 003	1.031e-09	5.801	17.626
	2	-.131 302 505 83	72.967 058	1.630e-09	9.171	27.867
	3	-.124 003 892 20	31.901 769	1.453e-09	8.175	24.841
	4	-.120 576 317 12	12.616 688	6.674e-10	3.755	11.410
	5	-.119 277 925 05	5.311 349	2.914e-10	1.64	4.982
	6	-.118 738 317 42	2.275 273	1.27e-10	.715	2.171
	7	-.118 508 324 99	.981 232	5.5e-11	.309	.940
$^3S^e$						
$4f\sigma_u$	0	-.122 093 934 76	21.155 488	$< 1e - 14$	$< 5.6e - 5$	$< 1.7e - 4$
	1	-.120 007 311 42	9.415 205	$< 1e - 14$	$< 5.6e - 5$	$< 1.7e - 4$
	2	-.119 059 142 28	4.080 378	$< 1e - 14$	$< 5.6e - 5$	$< 1.7e - 4$
	3	-.118 647 791 10	1.765 931	$< 1e - 14$	$< 5.6e - 5$	$< 1.7e - 4$
	4	-.118 469 852 2	.764 767	$< 1e - 14$	$< 5.6e - 5$	$< 1.7e - 4$
	5	-.118 392 827 7	.331 392	$< 1e - 14$	$< 5.6e - 5$	$< 1.7e - 4$
$^3P^o$						
$3d\sigma_g$	0	-.155 999 679 16	211.924 483	1.033e-09	5.812	17.660
	1	-.141 501 301 22	130.350 076	2.714e-09	15.27	46.399
	2	-.130 639 842 33	69.238 615	3.861e-09	21.724	66.008
	3	-.123 582 105 89	29.528 610	3.139e-09	17.661	53.665
	4	-.120 377 060 11	11.495 578	1.350e-09	7.596	23.080
	5	-.119 182 328 01	4.773 477	5.7e-10	3.207	9.745
	6	-.118 692 208	2.015 841	*	*	*
$^1P^o$						
$2p\pi_u$	0	-.122 359 181 40	22.647 885	4.328e-08	243.513	739.922
$4f\sigma_u$	0	-.121 910 251 61	20.122 004	2.124e-10	1.195	3.631
	1	-.119 898 969 61	8.805 625	2.497e-11	.14	.427
	2	-.119 001 882 42	3.758 209	1.7e-11	.096	.291
	3	-.118 618 781 06	1.602 708	1e-11	.056	.171
		-.118 333 928 67	limite de dissociation $N = 2$			

TAB. B.6 – Les résonances sous $N = 2$ de $\mu\mathbf{d}\mathbf{d}$.

$\mu\mathbf{d}\mathbf{d}$	v	$\mathcal{Re}(E)$	E_l	$\mathcal{Im}(E)$	$\hbar\Gamma_C/2$	Γ_C
$^1S^e$		($u.a.\mu$)	(eV)	($u.a.\mu$)	(meV)	(ps^{-1})
$5g\sigma_g$	0	-.071 364 069 90	105.615 300	1.84e-08	.104	.315
	1	-.066 451 329 07	77.974 007	5.25e-08	.295	.898
	2	-.062 308 395 10	54.663 994	8.893e-08	.5	1.520
	3	-.058 947 356 31	35.753 275	1.105e-07	.622	1.889
	4	-.056 462 661 61	21.773 263	1.013e-07	.57	1.732
	5	-.054 899 715 18	12.979 422	6.995e-08	.394	1.196
	6	-.053 991 418 46	7.868 936	4.418e-08	.249	.755
	7	-.053 449 869 28	4.821 936	2.892e-08	.163	.494
	8	-.053 119 672 41	2.964 100	1.826e-08	.103	.312
	9	-.052 917 436 27	1.826 228	1.143e-08	.064	.195
$^3S^e$						
$6h\sigma_u$	0	-0.056 579 600 37	22.431 213	$< 1e-14$	$< 5.6e-8$	$< 1.7e-7$
	1	-0.055 167 778 18	14.487 666	$< 1e-14$	$< 5.6e-8$	$< 1.7e-7$
	2	-0.054 206 156 27	9.077 148	$< 1e-14$	$< 5.6e-8$	$< 1.7e-7$
	3	-0.053 593 398 69	5.629 497	$< 1e-14$	$< 5.6e-8$	$< 1.7e-7$
	4	-0.053 211 810 27	3.482 509	$< 1e-14$	$< 5.6e-8$	$< 1.7e-7$
	5	-0.052 975 515 71	2.153 009	$< 1e-14$	$< 5.6e-8$	$< 1.7e-7$
	5	-0.052 829 416 36	1.330 988	$< 1e-14$	$< 5.6e-8$	$< 1.7e-7$
$^3P^o$						
$5g\sigma_g$	0	-.071 204 438 25	104.717 141	1.842e-08	.104	.315
	1	-.066 309 998 50	77.178 817	5.201e-08	.293	.889
	2	-.062 185 641 85	53.973 329	8.716e-08	.490	1.490
	3	-.058 845 016 7	35.177 466	1.072e-07	.603	1.833
	4	-.056 384 715 8	21.334 705	9.70e-08	.546	1.658
	5	-.054 846 467 5	12.679 827	6.62e-08	.372	1.132
	6	-.053 957 475	7.677 955	4.3e-08	.242	.735
		-.053 519 881 59	5.215 857	1e-11	5.6e-5	1.71e-4
$^1P^o$						
$4f\pi_u$	0	-.064 692 746 03	68.079 426	3.440e-08	.194	.588
	1	-.060 203 279 60	42.819 665	9.880e-08	.556	1.689
		-.056 755 390 92	23.420 290	1.464e-07	.824	2.503
		-.056 522 829 61	22.111 796	2.330e-09	.013	.040
		-.055 124 863 28	14.246 207	1.024e-10	5.76e-4	1.751e-3
		-.054 521 148 60	10.849 436	1.202e-07	.676	2.055
		-.054 174 407 15	8.898 513	6.487e-11	3.65e-4	1.109e-3
		-.053 570 893 45	5.502 873	1.2e-10	6.75e-4	2.052e-3
		-.053 486 214 8	5.026 432	6.015e-08	.338	1.028
		-.052 592 857 19	limite de dissociation $N = 3$			

TAB. B.7 – Les résonances sous $N = 3$ de $\mu\mathbf{d}\mathbf{d}$

$\pi\mathbf{pp}$	v	$\mathcal{Re}(E)$	E_l	$\mathcal{Im}(E)$	$\hbar\Gamma_C/2$	Γ_C
$^1S^e$		($u.a.\pi$)	(eV)	($u.a.\pi$)	(meV)	(ps^{-1})
$3d\sigma_g$	0	-.140 590 327 83	236.173 436	1.993e-07	1.481	4.501
	1	-.122 288 143 62	100.146 093	2.588e-07	1.923	5.845
	2	-.112 395 810 61	26.623 295	1.285e-07	.955	2.902
	3	-.109 723 714 44	6.763 472	3.077e-08	.229	.695
	4	-.109 058 741 50	1.821 193	8.266e-09	.061	.187
$^3S^e$						
$4f\sigma_u$	0	-.111 648 051 01	21.065 721	$< 1e-14$	$< 7.4e-8$	$< 2.3e-7$
	1	-.109 590 127 80	5.770 616	$< 1e-14$	$< 7.4e-8$	$< 2.3e-7$
	2	-.109 025 451 56	1.573 772	$< 1e-14$	$< 7.4e-8$	$< 2.3e-7$
	3	-.108 872	.433 274	$< 1e-14$	$< 7.4e-8$	$< 2.3e-7$
$^3P^o$						
$3d\sigma_g$	0	-.138 465 603 66	220.381 846 53	2.705e-08	.201	.611
	1	-.120 874 675 31	89.640 770 52	5.127e-08	.381	1.158
	2	-.111 753 669 26	21.850 707 24	2.782e-08	.207	.628
	3	-.109 527 388 1	5.304 315 35	6.7e-09	.050	.151
	4	-.108 996 066	1.355 369 53	1.7e-09	.013	.038
$^1P^o$						
$2p\pi_u$	0	-.110 589 945 64	13.201 563	2.024e-06	15.043	45.709
$4f\sigma_u$	0	-.111 326 394 94	18.675 076	3.673e-08	.273	.829
	1	-.109 454 118 1	4.759 751	9.46e-09	.070	.214
	2	-.108 979 274	1.230 566	1.5e-09	.011	.034
		-.108 813 703 97	<i>limite de dissociation $N = 2$</i>			

TAB. B.8 – Les résonances sous $N = 2$ de πpp .

πpp	v	$Re(E)$	$E_l(eV)$	$Im(E)$	$\hbar\Gamma_C/2$	Γ_C
$^1S^e$		($u.a.\pi$)	(eV)	($u.a.\pi$)	(meV)	(ps^{-1})
$5g\sigma_g$	0	-.064 343 477 84	118.781 785	8.249e-07	6.131	18.629
	1	-.057 884 439 37	70.776 266	1.402e-06	10.42	31.662
	2	-.053 193 463 30	35.911 519	1.363e-06	10.13	30.781
	3	-.050 529 763 27	16.114 099	7.422e-07	5.516	16.761
	4	-.049 372 872 61	7.515 739	3.72e-07	2.765	8.401
	5	-.048 837 665 20	3.537 916	*	*	*
	6	-.048 587 703 39	1.680 125	*	*	*
	7	-.048 469 223 6	.799 548	*	*	*
$4d\sigma_g$	0	-.049 099 229 97	5.481 945	1.121e-06	8.332	25.316
$^3S^e$					(μeV)	(μs^{-1})
$6h\sigma_u$	0	-.051 688 650 22	24.727 296	6.8e-12	.051	153.566
	1	-.050 000 146 38	12.177 827	1.0e-11	.074	225.833
	2	-.049 144 373 23	5.817 463	7.5e-12	.056	169.375
	3	-.048 734 521 68	2.771 323	4.3e-12	.032	97.108
	4	-.048 539 313	1.320 473	*	*	*
$^3P^o$					(meV)	(ps^{-1})
$5g\sigma_g$	0	-.064 022 239 48	116.394 244	5.333e-07	3.964	12.044
	1	-.057 626 141 96	68.856 522	9.128e-07	6.784	20.614
	2	-.053 003 926 92	34.502 828	8.842e-07	6.572	19.968
	3	-.050 420 532 78	15.302 265	4.714e-07	3.504	10.646
	5	-.049 312 363 6	7.066 018	2.278e-07	1.693	5.144
	6	-.048 8	3.257 977	*	*	*
	0	-.049 725 632 1	10.137 554	5e-10	.004	.011
$^1P^o$					(meV)	(ps^{-1})
$4f\pi_u$	0	-.058 114 712 12	72.487 722	3.141e-06	23.345	70.934
		-.052 515 975 82	30.876 229	4.786e-06	35.571	108.084
		-.051 578 622 25	23.909 535	3.023e-08	.225	.683
		-.049 929 407 75	11.652 076	6.191e-09	.046	.140
		-.049 564 387 65	8.939 137	2.307e-06	17.146	52.100
		-.049 103 143 8	5.511 033	2.343e-10	.002	.005
		-.048 740 836	2.818 253	7.313e-07	5.435	16.515
		-.048 711 47	2.599 996	*	*	*
		-.048 361 646 21	limite de dissociation $N = 3$			

TAB. B.9 – Les résonances sous $N = 3$ de πpp .

πdd	v	$\mathcal{Re}(E)$	$E_l(eV)$	$\mathcal{Im}(E)$	$\hbar\Gamma_C/2$	Γ_C
$^1S^e$		($u.a.\pi$)	(eV)	($u.a.\pi$)	(μeV)	(ns^{-1})
$3d\sigma_g$	0	-.153 380 951 59	275.280 283	6.679e-09	49.64	150.834
	1	-.137 442 615 99	156.821 774	1.299e-08	96.546	293.357
	2	-.126 156 476 60	72.939 788	1.374e-08	102.12	310.295
	3	-.119 853 579 63	26.094 760	7.291e-09	54.189	164.655
	4	-.117 619 574 60	9.490 962	2.597e-09	19.302	58.649
	5	-.116 826 878 60	3.599 407	9.91e-10	7.365	22.380
	6	-.116 528 288 78	1.380 197	3.81e-10	2.832	8.604
$^3S^e$						
$4f\sigma_u$	0	-.119 859 375 32	26.137 835	$< 1e-14$	$< 7.4e-8$	$< 2.3e-7$
	1	-.117 727 530 48	10.293 323	$< 1e-14$	$< 7.4e-8$	$< 2.3e-7$
	2	-.116 876 392 69	3.967 410	$< 1e-14$	$< 7.4e-8$	$< 2.3e-7$
	3	-.116 548 331 59	1.529 162	$< 1e-14$	$< 7.4e-8$	$< 2.3e-7$
	4	-.116 421 963 2	.589 954	$< 1e-14$	$< 7.4e-8$	$< 2.3e-7$
	5	-.116 373	.226 044	$< 1e-14$	$< 7.4e-8$	$< 2.3e-7$
$^3P^o$						
$3d\sigma_g$	0	-.152 022 093 79	265.180 843	5.57e-10	4.14	12.579
	1	-.136 402 153 87	149.088 747	7.29e-10	5.418	16.463
	2	-.125 428 157 84	67.526 704	5.18e-10	3.85	11.698
	3	-.119 481 519 72	23.329 499	1.98e-10	1.472	4.471
	4	-.117 463 802 36	8.333 216	6.26e-11	.465	1.414
	5	-.116 759 000 37	3.094 915	2.2e-11	.164	.497
	6	-.116 498 910 6	1.161 850	8e-12	.059	.181
$^1P^o$						
$2p\pi_u$	0	-.119 752 794 48	25.345 694	1.441e-07	1.071e+03	3254.255
$4f\sigma_u$	0	-.119 619 920 27	24.358 133	2.237e-08	166.261	505.189
	1	-.117 607 180 30	9.398 843	1.63e-10	1.211	3.681
	2	-.116 819 269 4	3.542 852	7e-11	.52	1.581
	3	-.116 522 37	1.336 207	★	★	★
		-.116 342 586 22	limite de dissociation $N = 2$			

TAB. B.10 – Les résonances sous $N = 2$ de πdd .

πdd	v	$\mathcal{Re}(E)$	E_l	$\mathcal{Im}(E)$	$\hbar\Gamma_C/2$	Γ_C
$^1S^e$		(<i>u.a.</i> $\cdot\pi$)	(<i>eV</i>)	(<i>u.a.</i> $\cdot\pi$)	(<i>meV</i>)	(<i>ps</i> $^{-1}$)
$5g\sigma_g$	0	-.069 812 728 24	134.561 158	5.112e-08	.38	1.154
	1	-.064 423 052 48	94.503 465	1.375e-07	1.022	3.105
	2	-.060 015 896 48	61.748 155	2.173e-07	1.615	4.907
	3	-.056 643 259 48	36.681 701	2.388e-07	1.775	5.393
	4	-.054 448 729 54	20.371 294	1.757e-07	1.306	3.968
	5	-.053 253 062 55	11.484 737	1.069e-07	.795	2.414
	6	-.052 590 753 3	6.562 255	6.514e-08	.484	1.471
	7	-.052 215 555 4	3.773 671	3.85e-08	.286	.869
	8	-.052 000 617 5	2.176 188	2.26e-08	.168	.510
$^3S^e$						
$6h\sigma_u$	0	-.055 530 605 93	28.412 125	$< 1e-14$	$< 7.4e-8$	$< 2.3e-7$
	1	-.054 016 769 67	17.160 838	$< 1e-14$	$< 7.4e-8$	$< 2.3e-7$
	2	-.053 057 295 31	10.029 736	$< 1e-14$	$< 7.4e-8$	$< 2.3e-7$
	3	-.052 490 189 85	5.814 837	$< 1e-14$	$< 7.4e-8$	$< 2.3e-7$
	4	-.052 160 676 9	3.365 798	$< 1e-14$	$< 7.4e-8$	$< 2.3e-7$
	5	-.051 969 891 5	1.947 823	$< 1e-14$	$< 7.4e-8$	$< 2.3e-7$
	6	-.051 859 503	1.127 383	$< 1e-14$	$< 7.4e-8$	$< 2.3e-7$
	7	-.051 795 628	.652 645	$< 1e-14$	$< 7.4e-8$	$< 2.3e-7$
$^3P^o$						
$5g\sigma_g$	0	-.069 613 502 87	133.080 455	6.214e-08	.462	1.403
	1	-.064 250 469 76	93.220 779	1.631e-07	1.212	3.683
	2	-.059 870 656 70	60.668 689	2.529e-07	1.880	5.711
	3	-.056 529 506 80	35.836 257	2.728e-07	2.028	6.167
	4	-.054 371 623 06	19.798 215	1.970e-07	1.464	4.449
	5	-.053 203 655 00	11.117 525	1.192e-07	.886	2.692
	6	-.052 559 089 4	6.326 920	7.19e-08	.534	1.624
	7	-.052 195 611 4	3.625 442	4.22e-08	.314	.953
$^1P^o$						
$4f\pi_u$	0	-.063 231 444 69	85.647 077	2.284e-07	1.698	5.158
	1	-.058 360 745 09	49.446 571	5.347e-07	3.974	12.075
		-.055 466 017 19	27.932 082	2.363e-09	17.563	.053
		-.054 852 350 08	23.371 123	6.254e-07	4.648	14.124
		-.053 965 127 85	16.777 021	4.262e-10	3.168	.010
		-.053 023 315 50	9.777 188	1.058e-08	78.634	.239
		-.052 973 214 08	9.404 819	3.277e-07	2.436	7.401
		-.052 466 259 16	5.636 977	3.8e-11	.282	.001
		-.052 254 483 4	4.062 996	1.51e-07	1.122	3.410
		-.052 144 98	3.249 134	2.0e-10	1.486	.005
		-.051 707 816 10	<i>limite de dissociation $N = 3$</i>			

TAB. B.11 – Les résonances sous $N = 3$ de πdd .

$d\mu, S^e$	v	$\mathcal{Re}(E)(u.a._\mu)$	$E_l(eV)$	$\mathcal{Im}(E)(u.a._\mu)$	$\hbar\Gamma_C/2$	Γ_C
<i>Les états liés</i>						
	0	-538 594 975 061 41	319.136 823			
	1	-488 065 357 851 71	34.834 430			
		-481 874 166 747 51	<i>limite de dissociation $N = 1, t\mu$</i>			
<i>Les résonances</i>						
	0	-159 194 524 79	217.889 829	1.742e-10	.98	2.978
	1	-145 303 272 20	139.731 383	4.217e-10	2.373	7.209
	2	-134 531 308 61	79.123 462	5.798e-10	3.262	9.912
	3	-126 977 943 64	36.624 828	5.053e-10	2.843	8.639
	4	-123 573 012 24	17.467 150	1.421e-10	.8	2.429
	5	-122 499 264 57	11.425 761	5.879e-11	.331	1.005
	6	-121 758 063 06	7.255 428	1.430e-10	.805	2.445
	7	-121 104 831 12	3.580 051	5e-11	.281	.855
		-120 468 541 69	<i>limite de dissociation $N = 2, t\mu(2s)$</i>			
	0	-119 224 582 64	5.011 219 36	1.123e-04	631.85	1919.900
	1	-118 748 636	2.333 329 10	5.593e-05	314.687	956.189
	2	-118 53	1.103 184 45	3e-05	168.794	512.885
		-118 333 928 88	<i>limite de dissociation $N = 2, d\mu(2s)$</i>			
	0	-072 227 364 71	105.134 677	9.786e-10	5.506	16.730
	1	-067 627 215 24	79.252 163	2.445e-09	13.757	41.800
	2	-063 683 550 67	57.063 329	3.664e-09	20.615	62.640
	3	-060 400 312 42	38.590 352	4.141e-09	23.299	70.795
	4	-057 874 731 58	24.380 296	3.482e-09	19.591	59.529
	5	-057 087 129 40	19.948 891	2.667e-10	1.501	4.560
	6	-056 228 289 44	15.116 671	1.774e-09	9.981	30.329
	7	-055 604 913 67	11.609 278	9.458e-10	5.321	16.170
	8	-055 242 569 41	9.570 566	8.30e-10	4.67	14.190
		-053 541 574 08	<i>limite de dissociation $N = 3, t\mu(3s)$</i>			

TAB. B.12 – *Les énergies de symétrie S^e de $d\mu$.*

$dt\mu, P^o$	v	$\mathcal{R}e(E)(u.a._\mu)$	$E_l(eV)$	$\mathcal{I}m(E)(u.a._\mu)$	$\hbar\Gamma_C/2$	Γ_C
<i>Les états liés</i>						
	0	-.523 191 456 315 96	232.469 687 09			
	1	-.481 991 529 974 0	.660 338 39			
		-.481 874 166 747 51	<i>limite de dissociation $N = 1, t\mu$</i>			
<i>Les résonances</i>						
	0	-.158 244 705 72	212.545 719	3.02e-11	.17	.516
	1	-.144 529 804 38	135.379 504	5.53e-11	.311	.945
	2	-.133 925 195 74	75.713 198	5.67e-11	.319	.969
	3	-.126 564 191 10	34.296 870	3.700e-11	.208	.633
	4	-.123 874 113 67	19.161 282	1.584e-08	89.123	270.803
	5	-.123 379 160 35	16.376 452	3.208e-11	.18	.548
	6	-.122 337 746 08	10.516 986	9.2e-12	.052	.157
	7	-.121 627 753 98	6.522 250	8.3e-12	.047	.142
		-.120 468 541 69	<i>limite de dissociation $N = 2, t\mu(2s)$</i>			
	0	-.119 177 96	5.011 219	1.308e-04	735.94	2 236.179
	1	-.118 722 8	2.333 329	6.40e-05	360.093	1 094.155
		-.118 333 928 88	<i>limite de dissociation $N = 2, d\mu(2s)$</i>			
	0	-.072 090 277 90	104.363 364	6.091e-10	3.427	10.413
	1	-.067 504 361 59	78.560 933	1.445e-09	8.13	24.704
	2	-.065 511 855 84	67.350 198	2.237e-08	125.864	382.441
	3	-.063 575 107 41	56.453 179	2.086e-09	11.737	35.663
	4	-.061 284 095 69	43.562 915	6.595e-08	371.064	1127.492
	5	-.060 307 516 23	38.068 238	2.307e-09	12.98	39.441
	6	-.057 938 328 41	24.738 120	1.051e-07	591.34	1 796.807
	7	-.057 802 132 08	23.971 818	2.35e-09	13.222	40.176
	8	-.057 038 165 51	19.673 398	1.5e-10	.844	2.564
		-.053 541 574 08	<i>limite de dissociation $N = 3, t\mu(3s)$</i>			

TAB. B.13 – *Les énergies de symétrie P^e de $dt\mu$.*

Cinquième partie

Les références

Bibliographie

- [1] R. E. Moss. *Mol. Phys.*, **78**(2) :371, 1993.
- [2] R. E. Moss. *Mol. Phys.*, **80** :1541, 1993.
- [3] R. E. Moss. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **78** :371, 1993.
- [4] H. G. Dehmelt et al. *Phys. Rev.*, **125** :1318, 1962.
- [5] C. B. Richardson et al. *Phys. Rev.*, **165** :80, 1968.
- [6] K. B. Jefferts. *Phys. Rev. Lett.*, **23** :1476, 1986.
- [7] F. von Bush et al. *Phys. Rev. A*, **5** :1726, 1972.
- [8] W. H. Wing et al. *Phys. Rev. Lett.*, **36** :1488, 1976.
- [9] Y. Weijun et al. *Z. Phys. D*, **28** :87, 1993.
- [10] W. G. Sturuss et al. *Phys. Rev. A*, **38** :135, 1988.
- [11] P. W. Arcuni et al. *Phys. Rev. A*, **42** :6950, 1990.
- [12] W. G. Sturuss et al. *Phys. Rev. A*, **44** :3032, 1991.
- [13] Z. W. Fu et al. *Phys. Rev. A*, **46** :R5313, 1992.
- [14] P. L. Jacobson et al. *Phys. Rev. A*, **56** :R4361, 1997.
- [15] P. L. Jacobson et al. *Phys. Rev. A*, **62** :012509, 2000.
- [16] S. Schiller et al. *Phys. Rev. A*, **71** :032505, 2005.
- [17] P. J. Mohr et al. *Rev. Mod. Phys.*, **77** :1, 2005.
- [18] R. S. Van Dyck et al. *Phys. Rev. Lett.*, **47** :395, 1981.
- [19] D. L. Farnham et al. *Phys. Rev. Lett.*, **75** :3598, 1995.
- [20] T. Beier et al. *Phys. Rev. Lett.*, **88** :011603, 2002.
- [21] B. Grémaud. Thèse, 1997. Université Pierre et Marie Curie.
- [22] B. Grémaud et al. *J. Phys. B*, **31** :383, 1998.
- [23] R. Lazauskas et al. *Few-body Systems*, **31** :125, 2002.
- [24] J. Carbonell et al. *Europhys. Lett.*, **64** :316, 2003.
- [25] G.H. Dunn. *Phys. Rev.*, **172** :1, 1968.
- [26] J.-Ph. Karr et al. *J. Phys. B*, **38** :853, 2005.

- [27] S. Kilic et al. *Phys. Rev. A*, **70** :042506, 2004.
- [28] L. Hilico et al. *Eur. Phys. J. D*, **12** :449, 2000.
- [29] A. Messiah. *Mécanique quantique, Tome II*. Dunod, Paris, 1964.
- [30] B.R. Judd. *Angular Momentum for Diatomic Molecules*. Academic Press, 1975.
- [31] C. Schwartz. *Phys. Rev.*, **123** :1700, 1961.
- [32] A. S. Coolidge et al. *Phys. Rev*, **51** :855, 1937.
- [33] L. Hilico. Habilitation à diriger des recherches, 2002. Université d'Evry Val d'Essonne.
- [34] C. L. Pekeris. *Phys. Rev.*, **112** :1649, 1958.
- [35] C. L. Pekeris. *Phys. Rev.*, **115** :1216, 1959.
- [36] K. Frankowski et al. *Phys. Rev.*, **146** :46, 1959.
- [37] D. Wintgen et al. *J. Phys. B*, **26** :L399, 1993.
- [38] D. Delande. Thèse d'état, 1988. Université Pierre et Marie Curie.
- [39] R. G. Grimes et al. *SIAM J. Matrix Anal. Appl.*, **15** :228, 1994.
- [40] B. N. Parlett et al. *Math. of Comp.*, **33** :217, 1979.
- [41] R. E. Moss. *J; Phys. B*, **32** :L89, 1999.
- [42] T. K. Rebane et al. *Physics of Atomic Nuclei*, **60** :1816, 1997.
- [43] F. Arias de Saavedra et al. *Eur. Phys. Jour. D*, **13** :201, 2001.
- [44] D. H. Bailey et al. *J; Phys. B*, **35** :4287, 2002.
- [45] V.I. Korobov. *Phys. Rev. A*, **61** :064503, 2000.
- [46] B.H. Bransden et C.J. Joachain. *Physics of atoms and molecules*. 2nd edition 2003.
- [47] L. Hilico et al. *J. Phys. B*, **34** :1, 2001.
- [48] C. Cohen-Tannoudji et al. *Processus d'interaction entre photons et atomes*. EDP Sciences/CNRS Editions, Paris, 2001.
- [49] J. Aguilar et al. *Commun. math. Phys.*, **22** :269, 1971.
- [50] E. Balslev et al. *Commun. math. Phys.*, **22** :280, 1971.
- [51] W. P. Reinhardt. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **33** :223, 1982.
- [52] Y.K. Ho. *Phys. Rep.*, **99** :1, 1983.
- [53] M. Abramovitz et al. *Handbook of mathematical functions*. Ed. Dover Publications, New York, 1972.
- [54] B. Cagnac et al. *J. Physique*, **34** :845, 1973.
- [55] J.C. Garreau et al. *J. Physique*, **51** :2275, 1990.
- [56] A. Buchleitner et al. *J. Phys. B*, **27** :2663, 1994.
- [57] E. Lifchitz L. Landau. *Mécanique quantique*. Mir, Moscou, 1975.
- [58] E; R. Cohen et al. *Rev. Mod. Phys.*, **59** :1121, 1987.

-
- [59] G.H. Dunn. JILA Report, 1968. non publié.
 - [60] Z.-C. Yan et al. *Phys. Rev. A*, **67** :062504, 2003.
 - [61] R. E. Moss et al. *Mol. Phys.*, **100** :1527, 2002.
 - [62] A. K. Bhatia et al. *Phys. Rev. A*, **61** :032503, 2000.
 - [63] P.R. Bunker. *Chem. Phys. Lett.*, **27** :322, 1974.
 - [64] C. Schwob et al. *Phys. Rev. Lett.*, **82** :4960, 1999.
 - [65] L. N. Hand et al. *Rev. of Mod. Phys.*, **35** :335, 1963.
 - [66] G. G. Simon et al. *Nucl. Phys. A*, **333** :381, 1980.
 - [67] R. Rosenfelder. *Phys. Lett. B*, **479** :381, 2000.
 - [68] S. Bourzeix et al. *Phys. Rev. Lett.*, **76** :384, 1996.
 - [69] Th. Udem et al. *Phys. Rev. Lett.*, **79** :2646, 1997.
 - [70] F. Kottmann et al. *Hyp. Int.*, **138** :55, 2001.
 - [71] K. Pachucki. *Phys. Rev. A*, **53** :2092, 1999.
 - [72] T. Kinoshita et al. *Phys. Rev. Lett.*, **82** :3240, 1999.
 - [73] J. L. Friar et al. *Phys. Rev. A*, **59** :4061, 1999.
 - [74] K. Pachucki. *Phys. Rev. A*, **60** :3593, 1999.
 - [75] R. Pohl et al. *Hyp. Int.*, **138** :35, 2001.
 - [76] P. Froelich et al. *Phys. Rev. Lett.*, **70** :1595, 1993.
 - [77] P. Froelich et al. *Phys. Rev. Lett.*, **75** :2108, 1995.
 - [78] J. Wallenius et al. *Hyp. Int.*, **138** :285, 2001.
 - [79] E. Lindroth et al. *Phys. Rev. A*, **68** :032502, 2003.
 - [80] E. Lindroth et al. *Phys. Rev. A*, **69** :059903, 2003.
 - [81] A. M. Frolov. *J. Phys. B*, **34** :3813, 2001.
 - [82] S. Hara et al. *Phys. Rev. A*, **40** :4232, 1989.
 - [83] E. A. Vesman. *JETP Lett.*, **5** :91, 1967.
 - [84] V.I. Korobov et al. *Phys. Lett. B*, **196** :272, 1987.
 - [85] K. Szalewicz et al. *Phys. Rev. A*, **36** :5494, 1987.
 - [86] S. A. Alexander et al. *Phys. Rev. A*, **38** :26, 1988.
 - [87] M. Kamimura. *Phys. Rev. A*, **38** :621, 1988.
 - [88] C.-Y. Hu. *Phys. Rev. A*, **36** :4135, 1987.
 - [89] S. A. Alexander et al. *Phys. Rev. A*, **41** :2854, 1990.
 - [90] C.-Y. Hu. *Phys. Rev. A*, **34** :2536, 1986.
 - [91] C.-Y. Hu et al. *Phys. Rev. A*, **36** :5420, 1987.
 - [92] S. E. Haywood et al. *Phys. Rev. A*, **37** :3393, 1988.

- [93] P. Froelich et al. *Phys. Lett. A*, **129** :321, 1988.
- [94] I. Shimamura. *Phys. Rev. A*, **40** :4863, 1989.
- [95] J. Wallenius et al. *Phys. Rev. A*, **54** :1171, 1996.
- [96] S. E. Jones et al. *Phys. Rev. Lett.*, **56** :588, 1986.
- [97] W. H. Breunlich et al. *Phys. Rev. Lett.*, **58** :329, 1987.
- [98] N. Kawamura et al. *Phys. Rev. Lett.*, **90** :043401, 2003.
- [99] A. Toyoda et al. *Phys. Rev. Lett.*, **90** :243401, 2003.
- [100] K. Nagamine et al. *Nucl. Phys. A*, **721** :863, 2003.
- [101] D. Chatellard et al. *Phys. Rev. Lett.*, **74** :4157, 1995.
- [102] A. Badertscher et al. *Phys. Lett. B*, **392** :278, 1997.
- [103] P. Hauser et al. *Phys. Rev. C*, **58** :R1869, 1998.
- [104] D. F. Anagnostopoulos et al. *Hyp. Inter.*, **138** :131, 2001.
- [105] B. Manil et al. *Hyp. Int.*, *mathbf*146/147 :343, 2003.
- [106] D. F. Anagnostopoulos et al. *Nucl. Phys. A*, **721** :849c, 2003.
- [107] S. Jonsell et al. *Phys. Rev. A*, **59** :3440, 1999.
- [108] Oleg I. Tolstikhin al. *Phys. Rev. A*, **60** :4673, 1999.
- [109] L. T. Choo et al. *J. Phys. B*, **11** :1313, 1978.
- [110] C.-Y. Hu. *Phys. Rev. A*, **43** :1229, 1991.
- [111] G. Werth F. G. Major, V. N. Gheorghe. *Charged Particle Traps*. 2005.
- [112] V. Korobov. Séminaire au laboratoire Kastler Brossel 2004.
- [113] R. S. Van Dyck et al. *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **44** :546, 1995.
- [114] G. Gärtner et al. *Z. für Phys. A*, **287** :1, 1978.
- [115] G. Audi et al. *Nucl. Phys. A*, **565** :1, 1993.
- [116] D. J. Wineland al. *Phys. Rev. Lett.*, **50** :628, 1983.
- [117] H. Schnitzler. Thèse, 2001. Université de Constance.
- [118] E. Lifchitz L. Landau. *Mécanique*. Mir, Moscou, 1975.
- [119] C. Cohen-Tannoudji. *Cours au Collège de France*. Paris, 1985.
- [120] R. F. Wuerker et al. *Journ. Appl. Phys.*, **30** :342, 1959.
- [121] F. G. Major et al. *Phys. Rev.*, *mathbf*170 :91, 1968.
- [122] B. Roth et al. *Phys. Rev. Lett.*, **94** :053001, 2005.
- [123] P. J. Mohr et al. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **28** :1713, 1999.
- [124] voir le site <http://pdg.lbl.gov>.

Résumé : Nous présentons une étude théorique du problème Coulombien à trois corps en mécanique quantique. Les symétries du problème, combinées à un choix pertinent de variables d'espace et de fonctions de base permettent d'écrire l'Hamiltonien sous la forme d'une matrice creuse qui est diagonalisée numériquement. Nous avons calculé les spectres de photodissociation de H_2^+ et HD^+ , et déterminé les durées de vie radiatives et coulombiennes des résonances des ions exotiques.

Mots clés : HD^+ , ions moléculaires exotiques, photodissociation, durées de vie radiative, piège de Paul quadrupolaire, transition à deux photons

Abstract : We present a theoretical study of the quantum three body Coulomb problem. The symmetries combined with well adapted coordinates and basis functions allow to write the Hamiltonian as a sparse banded matrix that is numerically diagonalised. We have calculated the energy levels of the H_2^+ , HD^+ and exotic molecular ions like μpp . We have calculated the photodissociation cross sections of H_2^+ , extended the calculation of the two photon transition rates between bound states to the case of HD^+ , and determined the coulombic and radiative decay rates of the resonances of the exotic species. We describe a doppler-free two photon spectroscopy experiment in H_2^+ or HD^+ aiming at a new determination of the proton to electron mass ratio. The comparison between the merits of the two ions shows that HD^+ spectroscopy is more favorable. The quadrupolar radiofrequency trap that confines the ions is described.

Keywords : HD^+ , exotic molecular ions, photodissociation, radiative lifetime, quadrupole Paul trap, two photon transition