

ORSAY

N° D'ORDRE :

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

THESE
présentée
Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

PAR
Cristian BHRIM

SUJET: TRAITEMENT QUANTIQUE DES TRANSITIONS INTERMULTIPLÉTES
LORS DE COLLISIONS $\text{Ne}^+(2p^5 3p) + \text{He}$ A ENERGIE THERMIQUE.
EFFETS DE POLARISATION. INTERPRETATION DES EXPERIENCES.

Soutenue le 10 juillet 1997 devant la Commission d'examen

Baudon M. Jacques BAUDON Rapporteur
V. Florescu Mme. Viorica FLORESCU
J.P. Gauyacq M. Jean-Pierre GAUYACQ
Hélène Kucal Mme. Hélène KUCAL
J. Masnou-Seeuws Mme. Françoise MASNQU-SEEUWS
Ronald McCarroll M. Ronald McCARROLL Rapporteur

ORSAY

N° D'ORDRE :

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

**THESE
présentée
Pour obtenir**

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

**PAR
Cristian BAHRIM**

**SUJET: TRAITEMENT QUANTIQUE DES TRANSITIONS INTERMULTIPLÉ
LORS DE COLLISIONS $\text{Ne}^+(2p^5 3p) + \text{He}$ A ENERGIE THERMIQUE.
EFFETS DE POLARISATION. INTERPRETATION DES EXPERIENCES.**

Soutenu le *10 juillet 1997* devant la Commission d'examen

M. Jacques BAUDON **Rapporteur**

Mme. Viorica FLORESCU

M. Jean-Pierre GAUYACQ

Mme. Hélène KUCAL

Mme. Françoise MASNOU-SEEUWS

M. Ronald McCARROLL **Rapporteur**

Vita sine litteris mors est!

Remerciements

En premier lieu, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à *Mme. Françoise Masnou-Seeuws* pour avoir dirigé mon travail avec beaucoup de patience, disponibilité et une grande compétence. Je vous suis très reconnaissant.

Je remercie de tout mon coeur *Mme. Hélène Kucal* qui a toujours montré à mon égard une grande disponibilité et patience; je la remercie aussi pour son aide permanente et pour les conseils qu'elle m'a donnés tout au long de mon parcours de thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance à *Mme. Viorica Florescu* de l'Université de Bucarest, pour avoir accepté la responsabilité de diriger en co-tutelle cette thèse, ainsi que pour l'intérêt qu'elle a porté constamment à mon travail.

Je voudrais remercier chaleureusement *M. Olivier Dulieu* pour son aide très amicale apportée plusieurs fois au cours de mes séjours en France, autant sur le plan professionnel, que personnel.

J'exprime ici toute ma gratitude à *M. Ronald McCarroll* et *M. Jacques Baudon* pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, ainsi que pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mon travail.

J'adresse également tous mes remerciements à *M. Jean-Pierre Gauyacq* pour l'intérêt qu'il a porté à ma thèse en acceptant de faire partie du jury, ainsi que pour m'avoir accueilli pendant mon premier stage en France, dans le Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires.

La préparation de cette thèse a été essentiellement réalisée en France, au Laboratoire Aimé Cotton. Je suis particulièrement reconnaissant à *Mme. Catherine Bréchignac* et à *M. Christian Colliex* pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire et de m'avoir fait bénéficier d'excellentes conditions de travail.

Je remercie tous mes amis de notre groupe: *Marie-Laure Almazor, Mihaela Vatasescu* et surtout *Boichanh Huynh*, pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble. J'exprime aussi ma sympathie à tous mes copains du "groupe de midi".

Aussi, un grand MERCI aux personnes membres du Laboratoire Aimé Cotton pour l'ambiance très agréable et des discussions très utiles.

Je tiens aussi à remercier *Mme) Dominique Teillet-Billy* pour l'aide qu'elle m'a constamment apportée et pour ses efforts afin que mes séjours en France restent des beaux souvenirs.

J'adresse également mes remerciements à tous mes collègues de l'Institut National de Physique des Lasers, Plasma et Radiation de Bucarest-Magurele, qui m'ont soutenu dans la réalisation de mes projets.

Particulièrement, j'exprime toute ma reconnaissance à *M. Theodor Ionescu-Bujor* pour ses encouragements et ses conseils qui m'ont beaucoup aidé durant toutes ces années.

De même, je remercie vivement *M. Dan Dumitras* pour le soutien qu'il m'a apporté pour permettre à mon travail de thèse d'aboutir, ainsi que *M. Ion Morjan* et *M. Rares Medianu* pour leur aide. Je remercie aussi *M. Ion N. Mihailescu* pour m'avoir soutenu dans mes projets.

De façon particulière, je tiens à remercier *M. Ioan F. Schneider* pour son aide très amicale et les conseils qu'il m'a donnés dans les moments les plus difficiles. C'est aussi grâce à lui que cette thèse a pu commencer en France.

Je n'aurais pu être ce que je suis aujourd'hui sans l'effort et le support que j'ai eu constamment de la part de *mes parents*. Je leur exprime ici ma reconnaissance. Je remercie de tout mon coeur celle qui a été pendant toutes ces années mon support moral le plus fort: *Bogdana, ma femme*. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma reconnaissance et mon affection. Je remercie aussi *mes grands parents* et *beaux-parents* pour leur soutien et encouragements.

SOMMAIRE

Introduction générale

Chapitre I

Description du système $Ne^* - He$ par la méthode du potentiel modèle

- 1.1 La méthode du potentiel modèle. Rappel historique
- 1.2 Le potentiel modèle pour l'atome de Ne^*
- 1.3 L'interaction électrostatique électron externe + He
Extrapolation des potentiels électrostatiques e^- externe (3l) + He, à très courte portée
- 1.4 L'interaction coeur-coeur
 - A. Les potentiels coeur-coeur à longue portée
 - B. Estimation des potentiels coeur-coeur à courte portée
 - C. Discussion sur les potentiels électrostatiques $W_\sigma(R)$ et $W_\pi(R)$ dans le région à très courte portée
- 1.5 Les potentiels adiabatiques des quasimolécules $Ne^*(2p^53s) - He$ et $Ne^*(2p^53p) - He$
- 1.6 Application au système quasimoléculaire $Ar^*(3p^54p) - He$

Chapitre II

Traitement quantique de la collision $Ne^* + He$. Application du formalisme des équations couplées

- 2.1 Généralités
- 2.2 Les représentations choisies pour la description de la collision entre deux atomes
 - A. Le référentiel mobile. La représentation moléculaire de la collision
 - B. Le référentiel fixe. La représentation atomique de la collision
- 2.3 Changement de représentation
- 2.4 Extraction de la matrice de collision
- 2.5 Formules des sections efficaces pour des expériences isotropes et anisotropes
 - A. Formules de sections efficaces pour les processus anisotropes
 - B. Formules de sections efficaces pour les processus isotropes

- 2.6 Calcul numérique de la matrice de collision
- 2.7 Convergence de la matrice S
- 2.8 Sensibilité des sections efficaces au choix des potentiels électrostatiques à courte portée

Chapitre III

Calcul des sections efficaces polarisées pour des expériences en jets atomiques croisés de $Ne^*(2p^5 3p)$ et $He(^1S_0)$. Effets de polarisation

- 3.1 Description des expériences en jets atomiques croisés réalisées à Eindhoven
- 3.2 Comparaison théorie-expérience
 - A. Sections efficaces polarisées. Valeurs absolues.
 - B. Variation en fonction de β de la section efficace polarisée. Valeurs absolues.
 - C. Rapports entre des sections efficaces théoriques et des sections efficaces expérimentales (mesures de valeurs absolues).
 - D. Comparaison théorie-expérience dans le cas de grandeurs relatives
- 3.3 Contribution des grandes paramètres d'impact à la section efficace polarisée
- 3.4 Influence des potentiels à longue portée sur les sections efficaces
- 3.5 Analyse qualitative des oscillations dans la variation des sections efficaces polarisées en fonction de l'énergie de collision

Article I sous presse à Phys.Rev.A

Chapitre IV

Sections différentielles et absolues dans les collisions élastiques $Ne^*(1s_3; 1s_5) + He(^1S_0)$

- 4.1 Introduction
- 4.2 Traitement théorique de la collision $Ne^*(1s_3; 1s_5) + He(^1S_0)$
- 4.3 Comparaison théorie-expérience pour les sections efficaces différentielles
- 4.4 Comparaison théorie-expérience pour les sections efficaces élastiques absolues

Chapitre V

Effets de relaxation de l'alignement pendant la collision $Ne^*(2p^5 3p)$ et $He(^1S_0)$ pour des expériences en cellule

5.1 Introduction

5.2 Processus de relaxation dans une vapeur d'atomes. L'application du formalisme de la matrice densité

5.3 Les sections efficaces irréductibles

5.4 Analyse de la relaxation de l'alignement longitudinal des niveaux $2p_i$ de la configuration $2p^5 3p$ de néon. Comparaison théorie-expérience.

A. Description des expériences

B. Evolution temporelle des populations des atomes excités sur des sous-niveaux du même niveau de structure fine

C. Quantal calculations for alignment relaxation in $Ne^*(2p^5 3p)$ et $He(^1S_0)$ collisions (article II, *preprint*)

5.5 Sections efficaces de transfert d'alignement. Applications à l'interprétation des expériences de D. Hennecart

A. Principe de l'expérience

B. Calcul des sections efficaces de transfert d'alignement entre les niveaux $2p_4$ et $2p_5$ de néon

Annexes

Annexe A: Le calcul de la parité

1. Représentation atomique

2. Représentation moléculaire

Annexe B: Les éléments de la matrice du changement de représentation pour le système $Ne^*(2p^5 3p) + He$

Annexe C: Le calcul des fonctions Ricatti-Bessel pour les voies ouvertes et fermées

Annexe D: Analyse semiclassique de la collision $Ne^*(2p^5 3p) + He$ dans le domaine d'énergie superthermique de collision

Annexe E: Formules de calcul pour les sections efficaces irréductibles d'ordre peu élevé

Introduction générale

Les collisions atomiques constitue un sujet largement discuté dans le domaine de la physique atomique et moléculaire (voir par exemple, Nikitin et Umanskii, 1984). Les énergies mises en jeu peuvent varier du MeV, aux énergies thermiques (~ 100 meV). Plus récemment, le domaine des collisions ultra-froides (< 1 mK, soit $< 10^{-7}$ eV) s'est développé. A mesure que l'énergie de collision décroît, l'importance des potentiels à longue portée augmente. Aux énergies thermiques, beaucoup de travaux ont été dédiés aux études théoriques ou expérimentales du transfert de population entre les niveaux de structure fine ou Zeeman des atomes, induits par collision avec un autre atome. L'étude des collisions aux énergies thermique présente de l'intérêt à cause des multiples applications, dans des divers domaines: lasers à excimères, astrophysique (études de la formation et la destruction des molécules, refroidissement de la matière interstellaire, l'interprétation des spectres optiques), etc.

En particulier, de nombreux travaux dans les vingt dernières années concernaient les collisions entre deux atomes de gaz rare, l'un excité, l'autre dans l'état fondamental. Le domaine d'énergie de collision analysé était tel que l'atome perturbateur restait dans l'état fondamental pendant la collision. Dans ces expériences, les densités atomiques étaient suffisamment basses pour que seules les collisions binaires puissent avoir lieu.

Les premières études réalisées ont été des expériences en cellule. Par exemple, nous citons les travaux de l'équipe de Carrington à Oxford (1971a et 1972), avec de mesures de la relaxation de l'alignement des niveaux de structure fine de $\text{Ne}(2p^53p)$ induites par les collisions avec He et les mesures de sections totales pour les collisions $\text{Ne}(2p^53p)$ et He (ou Ne) réalisées par Hennecart (1978 et 1982), Webster et Shaw (1979). Des expériences en jets atomiques croisés ont été aussi réalisés dans le but de faire de mesures de sections différentielles pour les collisions entre $\text{Ne}(2p^53s)$ et Ne (travaux de l'équipe d'Haberland à Freiburg, voir par exemple, Beyer et Haberland, 1984) et entre $\text{Ne}(2p^53s)$ et He (travaux de l'équipe de Baudon à Villetaneuse voir par exemple, Féron et al 1988 et Féron 1988);

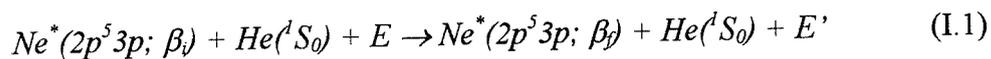
Durant les dix dernières années, deux types d'expériences: en jets atomiques croisés (à Eindhoven) et en cellule (à Kyoto) ont été mis au point au but d'étudier les collisions $Ne^* + He$. Ils ont mis en évidence des effets très intéressants consécutifs à des processus de transfert de population entre les niveaux de structure fine ou Zeeman de la configuration $2p^5 3p$ de Ne^* , induits par la collision avec un atome de He dans l'état fondamental (1S_0). Dans ce cas, de très nombreuses voies sont ouvertes, et il s'agit d'un système prototype pour l'étude de processus de collisions multivoies.

Récemment le problème des collisions entre atomes froids en jets ou en cellule pose à nouveau la question du transfert de population entre différents états de structure hyperfine, lors d'une collision. En réalisant ce travail, nous reviendrons sur les mécanismes de transfert de population qui se produisent quand on a un système où de nombreuses voies de collision sont présentes.

L'étude des collisions atomiques en champs magnétiques ou en mélasse magnéto-optique, constitue un autre domaine développé actuellement. Par exemple, à Eindhoven, il y a en cours d'installation un dispositif expérimental qui permet de refroidir un jet d'atomes de Ne^* , avec des faisceaux laser (refroidissement par effet Doppler), en présence d'un champ magnétique, d'intensité 1 Gauss (Hoogerland et al 1992). Avec ce dispositif expérimental, on peut arriver théoriquement jusqu'à des températures de quelques μK .

Des effets de relaxation de l'alignement des niveaux de structure fine de Ne^* en présence d'un champ magnétique ont été étudiés expérimentalement, à Kyoto. La dépendance du taux de désalignement en fonction de l'intensité du champ magnétique ($B < 10 T$), pour certains niveaux de structure fine $2p_i$ de la configuration $2p^5 3p$ de Ne, a été mise en évidence et reste à expliquer de point de vue théorique (voir Matsumoto et al 1991).

Le processus de collision auquel nous nous intéressons dans ce mémoire est le suivant:

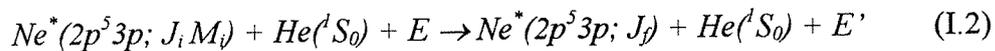


où β_i et β_f sont des notations générales qui peuvent correspondre aux états de structure fine $|2p_i; J_i\rangle$, ou aux états Zeeman $|2p_i; J_i M_i\rangle$, selon le type d'expérience discuté. Pour la désignation des niveaux de structure fine de Ne^* , on utilise la notation de Paschen.

Dans ce travail, nous allons analyser de point de vue théorique, des expériences anisotropes (dont le cas typique est celui des collisions en jets atomiques croisés) et des expériences isotropes (des expériences en cellule).

Les processus de transfert de population entre les niveaux de structure fine induisent des effets physiques très intéressants comme:

1. des *effets de polarisation* mis en évidence dans les expériences en jets atomiques croisés réalisées récemment par le groupe du Professeur Beijerinck, à Eindhoven (voir par exemple les travaux de Manders et al 1986 et 1988a, Boom et al 1994 et 1995, etc.). Ces effets sont le résultat de la dépendance de l'état final de la collision vis à vis, de l'orientation initiale du moment cinétique électronique total \vec{J} , par rapport à la vitesse relative à l'infini des deux partenaires de collision. On analyse les effets de polarisation par l'évaluation de la section efficace polarisée de transfert de population entre un niveau Zeeman initial et un niveau final, conformément à la relation suivante:



Un bon accord théorie-expérience a été trouvé pour les collisions dans le domaine compris entre 60 meV et 150 meV (voir Manders et al 1986, 1988a et 1989). Par contre, pour les expériences à plus haute énergie, le calcul théorique n'a pas pu expliquer les résultats expérimentaux (Boom et al 1994 et 1995), les sections efficaces expérimentales absolues étant systématiquement plus faibles que les prévisions théoriques.

2. *la relaxation de l'alignement* des niveaux de structure fine $2p_i$ de $\text{Ne}^*(2p^5 3p)$ (voir les expériences en cellule de mélange $\text{He} + \text{Ne}^*$, réalisées récemment à Kyoto: Fujimoto et Matsumoto 1988 et Fujimoto 1997) et *le transfert d'alignement* entre des niveaux $2p_i$

(Hennecart 1982). Des expériences de relaxation d'alignement ont été aussi réalisées dans les années '70, par Carrington et ses collaborateurs (1971a et 1972). Ils ont discuté la relation entre la dépendance de la section de transfert d'alignement en fonction de la température de la cellule, ainsi que du caractère des forces qui gouvernent l'interaction $\text{Ne}^*(2p_i) + \text{He}$ (Carrington et Corney 1971b).

Expérimentalement, l'alignement des niveaux $2p_i$ de Ne^* peut être créé par un processus avec anisotropie spatiale (par exemple, par excitation avec un rayonnement laser linéairement polarisé). La relaxation de l'alignement est le résultat de la variation de la distribution angulaire de la valeur moyenne $\langle J_z^2 \rangle$, du moment cinétique électronique total \vec{J} , suite à des processus de transfert de population induits par les collisions atomiques.

Jusqu'à présent, il n'y a pas de calculs quantiques pour décrire les processus de *relaxation de l'alignement et de transfert d'alignement* pour le système $\text{Ne}^*(2p_i) + \text{He}$.

Le but de ce travail, est l'interprétation de ces deux effets par l'application d'un traitement complètement quantique de la collision et le calcul des sections efficaces des processus de transfert de population entre les niveaux de la même configuration de Ne^ , qui induisent ces effets.*

Pour les expériences analysées dans ce mémoire, l'énergie de collision E mesurée dans le centre de masse (CM) des deux atomes varie entre quelques meV, jusqu'à 1200 meV:

a) dans le cas des expériences en jets atomiques croisés (Manders et al 1986 et 1988a, Beijerinck 1989, Boom et al 1994 et 1995, Féron et al 1988a), l'énergie de collision varie entre 60 meV et 1200 meV (ce qui correspond à une température cinétique définie par la relation

$$T = \frac{\pi}{4k_B} E, \text{ qui est comprise entre } 550 \text{ K, jusqu'à } 11000 \text{ K, où } k_B \text{ est la constante de}$$

Boltzman). On va appeler "collisions aux énergies thermiques", celles réalisées dans des expériences où $E < 170 \text{ meV}$ ($T = 1550 \text{ K}$); les autres seront nommées "collisions aux énergies superthermiques".

b) pour les expériences en cellule (voir Fujimoto et Matsumoto 1988, Fujimoto 1997, Carrington et Corney 1971a, etc.), les énergies de collision varient de 8.5 meV, jusqu'à 71.3 meV ($77 \text{ K} < T < 650 \text{ K}$).

Dans la figure I, on présente le schéma des niveaux d'énergie de l'atome de Ne, pour les deux premières configurations excitées: $2p^5 3s$ et $2p^5 3p$.

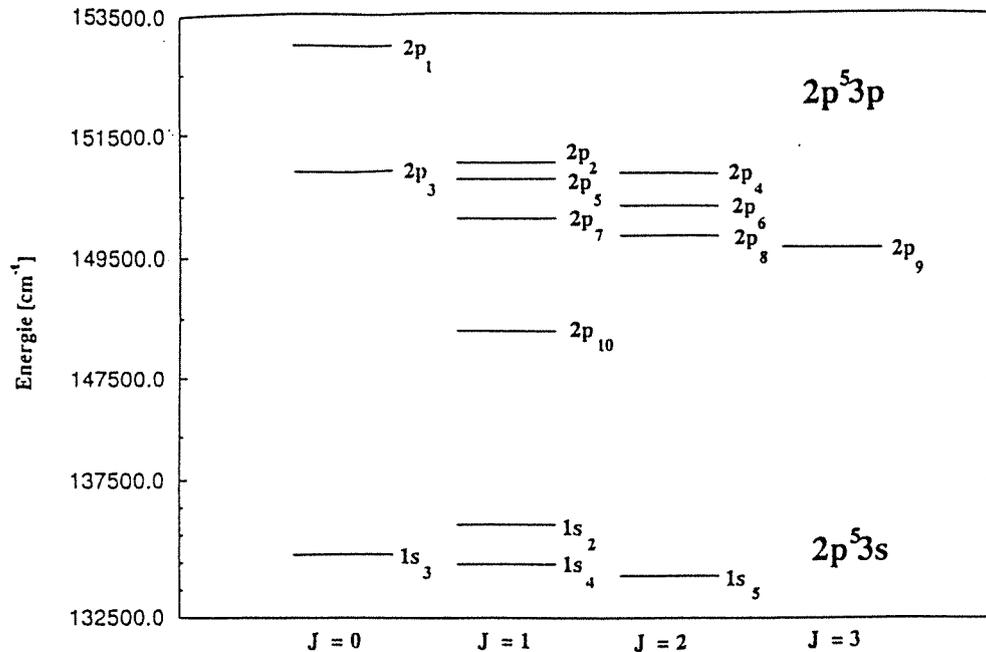


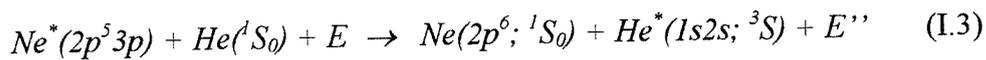
Figure I. Le schéma des niveaux pour les deux premières configurations $2p^5 3s$ et $2p^5 3p$ de néon.

La classification des niveaux de structure fine est faite d'après le nombre quantique électronique total J , le seul qui caractérise ces niveaux atomiques, puisqu'il s'agit de couplage intermédiaire ou ni la représentation $\vec{L} \cdot \vec{S}$, ni la représentation $\vec{j} \cdot \vec{j}$ ne sont pas valables. L'écart entre les niveaux voisins de ces deux configurations et qui seront impliqués dans les processus de transfert de population analysés dans ce travail, est compris entre 10 meV et 55 meV.

L'étude expérimentale des collisions $Ne^*(2p^5 3p) + He(^1S_0)$, dans un domaine d'énergie qui est au-dessous de 1.2 eV, présente certains avantages de point de vue expérimental. Dans ce cas, à part des processus de transfert de population entre les niveaux de la configuration $2p^5 3p$ de Ne^* , il n'y a pas d'autres processus élémentaires qui pourraient gêner la détection. Par exemple:

- pour exciter l'atome de Ne^* dans la configuration $2p^5 3p$, vers un des niveaux de la configuration suivante ($2p^5 4s$), l'énergie de collision doit être supérieure à 1.28 eV;
- pour exciter l'atome de He de l'état fondamental $1s^2; ^1S_0$ vers le premier état excité $1s2s; ^3S$, il faut avoir une énergie de collision supérieure à 19.82 eV.

Enfin, on doit mentionner aussi que pour avoir un transfert d'excitation entre Ne^* et He,



il faut que l'énergie de collision soit supérieure à 1 eV. Donc, uniquement pour des énergies superthermiques supérieures à 1 eV, le processus (I.1), peut être perturbé par (I.3).

Les niveaux de la configuration $2p^5 3s$, a priori peuvent influencer la collision parce qu'il s'agit de voies ouvertes. Pendant la collision entre les niveaux $2p_i$ et les niveaux $1s_j$ peuvent exister des transferts de population induits par la collision. Les niveaux de la configuration $2p^5 3p$ se dépeuplent par émission d'un photon, vers les niveaux de la configuration $2p^5 3s$. Il y a une trentaine de transitions permises par les règles de sélection (Hennecart 1982). Le temps de vie des niveaux $2p_i$ (qui est d'environ 20 ns) est beaucoup plus long que le temps de collision τ_c ($\cong 10^{-12}$, ... , 10^{-13} s). Les mesures de durée de vie pour $Ne^*(2p^5 3p)$ a fait l'objet des plusieurs travaux: Bennett et Kindlmann (1966), Inatsugu et Holmes (1975), Chang et Setser (1980) et Nakajima et Chang (1996).

L'étude théorique des transitions entre des niveaux de structure fine induites par les collisions atome-atome, a fait le sujet des nombreux travaux, parmi lesquels on peut citer ceux de Thorson (1961), Mies (1973), Alexander et al (1977), Nikitin et Umanskii (1984), Pouilly et Alexander (1987), Alexander et Pouilly (1989), Pouilly, Robbe et Alexander (1989), Spielfiedel (1988), Hickman et al (1993), Zygelman et al (1994) et Duhoo (1994) etc.

Dans ce travail, nous adoptons la description moléculaire pour les collisions aux énergies thermiques et superthermiques, c'est à dire nous examinons l'évolution d'une molécule transitoire (ou quasimolécule) formée par les deux atomes. La quasimolécule a une seule vibration: de l'infini à une distance internucléaire minimale R_{\min} (qui délimite la zone classiquement interdite) et de là, vers l'infini. Nous décrivons l'interaction électrostatique entre les deux atomes par un potentiel modèle (voir Hennecart et Masnou 1985). Dans tous les travaux ci-dessus, l'approche moléculaire des collisions atomiques a été utilisée: Thorson 1961, Mies 1973, Nikitin et Umanskii 1984, Hennecart et Masnou-Seeuws 1985, Manders et al 1988a, Kucal et al 1989, 1990).

Dans le domaine d'énergie de collision qui va être analysé dans ce mémoire, le temps caractéristique associé au mouvement relatif des noyaux est en général grand devant le temps caractéristique associé au mouvement des électrons externes des atomes $\text{Ne}^*(2p^53s)$ et $\text{Ne}^*(2p^53p)$:

- le temps caractéristique associé au mouvement des noyaux peut être défini comme étant égal à la durée de la collision, qui peut être estimée par la relation suivante:

$$\tau_c = 2 R_{\max} \sqrt{\frac{2\mu}{E}} \quad (\text{I.4})$$

où μ est la masse réduite du système Ne-He (6120 u.a.m.) et R_{\max} est de l'ordre de grandeur de la région des distances internucléaires où l'interaction est non-négligeable. Dans notre cas $R_{\max} \approx 20 a_0$ et en conséquence, τ_c varie de 23.08×10^4 u.a. (= 5.5 ps) pour $E = 10$ meV, jusqu'à 2.11×10^4 u.a. (= 0.51 ps) pour $E = 1200$ meV (pour la transformation en picosecondes, on a utilisé la relation de correspondance: 1u.a de temps est 2.42×10^{-17} s). Dans la région interne de la collision, le mouvement des noyaux est accéléré par le potentiel attractif, ce qui rajoute à l'énergie cinétique une quantité de 0.75 eV au maximum, diminuant le temps de collision τ_c entre 88% pour $E = 10$ meV et 22% pour $E = 1200$ meV.

- le temps caractéristique associé au mouvement des électrons τ_e peut être estimé par la relation d'incertitude de Heisenberg. Parce que nous sommes intéressés aux niveaux des configurations $2p^53p$ et $2p^53s$, le temps τ_e peut être estimé par la relation suivante:

$$\tau_e = \frac{\hbar}{E_{2p^5 3p} - E_{2p^5 3s}} \quad (\text{I.5})$$

où $E_{2p^5 3p}$ et $E_{2p^5 3s}$ représente l'énergie moyenne des configurations $2p^5 3p$ et respectivement, $2p^5 3s$. On trouve que $\tau_e = 14.13$ u.a. ($= 3.42 \times 10^{-4}$ ps). Donc, pour les énergies de collision desquelles on s'intéresse dans ce mémoire, on a $\tau_c \gg \tau_e$. Cela revient à dire que l'électron externe parcourt de nombreuses fois leur orbitale avant que les noyaux se déplacent de manière appréciable. Les électrons internes ont un mouvement encore plus rapide.

Parce que nous voulons analyser les processus de transfert de population entre des niveaux de structure fine, il est intéressant d'évaluer *le temps caractéristique du couplage spin-orbite* τ_{so} et de le comparer avec le temps caractéristique des noyaux τ_c . Le temps τ_{so} peut être estimé par la relation suivante:

$$\tau_{so} = \frac{\hbar}{\Delta\epsilon_{if}} \quad (\text{I.6})$$

où $\Delta\epsilon_{if}$ représente l'écart énergétique entre deux niveaux de structure fine voisins, qui appartiennent à la même configuration de Ne. Par exemple, pour la configuration $2p^5 3p$, le temps caractéristique τ_{so} prend des valeurs entre 3.66×10^3 u.a. ($= 8.86 \times 10^{-2}$ ps), pour $(\Delta\epsilon_{if})_{\min} = 60 \text{ cm}^{-1}$ et 1.56×10^2 u.a. ($= 3.77 \times 10^{-3}$ ps), pour $(\Delta\epsilon_{if})_{\max} = 1400 \text{ cm}^{-1}$.

On voit que, dans le domaine d'énergie de collision qu'on analyse on a: $\tau_c > \tau_{so}$, même pour des grandes valeurs d'énergies de collision E , ce qui justifie par la suite de traiter la collision dans une base Ω (où Ω est le module de la projection de \vec{J} sur l'axe internucléaire). Mais pour des énergies de collision supérieures à 1 eV, la valeur de τ_c est moins d'un ordre de grandeur par rapport à τ_{so} et en conséquence, le moment de spin des électrons n'a plus le temps de se coupler avec le moment cinétique orbital.

Une des conséquences de la différence entre les temps caractéristiques τ_c et τ_e est qu'on peut séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux (l'approximation Born-Oppenheimer). On dit aussi que, les électrons peuvent s'adapter de façon adiabatique aux mouvements des noyaux. Dans le cadre de cette approximation, la fonction d'onde de

l'ensemble de deux atomes $\psi_{sys}(\vec{r}, \vec{R})$ peut s'écrire comme la somme sur tous les états moléculaires γ , des produits de fonctions d'onde électroniques $\phi_\gamma(\vec{r}; R)$ et nucléaires $\chi_\gamma(\vec{R})$:

$$\psi_{sys}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_\gamma \chi_\gamma(\vec{R}) \phi_\gamma(\vec{r}; R) \quad (I.7)$$

En principe, le développement (I.7) sur la base de fonctions $\phi_\gamma(\vec{r}; R)$ contient tous les états liés de la quasimolécule et les états du continuum. Le développement n'a pas d'intérêt sauf si on peut se limiter à un petit nombre de termes. Dans le cas considéré, nous prendrons par exemple, les états de la quasimolécule qui sont corrélés aux limites de dissociation de $Ne^*(2p^5 3p) + He$ et respectivement, $Ne^*(2p^5 3s) + He$.

Chaque état de la quasimolécule est caractérisé par le produit des fonctions d'onde $\chi_\gamma(\vec{R}) \phi_\gamma(\vec{r}; R)$. Pour décrire la collision, il sera nécessaire de connaître les niveaux électroniques de la quasimolécule à chaque position des noyaux, par la résolution de l'équation de Schrödinger.

La détermination des potentiels moléculaires pour les systèmes $Ne^*(2p^5 3s)$ et $Ne^*(2p^5 3p)$ a fait l'objet des quelques travaux: Hennecart et Masnou-Seeuws (1985) ont déterminé les potentiels moléculaires pour les deux systèmes, par l'application d'une méthode de potentiel modèle, qui consistait à simplifier un problème complexe d'interaction à plusieurs corps, dans trois problèmes à deux corps: $e^- \text{ externe} + Ne^+(2p^5)$; $e^- \text{ externe} + He$ et $Ne^+(2p^5) + He$, traités indépendamment. Ils ont proposé des potentiels pour des distances internucléaires supérieures à $4.5 a_0$. Ultérieurement, Manders et al (1988a) ont extrapolé empiriquement les potentiels à très courte portée.

Dans le **chapitre 1**, nous allons reprendre l'analyse des potentiels électrostatiques au but de faire une description plus correcte de la zone interne, surtout en ce qui concernent les potentiels $\text{Ne}^+ + \text{He}$. Pour cela nous avons choisi d'utiliser les courbes adiabatiques moléculaires de l'ion HeNe^+ , les meilleures de ce qu'on connaît, qui ont été obtenues dans les expériences de spectroscopie moléculaire de Dabrowski et Herzberg (1978). Finalement, on présentera les courbes adiabatiques moléculaires pour les systèmes $\text{Ne}^*(2p^53s) + \text{He}$ et $\text{Ne}^*(2p^53p) + \text{He}$, à partir de $2.0 a_0$, qui se raccordent avec ceux de Hennecart et Masnou-Seeuws (1985), pour $R > 5.6 a_0$.

Dans le **chapitre II**, nous présenterons le traitement quantique de la collision, qui consiste à résoudre une équation de Schrödinger indépendante de temps, en considérant aussi le mouvement quantique des noyaux, dans une base diabatique avec la partie électronique décrite par des fonctions atomiques. A cause du mouvement des noyaux, les fonctions électroniques et nucléaires seront couplées entre elles. Les solutions de l'équation de Schrödinger vont permettre de calculer la matrice de collision S et finalement, via les amplitudes de probabilité des transitions, les sections efficaces des transferts de population qui nous intéressent. Nous analyserons la collision entre les deux atomes, dans deux référentiels: fixe et mobile. *Le référentiel fixe* est utile pour faire la description de la collision dans la région asymptotique où on extrait le résultat de la collision. *Le référentiel mobile* est approprié pour la représentation moléculaire de la collision. Des éléments essentiels pour l'étude de la dynamique de la collision seront discutés, parmi lesquels: la parité des états du système $\text{Ne}^+ + \text{He}$, le changement de représentation, la sensibilité de la phase de la matrice S au choix de la représentation dans le référentiel fixe, etc.

Dans les chapitres III, IV et V, nous présenterons les résultats du calcul de dynamique et nous ferons la comparaison entre nos résultats quantiques et des expériences récentes en jets atomiques croisés et en cellule.

Dans le **chapitre III**, nous ferons une analyse exhaustive des expériences en jets atomiques croisés réalisés récemment à Eindhoven. Nos calculs confirment l'excellent accord

théorie-expérience, pour les collisions aux énergies thermiques, déjà trouvé par Manders et al (1988a et 1989) et aussi le désaccord théorie-expérience observé par Boom et al (1994 et 1995) aux énergies superthermiques. Nos analyses sur des sections efficaces polarisées, ainsi que sur des paramètres relatifs (dont, les paramètres d'anisotropie) convergeront vers la conclusion que le désaccord théorie-expérience est plutôt dû à la calibration de l'expérience, que aux potentiels à longue portée de Hennecart et Masnou-Seeuws (1985), comme les expérimentateurs soupçonnaient (voir Boom et al 1994 et 1995). Les effets d'oscillations mis en évidence dans la dépendance de la section efficace polarisée selon l'énergie de collision, ainsi que la contribution des grandes paramètres d'impact seront aussi discutés au but de pouvoir comprendre les mécanismes qui gouvernent les collisions en régime superthermique.

Dans le **chapitre IV**, nous présenterons les calculs de section différentielle pour le système $\text{Ne}^*(2p^53s) + \text{He}(^1S_0)$ et nous les comparerons avec les expériences en jets atomiques croisés réalisées à Villeteuse (voir Féron et al 1988a, 1988b), dans le but de pouvoir tester les potentiels moléculaires calculés par Hennecart et Masnou-Seeuws (1985), à longue portée.

Dans le **chapitre V**, nous présenterons l'étude théorique de la relaxation de l'alignement longitudinal pour quelques niveaux de structure fine $2p_i$ de $\text{Ne}^*(2p^53p)$, suite à des collisions avec He, pour des expériences en cellule. Le formalisme de la matrice densité sera développé au but de pouvoir définir et calculer l'alignement longitudinal. Nous ferons la comparaison entre nos calculs des taux de désalignement et les résultats expérimentaux de Fujimoto et Matsumoto (1988) et Wakabayashi et al (1997). Nous comparerons nos calculs avec les calculs issus des modèles semiclassiques (Zagrebin et Lednev, 1991). Nous expliquerons le mécanisme qui produit la relaxation de l'alignement des niveaux $2p_i$ (Carrington et Corney, 1971a). Nous discuterons aussi, la relation qui existe entre la dépendance des sections efficaces de désalignement et de relaxation d'alignement selon la température dans une cellule, et les interactions entre les atomes qui entrent en collision. Finalement, nous présenterons la comparaison entre nos calculs de transfert d'alignement entre les niveaux de structure fine $2p_i$ de $\text{Ne}^*(2p^53p)$, induit par la collision avec He et on comparera avec les résultats expérimentaux de Hennecart (1982).

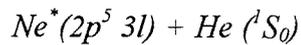
Dans ce mémoire, nous allons utiliser les unités atomiques : la constante de Planck $\hbar = 1$, la masse de l'électron $m_e = 1$ et sa charge $e = 1$.

Chapitre I

**Description du système $\text{Ne}^* - \text{He}$
par la méthode du potentiel modèle**

1.1 La méthode du potentiel modèle. Rappel historique

Dans ce chapitre on présente les potentiels électrostatiques pour les systèmes:



où par “ $3l$ ” on comprend les états atomiques “ $3s$ ” ou “ $3p$ ”, selon la couche occupée par l’électron externe (l est le moment orbital de l’électron externe). Pour construire les courbes adiabatiques électroniques, on appliquera la méthode du potentiel modèle.

La méthode du potentiel modèle a été d'abord appliquée aux atomes alcalins, voir par exemple Klapisch (1969), Bottcher et Dalgarno (1974), Aymar (1982) et Laughlin et Victor (1988). Un atome alcalin est représenté par un coeur polarisable de symétrie 1S_0 et un électron. Plus récemment, ce travail a été repris par Marinescu et Dalgarno (1995).

Au laboratoire Aimé Cotton, Eliane Luc-Koenig (1975) a adapté la méthode du potentiel modèle pour l’atome de néon, qui peut être décrit par un coeur à couche ouverte (traité comme ‘un trou’) et un électron externe.

L’application de cette méthode aux systèmes moléculaires a été développée par Bottcher et Dalgarno (1974), puis par Valiron et al (1979) pour le système $H + He$ et par Masnou-Seeuws et al (1978) et Philippe et al (1979) dans le cas des systèmes alcalins + gaz rare. On considère alors un électron interagissant simultanément avec un coeur H ou respectivement, Na^+ et un gaz rare.

La généralisation de la méthode du potentiel modèle aux systèmes gaz rare excité + gaz rare a été proposée par: Peach (1978) and Siska (1979) pour $He^* +$ gaz rare et par Hennecart et Masnou-Seeuws (1985) pour $Ne^* +$ gaz rare. L'application pour le système $Ne^*(2p^5 3s) + He$ a été faite par Siska (1980) et pour les systèmes $Ne^*(2p^5 3s) + He$ (et Ne) et $Ne^*(2p^5 3p) + Ne$ (et Ne) par Hennecart et Masnou-Seeuws (1985). Cette méthode consiste à étudier le mouvement de l’électron externe ‘ $3l$ ’ (‘ $3s$ ’ ou ‘ $3p$ ’), dans le potentiel effectif créé par les deux coeurs: $Ne^+(2p^5)$ et $He(^1S_0)$ (ou respectivement $Ne(^1S_0)$) (voir Hennecart et Masnou-Seeuws, 1985). Les trois corps et les distances qui rentrent en jeu sont présentés dans la figure I.1.

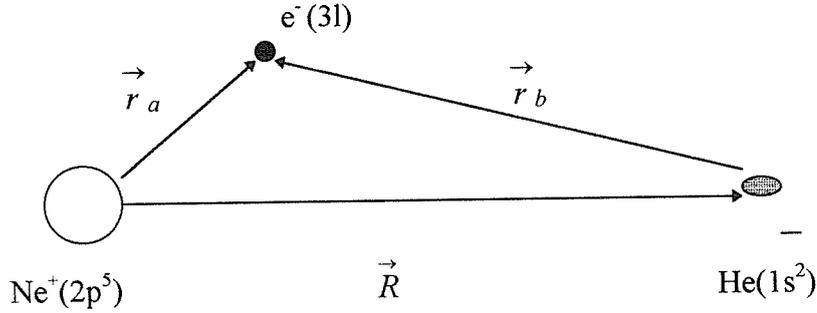


Figure I.1 Les trois corps en présence

On considère que les deux atomes qui entrent en collision forment une quasimolécule. La description du système $\text{Ne}^* + \text{He}$ est nécessaire pour étudier la collision entre les deux atomes. Il s'agit de connaître les énergies adiabatiques du système. Pour cela on doit résoudre une équation de Schrödinger indépendante de temps, aux noyaux fixés, à chaque distance internucléaire R :

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \phi(\vec{r}, R) = E_{el}(R) \phi(\vec{r}, R) \quad (1.1.1)$$

où $H_{el}(\vec{r}, \vec{R})$ représente l'hamiltonien électronique moléculaire; $\phi(\vec{r}, R)$ est la fonction d'onde électronique moléculaire du système. Par \vec{r} on note les coordonnées des électrons des deux atomes. L'hamiltonien $H_{el}(\vec{r}, \vec{R})$ est la somme d'un terme d'énergie cinétique électronique $T_e(\vec{r})$ et d'un terme de potentiel d'interaction entre les constituants (électrons et noyaux) de deux atomes $V(\vec{r}, \vec{R})$:

$$H_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = T_e(\vec{r}) + V(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.1.2)$$

Comme le nom indique, la méthode du potentiel modèle consiste à remplacer le potentiel réel $V(\vec{r}, \vec{R})$, par un potentiel modèle pour faciliter le calcul.

Dans le cadre de cette méthode on analyse séparément l'interaction entre l'électron externe '3l' et les deux coeurs (Ne^+ et He). La méthode s'applique à des distances internucléaires suffisamment grandes où on peut considérer que le recouvrement entre les fonctions d'onde des deux atomes est négligeable et que l'interaction entre l'électron externe '3l' et l'ion $Ne^+(2p^5)$ n'est pas perturbée par la présence de He, de même que l'interaction entre l'électron externe et l'hélium (qui doit être la même que dans le cas d'un électron libre). Dans la description de la quasimolécule, on doit aussi inclure le potentiel d'interaction entre les deux coeurs. Alors, le problème à trois corps $e^- \text{ externe} + Ne^+ + He$ est séparé dans trois problèmes à deux corps: $e^- \text{ externe} + Ne^+(2p^5)$; $e^- \text{ externe} + He(^1S_0)$ et $Ne^+(2p^5) + He(1s^2; ^1S_0)$, auquel on doit ajouter aussi un terme tensoriel d'interaction à trois corps (Bottcher et Dalgarno, 1974 et Hennecart et Masnou-Seeuws, 1985). En conséquence, l'hamiltonien électronique (1.1.2) peut être écrit de la manière suivante:

$$H_{el}(\vec{r}_a, \vec{R}) = H_{Ne^*} + H_{He} + V_{e+He}(\vec{r}_b) + W_{cc}(\vec{R}) + V_3(\vec{r}_a, \vec{r}_b; \vec{R}) \quad (1.1.3)$$

où H_{Ne^*} et H_{He} représentent les hamiltoniens atomiques de Ne^* (incluant l'interaction spin-orbite) et He, respectivement; on a $\vec{r}_b = \vec{r}_a - \vec{R}$ (voir la figure I.1).

$V_{e+He}(\vec{r}_b)$ est le potentiel électrostatique entre l'électron externe et He;

$W_{cc}(\vec{R})$ représente le potentiel d'interaction entre les deux coeurs;

$V_3(\vec{r}_a, \vec{r}_b; \vec{R})$ est le terme tensoriel de polarisation, qui est le résultat de la somme

vectorielle entre les dipôles électriques induits par l'électron externe '3l' et par l'ion $Ne^+(2p^5)$, sur le gaz rare perturbateur de He.

Hennecart et Masnou-Seeuws (1985) ont construit les potentiels électrostatiques pour des distances internucléaires $R > 4.5 a_0$, où le recouvrement entre les fonctions d'onde des deux

atomes reste faible (Hennecart 1982). Dans leurs calculs, les quantités qui ont été déterminées précisément sont:

- l'énergie de l'électron externe ' $3l$ ' dans le champ de l'ion $\text{Ne}^+(2p^5)$;
- le potentiel électrostatique entre l'électron ' $3l$ ' et l'atome de He à chaque distance internucléaire R entre les deux coeurs.

En ce qui concerne l'interaction coeur-coeur, ils ont supposé qu'elle est décrite par les forces de polarisation.

Dans notre travail, on propose d'étendre la description du système $\text{Ne}^* + \text{He}$, aux distances inférieures à $4.5 a_0$, en tenant compte que l'interaction coeur-coeur ne se limite plus aux forces de polarisation.

1.2 Le potentiel modèle pour l'atome de Ne^*

On représente l'atome de néon par un électron externe ' $3l$ ' interagissant avec un coeur $\text{Ne}^+(2p^5)$. On rappelle que le modèle consiste à faire un calcul de perturbations (Feneuille et al 1970). L'atome de néon est décrit dans l'ordre zéro par un potentiel central (proposée par Aymar, 1982). A ce stade on fait le calcul dans la base atomique $|(3l) l m_l\rangle$ (où l est le nombre quantique associé au moment électronique de l'électron ' $3l$ ' et m_l est sa projection sur l'axe de quantification).

A l'ordre un, on introduit:

- 1) la partie non-sphérique de l'interaction entre l'électron externe ' $3l$ ' et le coeur à l'aide des intégrales de Slater;
- 2) l'interaction spin-orbite caractérisée par deux constantes de structure fine: de l'électron externe ' $3l$ ' et du '*trou*' (qui remplace les cinq électrons 2p (voir Condon et Schortley, 1967));
- 3) l'influence des configurations lointaines décrite par la correction de Tree (Luc-Koenig, 1975).

Dans ce calcul, les intégrales de Slater et les constantes de structure fine sont considérées comme des paramètres.

On construit la matrice de l'hamiltonien atomique dans la base du couplage Russell-Saunders $|LSJM\rangle$, par l'application du formalisme tensoriel et de la théorème Wigner-Eckart. L, S et J représentent les nombres quantiques associés aux moments orbital, de spin et respectivement, total: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, tandis que M représente le nombre quantique associé à la projection de \vec{J} sur l'axe de quantification). Les énergies des niveaux de structure fine et les paramètres sont obtenus par la diagonalisation de la matrice de l'hamiltonien atomique et par la minimisation de l'écart quadratique moyenne entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. Les vecteurs propres $|\alpha_i; J_i M_i\rangle$ pour chaque niveau atomique s'écrivent comme une combinaison linéaire des vecteurs $|LSJM\rangle$:

$$|\alpha_i; J_i M_i\rangle = \sum_j C_{ij} |LSJM\rangle_j \quad (1.2.1)$$

Pour les configurations $2p^5 3s$ et $2p^5 3p$, on a 4 états atomiques $|1s_i; J_i M_i\rangle$, et respectivement, 10 états atomiques $|2p_i; J_i M_i\rangle$. Dans le tableau I.1, on présente les énergies des niveaux de structure fine ε_i pour les deux premières configurations excitées de Ne, obtenues par la méthode paramétrique qu'on vient de présenter.

La présence de l'atome de He et l'adoption du point de vue moléculaire sur la collision, impose que l'axe de quantification soit l'axe internucléaire \vec{R} . Par rapport à cet axe, les états atomiques de Ne^* sont définis par le module de la projection du moment total sur l'axe de quantification: $|\alpha_i; J_i \Omega_i\rangle$ où $\Omega_i = |M_i|$.

A priori, les fonctions d'onde électroniques du système $\text{Ne}^* + \text{He}$ sont le produit des fonctions d'onde atomiques de Ne^* et de He: $|\alpha_i; J_i \Omega_i\rangle |^1S_0\rangle$. Dans notre modèle, nous ne considérons que la fonction de l'électron externe, car l'atome de hélium est dans l'état fondamental.

Tableau I.1. Les énergies des niveaux de structure fine des premières deux configurations excitées de l'atome de Ne, obtenues par la méthode paramétrique (Feneuille et al 1970, Hennecart et Masnou-Seeuws, 1985). Pour comparaison, nous donnons aussi les énergies expérimentales ϵ_{exp} de Moore (1971).

Configuration	Niveau	ϵ_i [cm^{-1}]	ϵ_{exp} [cm^{-1}]
$2p^5 3p$	$2p_1$	152972.65	152972.69
	$2p_2$	151040.81	151040.44
	$2p_3$	150920.51	150919.37
	$2p_4$	150861.15	150860.44
	$2p_5$	150772.67	150774.06
	$2p_6$	150316.79	150317.81
	$2p_7$	150122.41	150123.56
	$2p_8$	149827.52	149826.19
	$2p_9$	149659.16	149659.00
	$2p_{10}$	148259.75	148259.75
$2p^5 3s$	$1s_2$	135890.62	135890.67
	$1s_3$	134820.71	134820.59
	$1s_4$	134460.91	134461.23
	$1s_5$	134043.98	134043.79

Par rapport à un plan qui contient l'axe internucléaire, les états avec $\Omega_i \neq 0$ sont doublement dégénères de point de vue énergétique (voir par exemple, Landau et Lifschitz, 1975). En conséquence, les fonctions électroniques moléculaires du système $\text{Ne}^* + \text{He}$ sont:

$$\phi_i \left(\begin{array}{c} \vec{r}, R \end{array} \right) = \begin{cases} (-1)^{J(\alpha_i) + l + l_c} |\alpha_i; J_i \Omega_i = 0\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|\alpha_i; J_i \Omega_i\rangle + (-1)^{J(\alpha_i) + l + l_c} |\alpha_i; J_i - \Omega_i\rangle \right] \end{cases} \quad (1.2.2)$$

où $(-1)^{J(\alpha_i) + l + l_c}$ représente la valeur propre de l'opérateur parité pour l'atome de néon. On note par l_c le nombre quantique orbital total du coeur $2p^5$. Donc, le moment cinétique orbital total sera $\vec{L} = \vec{l}_c + \vec{l}$. Une discussion sur la parité des fonctions électroniques moléculaires sera présentée dans l'Annexe A.

1.3 L'interaction électrostatique électron externe + He

L'interaction électrostatique entre l'électron externe '3l' et l'atome de $\text{He}(^1S_0)$ est décrite par le potentiel $V_{e+\text{He}} \left(\begin{array}{c} \vec{r}_b \end{array} \right)$ (voir la relation (1.1.3)), qui dépend de trois paramètres et qui a été construit par Valiron et al (1979) à partir des résultats expérimentaux de diffusion élastique d'un électron libre sur l'atome de $\text{He}(^1S_0)$. L'hypothèse de base de leur modèle est que, à des basses énergies de collision, l'interaction $e^- + \text{He}$ est décrite uniquement par des états de diffusion de l'électron libre. La méthode de Valiron et. al (1979) consiste à ajuster les paramètres du potentiel $V_{e+\text{He}} \left(\begin{array}{c} \vec{r}_b \end{array} \right)$, pour que dans le calcul des états de diffusion, les déphasages calculés à basse énergie soient très proches des déphasages expérimentaux, en particulier de la longueur de diffusion déterminée expérimentalement.

L'opérateur électrostatique $V_{e+\text{He}} \left(\begin{array}{c} \vec{r}_b \end{array} \right)$ contient les termes:

1. un terme qui caractérise les interactions à longue portée et qui est décrit par une interaction de type charge - dipôle: $-\frac{\alpha_d}{2r_b^4}$ (α_d est la polarisabilité dipolaire de He, qui est égale à

1.384 u.a. (Dalgarno et Kingston, 1960)). Mais cette valeur n'est valable que asymptotiquement.

Pour éviter la divergence à l'origine ($r_b \rightarrow 0$), il y a l'habitude de multiplier les termes de polarisation par une fonction de coupure à courte portée (Henriet-Scavenec 1983);

2. un autre terme qui correspond aux interactions à courte portée, a la forme

$$\frac{A}{r_b} \exp(-Br_b) \text{ (où A et B sont constantes);}$$

3. un terme non-local sous forme d'une condition d'orthogonalisation aux fonctions de l'atome d'hélium.

Ce potentiel a été ajusté à des données de diffusion e + He à basse énergie.

En incluant à côté de potentiel $V_{e+He}(\vec{r}_b)$, le potentiel de l'interaction à trois corps

$V_3(\vec{r}_a, \vec{r}_b; \vec{R})$, Hennecart et Masnou-Seeuws (1985) ont calculé les potentiels électrostatiques d'un

opérateur monoélectronique effectif $V_{int}(\vec{R} - \vec{r}_a)$, par l'application d'un calcul de perturbations.

Dans la base moléculaire uniélectronique $|(3l) l \lambda\rangle$ de l'électron externe (où λ est la projection du moment orbital de l'électron externe 'l' sur \vec{R}), ils ont défini les potentiels électrostatiques suivants:

1) pour le système $Ne^*(2p^5 3s) + He$, on définit le potentiel:

$$V'_\sigma(R) = \left\langle 3p, l=1, \lambda=0 \left| V_{int}(\vec{R} - \vec{r}_a) \right| 3p, l=1, \lambda=0 \right\rangle \quad (1.3.1)$$

2) pour le système $Ne^*(2p^5 3p) + He$, on définit les potentiels:

$$\begin{aligned} V_\sigma(R) &= \left\langle 3p, l=1, \lambda=0 \left| V_{int}(\vec{R} - \vec{r}_a) \right| 3p, l=1, \lambda=0 \right\rangle \\ V_\pi(R) &= \left\langle 3p, l=1, \lambda=\pm 1 \left| V_{int}(\vec{R} - \vec{r}_a) \right| 3p, l=1, \lambda=\pm 1 \right\rangle \end{aligned} \quad (1.3.2)$$

Ces potentiels ont été calculés dans l'ordre zéro du calcul de perturbations, par la différence entre les valeurs propres ($E_{3l}^{\lambda}(R)$) de l'hamiltonien moléculaire qui contient uniquement le potentiel central de l'atome de Ne (donné par Aymar 1982) et le potentiel effectif $V_{int}(\vec{R}-\vec{r}_a)$, et les valeurs propres ($\tilde{\varepsilon}_{3l}$) de l'hamiltonien atomique de néon, dans l'ordre zéro aussi (voir le paragraphe 1.2). Alors, pour les configurations $2p^53s$ et $2p^53p$, on a:

$$\begin{aligned} V'_{\sigma}(R) &= E_{3s}^0(R) - \tilde{\varepsilon}_{3s} \\ V_{\sigma}(R) &= E_{3p}^0(R) - \tilde{\varepsilon}_{3p} \\ V_{\pi}(R) &= E_{3p}^1(R) - \tilde{\varepsilon}_{3p} \end{aligned} \quad (1.3.3)$$

Asymptotiquement les énergies moléculaires E_{3l}^{λ} coïncident avec celles atomiques $\tilde{\varepsilon}_{3l}$.

Hennecart et Masnou-Seeuws (1985) ont calculé ces potentiels pour des distances internucléaires $R > 4.5 a_0$. Pour ces distances internucléaires, ils ont constaté par calcul numérique, que la fonction d'onde atomique $|(3l) l m_l\rangle$, coïncide avec la fonction d'onde moléculaire unielectronique $|(3l) l \lambda\rangle$ (voir aussi Hennecart 1982).

Extrapolation des potentiels électrostatiques e^- externe $(3l) + \text{He}$, à très courte portée

Pour la description des potentiels $V'_{\sigma}(R)$, $V_{\sigma}(R)$ et $V_{\pi}(R)$ à très courte portée ($R < 4.5 a_0$), nous choisissons de faire une extrapolation avec des fonctions exponentielles. Le modèle électrostatique intuitif proposé par Manders et al (1988a), qui est basé sur l'interaction entre la distribution de la charge du nuage électronique de He, et celle de l'électron $e^-(3l)$ permet de comprendre pourquoi le potentiel $V'_{\sigma}(R)$ doit avoir une variation plus fort répulsive, par rapport au potentiel $V_{\sigma}(R)$: on tient compte de la différence entre la distribution de la charge électronique

Tableau I.2 Les potentiels électrostatiques $e^-(3s)+\text{He}$ ($V_{\sigma'}(R)$) et $e^-(3p)+\text{He}$ ($V_{\sigma}(R)$ et $V_{\pi}(R)$). Pour $R > 4.5 a_0$, on présente les valeurs de Hennecart et Masnou-Seeuws (1985).

R[a_0]	$V_{\sigma'}(R)$ [cm^{-1}]	$V_{\sigma}(R)$ [cm^{-1}]	$V_{\pi}(R)$ [cm^{-1}]
2.00	9812.2	8872.0	-222.6
2.25	8331.2	8065.5	-209.6
2.50	7073.6	7388.0	-197.1
2.75	6005.9	6742.7	-184.4
3.00	5099.4	6065.2	-171.6
3.25	4329.7	5532.9	-158.9
3.50	3676.2	5032.9	-146.1
3.75	3121.3	4629.6	-133.4
4.00	2650.0	4306.9	-120.7
4.25	2250.0	4000.5	-107.9
4.50	1832.0	3695.0	-95.2
4.75	1574.0	3498.5	-82.2
5.00	1339.0	3262.2	-69.7
5.25	1130.0	3002.3	-58.5
5.50	946.0	2732.7	-48.6
5.75	787.0	2464.1	-40.0
6.00	650.0	2204.6	-32.5
6.50	436.0	1731.7	-20.6
7.00	287.0	1333.8	-12.2
7.50	186.0	1011.7	-6.3
8.00	120.0	757.1	-2.3
8.50	77.1	561.3	0
9.00	49.1	411.6	0
9.50	31.6	299.0	0
10.00	21.6	215.3	0
11.00	10.5	108.9	0
12.00	6.0	53.5	0
13.00	4.0	25.7	0
14.00	2.9	17.7	0
15.00	2.3	5.8	0
16.00	1.8	3.0	0
17.00	1.3	1.8	0
18.00	1.0	1.0	0
19.00	0.8	0.5	0
20.00	0.6	0.1	0

le long de l'axe internucléaire, des orbitaux 'σ' d'un électron '3s', par rapport à un électron '3p'. On donne dans le tableau I.2, les valeurs des potentiels électrostatiques $V_{\sigma'}(R)$, $V_{\sigma}(R)$ et $V_{\pi}(R)$, que nous allons utiliser ensuite pour la construction des potentiels moléculaires des deux systèmes. Etant donné que nous avons fait un choix pour les potentiels électrostatiques $V_{\sigma'}(R)$, $V_{\sigma}(R)$ et $V_{\pi}(R)$ à très courte portée ($R < 4.5 a_0$), on regardera l'influence du potentiel sur la forme des courbes adiabatiques moléculaires dans la zone à courte portée et on testera la sensibilité du calcul de sections efficaces, aux choix du potentiel à très courte portée (dans le paragraphe 2.8).

NOTE: Dans l'Appendice A du travail de Hennecart et Masnou-Seeuws (1985), les éléments de la matrice associée à l'opérateur $V_{int}\left(\vec{R}-\vec{r}_a\right)$ sont présentés dans la représentation $|\alpha_i; J_i \Omega_i\rangle$ comme des combinaisons des potentiels $V_{\sigma'}(R)$, $V_{\sigma}(R)$ et $V_{\pi}(R)$ pour les deux configurations $2p^53s$ et respectivement, $2p^53p$. Dans cette référence, pour la configuration $2p^53p$, il y a deux erreurs qui doivent être corrigées avec les formules suivantes:

$$\begin{aligned} \Omega = 1 \quad \left\langle 2, 1, 3, 1 \left| V_{int}\left(\vec{R}-\vec{r}_a\right) \right| 2, 1, 3, 1 \right\rangle &= + \frac{1}{15} \left(8 V_{\sigma}(R) + 7 V_{\pi}(R) \right) \\ \left\langle 2, 1, 2, 1 \left| V_{int}\left(\vec{R}-\vec{r}_a\right) \right| 1, 1, 1, 1 \right\rangle &= - \frac{1}{4\sqrt{3}} \left(V_{\sigma}(R) - V_{\pi}(R) \right) \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

1.4 L'interaction coeur-coeur

A. Les potentiels coeur-coeur à longue portée

L'interaction coeur-coeur est décrite par le potentiel effectif $W_{cc}(\vec{R})$ (introduit dans l'expression de l'hamiltonien électronique moléculaire (1.1.3)).

Le long des années, l'interaction coeur-coeur pour le système HeNe^+ a été analysée dans plusieurs papiers. Des calculs *'ab initio'* relativement peu précis, ont été réalisés dans les années '70. Par exemple, Blint (1976) a proposé des potentiels coeur-coeur en appliquant une méthode basée sur l'interaction des configurations; Barat et al (1976) et Peach (1978) ont proposé des formules analytiques qui contiennent des termes d'interaction coulombiens à courte portée et de polarisation à longue portée. Dans tous les cas, un potentiel unique est proposé pour l'interaction coeur-coeur.

Plus récemment, Hennecart et Masnou-Seeuws (1985) ont proposé pour la description de l'interaction entre $\text{Ne}^+(2p^5)$ et $\text{He}(^1S_0)$ le terme de polarisation:

$$W_{cc}(\vec{R}) \cong -\frac{\alpha_d}{2R^4} \quad (1.4.1)$$

qui correspond à une interaction de type charge-dipôle induit entre les deux coeurs. Ils ont donné ce potentiel pour $R \geq 4.5 a_0$. A $4.5 a_0$, ils ont placé un mur répulsif. La position du mur répulsif a été inspiré des résultats des calculs moléculaires de Efremenkova et al (1974), qui plaçaient les minimum des puits de potentiels moléculaires de l'ion HeNe^+ , autour de cette valeur.

Mais, des travaux plus récents aussi expérimentaux (les analyses spectrales de Dabrowski et Herzberg, 1978), que théoriques (Hausamann et Morgner, 1985) sur les états électroniques de l'ion moléculaire HeNe^+ , remettent en question les résultats de Efremenkova et al (1974). Dans ce sens on présente dans le tableau I.3, une comparaison entre divers résultats concernant la

profondeur (D_e) et la position (r_m) des puits des potentiels des états moléculaires de l'ion HeNe^+ : $X^2\Sigma_{1/2}^+$ (l'état fondamental) et $A_2\Pi_{1/2}$ (le 2ème état excité).

Tableau I.3 La profondeur des puits de potentiel (D_e) et la position du minimum (r_m) pour les états $X^2\Sigma_{1/2}^+$ et $A_2\Pi_{1/2}$ de l'ion moléculaire HeNe^+ .

Référence	$X^2\Sigma_{1/2}^+$		$A_2\Pi_{1/2}$		Type de résultat
	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	$r_{\min} [a_0]$	$D_e[\text{cm}^{-1}]$	$r_{\min} [a_0]$	
1. Dabrowski et Herzberg (1978)	6216	2.46	347.2	4.38	<i>spectroscopie</i>
2. Hausamann et Morgner (1985)	6154	2.60	379.9	4.50	<i>modèle théorique</i>
3. Efremenkova et al (1974)	270	4.31	185.5	4.80	<i>modèle théorique</i>

En ce qui concerne la méthode théorique de Hausamann et Morgner (1985), il s'agit d'un modèle simple, qui est basé sur l'analyse de l'interaction du transfert de charge dans les systèmes hétéronucléaires formés d'ions de gaz rare. Avec ce modèle, ils affirment que les profondeurs de puits de potentiels moléculaires peuvent être trouvés avec une précision de 5% et que les positions du minimum de ces puits, peuvent être connues avec une barre d'erreur de $0.3 a_0$.

Les résultats spectroscopiques de Dabrowski et Herzberg (1978) nous ont amené à reprendre la discussion sur l'interaction coeur-coeur, au but de proposer aussi des potentiels coeur-coeur dans la région à courte portée. La démarche la plus satisfaisante nous a paru d'utiliser directement leurs résultats expérimentaux.

B. Estimation des potentiels coeur-coeur à courte portée

Nous définissons les potentiels électrostatiques de l'interaction coeur-coeur, dans la base des orbitaux moléculaires de la couche '2p' de Ne^+ : $\left| (2p^5) l_c \Lambda_c \right\rangle$ (l_c et Λ_c sont les nombres

quantiques du moment cinétique total des électrons du coeur et de sa projection sur l'axe de quantification \vec{R} , sans considérer le spin des électrons du coeur:

$$\begin{aligned} W_{\sigma}(R) &= \left\langle 2p^5; l_c = 1 \Lambda_c = 0 \left| W_{cc}(\vec{R}) \right| 2p^5; l_c = 1 \Lambda_c = 0 \right\rangle \\ W_{\pi}(R) &= \left\langle 2p^5; l_c = 1 \Lambda_c = \pm 1 \left| W_{cc}(\vec{R}) \right| 2p^5; l_c = 1 \Lambda_c = \pm 1 \right\rangle \end{aligned} \quad (1.4.2)$$

Dans ces relations, on a tenu compte de fait que le système HeNe^+ est invariant à la rotation autour de l'axe internucléaire. Les éléments de la matrice associée à l'opérateur $W_{cc}(\vec{R})$, dans la base définie par les moments orbital total et de spin total du coeur, ainsi que par leurs projections sur l'axe internucléaire: $|l_c s_c \Lambda_c \Sigma_c\rangle$, ont été déjà donnés par Hennecart et Masnou-Seeuws (1985).

Lorsque R diminue, l'interaction entre les coeurs ne se limite plus aux forces de polarisation. Il existe l'échange entre les électrons des deux coeurs. Dans l'esprit de la méthode asymptotique (Margenau 1939, Nikitin et Umanskii 1984), le potentiel coeur-coeur contient deux termes: un terme d'échange et un terme de polarisation:

$$\begin{aligned} W_{\sigma}(R) &= - \frac{\alpha_d}{2R^4} + W_{\sigma}^{ex}(R) \\ W_{\pi}(R) &= - \frac{\alpha_d}{2R^4} + W_{\pi}^{ex}(R) \end{aligned} \quad (1.4.3)$$

où α_d est la polarisabilité dipolaire de $\text{He}(^1S_0)$. La description de l'interaction coeur-coeur par les potentiels (1.4.3) est valable dans la région des distances internucléaires où les nuages électroniques des deux coeurs sont distincts et à la condition que la fonction d'onde de l'orbitale '2p' du coeur n'est pas modifiée par la présence de l'atome de He (voir Hennecart, 1982).

A notre connaissance, il y a peu des travaux dans lesquels les potentiels à courte portée ($R < 4.5 a_0$) sont discutés. Pour le système $\text{Ne}^*(2p^5 3s) + \text{He}$, il y a uniquement le travail de Siska (1980) basé sur la méthode du potentiel modèle; pour le système $\text{Ne}^*(2p^5 3p) + \text{He}$, il y a le travail

de Manders et al (1988a) qui proposent pour décrire l'interaction coeur-coeur, les potentiels analytiques de Haberland et al (1982).

Nous avons choisi de déterminer les potentiels $W_\sigma(R)$ et $W_\pi(R)$ à partir des potentiels adiabatiques de l'ion moléculaire HeNe^+ , que nous les avons reconstruit par une méthode de fit à partir des résultats spectroscopiques Dabrowski et Herzberg (1978).

Selon les relations de définition (1.4.2), les potentiels électrostatiques $W_\sigma(R)$ et $W_\pi(R)$ représentent les potentiels adiabatiques de l'ion moléculaire HeNe^+ , *sans considérer le spin des électrons*. Si on adopte la dénomination de la nomenclature moléculaire standard proposée par Herzberg (1950), les potentiels électrostatiques $W_\sigma(R)$ et $W_\pi(R)$ correspondent aux états $X^2\Sigma$ et respectivement, $A_2^2\Pi$, de l'ion moléculaire HeNe^+ .

Dans une deuxième étape, on introduit le terme de l'interaction spin-orbite:

$$V_{so}^{cc} = \sum_j \xi_j^{cc} \vec{l}_j \cdot \vec{s}_j \quad (1.4.4)$$

où \vec{l}_j et \vec{s}_j sont les moments orbital et de spin de chaque électron du coeur. Pour l'ion $\text{Ne}^+(2p^5)$ seulement la couche externe incomplète contribue à l'interaction spin-orbite et en plus, cette interaction peut être évaluée en considérant les 5 électrons '2p' comme un "trou" de même symétrie (voir Condon et Shortley, 1967) mais de moment orbital \vec{l}_c et de spin \vec{s}_c . En conséquence, on pose: $V_{so}^{cc} = C \vec{l}_c \cdot \vec{s}_c$. C représente la constante de structure fine de l'état fondamental de l'ion Ne^+ et il est négatif (nous avons pris la convention de Condon et Shortley, 1967). Cette constante est 2/3 de l'écart entre les niveaux de structure $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$ de Ne^+ et a la valeur de 782 cm^{-1} (Moore, 1971). On suppose par la suite que la présence de l'atome de He ne modifie pas le couplage spin-orbite de l'ion isolé de $\text{Ne}^+(2p^5)$. Pour l'atome de He, le couplage spin-orbite peut être éliminé, car il s'agit d'un atome dans l'état fondamental 1S .

Dans la base de couplage Russel-Saunders $|l_c s_c j_c \Omega_c\rangle$, la matrice correspondante à la somme des opérateurs associés à l'interaction électrostatique et spin-orbite $W_{cc}(\vec{R}) + V_{so}^{cc}$ a les

éléments suivants:

$$\left\langle 1 \left| W_{cc}(\vec{R}) + V_{so}^{cc} \right| 1 \right\rangle = W_{\pi}(R) - \frac{C}{2} \quad (1.4.5)$$

$$\left\langle 2 \left| W_{cc}(\vec{R}) + V_{so}^{cc} \right| 2 \right\rangle = \frac{2}{3}W_{\sigma}(R) + \frac{1}{3}W_{\pi}(R) - \frac{C}{2} \quad (1.4.6)$$

$$\left\langle 3 \left| W_{cc}(\vec{R}) + V_{so}^{cc} \right| 3 \right\rangle = \frac{1}{3}W_{\sigma}(R) + \frac{2}{3}W_{\pi}(R) + C \quad (1.4.7)$$

$$\left\langle 1 \left| W_{cc}(\vec{R}) + V_{so}^{cc} \right| 2 \right\rangle = 0 \quad (1.4.8)$$

$$\left\langle 1 \left| W_{cc}(\vec{R}) + V_{so}^{cc} \right| 3 \right\rangle = 0 \quad (1.4.9)$$

$$\left\langle 2 \left| W_{cc}(\vec{R}) + V_{so}^{cc} \right| 3 \right\rangle = -\frac{\sqrt{2}}{3} (W_{\sigma}(R) - W_{\pi}(R)) \quad (1.4.10)$$

$$\text{où } |1\rangle = \left| l_c = 1, s_c = \frac{1}{2}, j_c = \frac{3}{2}, \Omega_c = \frac{3}{2} \right\rangle \quad (1.4.11)$$

$$|2\rangle = \left| l_c = 1, s_c = \frac{1}{2}, j_c = \frac{3}{2}, \Omega_c = \frac{1}{2} \right\rangle \quad (1.4.12)$$

$$|3\rangle = \left| l_c = 1, s_c = \frac{1}{2}, j_c = \frac{1}{2}, \Omega_c = \frac{1}{2} \right\rangle \quad (1.4.13)$$

Dans la construction de ces états, on a tenu compte de la dégénérescence Ω_c des niveaux qui correspondent à des valeurs de $\Omega_c \neq 0$ (voir Landau et Lifschitz, 1975, chap. XI).

On voit qu'il y a un couplage uniquement entre les états de même projection du moment électronique total du coeur: $\Omega_c = \frac{1}{2}$.

Pour obtenir les états adiabatiques de l'ion moléculaire HeNe^+ , on diagonalise la matrice de l'opérateur $W_{cc}(\vec{R}) + V_{so}^{cc}$. On trouve trois états moléculaires:

$$X \ ^2\Sigma_{1/2}, A_1 \ ^2\Pi_{3/2} \text{ et } A_2 \ ^2\Pi_{1/2}.$$

On va noter les potentiels adiabatique de ces états par U_X , U_{A1} et respectivement, U_A .

La diagramme de corrélation entre les états moléculaires de l'ion HeNe^+ et les états atomiques des deux atomes séparés (qu'on présente, dans la figure I.2) se construit facilement, si on tient compte de l'interaction spin-orbite pour l'ion Ne^+ (Dabrowski et Herzberg, 1978). Dans la base des vecteurs propres $|^2P_{3/2}\rangle$ et $|^2P_{1/2}\rangle$, la matrice de couplage spin-orbite atomique est:

$$\langle ^2P_{3/2} | V_{SO}^{Ne^+} | ^2P_{3/2} \rangle = -\frac{C}{2} \quad (1.4.14)$$

$$\langle ^2P_{1/2} | V_{SO}^{Ne^+} | ^2P_{1/2} \rangle = C \quad (1.4.15)$$

$$\langle ^2P_{3/2} | V_{SO}^{Ne^+} | ^2P_{1/2} \rangle = 0 \quad (1.4.16)$$

La référence énergétique considérée aussi pour l'ion moléculaire HeNe^+ , que pour l'ion Ne^+ coïncide avec le barycentre des niveaux $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$.

L'identification des états moléculaires se fait en tenant compte de la matrice associée à l'opérateur total de l'interaction coeur-coeur: $W_{cc}(\vec{R}) + V_{so}^{cc}$ (voir les relations (1.4.5 - 10)).

Pour l'état $A_1 \ ^2\Pi_{3/2}$, le potentiel moléculaire est nécessairement donné par (1.4.5.):

$$U_{A1}(R) = W_{\pi}(R) - \frac{C}{2} \quad (1.4.17)$$

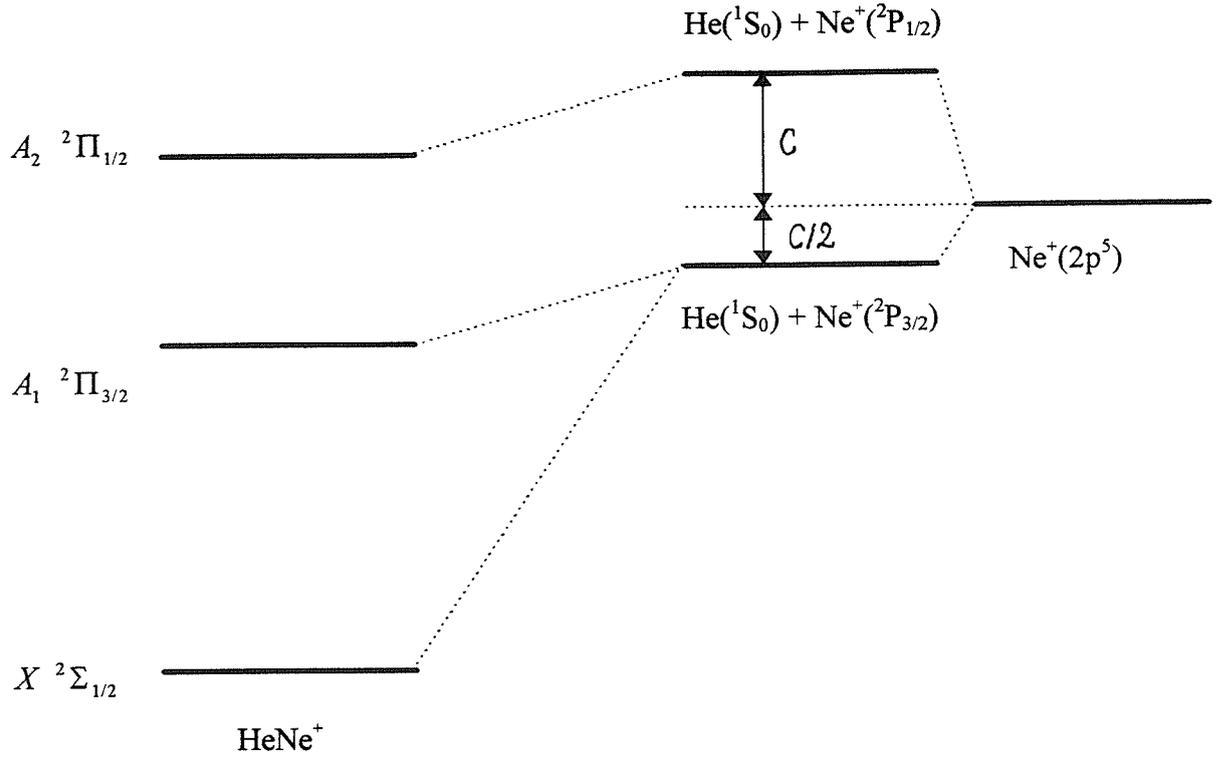


Figure I.2 La diagramme de corrélation entre les états électroniques de HeNe^+ et ceux des atomes séparés.

Les courbes moléculaires des autres deux états moléculaires $X \ ^2\Sigma_{1/2}$ et $A_2 \ ^2\Pi_{1/2}$ sont obtenues par la diagonalisation de la sous-matrice associée au sous-espace avec $\Omega_c = \frac{1}{2}$ (voir (1.4.6.), (1.4.7.) et (1.4.10.)). Les potentiels moléculaires correspondants $U_X(R)$ et $U_A(R)$ sont les solutions de l'équation d'ordre 2:

$$\mu^2 - \left(W_\sigma(R) + W_\pi(R) + \frac{C}{2} \right) \mu + W_\sigma(R) \left(W_\pi(R) + \frac{C}{2} \right) - \frac{C^2}{2} = 0 \quad (1.4.18)$$

L'identification des solutions se fait compte tenant des conditions asymptotiques:

$$U_X(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} -\frac{C}{2} \quad (1.4.19)$$

$$U_A(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} C \quad (1.4.20)$$

Via le changement de fonction:

$$Z_{\pi}(R) = W_{\pi}(R) + \frac{C}{2} \quad (1.4.21)$$

et en appliquant les relations de Viète, on peut construire une autre équation d'ordre 2 qui dépend des potentiels moléculaires $U_X(R)$ et $U_A(R)$ et qui a comme solutions les potentiels électrostatiques

$W_{\sigma}(R)$ et $Z_{\pi}(R) = W_{\pi}(R) + \frac{C}{2}$:

$$\lambda^2 - (U_X(R) + U_A(R))\lambda + U_X(R)U_A(R) + \frac{C^2}{2} = 0 \quad (1.4.22)$$

Le choix des solutions λ_1 et λ_2 est fait selon la diagramme de corrélation entre les états adiabatiques moléculaires $X^2\Sigma_{1/2}$ et $A_2^2\Pi_{1/2}$ de l'ion moléculaire HeNe^+ et les états atomiques de l'ion $\text{Ne}^+(2p^5)$: $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$, vers lesquels les états moléculaires se dissocient (voir la figure I.2):

$$W_{\sigma}(R) = \frac{1}{2} \left[U_X(R) + U_A(R) - \sqrt{(U_A(R) - U_X(R))^2 - 2C^2} \right] \quad (1.4.23)$$

$$W_{\pi}(R) = \frac{1}{2} \left[U_X(R) + U_A(R) - C + \sqrt{(U_A(R) - U_X(R))^2 - 2C^2} \right] \quad (1.4.24)$$

Nos résultats (1.4.23) et (1.4.24) sont en accord avec les formules proposées par Siska (1980) sur le même système. Par contre, son résultat pour le potentiel $U_{A1}(=W_{\pi}(R))$ est faux. Dans son traitement, Siska (1980) a pris comme référence énergétique le milieu de l'écart entre les deux niveaux atomiques de l'ion Ne^+ .

Pour exploiter les formules (1.4.23) et (1.4.24) que nous avons obtenu, on doit connaître les courbes moléculaires $U_X(R)$ et $U_A(R)$. Nous avons utilisé les résultats expérimentaux de

Dabrowski et Herzberg (1978). Ils ont fait des mesures spectroscopiques des raies émises par des transitions qui impliquent les niveaux vibrationnels des états moléculaires $A_2 \ ^2\Pi_{1/2}$ et $X \ ^2\Sigma_{1/2}$. L'analyse des radiations de bande R, P, Q a permis la détermination des constantes de rotation des deux courbes électroniques.

En collaboration avec Dr. Claude Amiot, du laboratoire Aimé Cotton, nous avons reconstruit les courbes moléculaires $U_X(R)$ et $U_A(R)$, en utilisant les constantes de rotation de Dabrowski et Herzberg (1978) et en appliquant une méthode de type RKR, qui consiste à ajuster une courbe analytique pour reproduire les niveaux de vibration du niveau moléculaire (voir par exemple Herzberg, 1950).

Parce qu'il s'agit d'un calcul paramétrique, plus on connaît des niveaux grâce à l'expérience, plus on a de précision dans l'ajustement. Pour l'état $X \ ^2\Sigma_{1/2}$, il y a beaucoup de niveaux de vibration et la courbe peut être tracée avec une très bonne précision jusqu'au seuil de dissociation, ce qui donne des valeurs pour $R \leq 6 a_0$. La variation fortement répulsive de la courbe moléculaire $U_X(R)$ au voisinage de $R \cong 2 a_0$, fait que l'extrapolation dans cette zone soit facile à faire. Par contre, pour l'état $A_2 \ ^2\Pi_{1/2}$, il y a peu des niveaux de vibration et dans la région à courte portée $R \leq 3 a_0$, on ne peut pas savoir exactement la variation de cette courbe.

En conséquence, nous avons reconstruit les potentiels moléculaires $U_X(R)$ entre $2.75 a_0$ et $6 a_0$, et $U_A(R)$ entre $3 a_0$, et $4 a_0$, par la méthode RKR. Pour faire l'extrapolation du potentiel $U_X(R)$ à des distances internucléaires $R < 2.75 a_0$, nous avons choisi la formule analytique de Siska (1980):

$$U_X(R) = -\delta \cdot E_X \cdot (E_X - 2) \quad (1.4.25)$$

$$\text{où: } E_X = \exp\left[-\beta \left(\frac{R}{r_m} - 1\right)\right] \quad (1.4.26)$$

Les valeurs des paramètres sont: $\delta = 0.7706 \text{ eV}$, $r_m = 2.45 a_0$ et $\beta = 4.801$.

Pour le potentiel $U_A(R)$, pour $R < 3 a_0$ et $R > 4 a_0$ (ce qui correspond à la région dehors du puits de potentiel), nous avons utilisé une autre formule proposée aussi par Siska (1980):

$$U_A(R) = U_X(R) + 177.794 \exp(-1.889 R) \quad (1.4.27)$$

Pour $R > 5.6 a_0$, nos potentiels ont un comportement de type $\frac{\alpha_d}{2R^4}$, ce qui correspond au modèle adopté par Hennecart et Masnou-Seeuws (1985).

Dans la figure I.3, on présente les courbes de l'ion moléculaire HeNe^+ , que nous avons fitté.

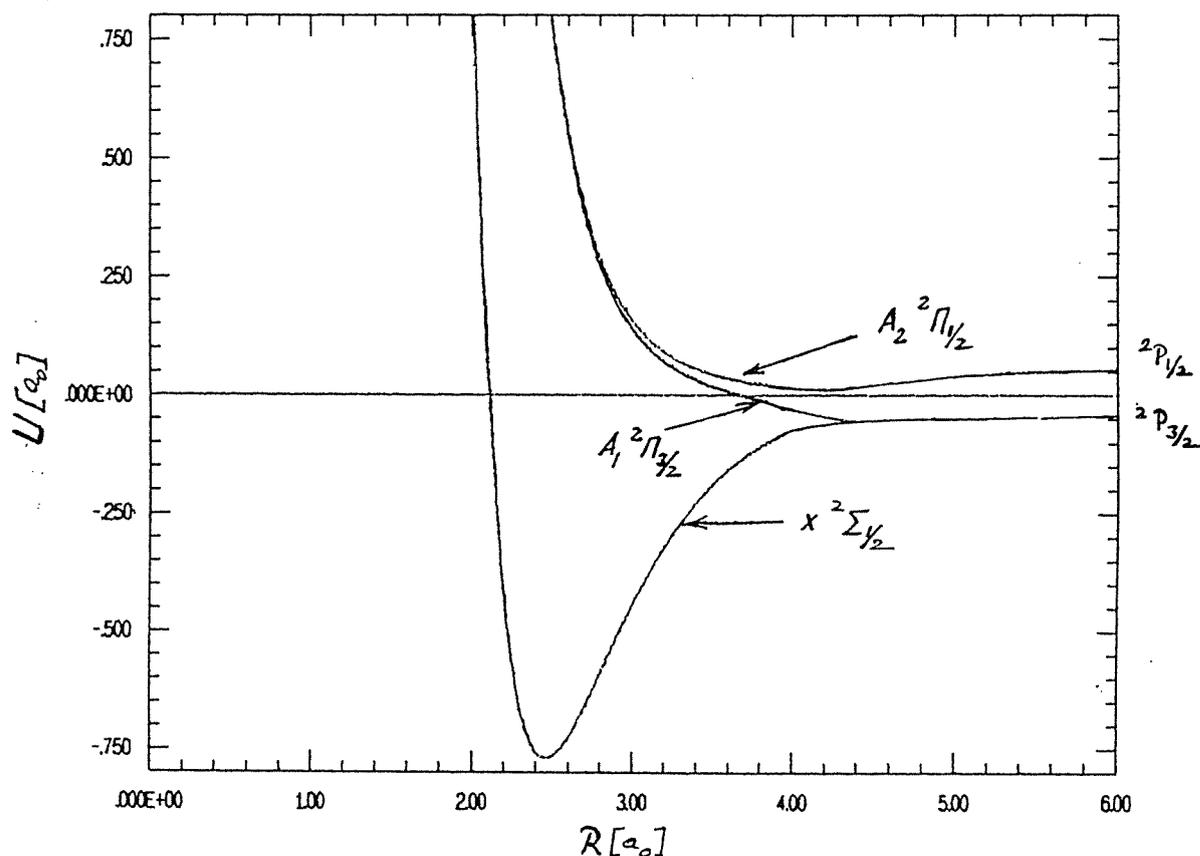


Figure I.3 Les états de la quasimolécule HeNe^+

La courbe moléculaire $U_A(R)$ est connue avec imprécision pour $R < 3 a_0$, ce qui implique que le potentiel $W_\pi(R)$, qui est le plus sensible à la variation de potentiel moléculaire $U_A(R)$, soit connu avec une certaine imprécision dans cette région. Nos tests ont montré que le potentiel $W_\sigma(R)$ n'est pratiquement pas affecté, par cette imprécision. Dans la figure I.4, on présente deux variations possibles du potentiel $W_\pi(R)$ obtenues avec deux choix de courbes $U_A(R)$, pour des distances internucléaires inférieures à $3 a_0$.

*Potentiels electrostatiques
pour $Ne^+(2p^5)-He(^1S_0)$*

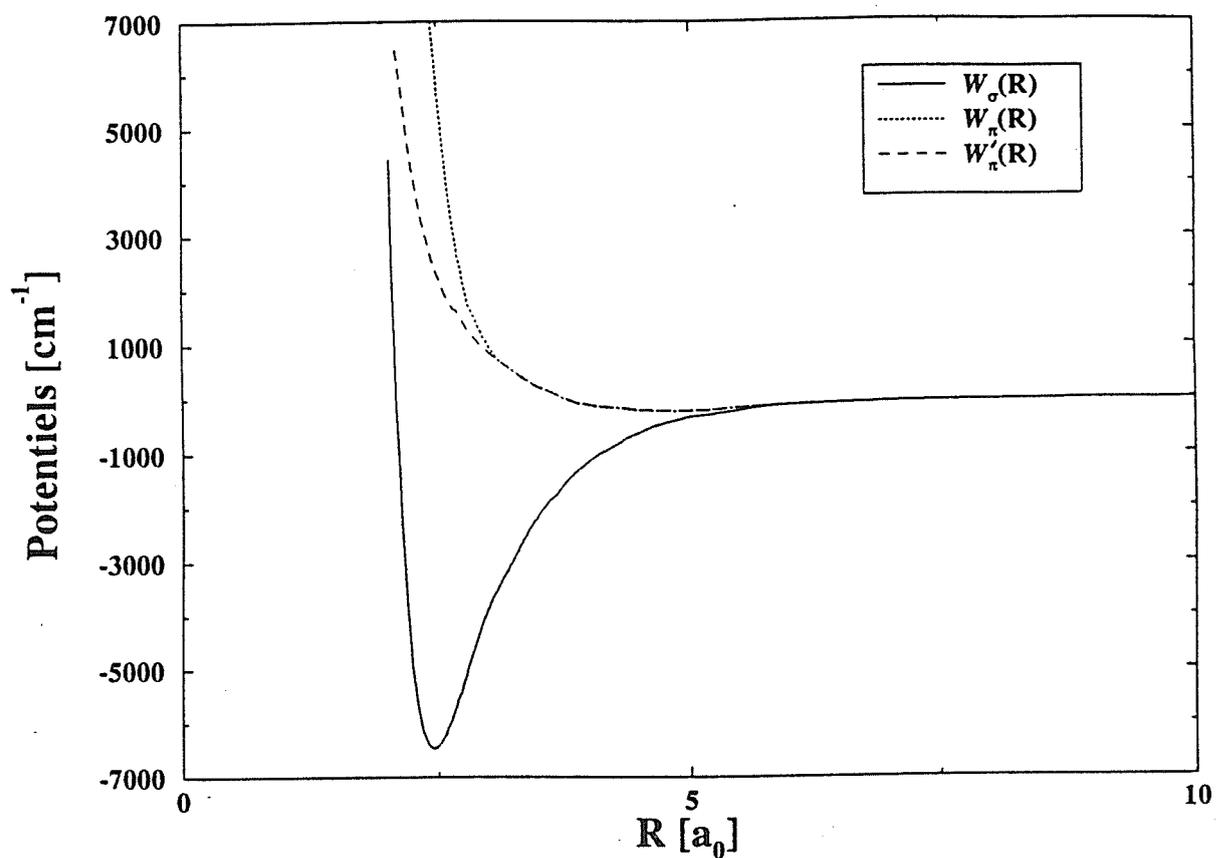


Figure I.4 Choix possibles dans la variation à très courte portée, des potentiels coeur-coeur pour $HeNe^+$

C. Discussion sur les potentiels électrostatiques $W_{\sigma}(R)$ et $W_{\pi}(R)$
pour la région à très courte portée

Nous choisissons de travailler avec les potentiels électrostatiques $W_{\sigma}(R)$ et $W_{\pi}(R)$ (voir la figure I.4), qu'on les donne dans le tableau I.4. Dans la figure I.5, nous comparons le terme coeur-coeur que nous utiliserons, avec celui qui a été proposé par Manders et.al (1988a) et utilisé dans les travaux du groupe d'Eindhoven (voir Manders et.al 1988a et 1989, Boom et.al 1994 et 1995).

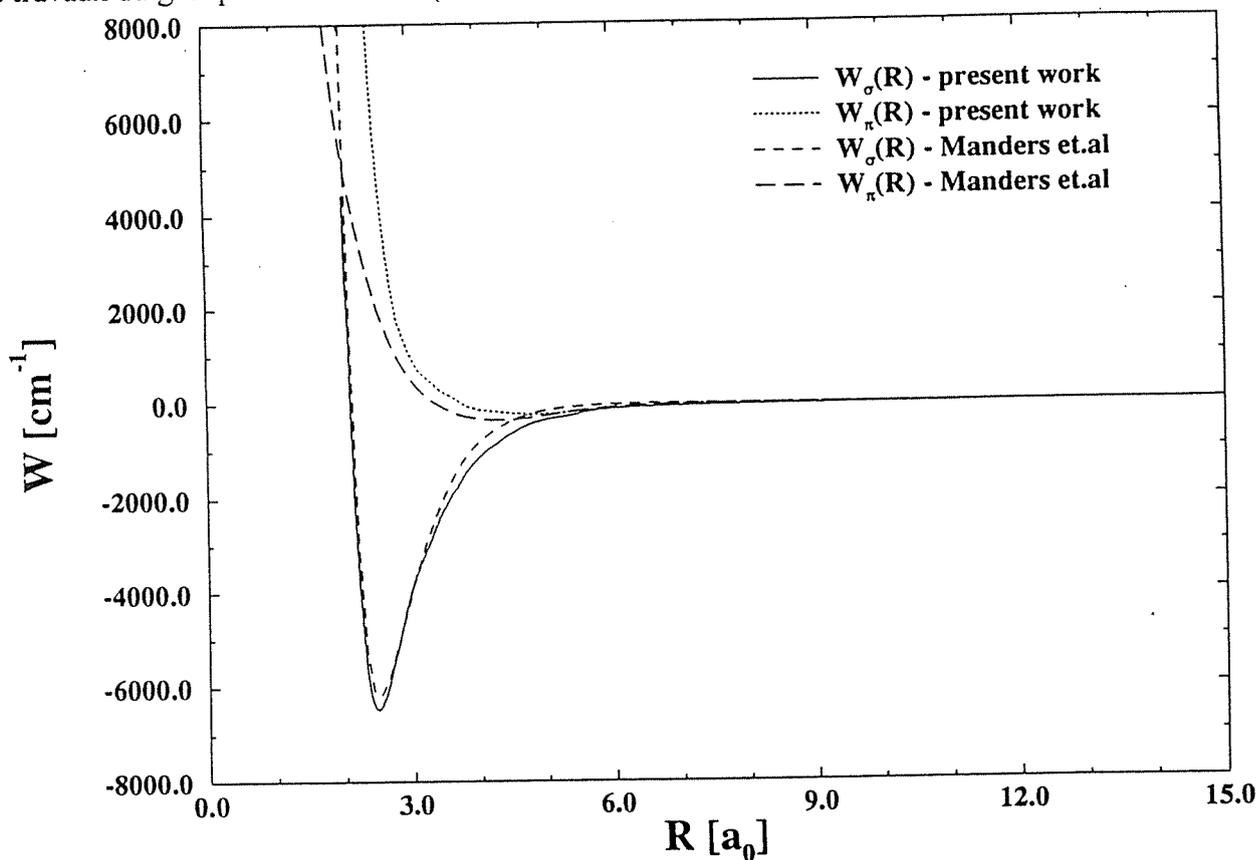


Figure I.5 Comparaison entre nos potentiels coeur-coeur
et ceux proposés par Manders et.al (1988a)

On observe qu'il y a des différences entre les deux sets de courbes, dans la région à très courte portée. Les potentiels de Manders et.al (1988a) varient différemment de nos potentiels, surtout pour des distances internucléaires comprises entre 4 a_0 et 6 a_0 . Dans cette region nos

Tableau I.4 Les potentiels électrostatiques $\text{Ne}^+(2p^5)+\text{He}$
 ($W_\sigma(\text{R})$ et $W_\pi(\text{R})$). Pour $\text{R} > 5.6 a_0$, on présente les valeurs
 de Hennecart et Masnou-Seeuws (1985).

$\text{R}[a_0]$	$W_\sigma(\text{R}) [\text{cm}^{-1}]$	$W_\pi(\text{R}) [\text{cm}^{-1}]$
2.00	6430.8	38257.8
2.10	- 161.3	26110.4
2.25	- 4930.3	14756.6
2.50	- 6422.9	5709.1
2.75	- 5273.8	2151.1
2.90	- 4363.8	1135.1
3.20	- 1189.3	575.1
3.54	- 2121.2	193.6
3.95	- 1217.9	-101.6
4.22	- 895.3	-159.7
4.50	- 618.6	- 208.1
4.76	- 436.3	- 215.3
4.90	- 371.8	- 209.7
5.25	- 283.9	- 199.8
5.50	- 215.3	- 165.9
5.75	- 138.8	- 138.8
6.00	- 117.1	- 117.1
6.50	- 85.0	- 85.0
7.00	- 63.2	- 63.2
7.50	- 47.9	- 47.9
8.00	- 37.1	- 37.1
8.50	- 29.1	- 29.1
9.00	- 23.1	- 23.1
9.50	- 18.6	- 18.6
10.00	- 15.2	- 15.2
11.00	- 10.4	- 10.4
12.00	- 7.3	- 7.3
13.00	- 5.3	- 5.3
14.00	- 3.9	- 3.9
15.00	- 3.0	- 3.0
16.00	- 2.3	- 2.3
17.00	- 1.8	- 1.8
18.00	- 1.4	- 1.4
19.00	- 1.2	- 1.2
20.00	- 0.9	- 0.9

potentiels sont $|W_\sigma(R)| > |W_\pi(R)|$, tandis que ceux de Manders et al (1988a) se croisent. On justifie notre choix, d'une part par l'accord avec les données spectroscopiques de Dabrowski et Herzberg (1978) et d'autre part par des arguments physiques: on s'attend pour des raisons intuitives à ce que le potentiel $W_\pi(R)$ ait une portée moins grande que le potentiel $W_\sigma(R)$; à des distances moyennes (comme celles comprises entre $4 a_0$ et $6 a_0$), on s'attend à ce que l'orbital σ soit plus perturbé que l'orbitale π , ce qui est en accord avec le modèle électrostatique intuitif proposé par Manders et al (1988a). Dans ce modèle, l'interaction entre $\text{Ne}^+(2p^5)$ et He est vue comme l'interaction entre une charge positive de symétrie '2p' (un 'trou') entourée d'un nuage électronique de symétrie sphérique créé par six électrons '2p' et la charge négative du nuage électronique sphérique de He (voir la figure I.6).

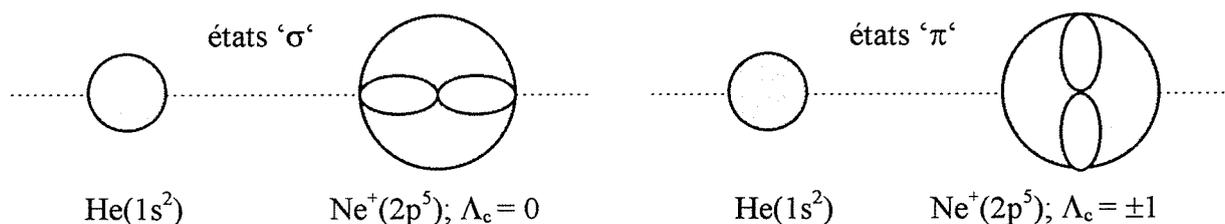


Figure I.6 Modèle électrostatique intuitif basé sur la distribution de la charge électronique, pour la description de l'interaction électrostatique He + Ne⁺

Dans la description générale de la méthode du potentiel modèle, nous avons dit que le modèle n'était valable que si les fonctions d'onde associées aux deux coeurs ne se recouvraient pas, ou si ce recouvrement était limité à leur partie asymptotique. En analysant les potentiels $W_\sigma(R)$ et $W_\pi(R)$, nous voyons qu'on ne peut certainement pas les représenter par la somme d'un terme d'échange et d'un terme de polarisation, au dessous de $R = 3.5 a_0$ (distance qu'on va noter ensuite par $R_{critique}$), ce qui nous a conduit de définir cette distance comme une estimation de la limite au dessous de laquelle, le modèle n'est certainement pas valable. Nous vérifierons donc, que les calculs dynamiques ne sont pas affectés par la description de la région à très courte portée de $R < 3.5 a_0$; dans le domaine d'énergie que nous considérons, la distance d'approche minimum se situe à environ $2 a_0$.

1.5 Les potentiels adiabatiques des quasimolécules

Ne*(2p⁵3s) - He et Ne*(2p⁵3p) - He

On résume les potentiels électrostatiques pour les deux quasimolécules Ne*(2p⁵3s) - He et Ne*(2p⁵3p) - He dans les figures I.7 et respectivement, I.8. Les deux zones qui sont indiquées sur les figures, correspondent au calcul de Hennecart et Masnou-Seeuws (1985) (voir *zone 1*) et au calcul présent (voir *zone 2*). Sur ces figures, nous indiquons aussi le domaine d'énergies de collision pour lequel on fera des calculs de dynamique. On rappelle que ces potentiels correspondent au calcul dans l'ordre zéro des perturbations. Si on introduit dans l'ordre un, l'interaction bi-électronique de l'atome de Ne et le spin des électrons, nous pouvons calculer les potentiels moléculaires pour les deux systèmes, par la résolution de l'équation de Schrödinger (1.1.1). Dans l'hamiltonien électronique (1.1.3), on introduit un potentiel modèle qui est somme des potentiels effectifs uniélectroniques: $V_{\text{int}}\left(\vec{R}-\vec{r}_a\right)+W_{cc}\left(\vec{R}\right)$, que nous avons discuté auparavant:

$$H_{el}\left(\vec{r},\vec{R}\right)=H_a\left(\vec{r}\right)+V_{\text{int}}\left(\vec{R}-\vec{r}_a\right)+W_{cc}\left(\vec{R}\right) \quad (1.5.1)$$

où $H_a\left(\vec{r}\right)$ représente la somme des hamiltoniens atomiques de deux atomes.

Nous avons construit la matrice de l'hamiltonien électronique, dans la base des fonctions d'onde $\phi_i\left(\vec{r},\vec{R}\right)$ définie par l'expression (1.2.2). Nous considérons que le couplage spin-orbite atomique de Ne* n'est pas modifié par la présence de He et donc, que cette base est indépendante de R. Nous obtenons les potentiels adiabatiques, par la diagonalisation de cette matrice.

Parce que dans la base diabatique $\phi_i\left(\vec{r},\vec{R}\right)$ choisie, l'interaction électrostatique couple seulement les états électroniques de même Ω_i , et donc:

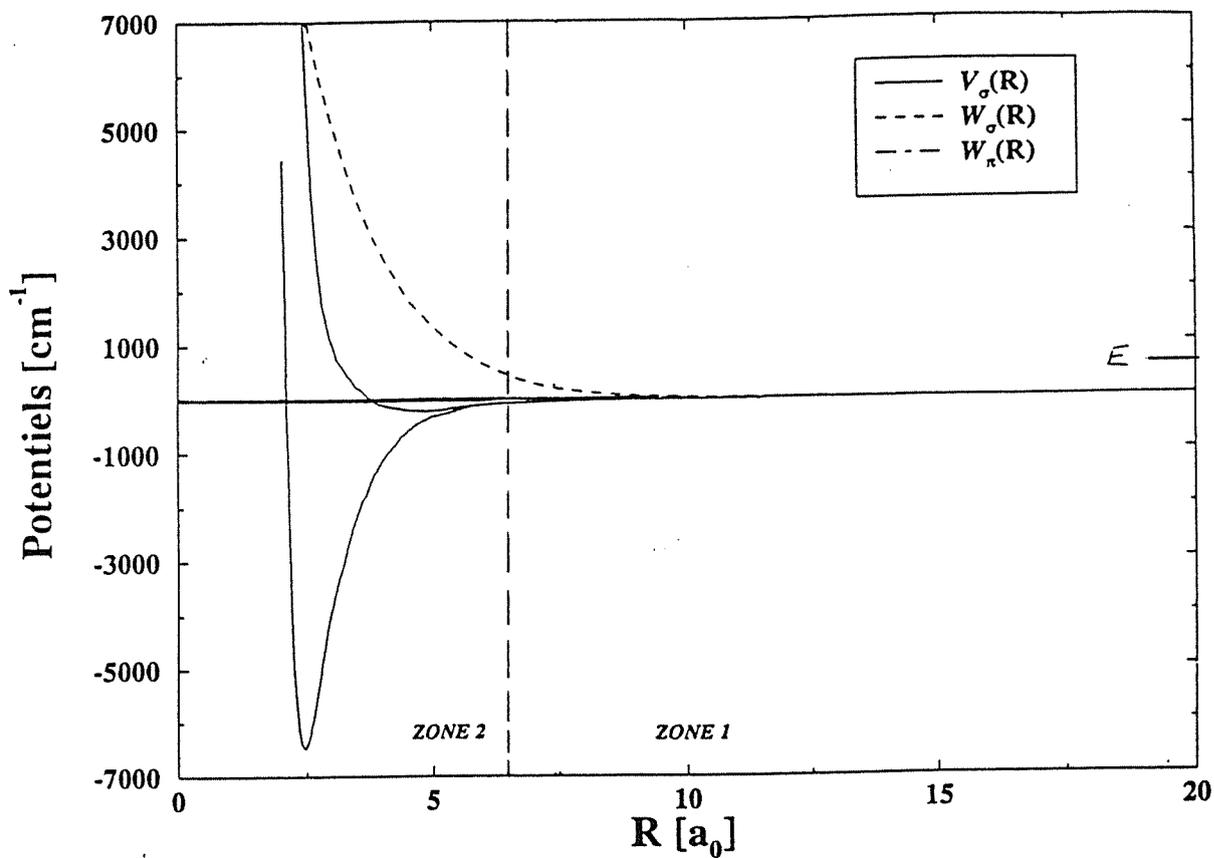


Figure I.7 Les potentiels électrostatiques pour le système $\text{Ne}^*(2p^5 3s) + \text{He}(^1S_0)$

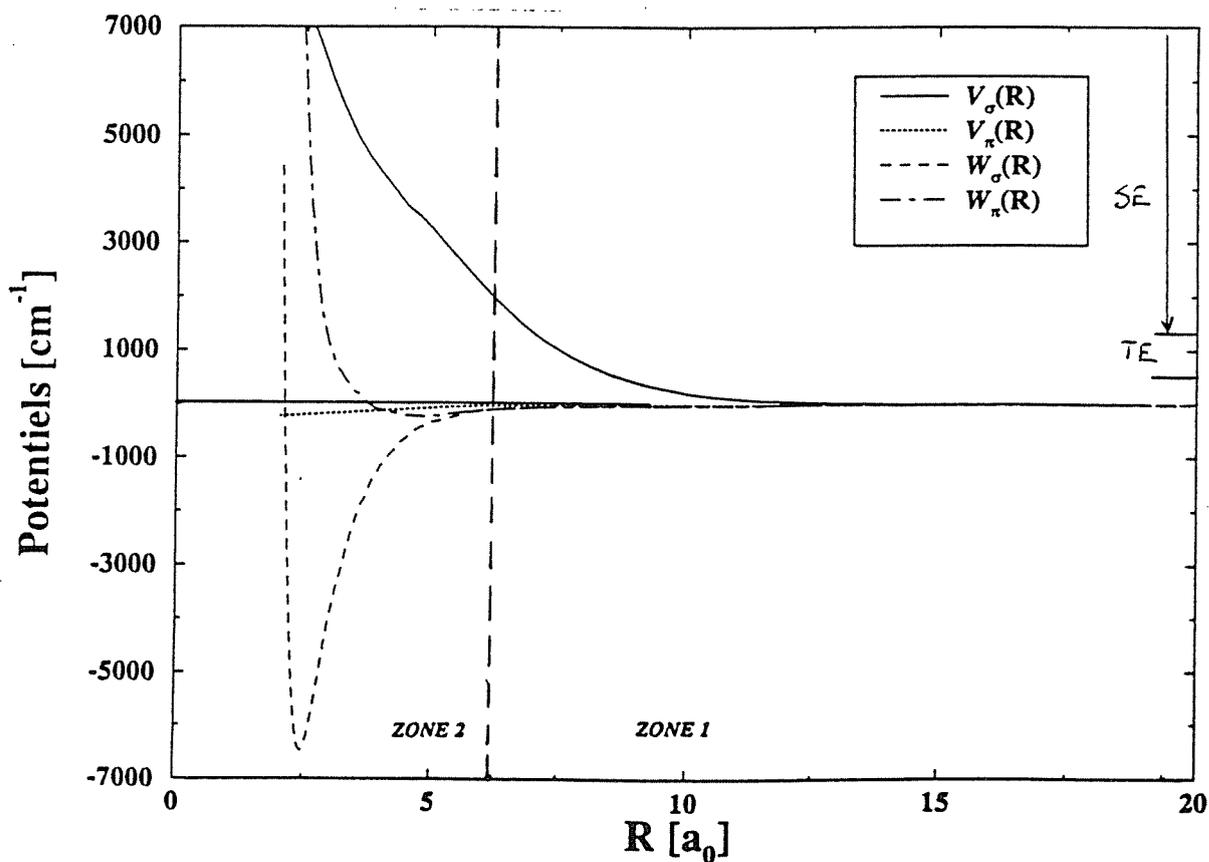


Figure I.8 Les potentiels électrostatiques pour le système $\text{Ne}^*(2p^5 3p) + \text{He}(^1S_0)$

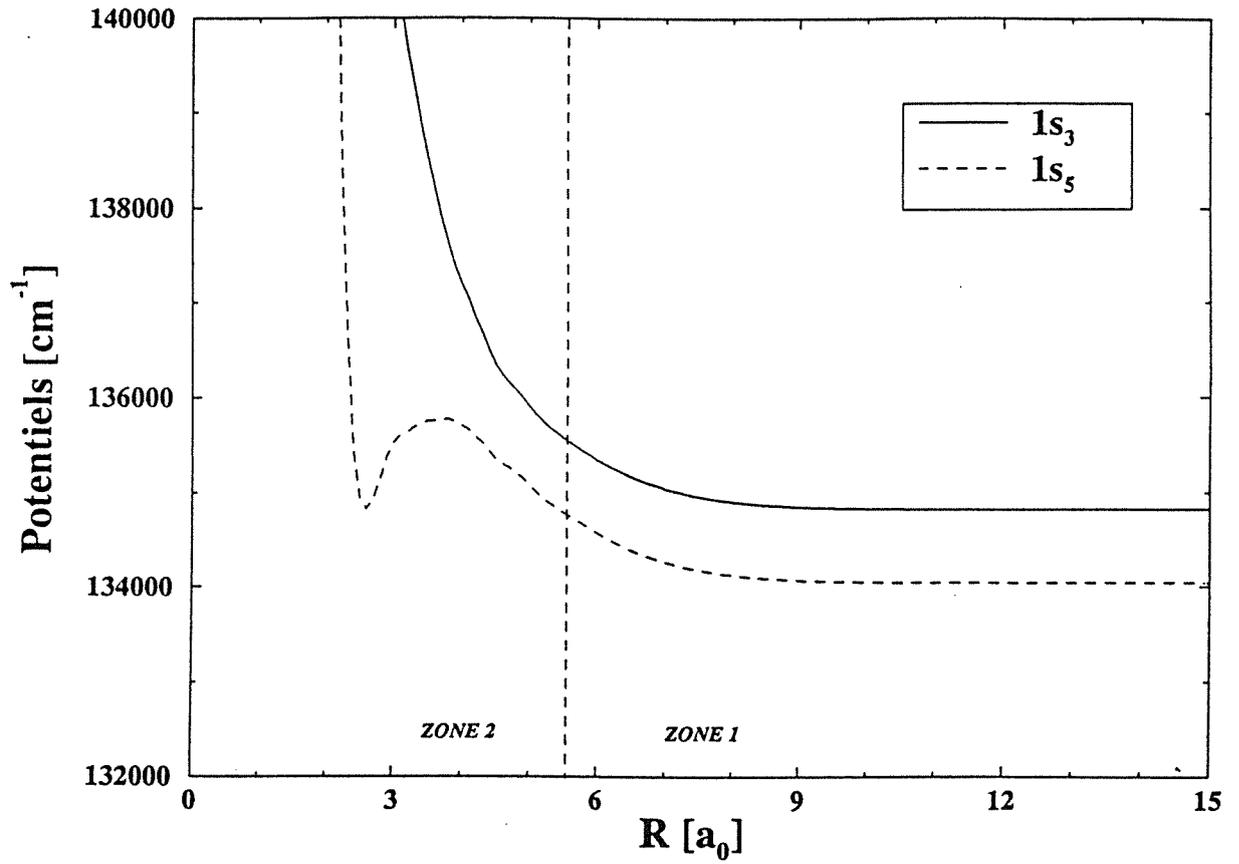
$$\left\langle \phi_i \left(\vec{r}, R \right) \left| V_{\text{int}} \left(\vec{R} - \vec{r}_a \right) + W_{cc} \left(\vec{R} \right) \right| \phi_j \left(\vec{r}, R \right) \right\rangle \neq 0 \quad (1.5.2)$$

pour $\Omega_i = \Omega_j$ et quelque soit J_i et J_j , on va classifier les courbes adiabatiques d'après la valeur de Ω .

On présente dans les figures I.9 et I.10, les courbes adiabatiques moléculaires pour les systèmes $\text{Ne}^*(2p^53s) - \text{He}$ et respectivement, $\text{Ne}^*(2p^53p) - \text{He}$. Les états adiabatiques de $\Omega = 0$ ont été classifiées d'après la valeur de la parité des états électroniques moléculaires: $(-1)^{J(\alpha_i)+l+l_c}$. (qui est la valeur propre de l'opérateur associé à l'opération géométrique de réflexion par rapport à un plan quelconque qui contient l'axe internucléaire, voir l'Annexe A). En conséquence, on a des états de $\Omega = 0^-$ et $\Omega = 0^+$, qui n'interagissent pas. La référence énergétique pour ces courbes, c'est le niveau fondamental de l'atome de Ne. Comme dans les figures I.7 et I.8, nous avons indiqué dans les figures I.9 et I.10, les deux zones qui correspondent aux calculs de Hennecart et Masnou-Seeuws (1985) (*zone 1*) et à nos calculs (*zone 2*).

La comparaison qu'on a fait entre le temps caractéristique du couplage spin-orbite et le temps caractéristique des noyaux, dans l'Introduction générale à ce mémoire, permet de dire que dans le domaine d'énergie de collision que nous analyserons dans la suite, les systèmes $\text{Ne}^*(2p^53s) - \text{He}$ et $\text{Ne}^*(2p^53p) - \text{He}$ peuvent être décrites par les courbes moléculaires qui sont construites en tenant compte de l'interaction spin-orbite, donc caractérisées par le numéro quantique Ω . Mais, pour des énergies de collision supérieures à 1 eV, le temps caractéristique de collision est comparable avec le temps caractéristique de la structure fine (voir l'Introduction générale) et donc, le moment de spin des électrons n'a plus le temps de se coupler avec le moment orbital total. Dans ce cas, les potentiels qui décrivent la collision sont les potentiels électrostatiques de symétrie σ et π , discutés dans les paragraphes précédents.

48
sous-espace: $\Omega = 0^-$



sous-espace: $\Omega = 0^+$

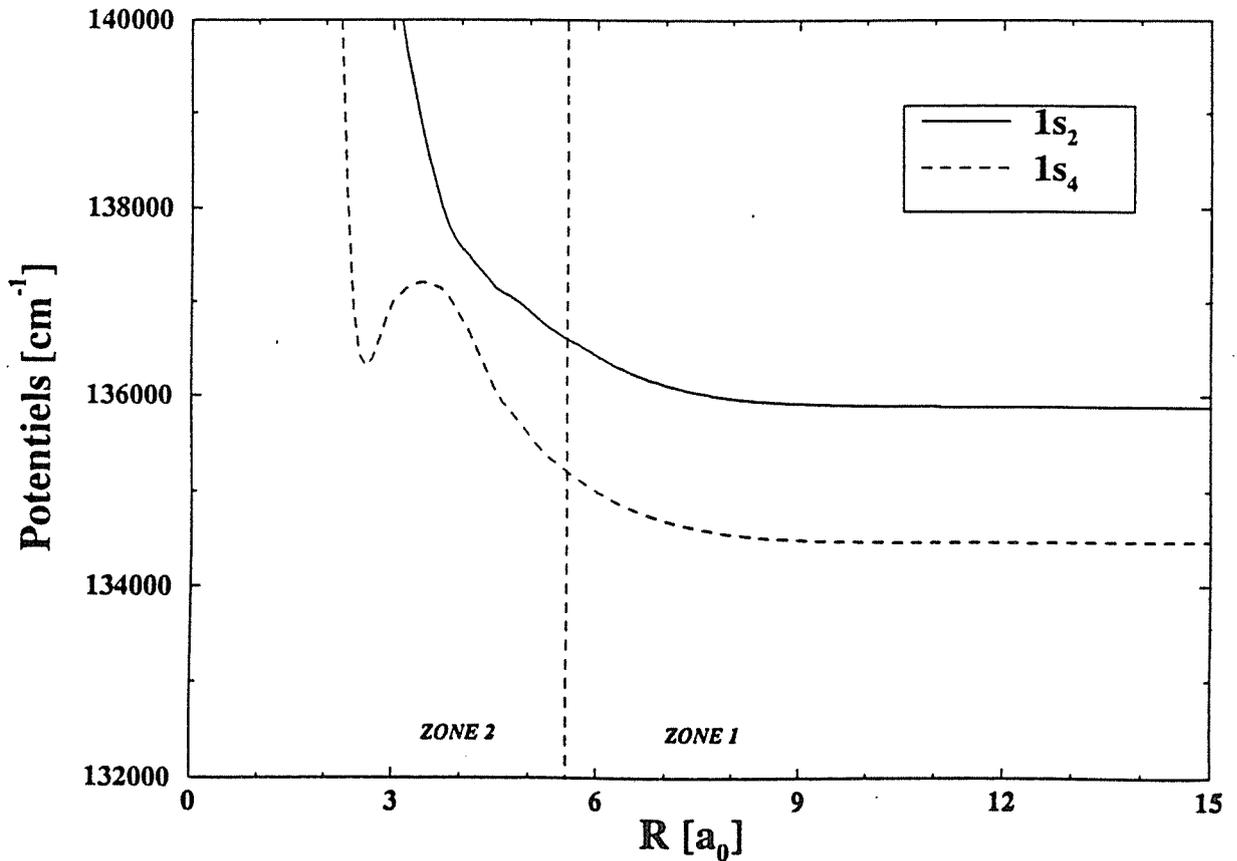


Figure I.9 Les potentiels adiabatiques pour le système $\text{Ne}^*(2p^53s) + \text{He}(^1S_0)$

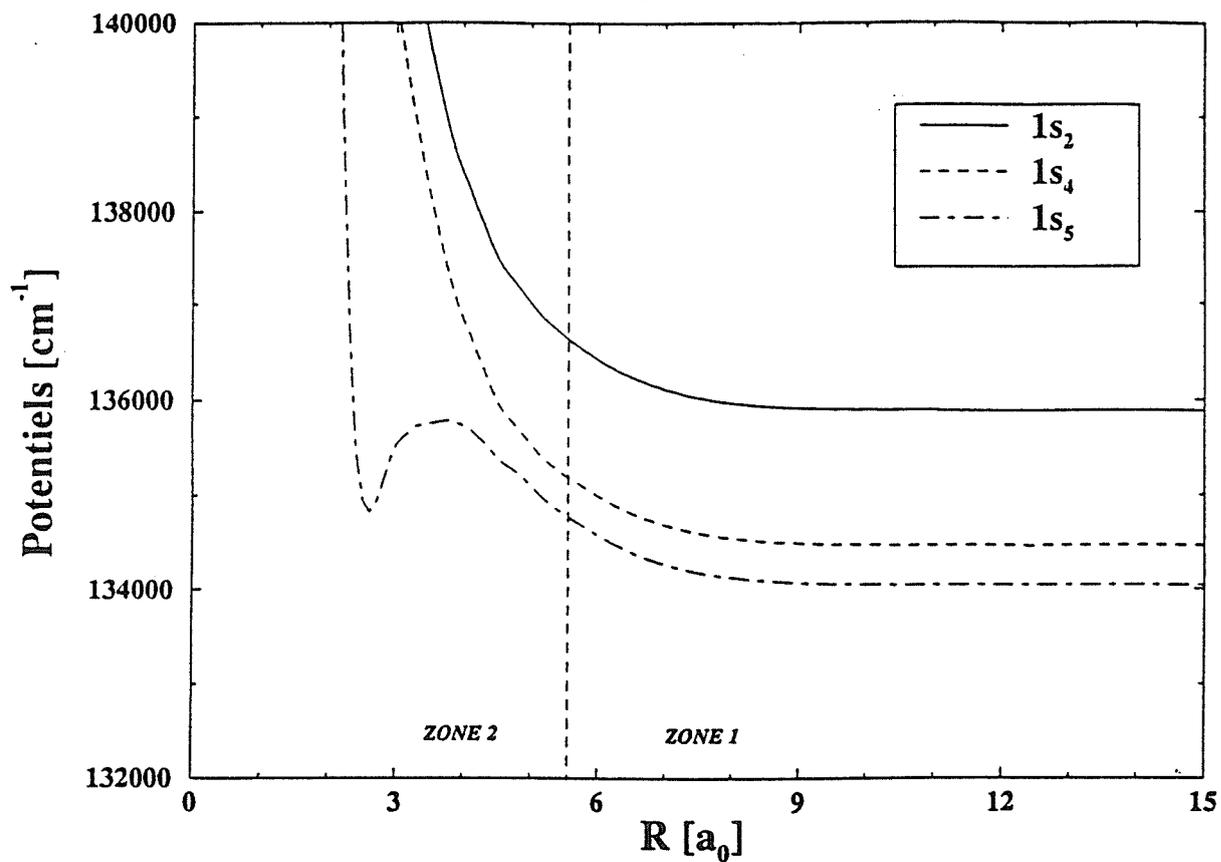
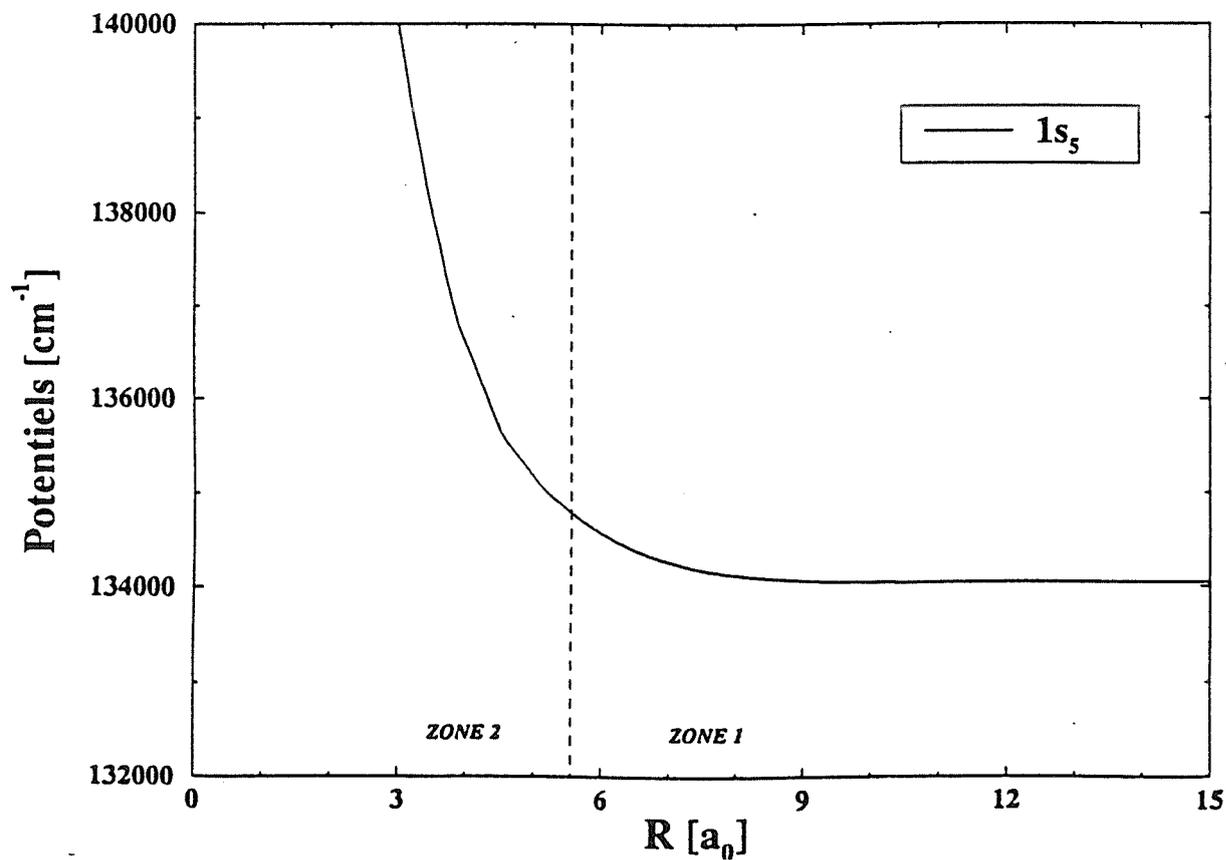
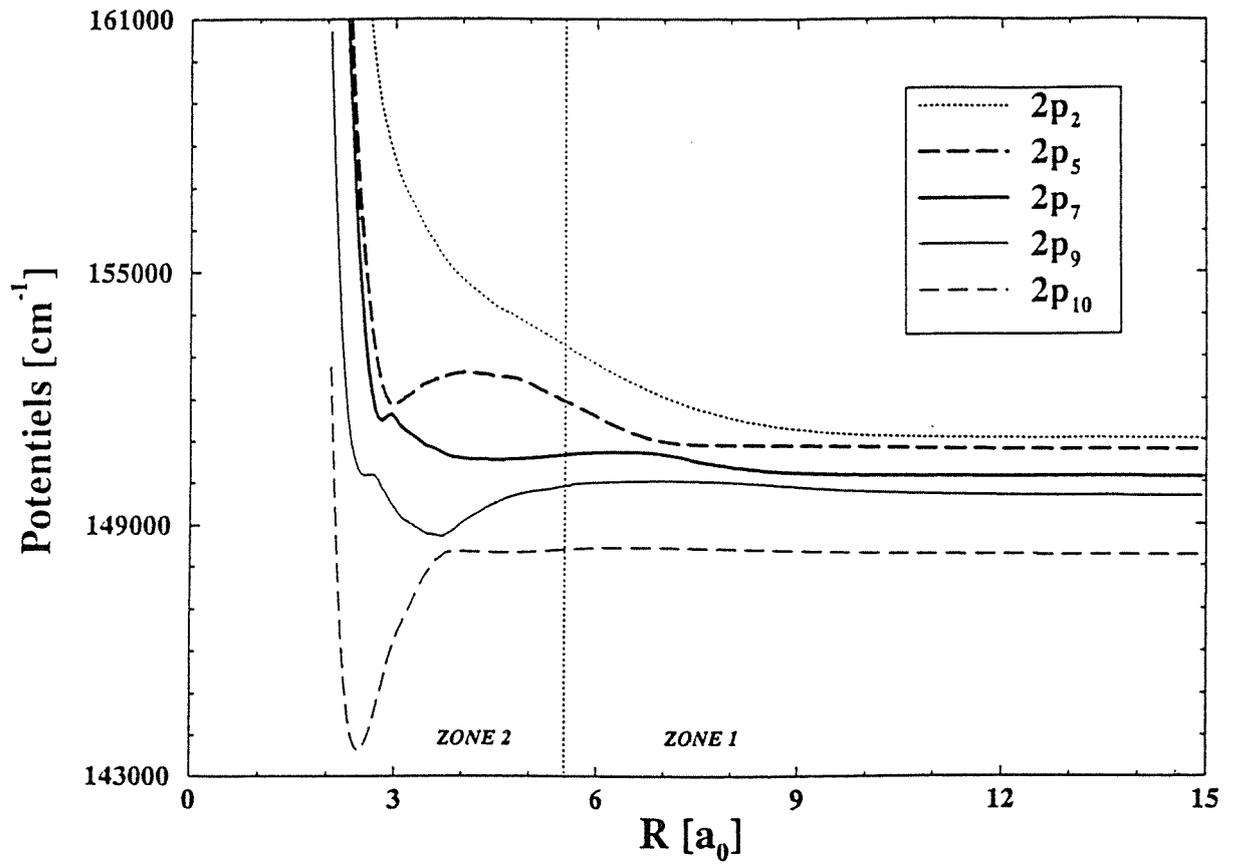
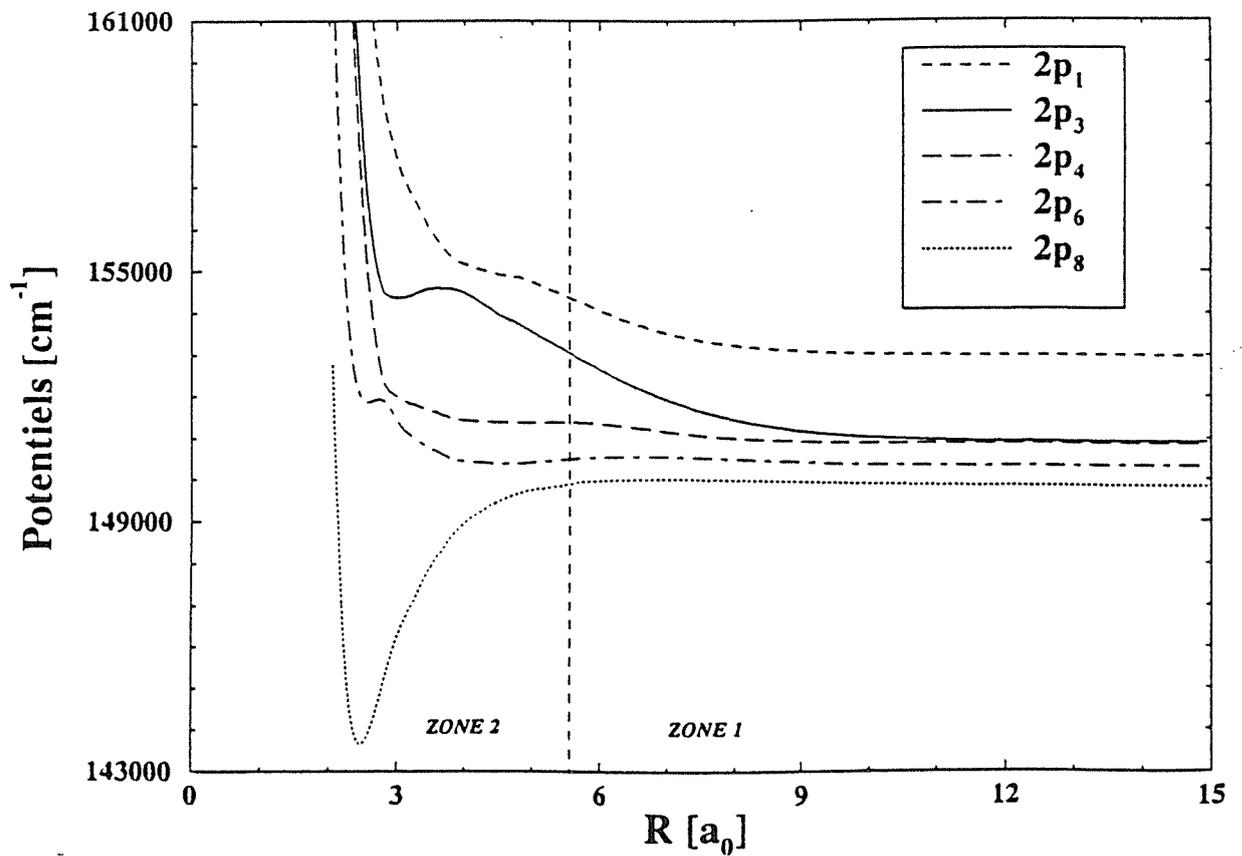
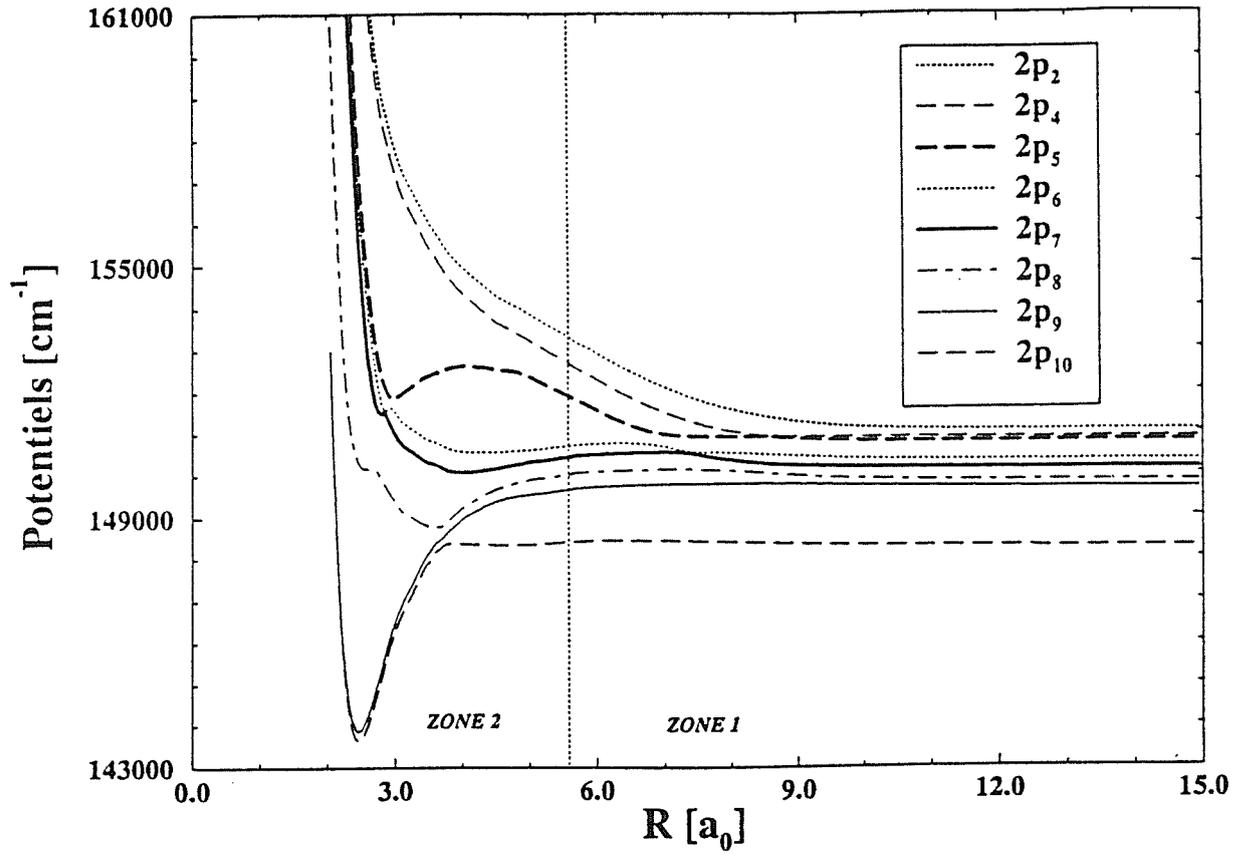
sous-espace: $\Omega = 1$ *sous-espace: $\Omega = 2$* 

Figure I.9 Les potentiels adiabatiques pour le système $\text{Ne}^{\circ}(2p^53s) + \text{He}(^1S_0)$

sous-espace: $\Omega = 0^-$ *sous-espace: $\Omega = 0^+$* Figure L.10 Les potentiels adiabatiques pour le système $\text{Ne}^*(2p^33p) + \text{He}(^1S_0)$

sous-espace: $\Omega = 1$



sous-espaces: $\Omega = 2$ et 3

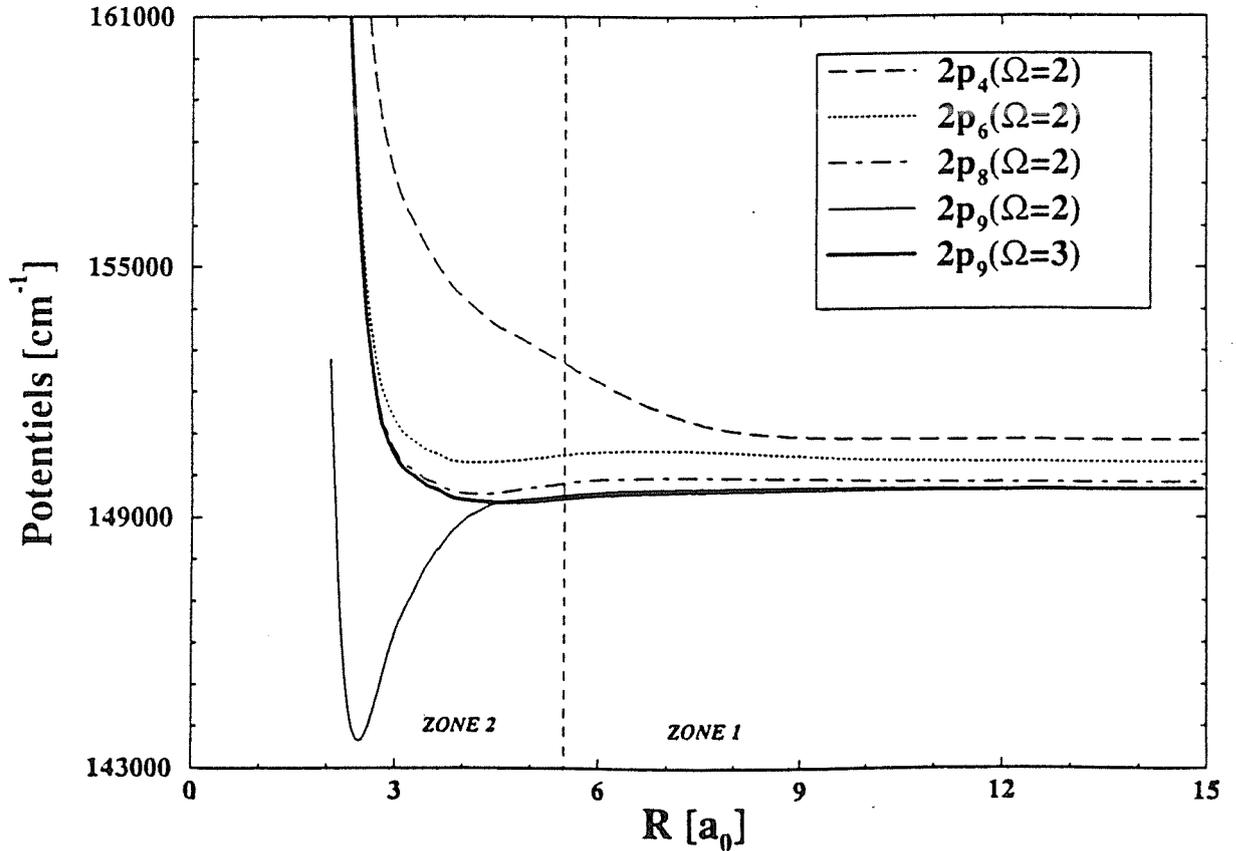


Figure L10 Les potentiels adiabatiques pour le système $\text{Ne}^*(2p^53p) + \text{He}(^1S_0)$

1.6 Application au système quasimoléculaire $\text{Ar}^*(3p^54p) - \text{He}$

Un étude similaire au celui fait par Hennecart et Masnou-Seeuws (1985) sur le système $\text{Ne}^*(2p^53p) - \text{He}$ a été réalisé par Kucal et.al (1989) sur le système $\text{Ar}^*(3p^54p) - \text{He}$. Ils ont proposé des potentiels moléculaires pour des distances internucléaire supérieures à $6 a_0$, par l'application de la méthode du potentiel modèle. Les deux systèmes peuvent être décrits de la même manière. Pour décrire l'interaction électrostatique dans la région à très courte portée ($R < 6 a_0$), on peut appliquer en principe, le même point de vue que auparavant. Le fait qu'il y avait des potentiels moléculaires pour l'ion HeAr^+ obtenus par Dabrowski et.al (1981) par des mesures spectroscopiques, nous a suggéré d'appliquer les résultats obtenus dans le sous-chapitre 1.4.B (où nous avons discuté l'extraction des potentiels électrostatiques, à partir des potentiels moléculaires). Par l'application des formules (1.4.23) et (1.4.24) et en utilisant les courbes moléculaires des états $X^2\Sigma_{1/2}$ et $A_2^2\Pi_{1/2}$, fitté d'après les mesures de Dabrowski et.al (1981), nous avons pu obtenir les potentiels coeur-coeur $W_\sigma(R)$ et $W_\pi(R)$, qu'on les présente dans la figure I.11. Le domaine d'extrapolation des potentiels dans la région à très courte portée est limité à $R = 3.8 a_0$, à cause de la variation fortement répulsive des courbes adiabatiques de l'ion moléculaire HeAr^+ (voir Dabrowski et.al, 1981).

Pour les potentiels $V_\sigma(R)$ et $V_\pi(R)$ (qui correspondent à l'interaction électrostatique entre l'électron externe '4p' et He), dans la région $R < 6 a_0$, nous avons fait une simple extrapolation exponentielle.

Dans le tableau I.5, on donne les potentiels électrostatiques que nous avons calculé, jusqu'à $R = 7.5 a_0$. Pour $R \geq 7.5 a_0$, nous avons trouvé que l'interaction coeur-coeur est décrite par les forces de polarisation et donc on a:

$$W_\sigma(R) = W_\pi(R) = -\frac{\alpha_d}{2R^4} \quad (1.6.1)$$

où α_d est la polarisabilité dipolaire de He, tandis que les potentiels qui décrivent l'interaction $e^-(4p) + \text{He}$ sont donnés pour ces distances internucléaires, dans le tableau 5 de l'article de Kucal et.al (1989).

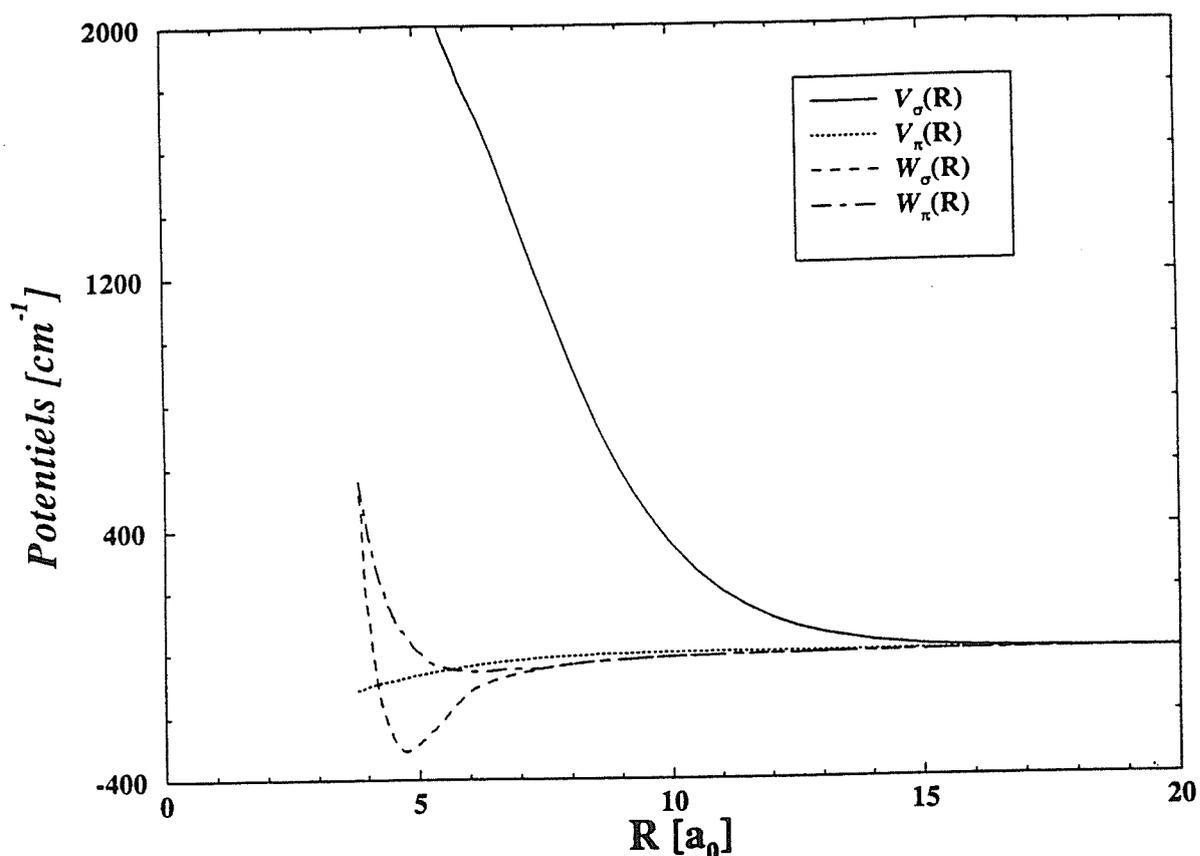


Figure I.11 Les potentiels électrostatiques pour la quasimolécule $\text{Ar}^*(3p^54p) - \text{He}$

Tableau I.5 Les potentiels électrostatiques $e^-(4p)+\text{He}$ ($V_\sigma(R)$ et $V_\pi(R)$)

$\text{Ar}^+(3p^5)+\text{He}$ ($W_\sigma(R)$ et $W_\pi(R)$), pour la région à courte portée.

$R[a_0]$	$V_\sigma(R)$ [cm^{-1}]	$V_\pi(R)$ [cm^{-1}]	$W_\sigma(R)$ [cm^{-1}]	$W_\pi(R)$ [cm^{-1}]
3.8	2888.1	-115.0	515.5	558.4
4.0	2763.8	-104.0	157.7	406.6
4.3	2587.3	-90.0	-182.5	205.6
4.5	2475.9	-85.0	-269.0	116.8
4.7	2369.3	-77.5	-308.3	65.9
4.9	2267.3	-70.0	-295.7	18.7
5.1	2169.7	-64.0	-270.5	-93.7
5.3	2076.3	-58.0	-241.2	-35.2
5.5	1986.9	-53.0	-206.9	-44.4
5.7	1901.4	-48.0	-167.1	-52.0
6.0	1779.9	-39.8	-118.4	-55.9
6.25	1693.0	-34.5	-98.8	-55.3
6.5	1593.4	-29.7	-85.1	-55.5
6.75	1485.4	-25.3	-73.6	-51.1
7.0	1373.0	-21.4	-62.6	-50.4
7.5	1147.1	-14.9	-48.1	-48.1

Chapitre II

**Traitement quantique de la collision $\text{Ne}^* + \text{He}$.
Application du formalisme des équations couplées**

2.1 Généralités

Dans ce chapitre, nous allons présenter une description complètement quantique des collisions entre Ne^* excité sur un des niveaux de la configuration $2p^5 3s$ ou $2p^5 3p$ et un atome de He dans l'état fondamental. Notre but est de calculer les sections efficaces du transfert de populations entre des états de structure fine $|\alpha_i; J_i\rangle$ ou Zeeman $|\alpha_i; J_i M_i\rangle$ de Ne, induits par la collision avec He.

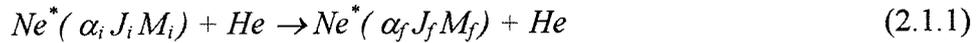
La théorie de la collision est formulée en termes des états électroniques moléculaires de la quasimolécule $\text{Ne}^* + \text{He}$. Elle a été beaucoup développée depuis les années '60. On peut citer quelques articles apparus à ce sujet: par exemple Thorson (1961), Reid et Dalgarno (1969), Reid (1973), Mies (1973), Launay et Roueff (1977), Alexander et al (1977), Singer et al. (1983), Alexander et Pouilly (1989), Nikitin et Umanskii (1984), Manders et al (1988a), Hickman et al (1993) et Zygelman et al (1994). Ces articles nous ont servi dans la construction du formalisme quantique qu'on va présenter ensuite. Dans la théorie moléculaire les processus de transfert de population existent à cause des couplages entre les états électroniques moléculaires et des couplages entre le mouvement des électrons et celui des noyaux.

Parce que l'hamiltonien électronique total $H_{el}(\vec{r}, \vec{R})$ dépend seulement de la distance relative entre les deux atomes, on décrit la collision comme la diffusion d'une particule de masse réduite μ dans un potentiel central (voir par exemple Joachain 1987, chapitre III). Pour le système $\text{Ne}^* + \text{He}$, le potentiel central est représenté par les opérateurs $V_{int}(\vec{R} - \vec{r}_a) + W(\vec{R})$ et il a été discuté en détail, dans le chapitre I.

Parce que le mouvement de translation du centre de masse (CM) par rapport à une origine quelconque, n'apporte pas d'informations supplémentaires pour la description de la collision, on choisit l'origine du système de référence dans le CM.

Dans un traitement quantique du mouvement des noyaux, on ne peut pas parler d'une trajectoire bien définie, car cela signifierait de connaître à chaque instant la position et la vitesse de la particule μ . Or, le principe d'incertitude de Heisenberg dit que cette détermination simultanée n'est pas possible. Il en est de même pour l'énergie de collision et l'instant de collision. Dans un calcul quantique, seulement l'énergie et le nombre d'onde de la particule sont connues. Cela revient à étudier un fluide de probabilité en régime d'écoulement permanent.

On commence le traitement théorique par l'étude de la collision:



La méthode qu'on applique pour calculer les sections efficaces du transfert de population entre les deux niveaux atomiques, consiste à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps en propageant la solution le long de R:

$$H\left(\vec{r}, \vec{R}\right) \psi_{sys}\left(\vec{r}, \vec{R}\right) = E \psi_{sys}\left(\vec{r}, \vec{R}\right) \quad (2.1.2)$$

où E est l'énergie totale du système;

\vec{r} est la coordonnée électronique et \vec{R} représente le vecteur internucléaire;

$H\left(\vec{r}, \vec{R}\right)$ représente le hamiltonien de l'ensemble de deux atomes; il est la somme de

l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux $T_N\left(\vec{R}\right)$ et de l'opérateur de l'énergie totale

électronique $H_{el}\left(\vec{r}; \vec{R}\right)$:

$$H\left(\vec{r}, \vec{R}\right) = T_N\left(\vec{R}\right) + H_{el}\left(\vec{r}; \vec{R}\right) \quad (2.1.3)$$

$\psi_{sys}\left(\vec{r}, \vec{R}\right)$ est la fonction d'onde totale de deux atomes.

L'équation de Schrödinger (2.1.2) peut être simplifiée, si on tient compte des constantes de mouvement pour la collision. Le moment cinétique total \vec{P} , ainsi que sa projection P_z sur l'axe de quantification (quelque soit l'orientation de cette axe) se conservent pendant la collision.

Le moment cinétique total \vec{P} représente la somme du moment de rotation des noyaux \vec{N} et du moment électronique total \vec{J} :

$$\vec{P} = \vec{N} + \vec{J} \quad (2.1.4)$$

Sa projection P_z sur l'axe de quantification est:

$$P_z = N_z + J_z \quad (2.1.5)$$

On a les relations de commutation suivantes:

$$\left[H, \vec{P}^2 \right] = 0 \quad \text{et} \quad [H, P_z] = 0 \quad (2.1.6)$$

En conséquence, on peut développer la fonction d'onde du système, sur les fonctions propres des opérateurs qui représentent les constantes de mouvement:

$$\psi_{sys}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{P, M_P} \Psi_{P, M_P}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1.7)$$

Pour les opérateurs \vec{P}^2 et P_z on peut écrire les équations aux valeurs propres suivantes:

$$\vec{P}^2 \Psi_{P, M_P}(\vec{r}, \vec{R}) = P(P+1) \Psi_{P, M_P}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1.8)$$

$$P_z \Psi_{P, M_P}(\vec{r}, \vec{R}) = M_P \Psi_{P, M_P}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1.9)$$

On appelle le nombre quantique associé à l'opérateur \vec{P}^2 , comme "*numéro de l'onde partielle P*".

On résout une équation de Schrödinger dans chaque sous-espace défini par la paire de nombres quantiques P et M_P (voir les relations (2.1.6)):

$$H\left(\vec{r}, \vec{R}\right) \Psi_{P, M_P}\left(\vec{r}, \vec{R}\right) = E \Psi_{P, M_P}\left(\vec{r}, \vec{R}\right) \quad (2.1.10)$$

On choisi de développer la fonction d'onde totale du système dans une base de fonctions atomiques $\phi_\gamma\left(\vec{r}\right)$:

$$\Psi_{P, M_P}\left(\vec{r}, \vec{R}\right) = \sum_{\gamma=1}^{N_v} \Psi_{P, M_P; \gamma}\left(\vec{r}, \vec{R}\right) = \sum_{\gamma=1}^{N_v} \Theta_{P, M_P; \gamma}\left(\vec{R}\right) \phi_\gamma\left(\vec{r}\right) \quad (2.1.11)$$

où $\Theta_{P, M_P; \gamma}\left(\vec{R}\right)$ est la fonction d'onde nucléaire et N_v représente le nombre des voies électroniques γ du système $\text{Ne}^* + \text{He}$.

Quel que soit l'axe de quantification, les fonctions électroniques atomiques $\phi_\gamma\left(\vec{r}\right)$ sont choisies comme des fonctions propres des opérateurs \vec{J}^2 et J_z .

Les symétries d'un problème de collision entre deux atomes doivent être aussi considérées: par exemple, la fonction d'onde de chaque voie γ est paire ou impaire selon si elle change ou pas du signe, à une inversion spatiale I_{sp} , par rapport au CM des deux atomes. L'inversion correspond au changement de signe de toutes les coordonnées spatiales. On lui associe un opérateur Π . Cet opérateur commute avec l'hamiltonien total H de deux atomes:

$$[\Pi, H] = 0 \quad (2.1.12)$$

Donc, pour chaque voie γ on a:

$$\Pi \Psi_{P, M_P; \gamma}\left(\vec{r}, \vec{R}\right) = \pi \Psi_{P, M_P; \gamma}\left(\vec{r}, \vec{R}\right) \quad (2.1.13)$$

la valeur propre de la parité étant +1 ou -1, selon le fait que la fonction d'onde $\Psi_{P, M_P; \gamma}\left(\vec{r}, \vec{R}\right)$ change ou pas le signe à l'inversion spatiale.

Il est très important de considérer la parité des états de l'ensemble des deux atomes, parce que dans une collision les transferts de population peuvent se réaliser uniquement dans l'intérieur d'un sous-espace de même parité π . A cause de cela, on doit résoudre séparément une équation de Schrödinger (2.1.10), dans chaque sous-espace de parité π .

Si on exprime l'hamiltonien total de deux atomes dans les coordonnées sphériques du vecteur $\vec{R} = (R, \theta, \varphi)$, le terme d'énergie cinétique des noyaux $T_N(\vec{R})$ peut être écrit comme la somme d'un terme qui décrit le mouvement radial de la particule μ (qu'on va noter ensuite par $T_{rad}(R)$) et d'un terme de rotation $T_{rot}(\theta, \varphi)$. En conséquence, l'hamiltonien total est:

$$H\left(\vec{r}, R, \theta, \varphi\right) = T_{rad}(R) + T_{rot}(\theta, \varphi) + H_{el}\left(\vec{r}, \vec{R}\right) \quad (2.1.14)$$

$$\text{où } T_{rad}(R) = -\frac{1}{2\mu R^2} \left(\frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) \quad (2.1.15)$$

$$T_{rot}(\theta, \varphi) = \frac{\vec{N}^2(\theta, \varphi)}{2\mu R^2}; \quad (2.1.16)$$

où \vec{N} représente le moment angulaire de rotation des noyaux.

Etant donné qu'on peut séparer le mouvement radial du mouvement de rotation des noyaux, la partie nucléaire de la fonction d'onde $\Theta_{P, M_P; \gamma}(\vec{R})$ pour chaque voie γ , peut s'écrire comme le produit d'une fonction d'onde associée au mouvement radial $\frac{F_\gamma^{\pi P M_P}(R)}{R}$ et d'une fonction d'onde associée au mouvement de rotation $\Phi_{\pi, P, M_P; \gamma}(\theta, \varphi)$, ce qui permet d'écrire la fonction totale $\Psi_{P, M_P}(\vec{r}, \vec{R})$ sous la forme suivante:

$$\Psi_{P, M_P}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{\pi=\pm 1} \sum_{\gamma=1}^{N_\gamma} \frac{F_\gamma^{\pi P M_P}(R)}{R} \Phi_{\pi, P, M_P; \gamma}(\theta, \varphi) \phi_{\pi, \gamma}(\vec{r}) \quad (2.1.17)$$

Les inconnues dans notre problème de dynamique sont les fonctions radiales des noyaux

$$\frac{F_{\gamma}^{\pi P M_P}(R)}{R}$$

Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter la forme de l'hamiltonien total de l'ensemble des deux atomes, ainsi que de la base dans laquelle nous allons développer l'équation de Schrödinger, dans chaque référentiel qui nous intéressera pour traiter le problème de collision.

Quand les deux atomes sont très loin l'un de l'autre et il n'y a plus d'interactions entre eux, la fonction d'onde de l'ensemble des deux atomes peut s'écrire comme une superposition d'une onde plane incidente et des ondes sphériques divergentes (voir par exemple Nikitin et Umanskii, 1984, chapitre 2.1):

$$\Psi_{\text{sys}}\left(\vec{r}, \vec{R}\right) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \exp\left(i \vec{k}_i \vec{R}\right) \left| \alpha_i J_i M_i \right\rangle + \sum_{f=1}^{N_a} f_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f} \left(\hat{k}_i, \hat{k}_f \right) \frac{\exp\left(i k_f R\right)}{R} \left| \alpha_f J_f M_f \right\rangle \quad (2.1.18)$$

où $f_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f} \left(\hat{k}_i, \hat{k}_f \right)$ représente l'amplitude de probabilité pour la transition $\left| \alpha_i; J_i M_i \right\rangle \rightarrow \left| \alpha_f; J_f M_f \right\rangle$. Les vecteurs \vec{k}_i et \vec{k}_f représente l'impulsion initiale et finale de la particule de masse réduite μ . Par \hat{k}_i on note le vecteur unité $\frac{\vec{k}_i}{k_i}$ conforme avec la définition de Nikitin et Umanskii (1984, chapitre 2.1) et on le caractérise par les angles (θ_i, φ_i) . De même pour \hat{k}_f , on a (θ_f, φ_f) .

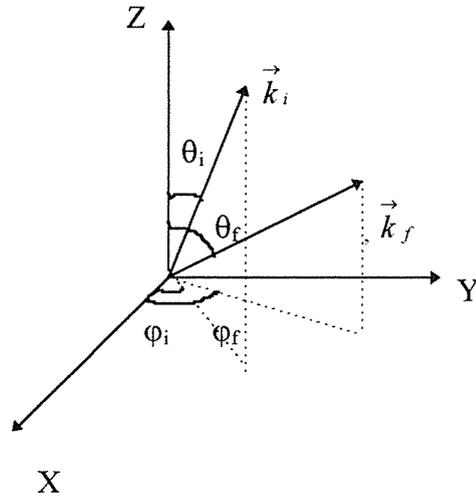


Figure II.1 Le référentiel fixe

Dans ce référentiel, on définit la section efficace différentielle de transfert de population entre deux états Zeeman $|\alpha_i; J_i M_i\rangle \rightarrow |\alpha_f; J_f M_f\rangle$ (voir la collision 1.1), comme le rapport entre le nombre de particules diffusées dJ_f dans un angle solide $d\Omega_{\vec{k}_f}$, par unité de temps et le nombre de particules incidentes J_i qui traverse une surface unité, par unité de temps:

$$\frac{d\sigma_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f}}{d\Omega_{\vec{k}_f}} = \frac{dJ_f}{J_i d\Omega_{\vec{k}_f}} = \frac{k_f}{k_i} \left| f_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f}(\hat{k}_i, \hat{k}_f) \right|^2 \quad (2.1.19)$$

2.2 Les représentations choisies pour la description de la collision entre deux atomes

Pour faire la description de la collision entre deux atomes, il y a deux référentiels particulièrement utiles:

1. *Le référentiel mobile* avec l'axe de quantification \vec{Oz} , choisie le long du vecteur internucléaire \vec{R} . Il est adéquat à la description de l'ensemble des deux atomes quand ils sont suffisamment proches l'un de l'autre pour qu'il existe des interactions électrostatiques entre eux. Dans ce référentiel, on fait une description moléculaire de la collision.

2. *Le référentiel fixe*. Il est utile quand les deux atomes sont très loin l'un de l'autre et les interactions électrostatiques négligeables. Donc, il sera utilisé pour décrire la collision dans la région asymptotique. Pour simplifier notre traitement théorique, on choisit l'axe de quantification \vec{OZ} le long du vecteur impulsion initiale \vec{k}_i (figure II.2). Un tel référentiel est connu dans la littérature sous le nom de *référentiel de collision standard* (voir Nikitin et Umanskii, 1984, chapitre 2).

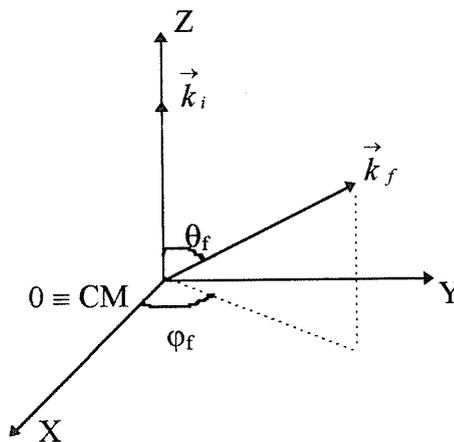


Figure II.2 Le référentiel de collision standard

L'avantage d'un tel choix est que dans la région asymptotique le vecteur impulsion finale \vec{k}_f est le long du vecteur internucléaire \vec{R} .

En conséquence, dans la région asymptotique, les deux vecteurs \vec{k}_f et \vec{R} sont définis par les mêmes angles polaires (θ, φ) .

Un tel choix du référentiel asymptotique est très pratique car pour passer de référentiel moléculaire au référentiel atomique, il suffit de faire une rotation définie par les angles de Euler $(\varphi, \theta, \omega)$, où ω est un angle arbitraire. Cette transformation agit sur le terme de rotation des noyaux (2.1.16) et les potentiels électrostatiques (cet aspect sera discuté en détail dans le chapitre 3.3). Le terme du mouvement radial des noyaux (2.1.15) n'est pas modifiés, car il dépend seulement du module R du vecteur internucléaire \vec{R} .

Quelque soit le référentiel, le moment cinétique de rotation des noyaux est perpendiculaire à l'axe internucléaire:

$$\vec{N} \cdot \vec{R} = 0 \quad (2.2.1)$$

Dans ce chapitre, nous allons présenter les caractéristiques du chaque référentiel et nous allons développer l'équation de Schrödinger (2.1.10), dans un système d'équations couplées, en utilisant pour chaque référentiel *une représentation diabatique* convenable: nous allons développer la fonction d'onde totale du système $\Psi_{\text{sys}}(\vec{r}, \vec{R})$, dans la base des fonctions propres des opérateurs qui commutent avec l'hamiltonien du système, pour chaque représentation. Pour la partie électronique, on va considérer les fonctions propres de l'hamiltonien atomique de Ne^* : $H_a(\vec{r})$. On n'introduit pas explicitement l'hamiltonien de He, puisque l'effet de l'hélium est incorporé dans le potentiel modèle (voir le chapitre I). Avec ce choix sur la représentation diabatique adoptée, la perturbation de l'atome de néon par l'atome d'hélium sera représentée par un terme de couplage.

L'avantage de travailler dans cette représentation est qu'on évite les calculs des termes de couplage radial.

A. Le référentiel mobile. La représentation moléculaire de la collision

Dans le référentiel mobile, les opérateurs qui commutent avec l'hamiltonien total du système sont:

$$\vec{P}^2, P_z, \vec{J}^2, J_z \text{ et } \Pi \quad (2.2.2)$$

Parce que l'opérateur \vec{N}^2 ne commute pas avec l'hamiltonien total, dans l'expression (2.1.14), le terme de rotation des noyaux doit être développé. L'opérateur \vec{N}^2 peut être écrit comme une combinaison des opérateurs des moments cinétiques de l'ensemble (2.2.2) et des opérateurs (P_+, P_-) et (J_+, J_-) :

$$\vec{N}^2 = \left(\vec{P} - \vec{J} \right)^2 = \vec{P}^2 + \vec{J}^2 - 2P_z J_z - (P_+ J_- + P_- J_+) \quad (2.2.3)$$

Si on introduit le résultat (2.2.3) dans le terme de rotation des noyaux (2.1.16) et si on exprime l'hamiltonien $H_{el}(\vec{r}, \vec{R})$ par les potentiels électrostatiques issus du traitement des interactions électrostatiques par la méthode du potentiel modèle (voir la relation (1.5.1)), on trouve l'expression de l'hamiltonien total dans le référentiel mobile:

$$\begin{aligned} H(\vec{r}, R, \theta, \varphi) = & -\frac{1}{2\mu R^2} \left(\frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{2\mu R^2} \left(\vec{P}^2 + \vec{J}^2 - 2P_z J_z - (P_+ J_- + P_- J_+) \right) \\ & + V_{e+He}(\vec{R} - \vec{r}) + W_{cc}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

On développe la fonction d'onde totale du système des deux atomes, dans la base des fonctions propres des opérateurs de l'ensemble (2.2.2):

$$\Psi_{\text{sys}}\left(\vec{r}, \vec{R}\right) = \sum_P \sum_{M_p} \sum_{\pi} \sum_{\alpha_\gamma} \sum_{J, \Omega} \frac{1}{R} F_{\alpha_\gamma}^{\pi P M_p}(R) \left| \pi P M_p; \alpha_\gamma J \Omega \right\rangle \quad (2.2.5)$$

où

$$\left| \pi P M_p; \alpha_\gamma J \Omega \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{2 - \delta_{\Omega,0}}} \left[\sqrt{\frac{2P+1}{8\pi^2}} D_{M_p, \Omega}^P(\varphi, \theta, \omega) \left| \alpha_\gamma J \Omega \right\rangle \pm (-1)^{P+J+l_c+l_e} (1 - \delta_{\Omega,0}) \sqrt{\frac{2P+1}{8\pi^2}} D_{M_p, -\Omega}^P(\varphi, \theta, \omega) \left| \alpha_\gamma J - \Omega \right\rangle \right] \quad (2.2.6)$$

Dans l'expression (2.2.6), pour chaque voie γ nous avons introduit:

- les fonctions atomiques $\left| \alpha_\gamma J \Omega \right\rangle$ définies par rapport à l'axe internucléaire, qui sont des fonctions propres des opérateurs \vec{J}^2 et J_z ;

- les fonctions "toupie symétriques" $\sqrt{\frac{2P+1}{8\pi^2}} D_{M_p, \Omega}^P(\varphi, \theta, \omega)$ - définies selon les conventions de Varshalovich et al (1989) - qui sont les fonctions propres des opérateurs \vec{P}^2 et P_z :

$$\vec{P}^2 D_{M_p, \Omega}^P(\varphi, \theta, \omega) = P(P+1) D_{M_p, \Omega}^P(\varphi, \theta, \omega) \quad (2.2.7)$$

$$P_z D_{M_p, \Omega}^P(\varphi, \theta, \omega) = M_p D_{M_p, \Omega}^P(\varphi, \theta, \omega) \quad (2.2.8)$$

On a construit l'expression (2.2.6), compte tenant aussi de la parité des états moléculaires. Dans l'Annexe A, on va démontrer que la valeur propre de la parité dans le référentiel moléculaire est $\pi = \pm (-1)^{P+J+l_c+l_e}$. Pour la configuration $Ne^*(2p^5 3p)$, la parité est $\pm (-1)^{P+J}$ (parce que $l_c = l_e = 1$), tandis que pour la configuration $Ne^*(2p^5 3s)$ la parité est $\pm (-1)^{P+J+1}$ (parce que $l_c = 1$ et $l_e = 0$).

Pour des raisons de simplicité, on va utiliser ensuite la notation 'a' pour l'ensemble α_γ, J, Ω . En conséquence, la partie radiale de la fonction d'onde s'écrit: $F_a^{\pi P M_p}(R)$.

Dans chaque sous-espace de P, M_p et $\pi = \pm (-1)^P$ définis, on construit un système d'équations différentielles couplées par l'introduction dans l'équation de Schrödinger (2.1.10), de

l'hamiltonien total (2.2.4) et de la fonction d'onde (2.2.5). Pour une voie d'entrée 'a', le système d'équations couplées qu'on doit résoudre a la forme suivante:

$$\frac{d^2 F_a^{\pi PM_p}(R)}{dR^2} + \left(k_a^2 - \frac{P(P+1) + J(J+1) - 2\Omega^2}{R^2} \right) F_a^{\pi PM_p}(R) = \sum_{a'} 2\mu \left[V_{a'a}(R) - T_{a'a}(R) \right] F_{a'}^{\pi PM_p}(R) \quad (2.2.9)$$

où $k_a^2 = 2\mu(E - \varepsilon_a)$ représente le vecteur d'onde asymptotique de la voie électronique moléculaire 'a' et ε_a est l'énergie asymptotique de la voie 'a'.

$$V_{a'a}(R) = \left\langle a' \left| V_{e+He}(\vec{R}-\vec{r}) + W_{cc}(\vec{R}) \right| a \right\rangle$$

représente le terme de couplage électrostatique et il est non-nul seulement entre deux états électroniques moléculaires $|a\rangle$ et $|a'\rangle$ de même Ω . En conséquence, on dit que le couplage électrostatique permet des transitions entre deux états qui respectent *la règle de sélection* $\Delta\Omega = 0$. Ce terme de couplage a été calculé par Hennecart et Masnou-Seeuws (1985) et il est non-diagonal dans notre représentation:

$$T_{a'a}(R) = \frac{1}{2\mu R^2} \left\langle \pi PM_p; a' \left| P_+ J_- + P_- J_+ \right| \pi PM_p; a \right\rangle$$

représente le terme de couplage rotationnel (Coriolis). Il existe parce qu'on analyse le système de deux atomes dans un référentiel tournant. Ce couplage se manifeste seulement entre deux états moléculaires $|\pi PM_p; a\rangle$ et $|\pi PM_p; a'\rangle$ qui correspondent au même niveau de structure fine α, J . Le couplage rotationnel induit des transitions qui respectent *la règle de sélection* $\Delta\Omega = \pm 1$.

L'action des opérateurs P_\pm et J_\pm sur les fonctions toupie symétriques et respectivement, les fonctions atomiques est donnée par les équations suivantes (voir Messiah 1995, chapitre XIII):

$$P_\pm \sqrt{\frac{2P+1}{8\pi^2}} D_{MP,\Omega}^P(\varphi, \theta, \omega) = [P(P+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2} \sqrt{\frac{2P+1}{8\pi^2}} D_{MP,\Omega \pm 1}^P(\varphi, \theta, \omega) \quad (2.2.10)$$

$$J_{\pm} | \alpha_{\gamma} J \Omega \rangle = [J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2} | \alpha_{\gamma} J(\Omega \pm 1) \rangle \quad (2.2.11)$$

Ces dernières deux équations permettent d'obtenir une formule simple pour le calcul des termes du couplage rotationnel:

$$T_{a'a}(R) = \frac{1}{2\mu R^2} \left[\sqrt{P(P+1) - \Omega_a(\Omega_a - 1)} \sqrt{J(J+1) - \Omega_a(\Omega_a - 1)} \delta_{\Omega_{a'}, \Omega_a - 1} + \sqrt{P(P+1) - \Omega_a(\Omega_a + 1)} \sqrt{J(J+1) - \Omega_a(\Omega_a + 1)} \delta_{\Omega_{a'}, \Omega_a + 1} \right] \beta \quad (2.2.12)$$

$$\text{où } \beta = \begin{cases} \sqrt{2}, & \text{si les un des états } |a\rangle \text{ ou } |a'\rangle \text{ a } \Omega=0 \\ 1, & \text{si les deux états } |a\rangle \text{ et } |a'\rangle \text{ ont } \Omega \neq 0 \end{cases}$$

Le fait de choisir comme fonctions électroniques pour chaque voie moléculaire 'a', des fonctions atomiques de Ne^* , a permis d'éliminer dans le système des équations couplées (2.9), le terme de couplage radial:

$$\frac{d F_a^{\pi P M_P}(R)}{d R} \frac{d}{d R} | \alpha_a J \Omega \rangle \quad (2.2.13)$$

ainsi que le terme:

$$F_a^{\pi P M_P}(R) \frac{d^2}{d R^2} | \alpha_a J \Omega \rangle \quad (2.2.14)$$

puisque la base électronique ne dépend pas de la distance internucléaire R. Le second de ces termes n'est pas un couplage dynamique puisqu'il n'est pas associé à une dérivation de la fonction d'onde nucléaire $F_a^{\pi P M_P}(R)$ (Gauyacq, 1977).

B. Le référentiel fixe. La représentation atomique de la collision

Dans le référentiel atomique le moment \vec{N} et sa projection sur l'axe de quantification \vec{OZ} se conservent. En conséquence, les opérateurs associés \vec{N}^2 et N_Z commutent avec l'hamiltonien total du système:

$$\left[\vec{N}^2, H \right] = 0 \text{ et } \left[N_Z, H \right] = 0 \quad (2.2.15)$$

Les vecteurs propres de ces deux opérateurs sont les harmoniques sphériques $Y_{M_N}^N(\theta, \varphi)$:

$$\vec{N}^2 Y_{M_N}^N(\theta, \varphi) = N(N+1) Y_{M_N}^N(\theta, \varphi) \quad (2.2.16)$$

$$N_Z Y_{M_N}^N(\theta, \varphi) = M_N Y_{M_N}^N(\theta, \varphi) \quad (2.2.17)$$

On appelle le nombre quantique associé à l'opérateur \vec{N}^2 , comme "nombre de l'onde partielle N ".

Comme auparavant, on développe la fonction d'onde de l'ensemble de deux atomes $\Psi_{P, M_P}(\vec{r}, \vec{R})$, dans la base des fonctions propres des opérateurs qui commutent avec l'hamiltonien total du système:

$$\left(\vec{P}^2, P_Z \right), \vec{N}^2, N_Z, \vec{J}^2, J_Z, \Pi \text{ et } H_a(\vec{r}) \quad (2.2.18)$$

où J_Z est la projection de \vec{J} sur l'axe de quantification \vec{OZ} . Donc, on peut écrire:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_P \sum_{M_P} \sum_{\alpha_\gamma} \sum_{J, N} \frac{1}{R} G_{\alpha_\gamma, J, N}^{\pi P M_P}(R) \left| \pi P M_P; \alpha_\gamma J N \right\rangle \quad (2.2.19)$$

où

$$\left| \pi P M_P; \alpha_\gamma J N \right\rangle = \sum_{M, M_N} \sum_{M_N} (-1)^{-J+N-M_P} \sqrt{2P+1} \begin{pmatrix} J & N & P \\ M & M_N & -M_P \end{pmatrix} Y_{M_N}^N(\theta, \varphi) \left| \alpha_\gamma J M \right\rangle \quad (2.2.20)$$

Les fonctions d'onde atomiques $|\alpha_\gamma J \Omega\rangle$ (dans le référentiel moléculaire) peuvent être écrites comme une combinaison linéaire des fonctions atomiques $|\alpha_\gamma J M\rangle$ (dans le référentiel atomique). Dans (2.2.20), $\begin{pmatrix} J & N & P \\ M & M_N & -M_P \end{pmatrix}$ représente un symbole '3j'. Comme précédemment, on va simplifier la notation pour les voies, en notant par 'b' l'ensemble α_γ, J, N . En conséquence, pour chaque voie la fonction radiale va s'écrire: $G_b^{\pi P M_P}(R)$. La valeur propre de l'opérateur parité, dans ce cas est $\pi = (-1)^{N+l_c+l_e}$ (voir l'Annexe A). Pour la configuration $Ne^*(2p^5 3p)$, la parité est $(-1)^N$, tandis que pour la configuration $Ne^*(2p^5 3s)$ la parité est $(-1)^{N+1}$. Pour chaque niveau atomique α_γ, J et pour un P donné, le nombre quantique N (qui sera noté ensuite par N_γ) prend $2J+1$ valeurs.

Comme dans la représentation moléculaire, on peut construire aussi dans la représentation atomique un système d'équations couplées dans chaque sous-espace de P, M_P et $\pi = \pm 1$ définis. Pour cela, on introduit dans l'équation de Schrödinger (2.1.10), l'hamiltonien du système (donné dans les relations (2.1.14), (2.1.15) et (2.1.16)) et la fonction d'onde totale (2.2.19). Dans le référentiel fixe et pour une voie d'entrée 'b', les équations couplées ont la forme suivante:

$$\frac{d^2 G_b^{\pi P M_P}(R)}{dR^2} + \left(k_b^2 - \frac{N_b(N_b + 1)}{R^2} \right) G_b^{\pi P M_P}(R) = \sum_{b'} 2\mu \left\langle b' \left| V_{e+He} \left(\begin{matrix} \vec{R} \\ \vec{R} - \vec{r} \end{matrix} \right) + W_{cc} \left(\begin{matrix} \vec{R} \\ \vec{R} \end{matrix} \right) \right| b \right\rangle G_{b'}^{\pi P M_P}(R) \quad (2.2.21)$$

On voit que dans le système d'équations couplées (2.2.21), il y a un seul type de couplage. C'est celui due à l'interaction électrostatique.

Si on compare les deux systèmes d'équation couplées, dans le référentiel mobile (2.2.9) et dans le référentiel fixe (2.2.21), on constate que le terme centrifuge diffère. Dans un sous-espace défini par le nombre d'onde P , pour les équations couplées (2.2.9), le terme centrifuge est le même

$\frac{P(P+1)}{2\mu R^2}$ quelque soit la voie γ . Par contre, pour les équations couplées écrites dans le référentiel

fixe, le terme centrifuge est différent pour chaque voie γ : $\frac{N_\gamma(N_\gamma+1)}{2\mu R^2}$.

Pour chaque référentiel nous allons associer une représentation qui sera nommer d'après le nombre d'onde caractéristique: pour le référentiel mobile, on dit que l'analyse de la collision se fait dans "*la représentation P*" (dénomination proposée par Nikitin et Umanskii, 1984, chapitre 2); dans le référentiel fixe, on analyse la collision dans "*la représentation N*". Mais, nous allons sous-entendre par chaque représentation, le set complet de nombre quantiques qui caractérise l'ensemble de deux atomes, dans le référentiel correspondant.

Dans notre cas, pour décrire la collision $Ne^*(2p^5 3p) + He$, on doit résoudre dans chaque sous-espace de P , M_P et π , un système de 18 équations couplées, tandis que pour la collision $Ne^*(2p^5 3s) + He$, on doit résoudre dans chaque sous-espace de P , M_P et π , un système de 6 équations couplées.

Pour la corrélation entre les états de différentes parités, qui correspondent aux différentes représentation, nous avons considéré la convention suivante: les voies moléculaires caractérisées par une parité $\pi = +(-1)^P$ dans *la représentation P* sont corrélées avec celles de parité $\pi = +1$, dans *la représentation N*. De même, les voies de parité $\pi = -(-1)^P$ en *représentation P* sont corrélées avec celles de parité $\pi = -1$, en *représentation N*.

2.3 Changement de représentation

Nous choisissons de construire les équations couplées (2.2.9) dans le référentiel mobile, parce que les éléments du couplage électrostatique sont déjà calculés dans la base électronique moléculaire $|\alpha_\gamma J\Omega\rangle$, par Hennecart et Masnou-Seeuws, (1985). Par contre, on a besoin

d'extraire la matrice de collision dans le référentiel fixe (asymptotique), pour pouvoir calculer les sections efficaces qui nous intéressent.

Pour passer de référentiel mobile au référentiel fixe, on doit faire une transformation unitaire sur les fonctions d'onde de chacun de deux référentiels:

$$|\pi P M_P; b\rangle = \sum_a W_{b;a}^{\pi P M_P} |\pi P M_P; a\rangle \quad (2.3.1)$$

où

$$\begin{aligned} W_{b;a}^{\pi P M_P} &= \langle \pi P M_P; a | \pi P M_P; b \rangle \\ &= \sqrt{\frac{2}{1-\delta_{\Omega,0}}} \sqrt{2N_b+1} (-1)^{N_b-J-\Omega} \begin{pmatrix} J & N_b & P \\ \Omega & 0 & -\Omega \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

La matrice du changement de représentation est unitaire:

$$\sum_b \left(W_{b;a}^{\pi P M_P} \right)^T W_{b;a'}^{\pi P M_P} = \delta_{a;a'} \quad (2.3.3)$$

On note que $W^{\pi P M_P}$ est une matrice block diagonale, qui a des éléments non-nuls uniquement pour chaque l'ensemble de voies moléculaires qui sont corrélées dans la région asymptotique, avec le même niveau atomique de structure fine $\alpha; J_i$.

Dans l'Annexe B, on présente les éléments de la matrice du changement de représentation pour la configuration $Ne^*(2p^5 3p)$, dans chaque sous-espace de parité π . Les éléments qui correspondent aux niveaux atomiques avec $J = 0, 1$ et 2 sont calculés avec les formules des coefficients '3j' données par Messiah (1995, tome 2, Appendice C.5). Pour les éléments de la matrice du changement de représentations qui correspondent au niveau $2p_9$ ($J = 3$), on a utilisé les tableaux de transformation donnés par Falkoff et al (1952).

Parce que nous avons choisi d'analyser la collision dans le référentiel moléculaire, pour calculer les fonctions radiales $F_a^{\pi P M_P}(R)$, on intègre le système d'équations couplées (2.2.9), jusqu'à une distance internucléaire R_{max} , où on fait le changement de représentation. On calcule la matrice de collision, dans la nouvelle représentation. Le changement de représentation implique

d'exprimer les fonctions radiales $G_b^{\pi PM_P}(R)$, comme une combinaison linéaire des solutions radiales $F_a^{\pi PM_P}(R)$ du référentiel fixe.

D'une manière équivalente, on peut travailler dans le référentiel fixe et de résoudre le système d'équations couplées (2.2.21). Mais, parce que nous écrivons les équations couplées, dans le référentiel moléculaire de toute façon, on doit faire le changement de représentation sur les potentiels, à chaque distance internucléaire:

- en ce qui concerne le terme de rotation des noyaux, le changement de représentation (2.3.1), transforme le terme $\left[\frac{P(P+1) + J(J+1) - 2\Omega^2}{R^2} + T_{aa'} \right]$ écrit dans la représentation moléculaire, dans le terme $\frac{N(N+1)}{R^2}$, dans la représentation atomique;

- pour le terme de couplage électrostatique, on doit faire la transformation suivante:

$$\begin{aligned}
V_{bb'}^{\pi PM_P}(R) &= \left\langle \pi PM_P; b \left| V_{e+He} \left(\vec{R} - \vec{r} \right) + W_{cc} \left(\vec{R} \right) \right| \pi PM_P; b' \right\rangle = \\
&= \sum_a \sum_{a'} \left\langle \pi PM_P; b \left| \pi PM_P; a \right\rangle \left\langle \pi PM_P; a \left| V_{e+He} \left(\vec{R} - \vec{r} \right) + W_{cc} \left(\vec{R} \right) \right| \pi PM_P; a' \right\rangle \\
&\quad \left\langle \pi PM_P; a' \left| \pi PM_P; b' \right\rangle = \sum_a \sum_{a'} W_{b;a}^{\pi PM_P} V_{a;a'}^{\pi PM_P}(R) W_{a';b'}^{\pi PM_P} = \\
&= \sum_a \sum_{a'} W_{b;a}^{\pi PM_P} V_{a;a'}^{\pi PM_P}(R) \left(W_{b';a'}^{\pi PM_P} \right)^T \tag{2.3.4}
\end{aligned}$$

2.4 Extraction de la matrice de collision

Pour extraire la matrice S , on doit intégrer le système d'équations couplées (2.2.9) ou (2.2.21) jusqu'à une distance internucléaire R_{\max} pour laquelle tous les couplages et les termes diagonaux s'annulent, à l'exception du potentiel centrifuge.

Parce que le couplage rotationnel diminue plus lentement que le couplage électrostatique, dans la *représentation P* le système d'équations couplées doit être intégré jusqu'à une distance internucléaire R_{\max} plus grande que lors de l'intégration dans la *représentation N*, ce qui implique plus de temps de calcul. Cela a été une des raisons pour laquelle, nous avons choisi d'extraire la matrice de collision dans la *représentation N*.

Pour $R > R_{\max}$, dans la *représentation N*, on aura N_V équations découplées de la forme suivante:

$$\frac{d^2 G_b^{\pi PM_P}(R)}{dR^2} + \left(k_b^2 - \frac{N_b(N_b + 1)}{R^2} \right) G_b^{\pi PM_P}(R) = 0 \quad (2.4.1)$$

Les équations (2.4.1) sont celles de la diffusion élastique sur chaque voie γ , d'une particule de masse réduite μ , sur un potentiel centrifuge. Pour $R > R_{\max}$, la forme asymptotique des fonctions radiales $G_b^{\pi PM_P}(R)$ est connue.

Nous avons intégré le système d'équations couplées (2.2.9) jusqu'à une distance R_{\max} pour laquelle les termes de couplage et diagonaux dus à l'interaction électrostatique deviennent négligeables; nous avons fait le changement de représentation, en R_{\max} sur les solutions des équations couplées, en passant dans la *représentation N*, via la transformation unitaire (2.3.1). La valeur de R_{\max} a été choisie après une analyse sur la convergence des éléments de la matrice **S**. Cet aspect sera discuté en détail plus loin, dans la section dédiée aux calculs numériques (voir le sous-chapitre 3.6).

Pour chaque voie 'b' de sortie, la fonction radiale $G_b^{\pi PM_P}(R)$ doit respecter les conditions limites suivantes:

$$G_b^{\pi PM_P}(R \equiv R_{\min}) = 0 \quad (2.4.2)$$

$$G_b^{\pi PM_P}(R \equiv R_{\max}) = J_{N_b}(k_b R_{\max}) + \downarrow \text{somme} K_{b;b'}^{\pi PM_P}(R_{\max}) N_{N_{b'}}(k_{b'} R_{\max}) \quad (2.4.3) \quad ??$$

où $K_{b;b'}^{\pi P M_P}$ sont les éléments de la matrice de collision \mathbf{K} ; les fonctions J_{N_b} et N_{N_b} sont les fonctions Ricatti-Bessel régulières et irrégulières en origine (R_{min}) pour les voies ouvertes ($k_b^2 \geq 0$) et les fonctions Bessel sphériques modifiées de 1ère et respectivement 3ème espèce, pour les voies fermées ($k_b^2 < 0$) (voir l'Annexe C).

Dans le cas général, le système d'équations couplées contiennent des voies ouvertes et des voies fermées. En conséquence, la matrice \mathbf{K} a des éléments qui correspondent uniquement aux voies ouvertes ou aux voies fermées, ainsi que des éléments qui correspondent au mélange des voies ouvertes et des voies fermées. Nous avons choisi d'écrire le système d'équations couplées (2.2.9), en introduisant les énergies par l'ordre décroissant. Pour la configuration $Ne^*(2p^5 3p)$, la première voie est $2p_1; J=0$ et pour $Ne^*(2p^5 3s)$ respectivement, est $2s_2; J=1$. La conséquence est que la matrice \mathbf{K} aura la structure suivante:

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} \mathbf{K}_{CC} & \vdots & \mathbf{K}_{CO} \\ \dots & \vdots & \dots \\ \mathbf{K}_{OC} & \vdots & \mathbf{K}_{OO} \end{pmatrix} \quad (2.4.4)$$

où \mathbf{K}_{CC} et \mathbf{K}_{OO} sont les sous-matrices qui correspondent aux voies fermées et respectivement, ouvertes;

\mathbf{K}_{CO} et \mathbf{K}_{OC} sont les sous-matrices qui correspondent aux mélanges des voies ouvertes et fermées; à cause du principe de réversibilité temporelle de la collision, nécessairement une matrice est la transposée de l'autre:

$$(K_{CO})_{b;b'}^{\pi P M_P} = (K_{OC})_{b';b}^{\pi P M_P} \quad (2.4.5)$$

Une fois qu'on a la matrice \mathbf{K} , on peut calculer facilement la matrice de collision \mathbf{S} , par l'utilisation de la définition standard, donnée *via* la sous-matrice \mathbf{K}_{OO} :

$$\mathbf{S} = \frac{\mathbf{I} + i \mathbf{K}_{OO}}{\mathbf{I} - i \mathbf{K}_{OO}} \quad (2.4.6)$$

où \mathbf{I} est la matrice unité.

La résolution des équations couplées (2.2.9), nous amène à calculer la matrice de collision \mathbf{S} , dans chaque sous-espace défini par l'ensemble de nombres quantiques π, P et M_P . Les éléments de la matrice \mathbf{S} sont défini aussi par l'ensemble de nombres quantiques α, J, N (notés simplement

par JN). Parce que la matrice S est diagonale en P et elle ne dépend pas de M_P . (ce qui est la manifestation de la propriété d'invariance de l'envenement de collision, par rapport au choix du référentiel fixe de collision), un élément quelconque de la matrice S sera noté par $S_{JN;J'N'}^{\pi P}$.

On rappelle aussi, d'autres propriétés de la matrice S , qui sont très utiles dans le calcul numérique:

1. *Le principe de la conservation de la parité* implique que les éléments de la matrice S qui correspondent aux voies de parités différentes sont nuls:

$$S_{JN;J'N'}^P = 0 \quad \text{si} \quad \pi \pi' = (-1)^{N-N'} = -1 \quad (2.4.7)$$

2. *L'invariance dans un changement du sens du temps* fait que la matrice S est symétrique dans chaque sous-espace π, P, M_P :

$$S_{JN;J'N'}^{\pi P} = S_{J'N';JN}^{\pi P} \quad (2.4.8)$$

3. Dans chaque sous-espace π, P, M_P , la matrice S est unitaire, ce qui est la conséquence du *principe de conservation de la probabilité*:

$$\sum_{J''} \sum_{N''} S_{J''N'';J'N'}^{\pi P} S_{J''N'';JN}^{\pi P} = \delta_{J'J} \delta_{N'N} \quad (2.4.9)$$

Nous allons travailler ensuite avec une matrice S qui est la somme des matrices S calculées dans chacun des deux sous-espaces de parité $\pi = +1$ et -1 :

$$S_{J'N';JN}^P = S_{J'N';JN}^{\pi=+1,P} + S_{J'N';JN}^{\pi=-1,P} \quad (2.4.10)$$

2.5 Formules des sections efficaces pour des expériences isotropes et anisotropes

Avec la matrice \mathbf{S} , on calcule l'amplitude de probabilité $f_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f}(\hat{k}_i, \hat{k}_f)$ qui intervient dans la forme asymptotique de la fonction d'onde du système (2.1.18) écrite dans le référentiel fixe. Si dans le référentiel fixe, les vecteurs impulsions \vec{k}_i et \vec{k}_f ont des orientations quelconques (le cas présenté dans la figure II.1), l'amplitude de probabilité pour une transition entre deux états Zeeman $|\alpha_i J_i M_i\rangle$ et $|\alpha_f J_f M_f\rangle$, est la suivante donnée par la formule suivante (voir Nikitin, 1984, relation (2.25)):

$$f_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f}(\hat{k}_i, \hat{k}_f) = \frac{2\pi i}{\sqrt{k_i k_f}} \sum_{P=P_{\min}}^{\infty} \sum_{M_P=-P}^P \sum_{N=|P-J_i|}^{P+J_i} \sum_{N'=|P-J_f|}^{P+J_f} \sum_{M_N=-N}^N \sum_{M_N'=-N'}^{N'} i^{N-N'} \cdot Y_{N, M_N}(\hat{k}_i) Y_{N', M_N'}^*(\hat{k}_f) \begin{bmatrix} N & J_i & P \\ M_N & M_i & M_P \end{bmatrix} T_{J_f, N'; J_i, N}^P \begin{bmatrix} N' & J_f & P \\ M_N' & M_f & M_P \end{bmatrix} \quad (2.5.1)$$

où les quantités $\begin{bmatrix} N & J_i & P \\ M_N & M_i & M_P \end{bmatrix}$ sont les coefficients Clebsch-Gordon et

$$T_{J_f, N'; J_i, N}^P = \delta_{J_f J_i} \delta_{N N'} - S_{J_f, N'; J_i, N}^P \quad (2.5.2)$$

représentent les éléments de la matrice de collision \mathbf{T} (ou respectivement \mathbf{S}) définis dans la représentation N . Avec cette formule, on peut calculer la section efficace différentielle définie dans la relation (2.1.19):

$$\frac{d\sigma_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f}}{d\Omega_{\vec{k}_f}} = \frac{4\pi}{k_i^2} \sum_{P=P_{\min}}^{\infty} \sum_{M_P=-P}^P \sum_{N=|P-J_i|}^{P+J_i} \sum_{N'=|P-J_f|}^{P+J_f} \sum_{M_N=-N}^N \sum_{M_N'=-N'}^{N'} \sum_{P''=P_{\min}}^{P_{\max}} \sum_{M_P''=-P''}^{P''} \sum_{N''=|P''-J_i|}^{P''+J_i} \sum_{N'''=|P''-J_f|}^{P''+J_f} \sum_{M_N''=-N''}^{N''} \sum_{M_N'''=-N'''}^{N'''} i^{N-N'-N''+N'''} \quad (2.5.3)$$

$$\begin{aligned}
& \cdot Y_{N, M_N}^* \left(\hat{k}_i \right) Y_{N', M'_N} \left(\hat{k}_f \right) Y_{N'', M''_N} \left(\hat{k}_i \right) Y_{\tilde{N}', \tilde{M}'_N}^* \left(\hat{k}_f \right) \\
& \begin{bmatrix} N & J_i & P \\ M_N & M_i & M_P \end{bmatrix} T_{J_f, N'; J_i, N}^P \begin{bmatrix} N' & J_f & P \\ M'_N & M_f & M_P \end{bmatrix} \\
& \begin{bmatrix} N'' & J_i & P'' \\ M''_N & M_i & M''_P \end{bmatrix} T_{J_f, \tilde{N}'; J_i, N''}^{P''} * \begin{bmatrix} \tilde{N}' & J_f & P'' \\ \tilde{M}'_N & M_f & M''_P \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{2.5.3}$$

La formule de l'amplitude de probabilité (2.5.1) et celle de la section efficace différentielle (2.5.3) sont écrites pour le cas où la direction de l'axe de quantification \vec{OZ} est arbitraire.

Il y a deux types de processus auquel on s'intéresse dans ce mémoire:

1. *les processus anisotropes* - dans ce cas, il y a une direction privilégiée pour l'ensemble d'atomes, définie par la direction du vecteur impulsion relative initiale \vec{k}_i ;
2. *les processus isotropes* - dans ce cas, le vecteur impulsion initial \vec{k}_i de la particule de masse réduite μ peut être orienté vers toutes les directions de l'espace.

On va présenter ensuite les formules des sections efficaces pour les transferts de population entre des états Zeeman $\sigma_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f}$, ainsi que les sections efficaces polarisées $\sigma_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f}$ et non-polarisées $\sigma_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f}$, pour chacun de types de processus qu'on a nommé avant.

A. Formules de sections efficaces pour les processus anisotropes

Pour l'étude des collisions, dans un ensemble d'atomes qui présente anisotropie spatiale (c'est le cas par exemple, des expériences en jets atomiques croisés), le plus commode est de choisir un référentiel asymptotique pour lequel l'axe de quantification soit le long de la direction de l'impulsion initiale \vec{k}_i (voir la figure II.2). Dans ce cas, on a:

$$M_N = 0 \text{ et } Y_{N,M_N}(\hat{k}_i) = \sqrt{\frac{2N+1}{4\pi}} \delta_{M_N,0} \quad (2.5.4)$$

Etant donné que: $M_P = M_N + M_i$, on trouve:

$$M_P = M_i \quad (2.5.5)$$

et parce que $M_P = M'_N + M_f$, il résulte:

$$M'_N = M_i - M_f = m \quad (2.5.6)$$

où m qui est une constante, avec la valeur comprise entre $-N'$ et N' .

Pour obtenir la section efficace $\sigma_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f}$, on intègre sur toutes les angles de diffusion et on applique la relation d'orthogonalité des fonctions sphériques:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{N',m}^*(\theta, \varphi) Y_{\tilde{N}',m}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{N,\tilde{N}'} \quad (2.5.7)$$

Finalement, on trouve la formule:

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f} &= \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{P=P_{\min}}^{\infty} \sum_{P''=P_{\min}}^{\infty} \sum_{N=|P-J_i|}^{P+J_i} \sum_{N''=|P-J_i|}^{P+J_i} \sum_{N'=|P-J_f|}^{P+J_f} i^{N-N''} \\ &\quad \sqrt{(2N+1)} \begin{bmatrix} N & J_i & P \\ 0 & M_i & M_i \end{bmatrix} T_{J_f N'; J_i N}^P \begin{bmatrix} N' & J_f & P \\ m & M_f & M_i \end{bmatrix} \\ &\quad \sqrt{(2N''+1)} \begin{bmatrix} N'' & J_i & P'' \\ 0 & M_i & M_i \end{bmatrix} T_{J_f N''; J_i N''}^P * \begin{bmatrix} N' & J_f & P'' \\ m & M_f & M_i \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.5.8)$$

Dans le but d'interpréter certaines expériences de type anisotrope (comme les expériences en jets atomiques croisés réalisées à Eindhoven, voir par exemple Manders et al 1988a, Boom et al 1994, 1995), on aura besoin de calculer les sections efficaces polarisées $\sigma_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f}$. On trouve la formule pour ces sections par une sommation des sections efficaces $\sigma_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f}$ sur les niveaux Zeeman finaux, qui appartient au même niveau de structure fine $\alpha_f J_f$:

$$\sigma_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{P=P_{\min}}^{\infty} \sum_{N=|P-J_i|}^{P+J_i} \sum_{N''=|P-J_i|}^{P+J_i} \sum_{N'=|P-J_f|}^{P+J_f} i^{N-N''} \sqrt{(2N+1)(2N''+1)}$$

$$\begin{aligned}
& \begin{bmatrix} N & J_i & P \\ 0 & M_i & M_i \end{bmatrix} T_{J_f N'; J_i N}^P T_{J_f N''; J_i N''}^{P*} \begin{bmatrix} N'' & J_i & P \\ 0 & M_i & M_i \end{bmatrix} \\
& = \sum_{P=P_{\min}}^{\infty} \sigma_{\alpha_i; J_i M_i \rightarrow \alpha_f; J_f}^P \quad (2.5.9)
\end{aligned}$$

Dans la dernière égalité, on a défini les sections efficaces polarisées partielles $\sigma_{\alpha_i; J_i M_i \rightarrow \alpha_f; J_f}^P$, qui interviendront, dans les chapitres III, IV et V.

Si on fait un regroupement de termes dans la formule (2.5.9), on peut mettre en évidence un terme d'interférence. Il correspond à la somme sur N et N'' :

$$\begin{aligned}
\sigma_{\alpha_i; J_i M_i \rightarrow \alpha_f; J_f} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{P=P_{\min}}^{\infty} \left\{ \sum_{N=|P-J_i|}^{P+J_i} (2N+1) \right. \\
\left. \sum_{N'=|P-J_f|}^{P+J_f} \begin{bmatrix} N & J_i & P \\ 0 & M_i & M_i \end{bmatrix}^2 \left| T_{J_f N'; J_i N}^P \right|^2 + \sigma_{\text{interference}}^P \right\} \quad (2.5.10)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{où: } \sigma_{\text{interference}}^P = 2 \sum_{N=|P-J_i|}^{P+J_i-1} \sum_{N''>N}^{P+J_i} i^{N-N''} \sqrt{(2N+1)(2N''+1)} T_{J_f N'; J_i N}^P T_{J_f N''; J_i N''}^{P*} \\
\begin{bmatrix} N & J_i & P \\ 0 & M_i & M_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N'' & J_i & P \\ 0 & M_i & M_i \end{bmatrix} \quad (2.5.11)
\end{aligned}$$

Si on fait maintenant, la somme sur les niveaux Zeeman initiaux du même niveau de structure fine $\alpha_i J_i$ et on divise par le poids statistique de ce niveau: $(2J_i + 1)$, on obtient la formule de la section efficace non-polarisée:

$$\begin{aligned}
\sigma_{\alpha_i; J_i \rightarrow \alpha_f; J_f} = \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i} \sigma_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f} = \sum_{P=P_{\min}}^{\infty} \sigma_{\alpha_i; J_i \rightarrow \alpha_f; J_f}^P \\
\frac{\pi}{k_i^2} \sum_{P=P_{\min}}^{\infty} \frac{(2P+1)}{(2J_i+1)} \sum_{N=|P-J_i|}^{P+J_i} \sum_{N'=|P-J_f|}^{P+J_f} \left| T_{J_f N'; J_i N}^P \right|^2 \quad (2.5.12)
\end{aligned}$$

A cause du terme d'interférence, la section efficace polarisée est sensible non seulement au module des éléments de la matrice \mathbf{S} , mais aussi à la phase des éléments de cette matrice. Par contre, la section efficace non-polarisée ne dépend que de module des éléments de la matrice \mathbf{S} .

On constate que la moyenne sur les niveaux Zeeman initiaux élimine le terme d'interférence entre des voies $\alpha_i J_i N$.

Dans les formules de l'amplitude de probabilité et des sections efficaces discutées précédemment, on a introduit le nombre d'onde P_{min} . Cette valeur est obtenue pour chaque système étudié, selon la valeur maximale du nombre quantique J . Par exemple, pour la configuration de $Ne^*(2p^5 3p)$, on a $J_{max} = 3$ (pour le niveau $2p_9$), et donc, $P_{min} = N_{min} + J_{max} = 3$. Le cas $N_{min} = 0$ correspond à une collision frontale.

D'autre part les sommes sur les nombres d'ondes P se font théoriquement jusqu'à l'infini. Pratiquement, on arrête la somme à un P_{max} obtenu selon un critère de convergence de la somme des sections efficaces partielles. Par exemple, pour la section efficace polarisée la valeur de P_{max} est donnée par le nombre d'onde pour lequel on a :

$$\frac{\sigma_{\alpha_i; J_i M_i \rightarrow \alpha_f; J_f}}{\sum_{P=P_{min}}^{P_{max}} \sigma_{\alpha_i; J_i M_i \rightarrow \alpha_f; J_f}} < 10^{-12}. \quad (2.5.13)$$

B. Formules de sections efficaces pour les processus isotropes

Dans le cas des processus isotropes, comme celles qui se passent dans une cellule à décharge qui contient des gaz atomiques, il n'existe pas une direction privilégiée qui pourrait suggérer un choix particulier de l'axe de quantification \vec{OZ} .

On calcule la section efficace totale du transfert de population entre deux états Zeeman $|\alpha_i J_i M_i\rangle$ et $|\alpha_f J_f M_f\rangle$, par l'intégration de la section efficace différentielle donnée dans la relation (2.5.3), sur tous les angles de diffusion \hat{k}_f et par la moyenne sur les orientations de \hat{k}_i , par rapport à l'axe de quantification \vec{OZ} (voir la figure II.1). Pour cela, on utilise la propriété d'orthonormalisation des fonctions sphériques (2.5.7).

On trouve la formule de la section efficace $\sigma_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f}$:

$$\sigma_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{N=|P-J_i|}^{P+J_i} \sum_{M_N=-N}^N \sum_{N'=|P-J_f|}^{P+J_f} \sum_{M_N'=-N'}^{N'} \left| \sum_{P=P_{min}}^{\infty} \sum_{M_P=-P}^P \begin{bmatrix} N & J_i & P \\ M_N & M_i & M_P \end{bmatrix} T_{J_f, N'; J_i, N}^P \begin{bmatrix} N' & J_f & P \\ M_N' & M_f & M_P \end{bmatrix} \right|^2 \quad (2.5.14)$$

A cause des propriétés de symétrie des coefficients Clebsch-Gordon qui interviennent dans la formule (2.5.14) et la propriété d'invariance de la matrice \mathbf{S} , par rapport à la réversibilité temporelle (voir la relation (2.4.8)), les sections efficaces $\sigma_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f}$ respectent les relations de symétrie suivantes:

$$\sigma_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f} = \sigma_{\alpha_f J_f M_f \rightarrow \alpha_i J_i M_i} = \sigma_{\alpha_i J_i -M_i \rightarrow \alpha_f J_f -M_f} \quad (2.5.15)$$

La somme sur les niveaux Zeeman finaux et la somme pondérée sur les sous-niveaux Zeeman initiaux permet de trouver la section efficace de transfert de population entre deux niveaux de structure fine $\alpha_i J_i$ et $\alpha_f J_f$:

$$\sigma_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{P=P_{\min}}^{\infty} \frac{(2P+1)}{(2J_i+1)} \sum_{N=|P-J_i|}^{P+J_i} \sum_{N'=|P-J_f|}^{P+J_f} \left| T_{J_f N'; J_i N}^P \right|^2 \quad (2.5.16)$$

qui est identique avec celle obtenue pour les expériences anisotropes (5.12). Cela est la conséquence du fait que la valeur propre de l'opérateur \vec{J}^2 est la même $J(J+1)$, quelque soit la direction choisie pour l'axe de quantification \vec{OZ} .

2.6 Calcul numérique de la matrice de collision

Pour résoudre le système d'équations couplées (2.2.9), nous avons utilisé l'algorithme numérique de Johnson à pas d'intégration ΔR constant. En 1973, Johnson a proposé de remplacer l'intégration numérique directe d'un système d'équations différentielles d'ordre 2 couplées, pour inconnues les fonctions radiales $F_a^{\pi P M P}(R)$, par la résolution d'un système d'équations différentielles de 1er ordre, qui a comme inconnues, les fonctions dérivées logarithmiques de $F_a^{\pi P M P}(R)$:

$$y_{a;a'}^{\pi P M P}(R) = \frac{d F_a^{\pi P M P}(R)}{dR} \left(F_a^{\pi P M P}(R) \right)^{-1} \quad (2.6.1)$$

Par ce changement de fonctions, dans la *représentation P* le système d'équations différentielles d'ordre 2 (2.2.9) est remplacé par un système d'équations différentielles de 1er ordre, de type Ricatti:

$$\frac{d y_{a;a}^{\pi P M P}(R)}{dR} + y_{a;a}^{\pi P M P}(R) + \left[k_a^2 - \sum_{a'} \left(\frac{P(P+1) + J(J+1) - 2\Omega^2}{R^2} - 2\mu T_{a'a}(R) \right) - \sum_{a'} 2\mu V_{a'a}(R) \right] = 0 \quad (2.6.2)$$

est-ce qu'on utilise les $y_{a'a}$

A cause de la variation très fortement répulsive des potentiels pour les petites distances internucléaires, la distance internucléaire qui délimite la région classiquement interdite est dans tous les cas très supérieure à $2.0 a_0$. Nous avons donc commencé l'intégration à $R_{\min} = 2.0 a_0$. La condition limite (2.4.2) appliquée pour les fonctions radiales $F_a^{\pi P M P}(R)$ est remplacée par une condition équivalente pour les fonctions dérivées logarithmiques. On a vérifié numériquement, que une valeur initiale de:

$$y_{a;a'}^{\pi P M P}(R \equiv R_{\min}) = 10^{15} \cdot \delta_{a;a'} \quad (2.6.3)$$

est suffisamment grande pour faire l'approximation de la valeur infinie recommandée par Johnson (1973). Les éléments non-diagonaux de la matrice carrée $y_{a;a'}^{\pi PMP}(R \equiv R_{\min})$, avec $a \neq a'$, sont pris égaux à zéro.

L'intégration numérique du système d'équations couplées (2.6.2) a été faite avec un pas constant ΔR . Il a été choisi selon le critère pour que chaque fonction dérivée logarithmique $y_{a;a'}^{\pi PMP}$ soit calculée avec au moins 10 points pour une demi-période d'oscillation, c'est à dire:

$$\Delta R = \frac{\pi}{10k_a} = \frac{\pi}{10\sqrt{2\mu(E - \varepsilon_a)}} \quad (2.6.4)$$

On a travaillé avec un pas ΔR qui correspond à la valeur maximale k_a du nombre d'onde pour un choix donné de l'énergie E . La valeur de $(k_a)_{\max}$ a été estimée en considérant la voie 'a' qui correspond au niveau le plus bas, qui est $2p_{10}$ pour la configuration $\text{Ne}^*(2p^5 3p)$ et $1s_5$ pour la configuration $\text{Ne}^*(2p^5 3s)$.

La formule (2.6.4) montre que si l'énergie de collision augmente, le pas d'intégration ΔR diminue. Par exemple, pour la configuration $\text{Ne}^*(2p^5 3p)$, le pas d'intégration varie de $0.03 a_0$ pour une énergie de 0.1 eV , jusqu'à $0.014 a_0$ à 1 eV .

Nous avons vérifié le critère (2.6.4), en faisant des calculs de sections efficaces avec un pas de 50% plus petit que celui donné par ce critère. La modification des résultats a été de moins de 0.02%.

On a fait l'intégration numérique jusqu'à une distance R_{\max} , pour laquelle aussi bien les termes non-diagonaux que les termes diagonaux de la matrice de couplage électronique s'annulent:

$$V_{a'a}(R_{\max}) \cong 0 \quad (2.6.5)$$

En R_{\max} , on a fait le changement de représentation (2.3.1) sur les fonctions $y_{a;a'}^{\pi PMP}(R)$. En tenant compte de la définition des ces fonctions (2.6.1), on trouve que la relation du changement de représentation pour les fonctions $y_{a;a'}^{\pi PMP}(R)$ sera:

$$y_{b;b'}^{\pi PMP}(R_{\max}) = \sum_{a=1}^{N_V} \sum_{a'=1}^{N_V} W_{b;a}^{\pi PMP} y_{a;a'}^{\pi PMP}(R_{\max}) \left(W_{b';a'}^{\pi PMP} \right)^{-1} \quad (2.6.6)$$

Comme nous allons voir dans la section suivante, il suffit de faire l'intégration numérique jusqu'à $R_{\max} = 20 a_0$.

Après le changement de représentation et pour $R > R_{\max}$, le système d'équations (2.6.2) a la forme du système d'équations découplées suivant:

$$\frac{d y_{b,b}^{\pi PMP}(R)}{dR} + y_{b,b}^{\pi PMP}(R) + \left[k_b^2 - \frac{N_b(N_b+1)}{R^2} \right] = 0 \quad (2.6.7)$$

A partir des solutions des ces dernières équations et connaissant la forme asymptotique des fonctions radiales dans la *représentation N* (voir la relation (2.4.3)), on trouve que la matrice de collision \mathbf{K} dans cette représentation peut être évaluée avec la formule suivante:

$$\mathbf{K}_{b,b'}^{\pi PMP}(R_{\max}) = - \left[\sum_{b''} y_{b',b''}^{\pi PMP}(R_{\max}) J_{N_{b''}}(k_{b''} R_{\max}) - \frac{d}{dR} \left(J_{N_b}(k_b R_{\max}) \right) \right] \cdot \left[\sum_{b''} y_{b',b''}^{\pi PMP}(R_{\max}) N_{N_{b''}}(k_{b''} R_{\max}) - \frac{d}{dR} \left(N_{N_{b'}}(k_{b'} R_{\max}) \right) \right]^{-1} \quad (2.6.8)$$

La matrice de collision \mathbf{S} peut être obtenue avec la formule (2.4.6). La convergence de l'intégration peut être vérifiée par l'analyse de la convergence des éléments de la matrice \mathbf{S} (aussi bien en module, qu'en phase) selon le choix de R_{\max} . Le temps de calcul de la matrice \mathbf{S} est lié au nombre des points d'intégration et à la manière de faire le changement de représentation. Dans nos calculs, le nombre de points d'intégration pour le domaine: de $R_{\min} = 2 a_0$, jusqu'à $R_{\max} = 20 a_0$, varie de 600 pour $E = 100$ meV, jusqu'à 1300 à $E = 1$ eV.

En ce qui concerne le changement de représentation, on disait dans le paragraphe 2.3, qu'on peut faire soit l'intégration du système d'équations couplées (2.2.9) et le changement de représentation en R_{\max} à la fin de l'intégration sur les fonctions radiales, soit un calcul équivalent qui impliquerait de faire le changement de représentation sur les potentiels à chaque pas d'intégration ΔR et en conséquence, de résoudre numériquement le système d'équations couplées (2.2.21). Dans le deuxième cas, le temps de calcul devient plus grand par rapport au premier cas: par exemple, il est de 1.5 fois plus grand à $E = 100$ meV et 3 fois plus grand à $E = 1000$ meV.

Parce que la variante de faire la résolution du système d'équations couplées (2.2.9) et le changement de représentation une seule fois en R_{\max} , est plus rapide par rapport à l'autre possibilité, nous avons choisi de résoudre l'équation de Schrödinger, dans la *représentation P*.

2.7 Convergence de la matrice S

Un aspect important dans l'analyse de la convergence des calculs numériques représente le choix de la distance internucléaire R_{max} , jusqu'à laquelle, on doit intégrer les équations couplées.

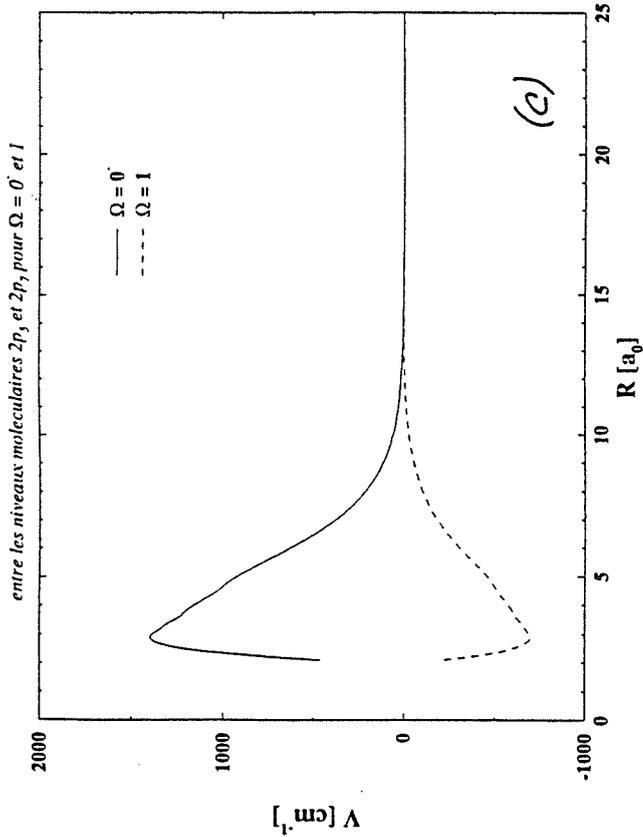
Dans la *représentation P*, les équations couplées (2.2.9) contiennent deux termes de couplage: le couplage électronique $V_{a'a}(R)$, qui s'annule à environ $15 a_0$ et le couplage rotationnel $T_{a'a}(R)$ qui varie beaucoup plus lentement et s'annule à des distances beaucoup plus grandes.

Pour voir sur un exemple, la variation selon R, des différents termes diagonaux et non-diagonaux des couplages qui interviennent dans les équations couplées (2.2.9), nous présentons dans les figures II.3, les termes diagonaux du couplage électronique et rotationnel (ce dernier terme est proportionnel au terme centrifuge) (figures II.3a et 3b), ainsi que les termes non-diagonaux de l'interaction électrostatique et du couplage rotationnel (figures II.3c et 3d), pour les équations couplées associées à seulement deux niveaux de la configuration $Ne^*(2p^5 3p)$: $2p_5$ et $2p_7$. Nous avons considéré uniquement le sous-espace de parité $\pi = -(-1)^P$.

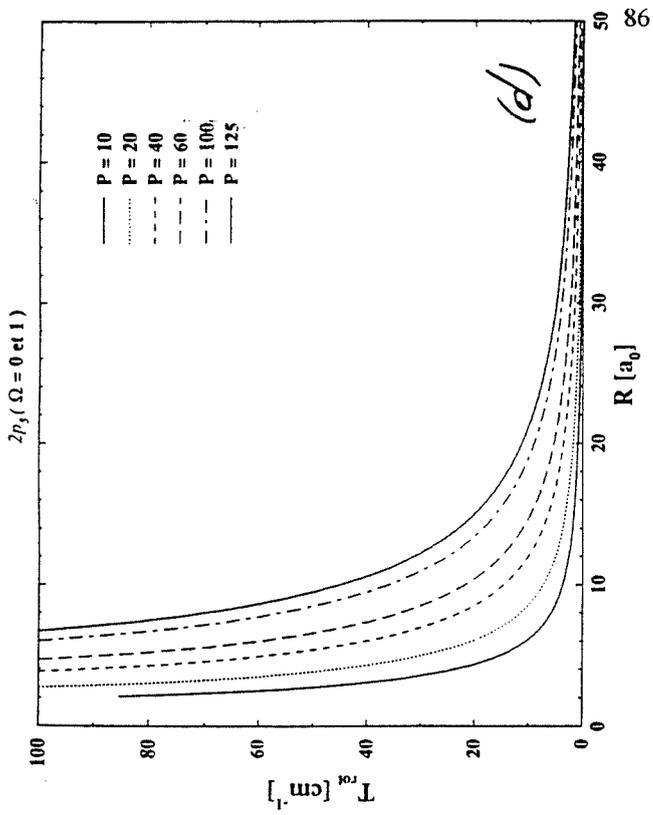
On rappelle que même si le couplage rotationnel s'annule plus lentement que le couplage électronique, le fait de changer la *représentation P*, en *représentation N*, élimine ce couplage, parce qu'il est inclus dans le terme diagonal $\frac{N(N+1)}{R^2}$ dans la nouvelle représentation et qui est pris en compte par les fonctions asymptotiques.

Le changement de représentation transforme les N_v fonctions radiales qui sont définies par le même nombre de l'onde P (en *représentation P*), dans N_v fonctions radiales définies par des les numéros des ondes partielles N différentes (en *représentation N*), car N prend des valeurs de $|P - J|$, jusqu'à $P + J$. Etant donné que dans le domaine énergétique analysé, P varie de 130 à $E = 100$ meV, jusqu'à 440 à $E = 1200$ meV, et que $J_{max} = 3$ pour la configuration $Ne^*(2p^5 3p)$ et $J_{max} = 2$ pour la configuration $Ne^*(2p^5 3s)$, il paraît justifié de faire l'approximation $N \cong P$. Cette approximation est souvent rencontré dans les modèles semiclassiques (voir par exemple Manders

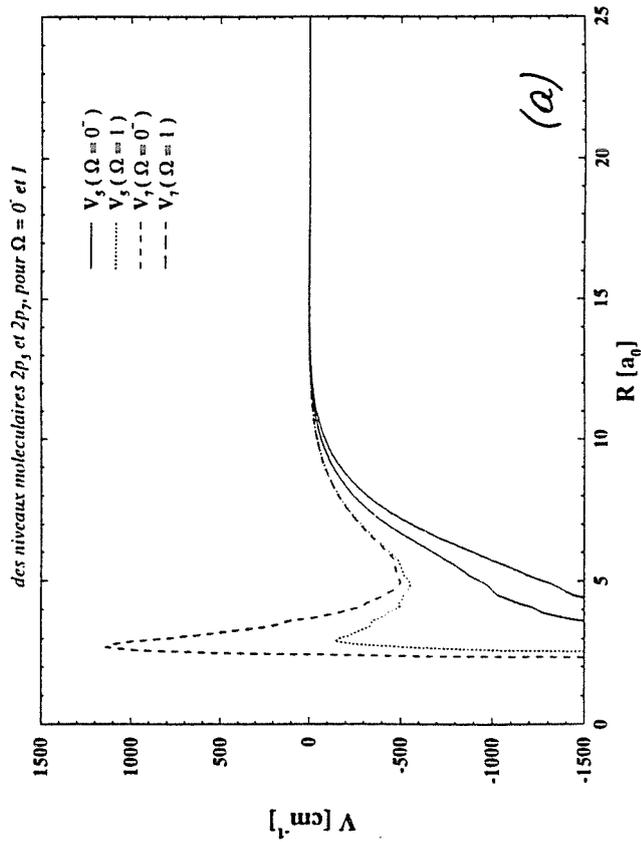
Couplage Electronique



Couplage Rotationnel



Termes Diagonaux



Terme Centrifuge

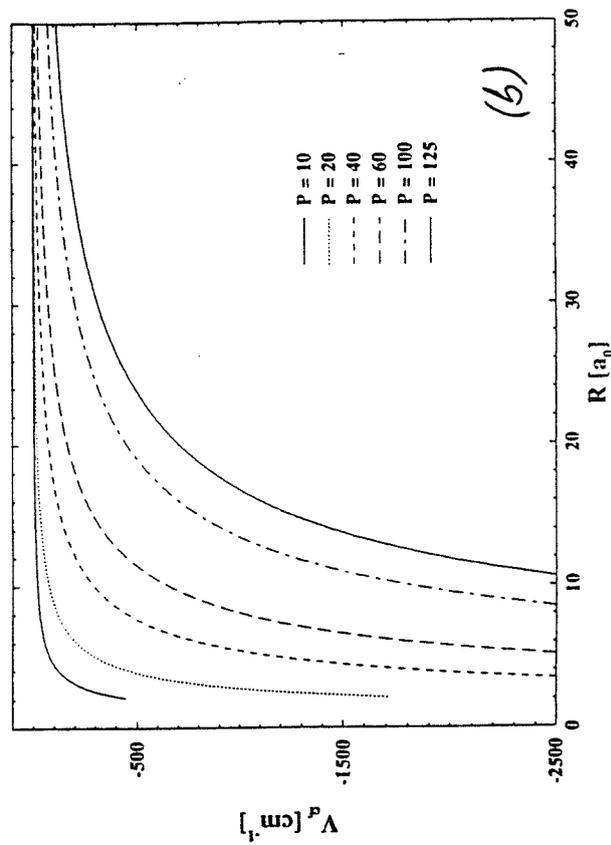


Figure II.3

et al 1989). Si une telle approximation est considérée, la forme asymptotique des fonctions radiales contient des fonctions Ricatti-Bessel, de même ordre. Donc, on considère que:

$$J_N(k_\gamma R_{\max}) = J_P(k_\gamma R_{\max}) \quad \text{et} \quad N_N(k_\gamma R_{\max}) = N_P(k_\gamma R_{\max}) \quad (2.7.1)$$

quelque soit la voie γ , pour un sous-espace du nombre de l'onde partielle P.

On va regarder ensuite, quelles sont les différences entre les calculs des sections efficaces, dans les deux représentations: *représentation N* et *représentation N \cong P*.

Dans le tableau II.1, nous présentons la variation des sections efficaces polarisées et non-polarisées, pour le cas de la transition $2p_5 (J_i = 1) \rightarrow 2p_7$, à une énergie de collision de 100 meV, pour des expériences de type anisotrope. Pour cette transition, il y a un très fort effet de polarisation, qu'on définit à ce stade, par le rapport: $\frac{\sigma_{2p_5; J_i M_i=0 \rightarrow 2p_7; J_f}}{\sigma_{2p_5; J_i M_i=1 \rightarrow 2p_7; J_f}}$ et qui a été mis en

évidence expérimentalement par Manders et al (1986), dans des expériences en jets atomiques croisées de $Ne^*(2p^5 3p)$ et $He(1s^2; ^1S_0)$. Les mesures à E = 100 meV ont montré que ce rapport est de 3.5.

Dans le tableau II.1, on voit que la section efficace non-polarisée totale est convergente à partir de 15 a_0 , aussi dans la *représentation N*, que dans la *représentation N \cong P*. Cette section dépend uniquement de module des éléments de la matrice S. Un test plus fin sur la convergence de la section non-polarisée, est présentée dans la figure II.4a. Ici, on montre la variation de la section efficace non-polarisée partielle $\sigma_{2p_5; J_i \rightarrow 2p_7; J_f}^P$ selon P, pour plusieurs valeurs de R. On voit que pour chaque valeur de nombre de l'onde partielle, la section efficace $\sigma_{2p_5; J_i M_i \rightarrow 2p_7; J_f}^P$ est convergente à partir de 15 a_0 . Ce résultat est la conséquence de la convergence du module des éléments de la matrice S (ou pour un test plus fin, des fonctions d'opacité, définies comme le produit des modules des éléments de la matrice S, par avec $(2P+1)$). Dans la figure II.5b, nous présentons un élément significatif pour la transition analysée, de la fonction d'opacité:

$$(2P+1) \left| S_{J_f=1 N'=1; J_i=1 N=1} \right|^2 \stackrel{not}{=} S(1,1) \quad (2.7.2)$$

Par contre, la section efficace polarisée a un comportement différent selon la représentation qu'on choisi et même l'effet de polarisation est inversé. Pour les calculs en *représentation N*, on trouve un très bon accord théorie-expérience, et les résultats suggèrent qu'on peut considérer R_{max}

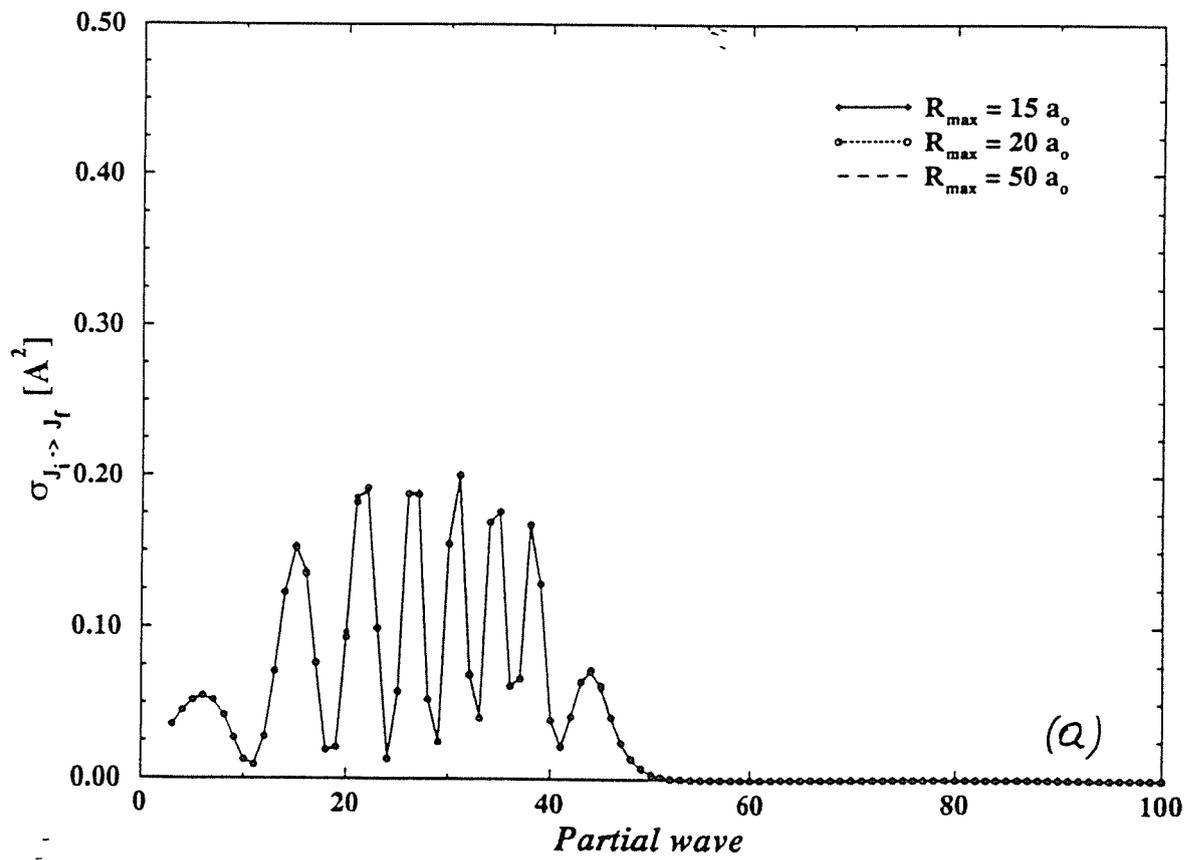
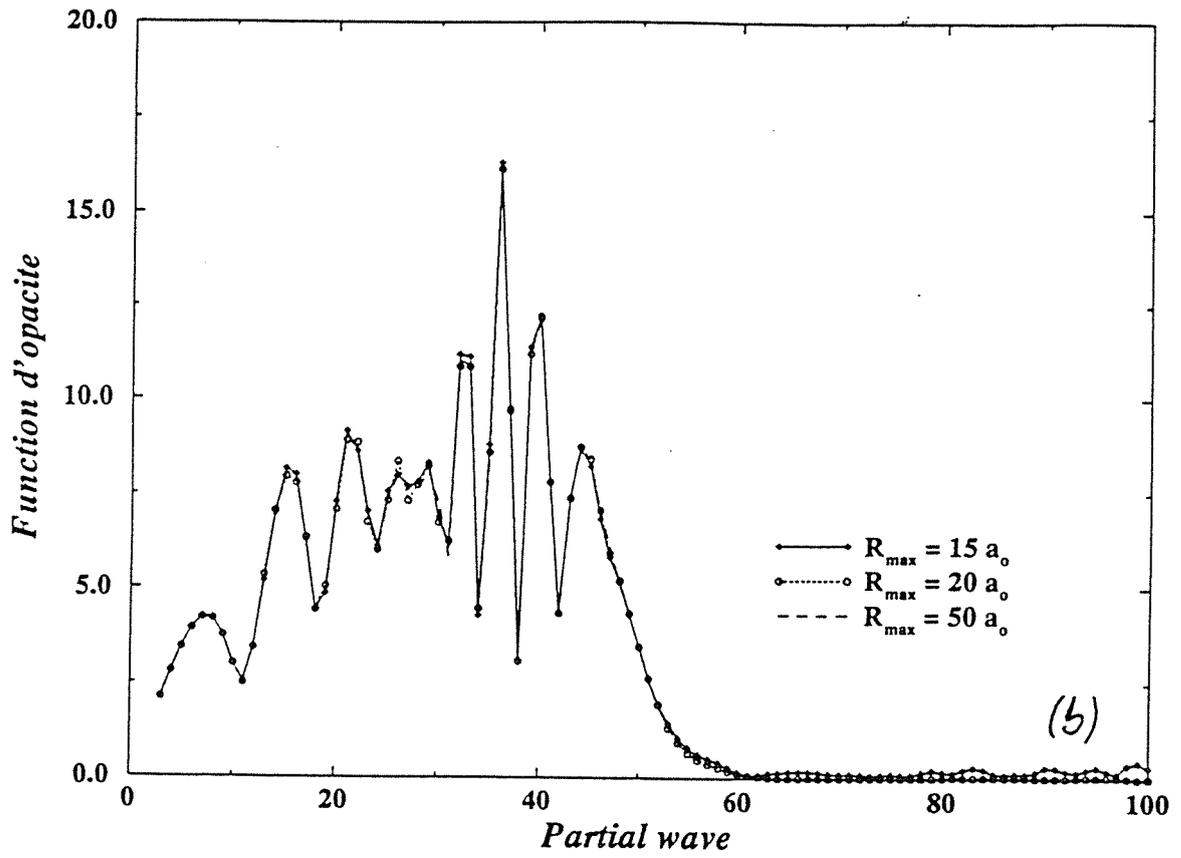
Tableau II.1 La convergence des sections efficaces polarisées et non-polarisées dans les représentations N et $N \equiv P$

pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_7$, à $E = 100$ meV.

	$\sigma_{2p_5; J_i M_i = 0 \rightarrow 2p_7; J_f}$ [\AA^2]		$\sigma_{2p_5; J_i M_i = 1 \rightarrow 2p_7; J_f}$ [\AA^2]		$\sigma_{2p_5; J_i \rightarrow 2p_7; J_f}$ [\AA^2]		$\frac{\sigma_{2p_5; J_i M_i = 0 \rightarrow 2p_7; J_f}}{\sigma_{2p_5; J_i M_i = 1 \rightarrow 2p_7; J_f}}$	
<i>Représentation</i> \rightarrow	N	$N \equiv P$	N	$N \equiv P$	N	$N \equiv P$	N	$N \equiv P$
R [a_0] \downarrow								
[1]	15	7.21	1.43	1.92	4.81	3.68	3.70	0.30
	20	7.22	1.82	1.91	4.61	3.68	3.80	0.39
	30	7.22	2.30	1.91	4.37	3.68	3.80	0.53
	50	7.22	2.71	1.91	4.17	3.68	3.80	0.65
	75	7.22	2.92	1.91	4.06	3.68	3.80	0.72
[2]	7.00		2.00			3.70	3.50	

Note: [1] Nos calculs

[2] Expériences de Manders (1988a)

l'element $S(1,1)$ 

= $20 a_0$. En ce qui concerne, les résultats de sections efficaces polarisées obtenues en *représentation* $N \cong P$ sont très différentes de l'expérience et la valeur de cette section n'est pas convergente, ni pour des très grandes valeurs de R .

Pour comprendre la cause de ces résultats, on présente dans les figures II.5 et 6, la variation de la section efficace polarisée partielle, pour les deux représentations. Dans la figure II.5b et 6b, on présente la phase pour le même élément $S_{J_f=1N'=1;J_i=1N=1}$, pour différentes valeurs de $R_{\max} = 15, 20, 30$ et $50 a_0$. La phase est tracée comme une fonction continue selon le nombre de l'onde N : $phase(rad) = Arctg\left(\frac{Im S}{Re S}\right) + n\pi$, où pour un élément quelconque de la matrice S , on définit $S = ReS + i ImS$ et n est un nombre entier. On constate que la convergence de la section efficace polarisée peut être mise en relation avec la convergence de la phase des éléments de la matrice S .

L'analyse de la dépendance de la phase des éléments de la matrice S , selon le numéro de l'onde partielle N peut fournir une information physique intéressante: la variation importante de la phase de la matrice S selon N , avec une pente très grande indique que la diffusion inélastique se passe à des grandes valeurs de l'angle classique de diffusion.

Donc, nous avons observé que si les modules des éléments de la matrice S sont convergents à partir d'une certaine distance internucléaire R_1 quelle que soit la *représentation* N ou $N \cong P$ qu'on choisit, la phase est convergente à partir d'une distance internucléaire $R_2 > R_1$ et uniquement pour des calculs faits en *représentation* N . En conséquence, l'approximation $N \cong P$ n'est pas bonne pour le calcul des sections efficaces qui sont sensibles à la phase de la matrice S et qui sont en effet celles qui contiennent les termes d'interférence (comme c'est le cas par exemple, de la section efficace de polarisation - voir la formule (2.5.10) -).

Pourtant, pour des énergies de collision encore plus grandes, la différence entre les deux séries de résultats de sections efficaces polarisées peut diminuer. Nous présentons dans les figures II.7 et 8, la variation de la section efficace polarisée, ainsi que de la phase de l'élément

Representation N

Section polarisee a $E = 100$ meV

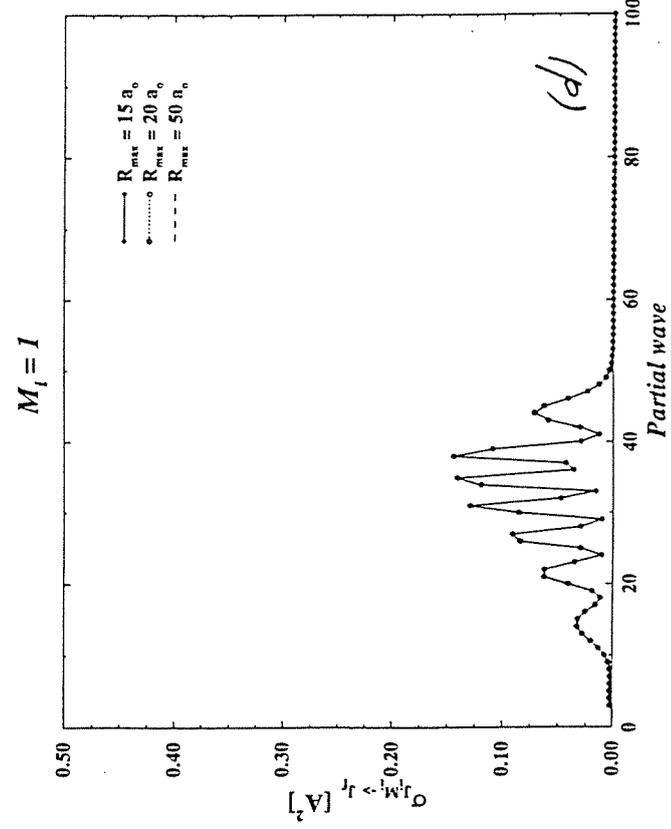
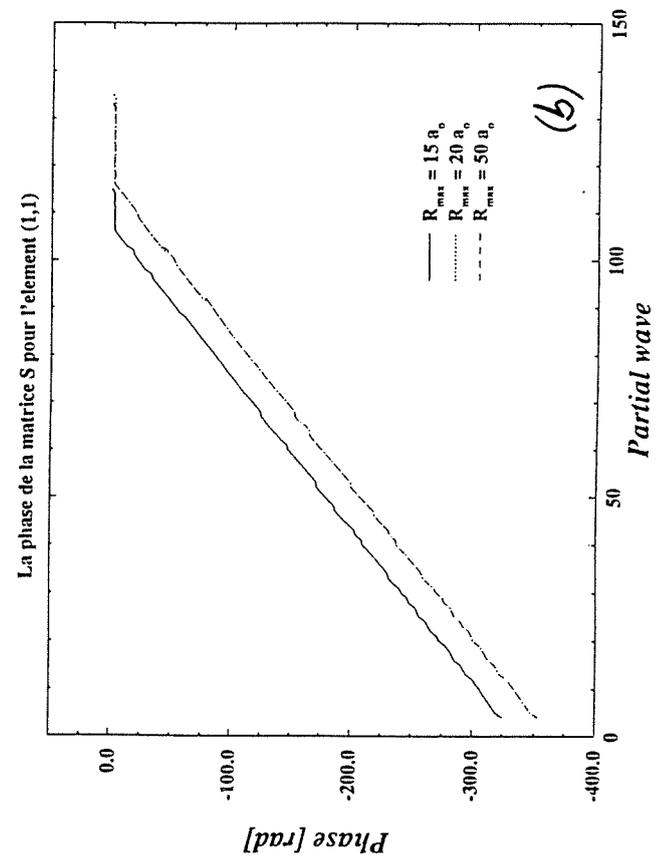
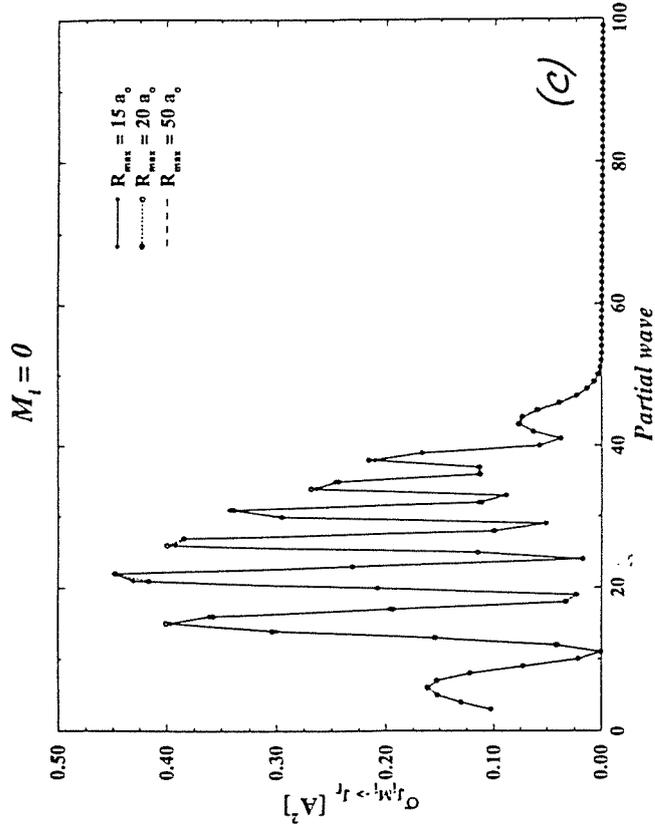
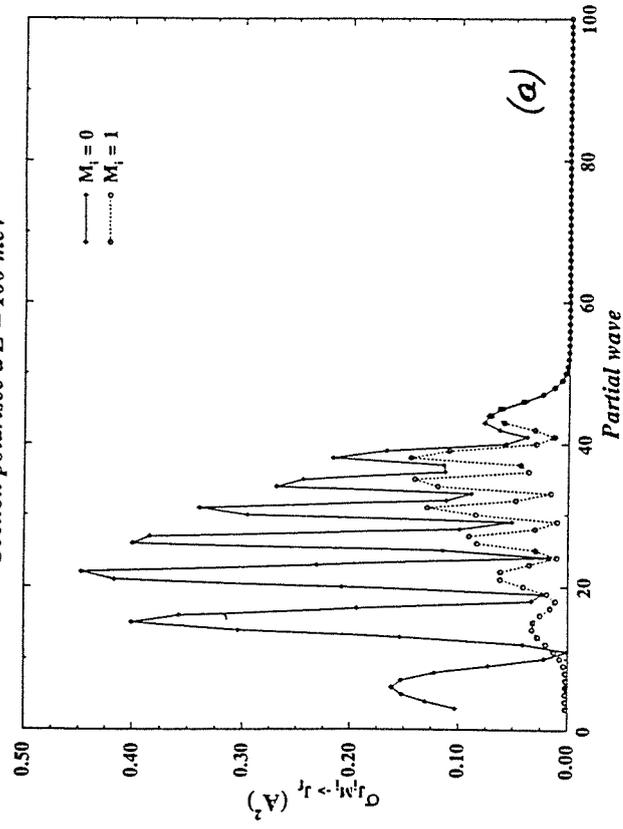


Figure II.5

Representation $N \sim P$
Section polarisée à $E = 100$ meV

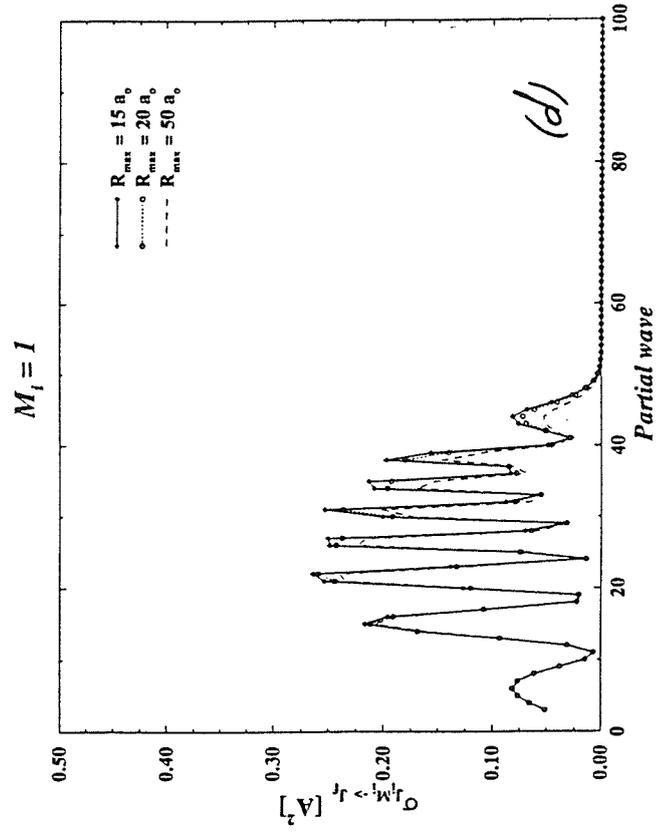
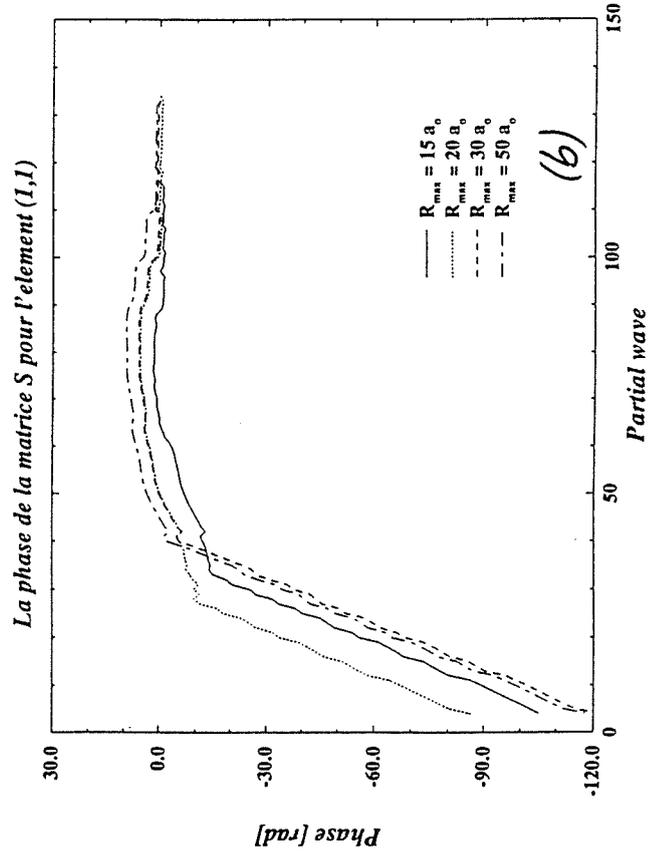
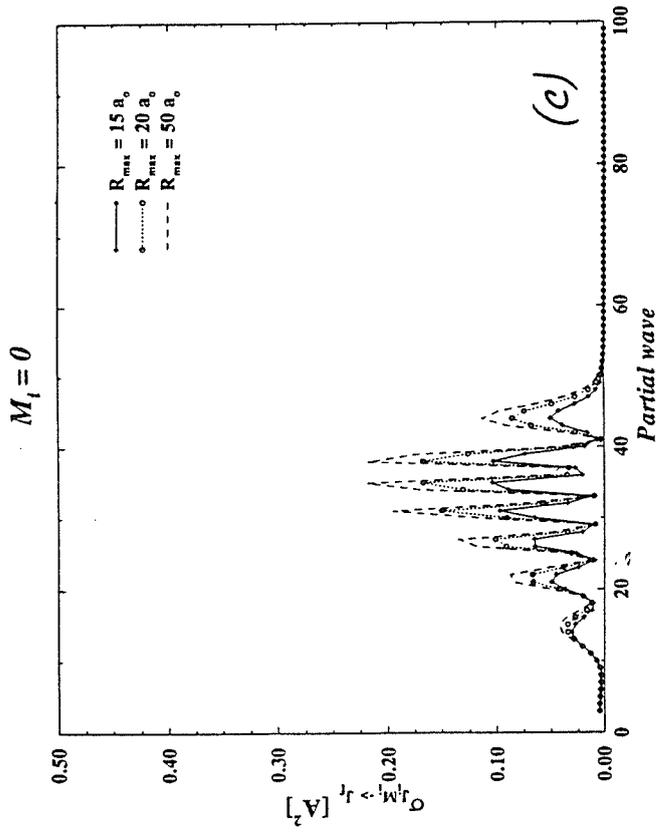
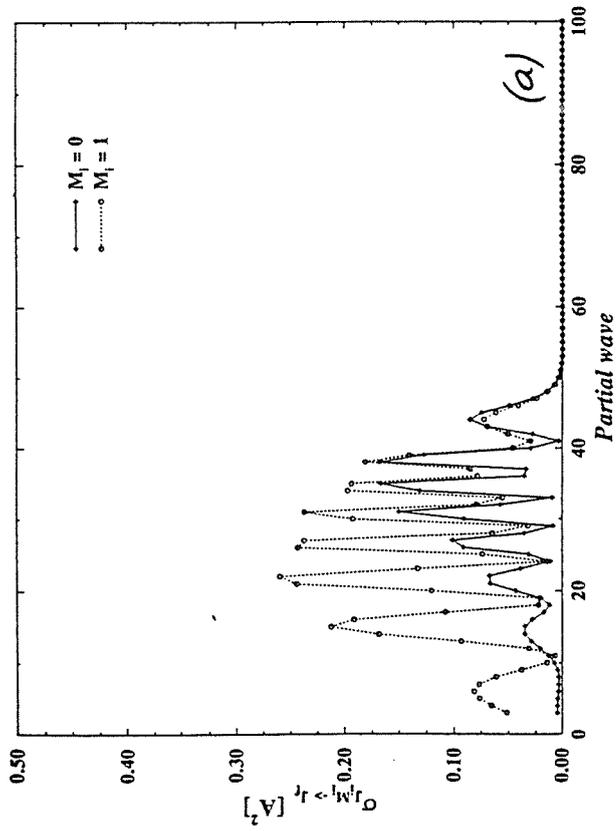


Figure II.6

Représentation N

Section polarisée à $E = 640$ meV

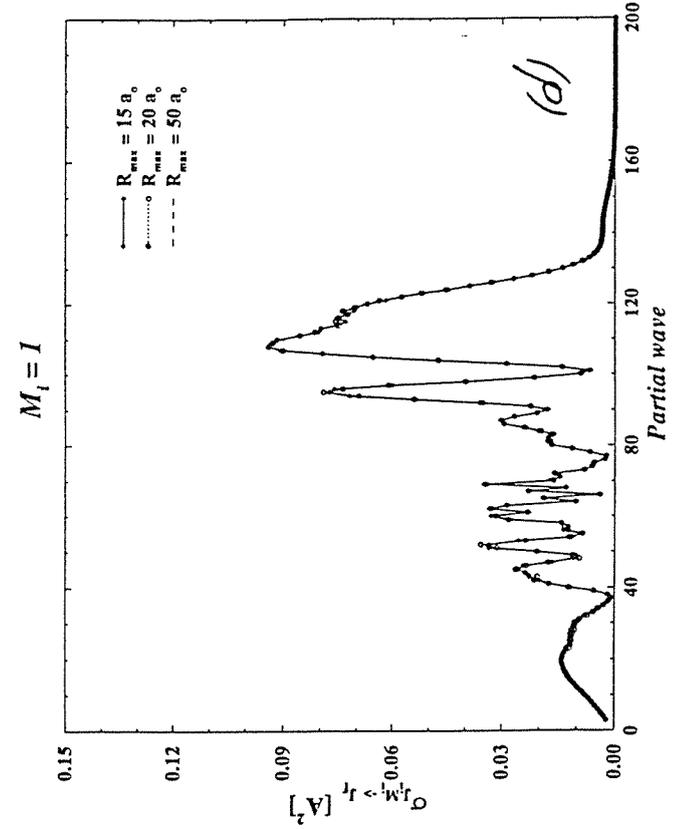
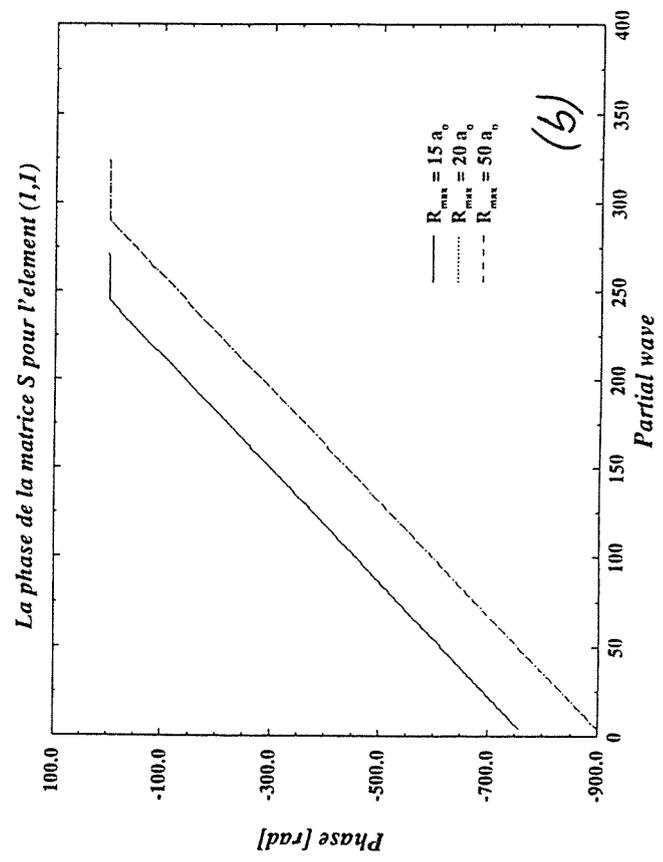
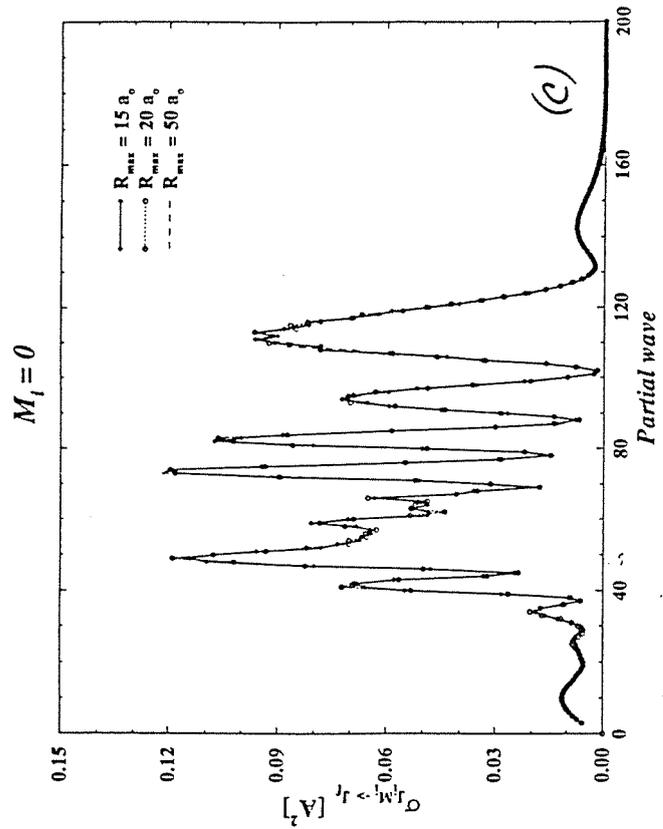
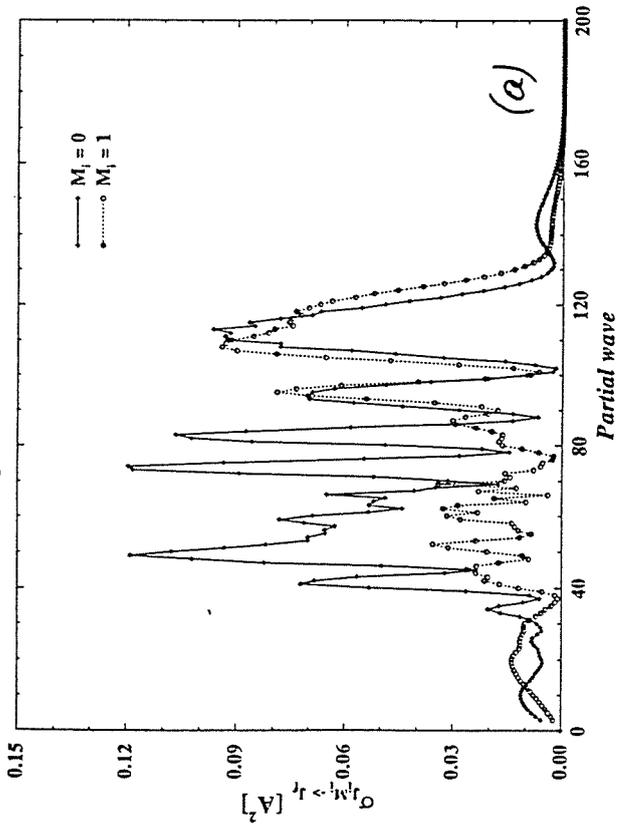


Figure II.7

Representation $N \sim P$
Section polarisée à $E = 640$ meV

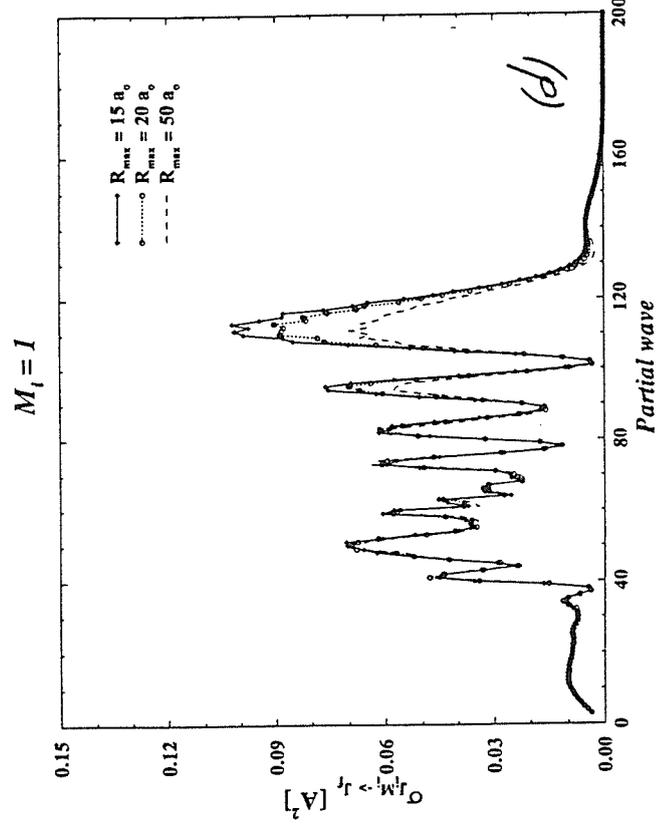
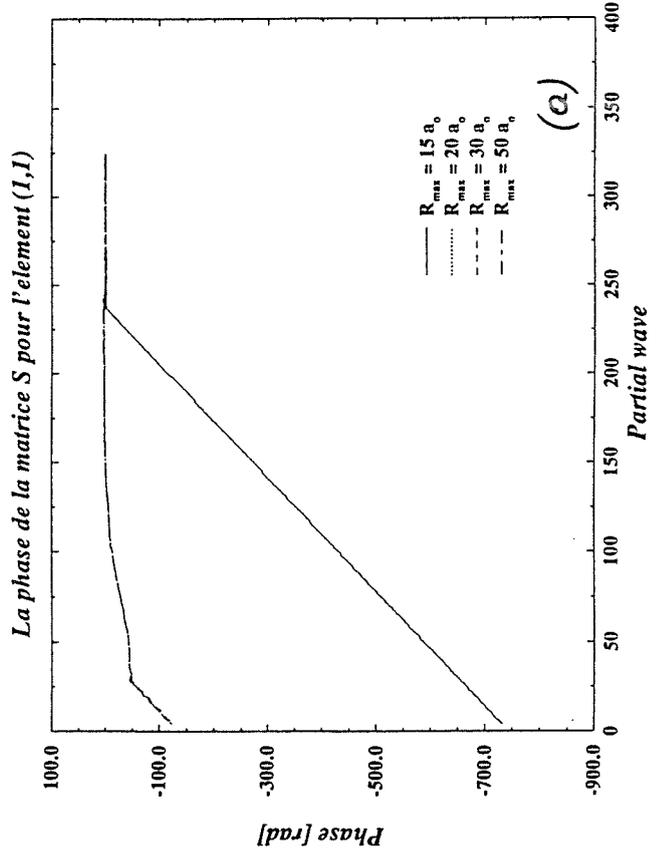
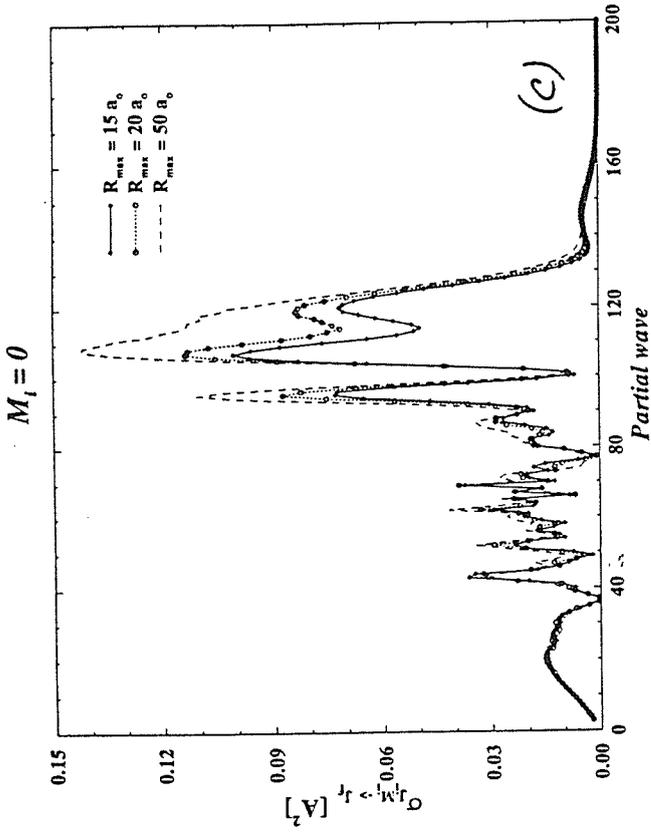
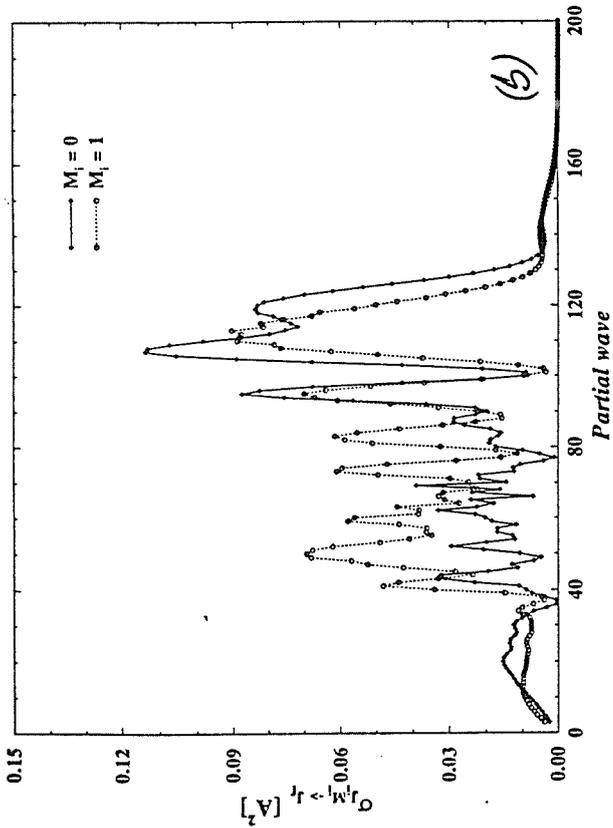


Figure II.8

$S_{J_f=1N'=1;J_i=1N=1}$, pour des calculs faits à $E = 640$ meV, sur la même transition $2p_5 \rightarrow 2p_7$. Dans le tableau II.2, on donne les valeurs des sections efficaces polarisées et non-polarisée totales, pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_7$, à l'énergie de collision de 640 meV.

Une explication possible pour ces résultats pourrait être cherchée dans la différence entre les termes diagonaux du système des équations découplées (2.4.1) : k^2 et le terme $\frac{P(P+1)}{R^2}$, dans la représentation $N \cong P$:

- pour $E = 100$ meV, on a: $k^2 = 44.98$ u.a et $\frac{P(P+1)}{R^2} = 43.23$ u.a (calculée pour la valeur maximale de $P = 131$, dans nos calculs). Donc, à $R_{\max} = 20$ a₀, la valeur de $k^2 \geq \frac{P(P+1)}{R^2}$.

- pour $E = 640$ meV, l'impulsion initiale est plus grande: $k^2 = 287.87$ u.a par rapport au terme centrifuge qui peut arriver au maximum $\frac{P(P+1)}{R^2} = 176.23$ u.a, pour le nombre de l'onde partielle maximale mise en compte dans nos calculs ($P = 265$). Donc, à $R_{\max} = 20$ a₀, on a $k^2 \gg \frac{P(P+1)}{R^2}$. Le fait qu'on n'utilise pas les fonctions Ricatti-Bessel d'ordre N : J_N et N_N , mais J_P et N_P est masqué par la valeur grande de l'impulsion initiale, par rapport au terme $\frac{P(P+1)}{R^2}$.

Sans faire une relation directe avec la convergence de la matrice S , il est intéressant de constater aussi que au fur et à mesure que l'énergie de collision augmente, le rapport entre les deux sections efficaces de polarisation tend vers 1. C'est à dire, l'effet de polarisation diminue jusqu'à disparaître pour des énergies de collision grandes. On va reprendre cette aspect dans la section suivante.

En conclusion, la sensibilité du calcul des sections efficaces de polarisation selon le choix de la représentation est beaucoup plus nette pour les petites énergies de collision, que pour les grandes. Nous avons montré que l'échec de la représentation $N \cong P$ dans un calcul quantique est

Tableau II.2 La convergence des sections efficaces polarisées et non-polarisées dans les représentations N et $N \cong P$ pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_7$, à $E = 640$ meV.

Représentation \rightarrow $R [a_0] \downarrow$	$\sigma_{2p_5; J_i M_i = 0 \rightarrow 2p_7; J_f} [\text{\AA}^2]$		$\sigma_{2p_5; J_i M_i = 1 \rightarrow 2p_7; J_f} [\text{\AA}^2]$		$\sigma_{2p_5; J_i M_i = 0 \rightarrow 2p_7; J_f}$ $\sigma_{2p_5; J_i M_i = 1 \rightarrow 2p_7; J_f}$	
	N	$N \cong P$	N	$N \cong P$	N	$N \cong P$
15	5.45	3.47	3.54	4.53	4.18	1.54
20	5.47	3.94	3.54	4.30	4.18	1.54
30	5.46	4.43	3.54	4.05	4.18	1.54
50	5.46	4.83	3.54	3.85	4.18	1.54
						0.77
						0.92
						1.09
						1.25

due à la sensibilité de la phase des éléments de la matrice de collision S , par rapport au nombre de l'onde choisi. On peut dire que nous avons démontré que la phase des éléments de la matrice S est une fonction rapidement variable du numéro de l'onde partielle P et que l'approximation élastique $N \cong P$ n'est pas justifiée dans un calcul quantique, pour des collisions aux énergies thermiques. Cette variation rapide de la phase δ indique que la dérivée partielle $\frac{\partial \delta}{\partial P}$ par rapport à P est grande. On peut donc interpréter ce résultat en remarquant que l'angle de déflexion classique $\theta = 2 \frac{\partial \delta}{\partial P}$ est effectivement important, puisque par suite de l'existence d'un potentiel fortement répulsif les trajectoires classiques sont fortement dérivées.

2.8 Sensibilité des sections efficaces au choix des potentiels électrostatiques à courte portée

Dans cette section, on va discuter l'influence dans les calculs de dynamique, des potentiels à courte portée, pour la collision $\text{Ne}^*(2p^5 3p) + \text{He}(1s^2; ^1S_0)$, dans le domaine d'énergies de collision compris de 60 meV, jusqu'à 1.2 eV.

On comprend par la région à très courte portée, la zone de distances internucléaires $R < 5.6 a_0$. Dans cette zone, il y a trois distances internucléaires qui sont particulièrement importantes, dans le traitement des interactions électrostatiques, pour ce système:

- $R_{\min} = 2.0 a_0$, qui représente la distance internucléaire qui délimite la zone classiquement interdite, dans nos calculs;
- $R_{\text{critique}} = 3.5 a_0$, qui correspond à la distance internucléaire au-dessous de laquelle, la validité de la méthode du potentiel modèle pourrait être mis en question;
- $R = 5.6 a_0$, qui représente la distance internucléaire à partir de laquelle l'interaction coeur-coeur est décrite par les forces de polarisation.

Le choix de $R_{\min} = 2.0 a_0$, comme distance au-dessous de laquelle on considère la zone classiquement interdite, est due à la variation très forte répulsive de nos potentiels électrostatiques

au voisinage de $2.0 a_0$ (voir la figure I.8, pour le système $\text{Ne}^*(2p^53p) + \text{He}$), ce qui fait que dans le domaine de l'énergie de collision qu'on considère, le point de retour soit placé pour toutes les voies, au voisinage de $R_{\min} = 2.0 a_0$.

L'intérêt de construire des courbes de potentiels électrostatiques pour $R < R_{\text{critique}}$, c'est justement à cause de fait que le point de retour est placé dans cette zone pour les collisions aux énergies thermiques et superthermiques que nous allons discuter dans les chapitres III et V.

On rappelle que dans la région $R < 3 a_0$, on a une certaine imprécision sur les potentiels électrostatiques associés à l'interaction coeur-coeur, le potentiel $W_{\pi}(R)$ étant le plus influencé (voir la discussion de la fin de sous-chapitre 1.4B).

Nos tests, sur plusieurs transitions entre des niveaux de la configuration $2p^53p$ (aussi pour des sections efficaces polarisées, que non-polarisées), avec les deux choix de potentiel $W_{\pi}(R)$ et $W'_{\pi}(R)$ que nous avons présenté dans la figure I.4, modifient les sections efficaces avec moins de 6%, ce qui est peu par rapport à la précision des expériences les plus récentes (Manders et al 1988a, Boom et al 1994 et 1995). La barre d'erreur expérimentale dans ces expériences est plus de 15%. Nous allons discuter en détail de ces expériences, dans le chapitre III.

Par contre, la comparaison entre les calculs des sections efficaces, avec les potentiels considérés à partir de $2.0 a_0$ et le calcul avec les potentiels considérés pour $R \geq 3.5 a_0$ (dans ce dernier cas à la distance de $3.5 a_0$, on place un mur répulsif) montre des variations importantes qui peuvent arriver jusqu'à 20%. A titre d'exemple, on donne dans le tableau II.3, la variation relative entre les calculs des sections efficaces polarisés et non-polarisées, avec $R_{\min} = 3.5 a_0$, par rapport ceux obtenus avec $R_{\min} = 2.0 a_0$, pour la transition test $2p_5 \rightarrow 2p_6$. Selon la précision des expériences avec lesquelles on compare nos calculs, une telle variation pourrait être grande et de nécessiter qu'on donne des potentiels dans cette zone avec $R < 3.5 a_0$.

Tableau II.3 La variation relative des calculs des sections efficaces polarisées et non-polarisées pour un calcul avec $R_{\min} = 3.5 a_0$, par rapport à un calcul avec $R_{\min} = 2.0 a_0$, pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_6$.

E [meV]	$\delta \sigma_{M_i=0}$ (%)	$\delta \sigma_{M_i=1}$ (%)	$\delta \sigma$ (%)
60	19.4	7.8	0.3
100	14.2	13.8	3.8
140	4.5	13.2	9.6
170	1.8	12.9	10.0
210	3.4	4.2	4.0
280	4.1	7.6	5.2
405	2.2	11.7	10.0
640	0.4	6.4	5.3
1190	2.4	0.1	0.5

On a noté par:

$$\delta \sigma_{M_i} = \frac{\left| \sigma_{2p_5; J_i M_i \rightarrow 2p_6; J_f} (R_{\min} = 2a_0) - \sigma_{2p_5; J_i M_i \rightarrow 2p_6; J_f} (R_{\min} = 3.5a_0) \right|}{\sigma_{2p_5; J_i M_i \rightarrow 2p_6; J_f} (R_{\min} = 2a_0)} \quad (2.8.1)$$

$$\delta \sigma = \frac{\left| \sigma_{2p_5; J_i \rightarrow 2p_6; J_f} (R_{\min} = 2a_0) - \sigma_{2p_5; J_i \rightarrow 2p_6; J_f} (R_{\min} = 3.5a_0) \right|}{\sigma_{2p_5; J_i \rightarrow 2p_6; J_f} (R_{\min} = 2a_0)} \quad (2.8.2)$$

Un autre test qu'on a fait correspond aux calculs avec des potentiels considérés à partir de $5.6 a_0$, distance à laquelle on place un mur répulsif, pour voir si la contribution de la zone $R < 5.6 a_0$ donne une contribution importante. Dans ces calculs, les potentiels coeur-coeur sont décrits par des forces de polarisation. Les calculs faits sur plusieurs transitions montrent que les sections efficaces calculées avec des potentiels donnés à partir de $R_{\min} = 5.6 a_0$, sont très différents de ceux

calculés à partir de $R_{\min} = 2.0 a_0$, les variations dans les résultats pouvant arriver jusqu'à 60%. Dans le tableau II.4, on donne à titre d'exemple, cette variation, pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_6$.

Tableau II.4 La variation relative des calculs des sections efficaces polarisées et non-polarisées pour un calcul avec $R_{\min} = 5.6 a_0$, par rapport à un calcul avec $R_{\min} = 2.0 a_0$, pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_6$.

E [meV]	$\delta \sigma_{M_i=0}$ (%)	$\delta \sigma_{M_i=1}$ (%)	$\delta \sigma$ (%)
60	56.7	45.4	15.1
100	37.8	113.8	61.5
140	15.3	33.0	29.9
170	0.8	12.1	9.6
210	17.7	27.6	25.6
280	26.1	16.7	18.6
405	7.3	13.2	12.1
640	0.3	22.2	18.3
1190	9.9	13.7	12.8

On a noté par:

$$\delta \sigma_{M_i} = \frac{|\sigma_{2p_5; J_i M_i \rightarrow 2p_6; J_f}(R_{\min} = 2a_0) - \sigma_{2p_5; J_i M_i \rightarrow 2p_6; J_f}(R_{\min} = 5.6a_0)|}{\sigma_{2p_5; J_i M_i \rightarrow 2p_6; J_f}(R_{\min} = 2a_0)} \quad (2.8.3)$$

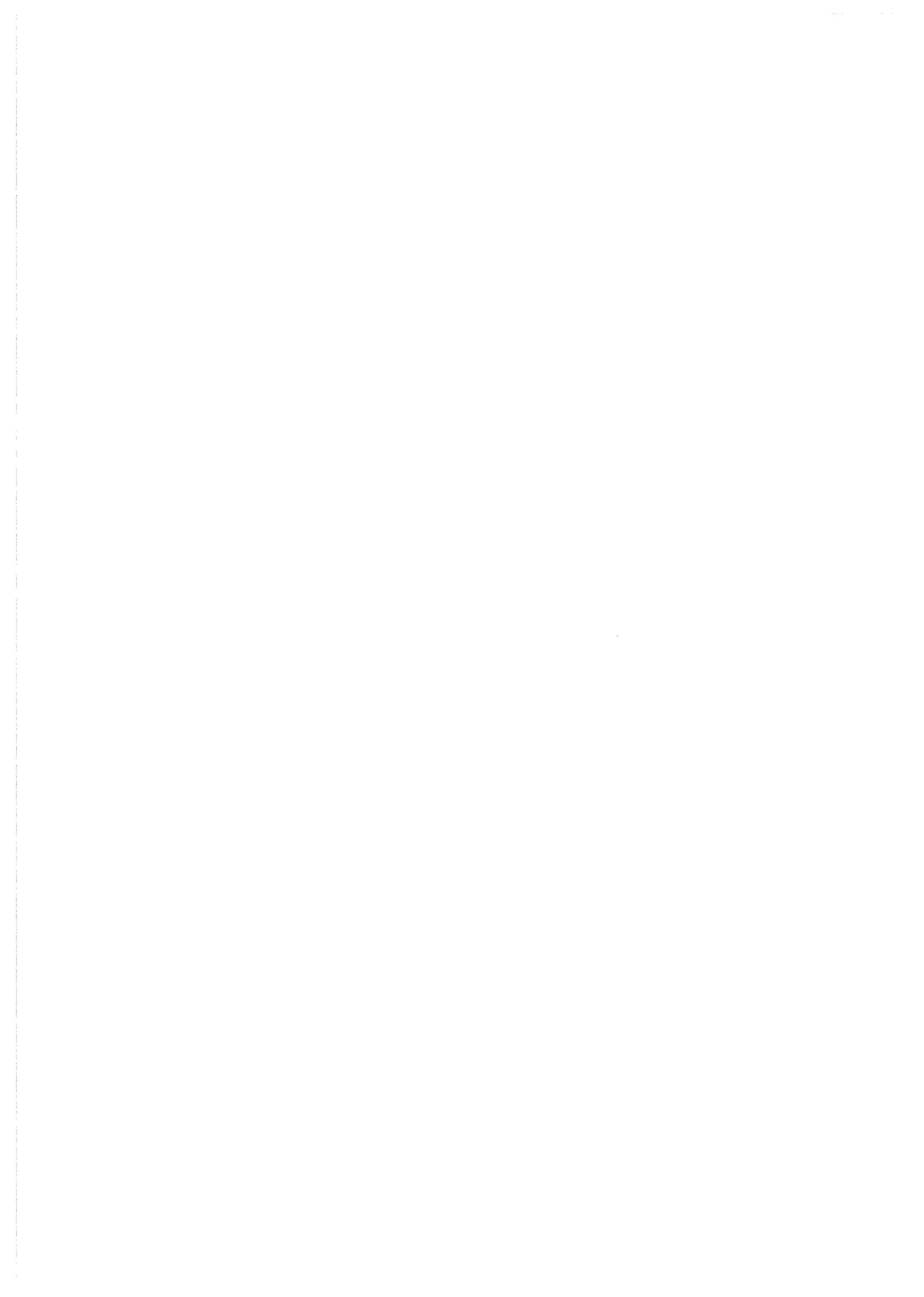
$$\delta \sigma = \frac{|\sigma_{2p_5; J_i \rightarrow 2p_6; J_f}(R_{\min} = 2a_0) - \sigma_{2p_5; J_i \rightarrow 2p_6; J_f}(R_{\min} = 5.6a_0)|}{\sigma_{2p_5; J_i \rightarrow 2p_6; J_f}(R_{\min} = 2a_0)} \quad (2.8.4)$$

Ce test, montre clairement que c'est très important de considérer les potentiels de la zone au-dessous de $5.6 a_0$ et que cette zone joue un rôle important, dans le calcul des sections efficaces et justifie nos efforts de proposer des potentiels électrostatiques plus précis par rapport à ceux qui sont connus actuellement (Hennecart et Masnou 1985, Manders et al 1988a), dans la région à courte portée.

Un dernier test qu'on a fait au but de voir la sensibilité des sections efficaces aux potentiels à courte portée, est lié à l'extrapolation du potentiel $V_{\sigma}(R)$, de l'interaction $e^{-}(3p) + \text{He}$, au-dessous de $4.5 a_0$. Dans le sous-chapitre 1.3, on a discuté de potentiel $V_{\sigma}(R)$ et on a dit que notre choix est de faire une extrapolation de type exponentielle de ces potentiels, en accord avec leurs forme générale, pour la région à très courte portée. Le potentiel $V_{\sigma}(R)$ présenté dans le tableau I.3 de chapitre 1, n'est pas unique. Nous avons testé différents choix de l'extrapolation de $V_{\sigma}(R)$ pour $R < 4.5 a_0$. Un cas limite pourrait être celui de l'extrapolation linéaire. On a fait des testes sur plusieurs transitions, comme auparavant. La variation des résultats des sections efficaces polarisées et non-polarisées ne dépasse dans aucun de cas 8.5%.

Chapitre III

*Calcul des sections efficaces polarisées
pour des expériences en jets atomiques croisés
de $\text{Ne}^*(2p^5 3p)$ et $\text{He}(^1S_0)$. Effets de polarisation*

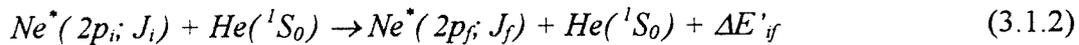
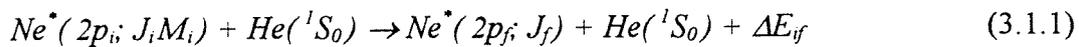


3.1 Description des expériences en jets atomiques croisés réalisées à Eindhoven

Les collisions inélastiques qui impliquent des états atomiques excités de courte durée de vie ont fait l'objet des plusieurs travaux expérimentaux et théoriques (voir par exemple la revue de Hertel, 1985). Une expérience intéressante à ce sujet a été réalisée par l'équipe de Prof. Beijerinck, à l'Université Technique d'Eindhoven. Pour la première fois, ils ont étudié les collisions inélastiques pour le système: $Ne^*(2p^5 3p; 2p_i) + He(^1S_0)$, dans des expériences en jets atomiques croisés (Manders et al 1986) et ils ont mis en évidence, dans le domaine thermique de l'énergie de collision (E), des forts effets de polarisation, comme par exemple pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_7$ (voir Manders et al 1986 et 1988a). Ces effets sont le résultat de la dépendance de l'état final de la collision, de l'orientation initiale du moment cinétique électronique total \vec{J} , par rapport à la vitesse relative à l'infini des deux atomes qui entrent en collision.

Leur dispositif expérimental permettait de caractériser très précisément la direction, la vitesse relative initiale des atomes en module et en direction, ainsi que la polarisation de la lumière excitatrice. Ils ont préparé les atomes de Ne^* dans un état Zeeman particulier: $|J_i M_i\rangle$ (où M_i est la projection J_i sur l'axe fixe de quantification \vec{OZ}).

L'expérience qu'ils ont mis au point permettait de mesurer des sections efficaces *absolues* pour des transitions à partir d'un état Zeeman $|2p_i; J_i M_i\rangle$, vers un état de structure fine J_f , ainsi que entre deux états de structure fine J_i et J_f .



Le dispositif expérimental est présenté en détail par Manders et al (1988a et b). Une source d'atomes de Ne produit un faisceau primaire d'atomes métastables $Ne^*(1s_3; 1s_5)$ de la

configuration $2p^53s$. Un laser linéairement polarisé permet de préparer sélectivement les sous-niveaux Zeeman de la configuration $2p^53p$, selon sa longueur d'onde (λ_{ex}). Les atomes de $Ne^*(2p_i)$ ont un temps de vie court (d'environ 20 ns.). Les collisions entre les atomes $Ne^*(2p_i)$ et les atomes de He dans l'état fondamental (1S_0) induisent les transferts de population entre les niveaux de la configuration $2p^53p$. On définit le volume de collision (qui est d'environ 1 mm^3) par l'intersection aux angles droites des trois faisceaux: primaire de $Ne^*(1s_k)$, secondaire de $He(^1S_0)$ et du laser.

A cause du temps de collision très court (d'ordre de 10^{-12} s), dans le domaine des énergies de collision étudiées, la plupart des atomes $Ne^*(2p_i)$ vont se dépeupler dû à l'émission spontanée $2p_i \rightarrow 1s_l$ et seulement une petite fraction d'atomes de $Ne^*(2p_i)$ sera impliquée dans les processus de transfert de population vers des niveaux $2p_f$, induits par les collisions inélastiques entre $Ne^*(2p_i) + He$. Pendant le temps de collision, les processus de transfert de population: $2p_f \rightarrow 2p_i$ ont aussi lieu. La population des états $2p_i$ et $2p_f$ est connue par l'analyse des raies de fluorescence 'directe' et respectivement, 'induite' due à l'émission spontanée vers des niveaux de la configuration $2p^53s$. Dans la figure III.1, on donne le schéma des processus élémentaires, qu'on vient de présenter.

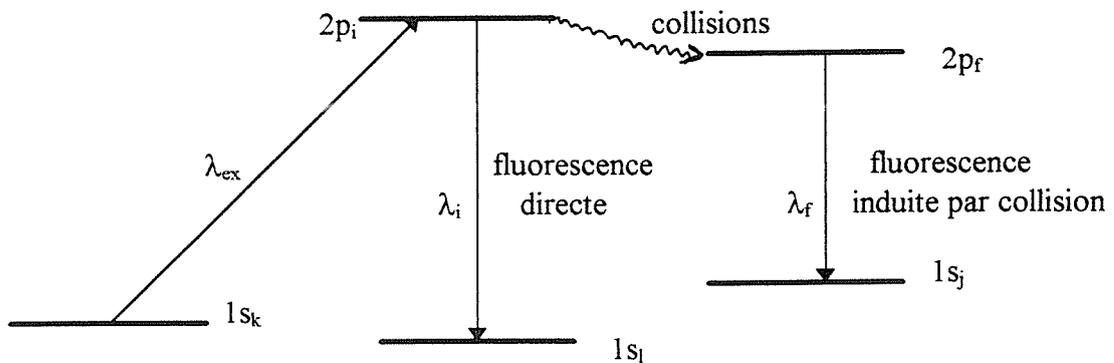


Figure III.1 Le principe de l'expérience

La détection des raies "*de fluorescence directe*" (on va noter l'intensité par I_i) et "*de fluorescence induite par la collision*" (on va noter l'intensité par I_f) se fait dans une direction perpendiculaire par rapport aux axes des faisceaux de Ne^* et du laser et est basée sur la technique de mesure "*du temps de vol*". A priori, les raies de fluorescence directe et induite comprennent chacune d'entre eux plusieurs fréquences. Mais, il suffit la mesure d'une seule raie pour chaque type de fluorescence pour pouvoir connaître le nombre d'atomes de Ne sur les états $2p_i$ et $2p_f$. Ces mesures ont permis d'évaluer expérimentalement, la section efficace de transfert de population entre deux niveaux, parce qu'on a pu mettre en relation le rapport des intensités des raies de fluorescence induite I_f et directe I_i , avec la section efficace recherchée (voir Manders et.al 1988a, section IV).

Le fait de préparer les atomes de $\text{Ne}^*(2p_i)$ par excitation avec une radiation laser linéairement polarisée, permet de créer une distribution incohérente sur les états Zeeman $|2p_i; J_i m_i\rangle$ définis dans *le référentiel du photon*. On définit le référentiel de photon comme le référentiel de laboratoire avec l'axe de quantification choisie selon le vecteur champ électrique \vec{E} de la radiation laser. Expérimentalement, les mesures de sections efficaces $\sigma_{2p_i; J_i \rightarrow 2p_f; J_f}^{(E)}$ ont été faites dans ce référentiel. Par contre, théoriquement on calcule les sections efficaces dans le référentiel de collision standard (avec l'axe de quantification selon la vitesse relative asymptotique): \vec{g} . On définit l'angle β entre le vecteur champ électrique \vec{E} du faisceau laser et la vitesse relative asymptotique \vec{g} . Les sections efficaces définies dans le référentiel du photon: $\sigma_{2p_i; J_i \rightarrow 2p_f; J_f}^{(E)}$ peuvent être exprimées, comme une combinaison des sections efficaces polarisées définies dans le référentiel de collision standard: $\sigma_{2p_i; J_i M_i \rightarrow 2p_f; J_f}$. Le passage d'un référentiel à l'autre se fait par une rotation d'angles de Euler: $(0, \beta, 0)$, c'est à dire on fait la rotation dans le plan des vecteurs \vec{E} et \vec{g} . La variation de l'angle β se réalise par la variation de la direction du vecteur \vec{E} du faisceau laser, par rapport à la direction de \vec{g} . Dans la figure III.2a, on

présente la diagramme de Newton associée à notre problème de collision, dans le référentiel du laboratoire. Dans cette figure, le faisceau laser est perpendiculaire au plan de la figure.

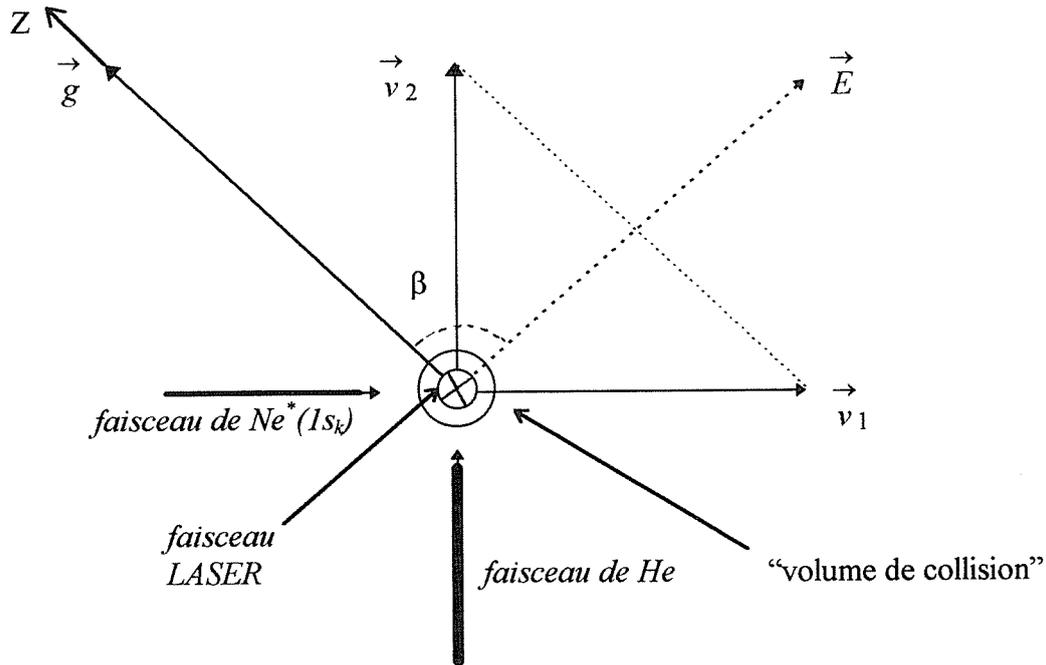


Figure III.2a Diagramme de Newton

On note par $|2p_i; J_i m_i\rangle_E$ l'état Zeeman défini dans le référentiel de photon, qui est peuplé par excitation avec la radiation laser linéairement polarisée et par $|2p_i; J_i M_i\rangle_g$ les états Zeeman de même niveau de structure fine $|2p_i; J_i\rangle$, mais définis dans le référentiel de collision standard. La rotation d'un référentiel à l'autre revient à faire la transformation suivante sur les vecteurs de base:

$$|2p_i; J_i m_i\rangle_E = \sum_{M_i} d_{m_i M_i}^{J_i}(\beta) |2p_i; J_i M_i\rangle_g \quad (3.1.3)$$

où $d_{m_i M_i}^{J_i}(\beta)$ représentent les éléments de la matrice Wigner-réduite. A partir de la transformation (3.1.3), on peut exprimer la section efficace $\sigma_{2p_i; J_i \rightarrow 2p_f; J_f}^{(E)}(\beta)$ comme une somme sur les valeurs de M_i , des sections efficaces polarisées $\sigma_{2p_i; J_i M_i \rightarrow 2p_f; J_f}$ (voir Manders et al, 1988a):

$$\sigma_{2p_i; J_i \rightarrow 2p_f; J_f}^{(E)}(\beta) = \sum_{m_i} g_{m_i} \sum_{M_i} (d_{m_i M_i}^{J_i}(\beta))^2 \sigma_{2p_i; J_i M_i \rightarrow 2p_f; J_f} \quad (3.1.4)$$

On note par g_{m_i} les probabilités de peuplement des états Zeeman $|2p_i; J_i = 1, m_i\rangle_E$.

On peut démontrer comme Manders et al (1989) que la section efficace $\sigma_{2p_i; J_i \rightarrow 2p_f; J_f}^{(E)}$ donnée par (3.1.4) peut s'écrire sous la forme d'une série finie en $\cos(2n\beta)$:

$$\sigma_{2p_i; J_i \rightarrow 2p_f; J_f}^{(E)} = \sum_{n=0}^{J_i} C_n^{J_i} \cos(2n\beta) \quad (3.1.5)$$

où les coefficients $C_n^{J_i}$ sont des constantes.

Nous allons discuter ensuite de deux ensembles de transitions, qui correspondent aux niveaux initiaux avec $J_i = 1$:

$$2p_5; J_i = 1 \rightarrow 2p_f; J_f \quad \text{et} \quad 2p_7; J_i = 1 \rightarrow 2p_f; J_f$$

parce que ont été particulièrement étudiées par : Manders et al 1986, 1988a et 1988b, Beijerinck 1989 et Boom et al 1994 et 1995). Le peuplement des états $|2p_i; J_i = 1\rangle$ est fait par photo-excitation à partir de l'état métastable $|1s_3; J = 0\rangle$. Dans le cas où l'excitation se réalise avec un laser linéairement polarisé, uniquement les transitions avec $\Delta m = 0$ sont permises et donc dans ce cas, seulement les états avec $m_i = 0$ sont peuplés. En conséquence, les probabilités g_{m_i} qui interviennent dans la relation (3.1.4) prennent les valeurs:

$$g_{m_i=0} = 1 \quad \text{et} \quad g_{m_i \neq 0} = 0 \quad (3.1.6)$$

En générale, selon la valeur J_i les formules dérivées de (3.1.4) ont des formes compliquées. Mais, pour le cas $J_i = 1$, la section efficace $\sigma_{2p_i; J_i=1 \rightarrow 2p_f; J_f}^{(E)}$ s'exprime par rapport aux sections efficaces de polarisation $\sigma_{2p_i; J_i=1, M_i \rightarrow 2p_f}$, par une relation simple (voir Manders et al 1988a):

$$\sigma_{2p_i; J_i=1 \rightarrow 2p_f; J_f}^{(E)}(\beta) = \frac{1}{2} \left(\sigma_{2p_i; J_i=1, M_i=0 \rightarrow 2p_f} + \sigma_{2p_i; J_i=1, M_i=1 \rightarrow 2p_f} \right) + \frac{1}{2} \left(\sigma_{2p_i; J_i=1, M_i=0 \rightarrow 2p_f} - \sigma_{2p_i; J_i=1, M_i=1 \rightarrow 2p_f} \right) \cos(2\beta) \quad (3.1.7)$$

que nous l'avons aussi démontré.

Il y a deux cas limite qui nous permettent d'identifier directement, les sections efficaces $\sigma_{2p_i; J_i=1 \rightarrow 2p_f; J_f}^{(E)}$ avec des sections efficaces $\sigma_{2p_i; J_i=1, M_i \rightarrow 2p_f}$. Si le champ électrique \vec{E} est parallèle avec la vitesse relative à l'infini \vec{g} et donc: $\beta = \beta_1 = 0$, on trouve que:

$$\sigma_{2p_i; J_i \rightarrow 2p_f; J_f}^{(E)}(\beta = \beta_1 = 0) = \sigma_{2p_i; J_i M_i=0 \rightarrow 2p_f; J_f} \quad (3.1.8a)$$

Si les deux vecteurs sont perpendiculaires (donc, $\beta = \beta_2 = \frac{\pi}{2}$), on trouve que:

$$\sigma_{2p_i; J_i \rightarrow 2p_f; J_f}^{(E)}\left(\beta = \beta_2 = \frac{\pi}{2}\right) = \sigma_{2p_i; J_i |M_i|=1 \rightarrow 2p_f; J_f} \quad (3.1.8b)$$

Selon le domaine de l'énergie de collision analysé, il y a deux séries d'expériences:

- **les expériences dans le domaine thermique** (notées par TE), où E varie de 60 meV, jusqu'à 150 meV (Manders et.al 1986, 1988a et b, 1989);

- **les expériences dans le domaine superthermique** (notées par SE), où E varie de 170 meV, jusqu'à 1250 meV (Boom et.al 1994, 1995).

La principale différence entre les deux séries d'expériences est donnée par le type de source qui produit le faisceau primaire de $\text{Ne}^*(1s_k)$. Pour les expériences TE, le faisceau primaire provient d'une décharge électrique: "*thermal métastable source*" (TMS); pour les expériences SE, ils ont utilisé une source d'arc dans un cathode creux: "*hallow cathode arc*" (HCA). Parce qu'elle est plus énergétique, la source HCA est placée à une distance beaucoup plus grande de centre de collision (de 6.5 fois plus grande), par rapport à la source TMS.

L'excellente performance de détection: d'environ $1 \text{ kHz}/\text{Å}^2$ dans le cas des expériences TE (Manders et.al 1988b) et d'environ $0.08 \text{ kHz}/\text{Å}^2$ pour les expériences SE (Boom et.al 1994) a permis aux expérimentateurs de mesurer avec une excellente précision des sections efficaces polarisées et totales *absolues* pour plusieurs transitions entre des niveaux de la configuration $2p^5 3p$ de Ne^* . Dans leur expériences, l'influence des collisions de dépolarisation qui auraient pu avoir lieu *avant* que la transition inélastique $2p_i \rightarrow 2p_f$ se passe, ainsi que celles des collisions qui induisent des transferts d'excitation supplémentaires entre des niveaux de structures fine *après* la collision inélastique $2p_i \rightarrow 2p_f$, a été vérifié comme étant négligeable (Boom et.al 1994).

Des mesures de sections efficaces absolues sont relativement difficiles à faire et donc, il est important de bien discuter les barres d'erreur. Les expérimentateurs ont publié des sections efficaces polarisées avec *une erreur statistique* (Boom et.al 1994). A cela, il faut additionner *l'erreur systématique* qui dans le cas des expériences dans le domaine TE était de 15% (Manders et.al 1988b), tandis que dans le domaine SE, cette erreur était de 22% (Boom et.al 1995).

Il y a principalement trois sources d'erreurs:

- l'alignement des trois faisceaux;
- la distribution en vitesse dans la section transversale du faisceau de Ne^* - métastable. Le problème devient encore plus difficilement à résoudre dans les expériences de type SE, où la source HCA est placée beaucoup plus loin de centre de collision par rapport à une source TMS et la dispersion transversale du faisceau de Ne^* est plus importante.
- la calibration de la détection: on compte le nombre de photons qui sont émis par la fluorescence des niveaux. Cette mesure est entachée d'erreur par suite du rayonnement parasite

provenant de sources lumineuses des environs, ainsi que de la lumière produite par la source du faisceau primaire de Ne^* .

Pour les collisions en régime superthermique, la détection a été faite par deux méthodes (voir Boom et.al, 1994):

“pseudo-random corrélation” (notée par RC) et “single chopper burst” (notée par SB).

La différence entre les deux méthodes est donnée par le temps nécessaire pour faire l’enregistrement du signal. Dans le cas de la méthode RC, plusieurs cycles d’enregistrement sont nécessaires pour faire une mesure complète, par rapport à la méthode SB, ce qui fait qu’elle est a priori plus exacte.

Les sections efficaces polarisées ont été mesurées à plusieurs énergies de collision. La variation de l’énergie de collision a été obtenue par le déplacement du faisceau laser le long du jet atomique de Ne^* , ce qui fait que la vitesse relative \vec{g} change (voir la figure III.2b) : le faisceau monocinétique de He a une certaine ouverture, en plaçant le laser en différentes positions le long de la direction du faisceau de Ne^* , dans la région qui correspond à l’ouverture du faisceau de He, on change la direction de \vec{v}_2 et donc, la vitesse relative \vec{g} varie. Cette technique a été utilisée aussi dans les expériences de type TE, que dans les expériences de type SE. Dans le deuxième cas, la source de néon métastable est placée beaucoup plus loin de la région de collision. A cause de cela, dans le cas des expériences de type SE, il y a une incertitude plus importante dans la détermination de l’énergie de collision (voir Boom et.al 1994).

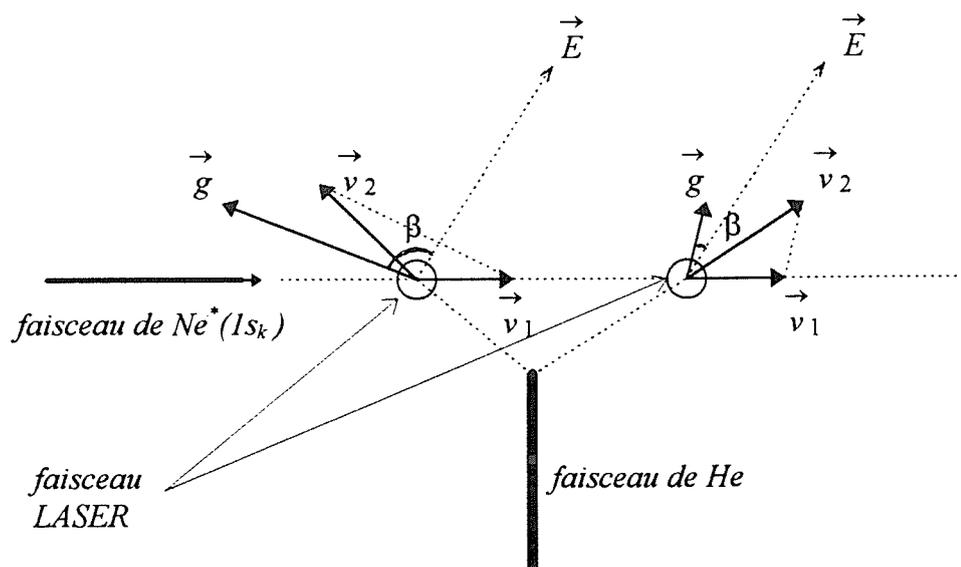


Figure III.2b Variation de l'énergie de collision

3.2 Comparaison théorie-expérience

A. Sections efficaces polarisées. Valeurs absolues.

Nous avons calculé par la méthode quantique décrite dans le Chapitre II, des sections efficaces polarisées $\sigma_{2p_i; J_i M_i \rightarrow 2p_f; J_f}$ et non-polarisées $\sigma_{2p_i; J_i \rightarrow 2p_f; J_f}$ pour toutes les transitions à partir des niveaux $2p_2$ jusqu'à $2p_{10}$, vers tous les niveaux de la configuration $2p^5 3p$ de Ne^* . Le domaine d'énergie de collision dans lequel nous avons fait des calculs varie entre 60 meV et 1250 meV.

Dans les tableaux III.(1,..., 8), on présente la comparaison théorie-expérience pour les transitions analysées ainsi dans les expériences de type TE, que dans celles de type SE et pour toutes les énergies de collision, où il y a des résultats expérimentaux.

Dans ces tableaux, on présente aussi la comparaison entre nos calculs et ceux de Manders et.al (1989), pour le domaine TE et de Beijerinck et.al (1996), pour le domaine SE. *Les différences qu'on constate entre nos calculs et ceux de groupe d'Eindhoven, nous les attribuons à la différence dans la description de l'interaction coeur-coeur, dans la région à courte portée ($R < 5.6 a_0$).* Dans la figure I.5, nous avons comparé nos potentiels coeur-coeur, avec ceux de Manders et.al (1988a) qui ont été utilisés par la suite dans tous les calculs théoriques du groupe d'Eindhoven (Manders et.al 1989, Boom et.al 1995, Beijerinck 1996). On constate que les variations relatives entre nos calculs et ceux de Manders et.al (1989), pour $E \leq 170$ meV, sont en générale de moins de 10%, à l'exception des cas où les sections efficaces polarisées sont très petites ($< 1 \text{ \AA}^2$), comme c'est le cas de la transition $2p_5 \rightarrow 2p_6$, où la variation relative atteint 19%. Pour des énergies superthermiques de collision, cette variation est en générale plus grande, elle atteint 22%. Ce résultat est la conséquence du fait que plus l'énergie de collision est grande, plus la région à très courte portée joue un rôle important. On justifie la dernière affirmation, par le fait que, au fur et à mesure que l'énergie de collision augmente, le point de retour se place à des distances internucléaires de plus en plus petites. Par exemple, pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_7$ (voir le tableau III.1), on constate que pour une énergie de collision de 215 meV, la variation relative de la

TABLE III.1 La section efficace polarisée pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_7$ (en \AA^2). Les références [1] et [2] correspondent aux résultats expérimentaux de Manders et.al (1989) et respectivement, Boom et.al (1994). Les autres calculs théoriques sont proposés par Manders et.al (1989) (pour $60 \leq E \leq 170$ meV) et Beijerinck et.al (1996) (pour $E \geq 210$ meV).

E [meV]	Résultats expérimentaux			Autres calculs		Nos calculs	
	$M_i = 0$	$M_i = 1$	Ref.	$M_i = 0$	$M_i = 1$	$M_i = 0$	$M_i = 1$
60	9.60	8.70	[1]	8.90	10.10	8.46	9.32
100	7.00	2.00	[1]	7.10	1.91	7.22	1.92
140	9.20	2.70	[1]	7.70	2.15	7.96	2.20
170	----	----	[2]	----	----	8.48	2.25
210	4.53 (0.47)	0.87(0.68)	[2]	----	----	8.56	2.49
215	4.45 (0.88)	1.80 (0.92)	[2]	8.18	2.65	8.45	2.53
280	4.65 (0.17)	1.52 (0.24)	[2]	----	----	7.33	3.24
290	3.99 (0.32)	2.10 (0.32)	[2]	8.33	2.96	7.47	3.28
405	3.85 (0.1)	1.69 (0.12)	[2]	----	----	6.64	3.06
425	3.33 (0.18)	1.65 (0.16)	[2]	7.17	3.13	6.63	3.01
640	3.03 (0.12)	1.78 (0.15)	[2]	----	----	5.47	3.54
670	2.55 (0.23)	1.81 (0.19)	[2]	5.62	3.45	5.36	3.40
1190	3.57 (0.67)	1.99 (0.81)	[2]	----	----	4.86	4.01
1240	3.76 (1.01)	3.76 (1.10)	[2]	4.99	4.15	4.90	4.04

TABLE III.2 La section efficace polarisée pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_4$ (en \AA^2).

E [meV]	Résultats expérimentaux			Autres calculs		Nos calculs	
	$M_i = 0$	$M_i = 1$	Ref.	$M_i = 0$	$M_i = 1$	$M_i = 0$	$M_i = 1$
60	9.60	8.70	[1]	8.90	10.10	8.46	9.32
100	13.20	12.50	[1]	14.40	13.70	13.92	13.91
140	14.60	13.30	[1]	16.90	16.10	16.41	15.79
172	14.97 (1.38)	----	[2]	----	----	17.13	15.97
215	12.87 (0.49)	----	[2]	----	----	17.64	16.39
290	12.20 (0.21)	----	[2]	----	----	17.46	16.61
425	10.93 (0.12)	----	[2]	----	----	16.48	16.82
670	9.27 (0.16)	----	[2]	----	----	14.83	17.22
1240	9.31 (0.91)	----	[2]	----	----	12.48	18.18

TABLE III.3 La section efficace polarisée pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_6$ (en \AA^2).

E [meV]	Résultats expérimentaux			Autres calculs		Nos calculs	
	$M_i = 0$	$M_i = 1$	Ref.	$M_i = 0$	$M_i = 1$	$M_i = 0$	$M_i = 1$
60	0.32	0.62	[1]	0.32	0.34	0.36	0.41
100	0.50	0.97	[1]	0.66	0.93	0.74	0.72
140	0.75	1.27	[1]	0.77	1.61	0.78	1.64
172	0.72 (1.07)	0.86 (1.27)	[2]	1.13	2.03	1.45	2.37
215	1.04 (0.39)	1.57 (0.46)	[2]	1.44	2.76	1.53	3.04
290	1.02 (0.18)	2.61 (0.20)	[2]	1.99	3.97	2.03	3.96
425	1.84 (0.10)	4.06 (0.13)	[2]	2.85	6.31	2.71	6.58
670	2.52 (0.17)	6.31 (0.18)	[2]	4.85	10.55	4.57	10.05
1240	6.31 (1.43)	8.57 (1.43)	[2]	10.59	16.31	10.12	16.36

TABLE III.4 La section efficace polarisée pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_8$ (en \AA^2).

E [meV]	Résultats expérimentaux			Autres calculs		Nos calculs	
	$M_i = 0$	$M_i = 1$	Ref.	$M_i = 0$	$M_i = 1$	$M_i = 0$	$M_i = 1$
170	1.02 (1.01)	0.25 (0.88)	[2]	----	----	1.62	0.57
210	1.74 (0.33)	0.80 (0.30)	[2]	2.08	0.88	2.04	0.78
280	1.94 (0.12)	0.93 (0.11)	[2]	2.71	1.18	2.83	1.10
405	2.26 (0.06)	1.06 (0.06)	[2]	3.58	1.48	3.20	1.29
640	2.36 (0.1)	1.40 (0.09)	[2]	3.58	1.89	3.03	1.86
1190	3.39 (0.63)	2.45 (0.55)	[2]	3.44	2.71	3.60	2.81

TABLE III.5 La section efficace polarisée pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_9$ (en \AA^2).

E [meV]	Résultats expérimentaux			Autres calculs		Nos calculs	
	$M_i = 0$	$M_i = 1$	Ref.	$M_i = 0$	$M_i = 1$	$M_i = 0$	$M_i = 1$
170	----	----	[2]	----	----	1.72	0.37
210	1.78 (0.25)	0.13 (0.22)	[2]	2.32	0.65	2.03	0.55
280	1.95 (0.09)	0.61 (0.09)	[2]	2.28	0.90	2.29	0.65
405	2.15 (0.04)	1.17 (0.04)	[2]	2.79	1.57	2.66	1.58
640	2.69 (0.06)	1.50 (0.06)	[2]	4.00	1.89	3.96	1.91
1190	3.04 (0.42)	1.62 (0.4)	[2]	4.51	2.36	4.53	2.47

TABLE III.6 La section efficace polarisée pour la transition $2p_7 \rightarrow 2p_4$ (en \AA^2).

E [meV]	Résultats expérimentaux			Autres calculs		Nos calculs	
	$M_i = 0$	$M_i = 1$	Ref.	$M_i = 0$	$M_i = 1$	$M_i = 0$	$M_i = 1$
140	0.44	1.30	[1]	0.43	1.30	0.36	1.45
170	----	----	[2]	----	----	0.84	2.30
210	1.86 (0.46)	2.56 (0.35)	[2]	1.31	3.69	1.19	2.41
280	1.24 (0.17)	2.68 (0.14)	[2]	2.02	4.65	1.84	4.69
405	1.59 (0.09)	2.78 (0.08)	[2]	2.78	5.12	2.71	4.76
640	1.82 (0.12)	2.89 (0.09)	[2]	3.35	5.09	2.79	4.68
1190	2.79 (0.89)	3.49 (0.65)	[2]	3.80	5.54	3.21	5.47

TABLE III.7 La section efficace polarisée pour la transition $2p_7 \rightarrow 2p_5$ (en \AA^2).

E [meV]	Résultats expérimentaux			Autres calculs		Nos calculs	
	$M_i = 0$	$M_i = 1$	Ref.	$M_i = 0$	$M_i = 1$	$M_i = 0$	$M_i = 1$
140	2.60	0.37	[1]	----	----	2.49	0.25
170	2.65 (0.94)	0.10 (0.68)	[2]	----	----	4.20	0.50
210	3.65 (0.30)	0.69 (0.23)	[2]	5.72	0.88	5.82	0.86
280	4.12 (0.11)	0.66 (0.08)	[2]	7.01	1.21	7.38	1.07
405	3.85 (0.05)	1.05 (0.04)	[2]	7.07	2.20	6.84	2.02
640	3.27 (0.05)	1.16 (0.04)	[2]	5.77	2.51	5.66	2.22
1190	4.32 (0.35)	1.46 (0.21)	[2]	5.82	3.56	5.63	2.92

TABLE III.8 La section efficace polarisée pour la transition $2p_7 \rightarrow 2p_6$ (en \AA^2).

E [meV]	Résultats expérimentaux			Autres calculs		Nos calculs	
	$M_i = 0$	$M_i = 1$	Ref.	$M_i = 0$	$M_i = 1$	$M_i = 0$	$M_i = 1$
140	2.00	7.20	[1]	0.43	1.30	2.63	9.24
170	1.30 (1.39)	7.00 (1.39)	[2]	---	---	3.05	13.89
210	2.48 (0.35)	8.75 (0.43)	[2]	4.46	16.63	4.70	18.60
280	4.15 (0.12)	9.48 (0.15)	[2]	8.84	19.15	8.62	20.51
405	6.36 (0.07)	10.04 (0.08)	[2]	14.07	22.72	14.15	21.68
640	8.02 (0.09)	9.23 (0.11)	[2]	19.24	20.97	19.11	19.91
1190	9.08 (0.67)	8.31 (0.79)	[2]	20.34	17.17	20.34	16.59

section efficace polarisée entre les deux calculs, est d'environ 4% pour les deux valeurs de M_i . A 290 meV, cette variation arrive à 11%, pour les deux cas. Pour comprendre ce résultat, il suffit de constater que à courte portée ($R < 6 a_0$), dans le sous-espace $\Omega = 0$, la courbe moléculaire de $2p_5$ présente *une bosse* avec une hauteur de 217 meV, mesurée par rapport au niveau atomique $2p_5$ (pris comme référence énergétique). Si l'énergie de collision est plus petite que 217 meV, le point de retour est placé à $R > 4.5 a_0$ (voir la figure I.10a). Si l'énergie de collision dépasse cette valeur, le point de retour se place à environ $2.5 a_0$.

En ce qui concerne la comparaison théorie-expérience, on voit que pour les expériences de type TE, il y a un bon accord, la variation relative entre les valeurs étant en générale de moins de 15%, ce qui correspond à l'erreur systématique que Manders et.al (1988a, 1989) ont attribué à leurs expériences. Par contre, pour le domaine superthermique, la différence est beaucoup plus importante, les valeurs calculées étant systématiquement plus grandes par rapport aux valeurs expérimentales. Pour que la comparaison théorie-expérience dans les deux domaines d'énergie de collision soit plus claire, on présente dans les figures III.(3, ... , 10), pour les mêmes transitions, nos calculs théoriques, ainsi que les résultats expérimentaux, pour les mêmes transitions présentées dans les tableaux III.1, ..., 8, mais en ajoutant plus de points théoriques que nous avons calculé, ainsi que les résultats expérimentaux pour les expériences de type "*non-energy resolved*" (voir, Boom et.al 1995). Dans le cas de ces dernières expériences que nous présentons, Boom et.al (1995) donnent une seule mesure de section efficace pour chaque transition. Sur les figures III.(3, ... , 10), on a mis aussi les calculs de Boom et.al (1995), pour le domaine SE, à deux valeurs d'énergies de collision: 350 et 525 meV.

L'analyse de ces figures, comme précédemment l'analyse des tableaux III.1, ..., 8, montre qu'il y a un bon accord théorie-expérience pour le domaine TE. Cet accord a été déjà trouvé pour quelques énergies de collision par Manders et.al (1988a, 1989) et nous confirmons leur conclusion regardant l'exactitude des potentiels proposés par Hennecart et Masnou-Seeuws (1985).

Par contre dans le domaine SE, on voit une grande différence entre nos calculs et les résultats expérimentaux. Ce désaccord, qui pour certaines transitions arrive à un facteur 2, a été attribué par Boom et.al (1994, 1995) à des erreurs dans le potentiel à longue portée (proposé par Hennecart et Mansou-Seeuws, 1985). Néanmoins, on voit clairement que toutes les courbes

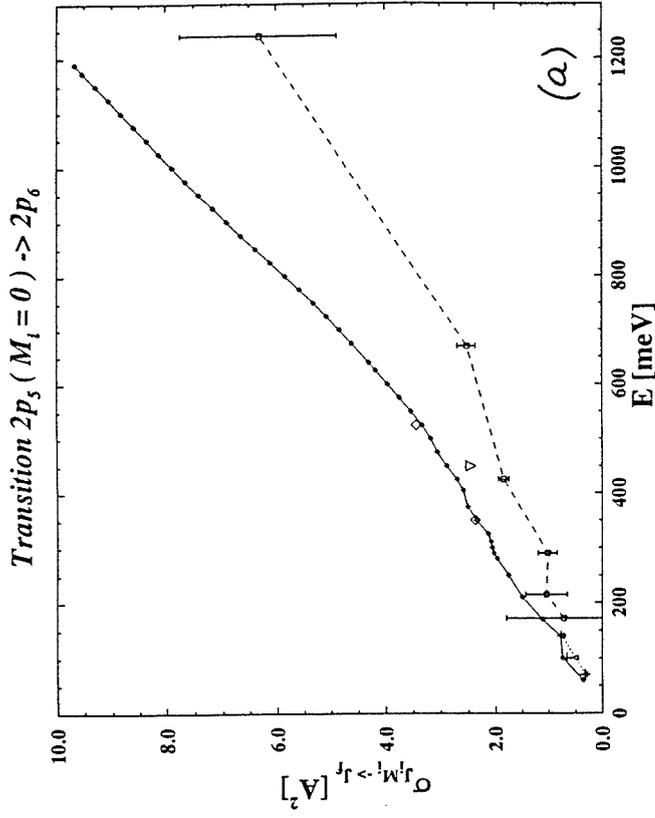
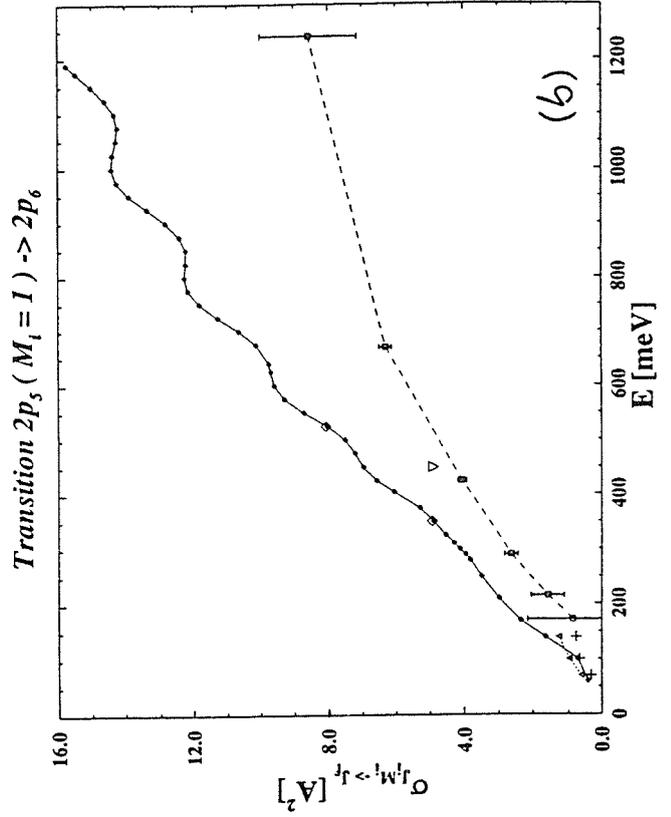


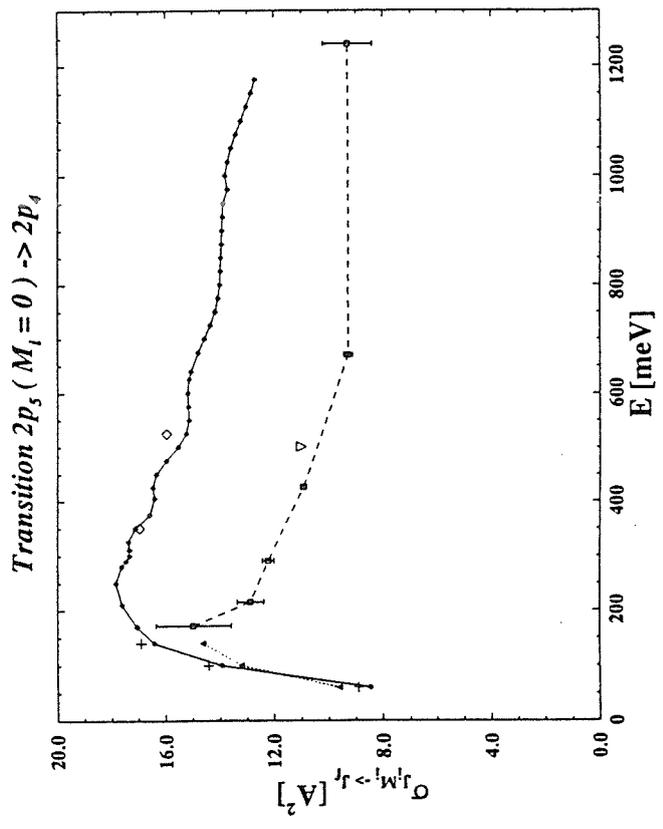
Figure III.4



Figures III. 3 - 10

La dépendance de la section efficace polarisée selon l'énergie de collision (E). La signification des symboles: nos calculs; les résultats de l'expérience TE de Manders et.al (1989); les résultats de l'expérience SE de Boom et.al (1994); les résultats des expériences de type 'non-energy resolved' (Boom et.al 1995); les calculs de Manders et.al (1989) dans le domaine TE; les calculs de Boom et.al (1995) dans le domaine SE

Figure III.3



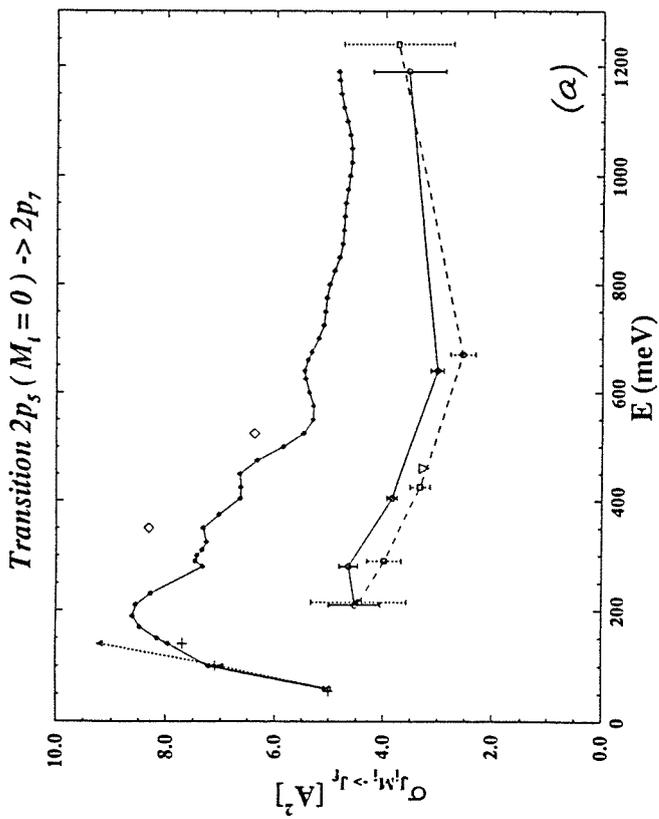


Figure III.5

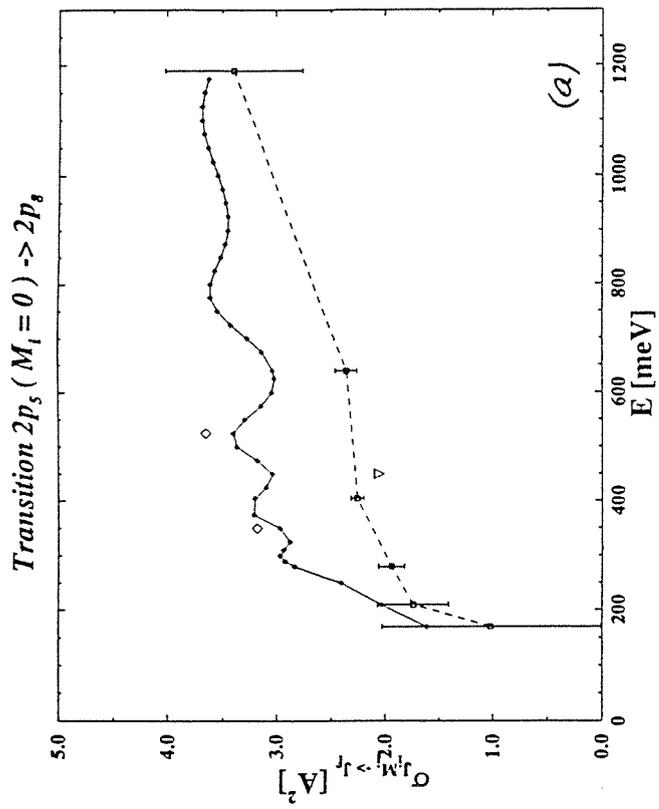
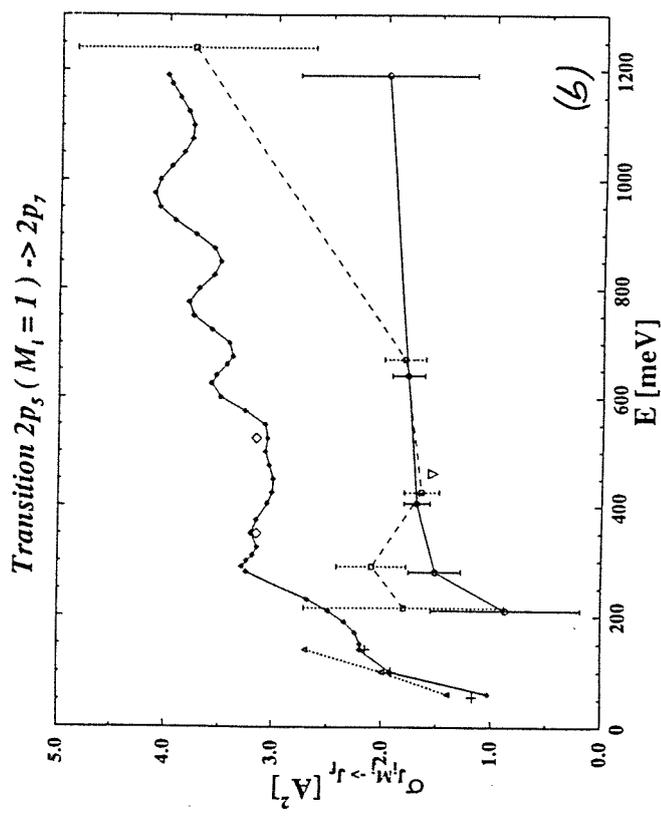


Figure III.6

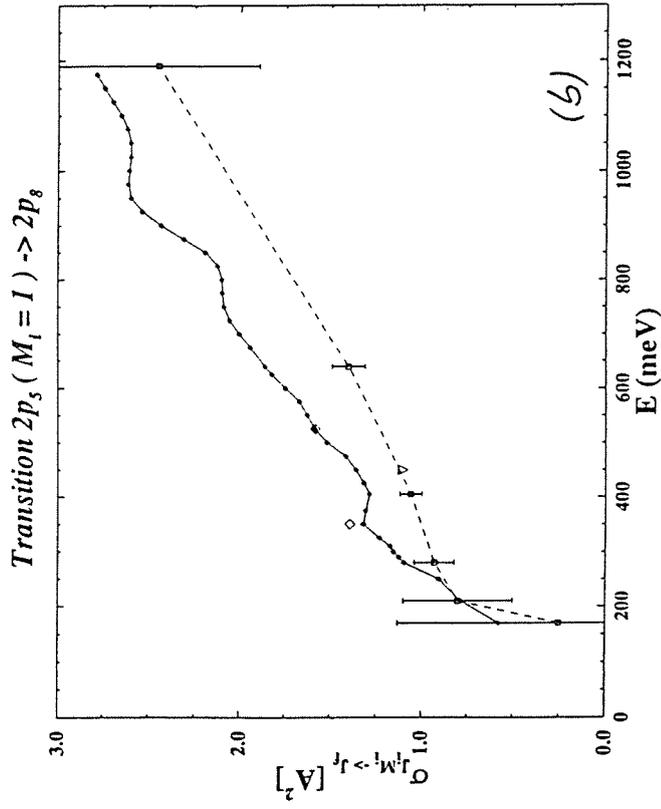


Figure III.8

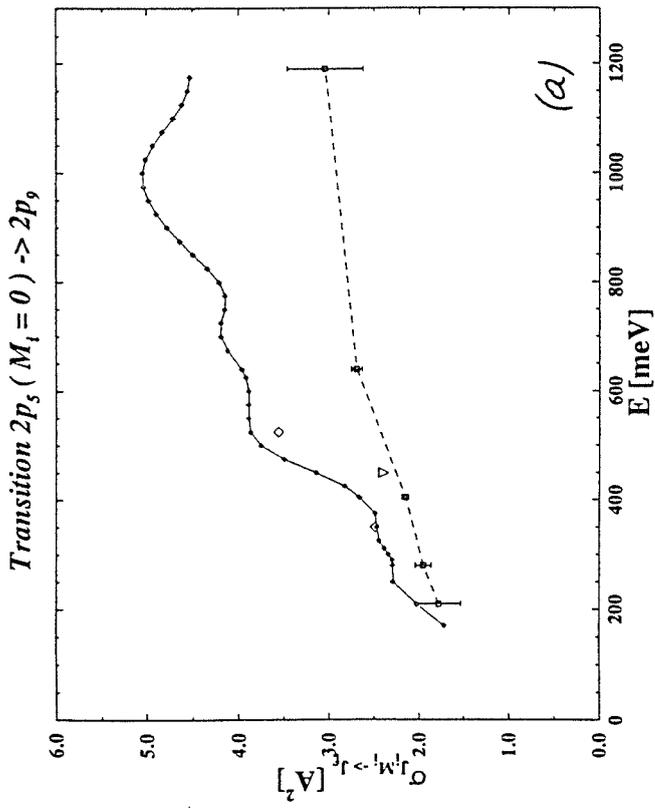
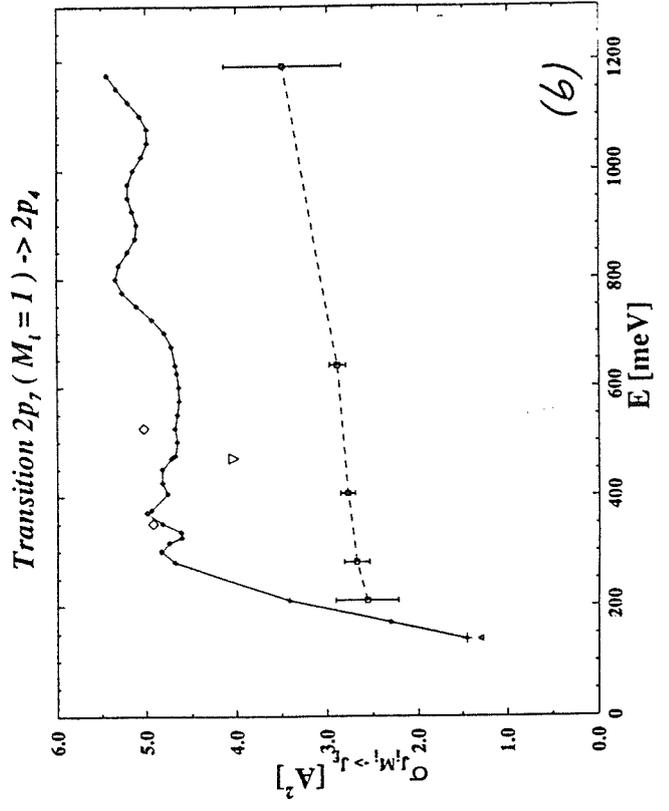
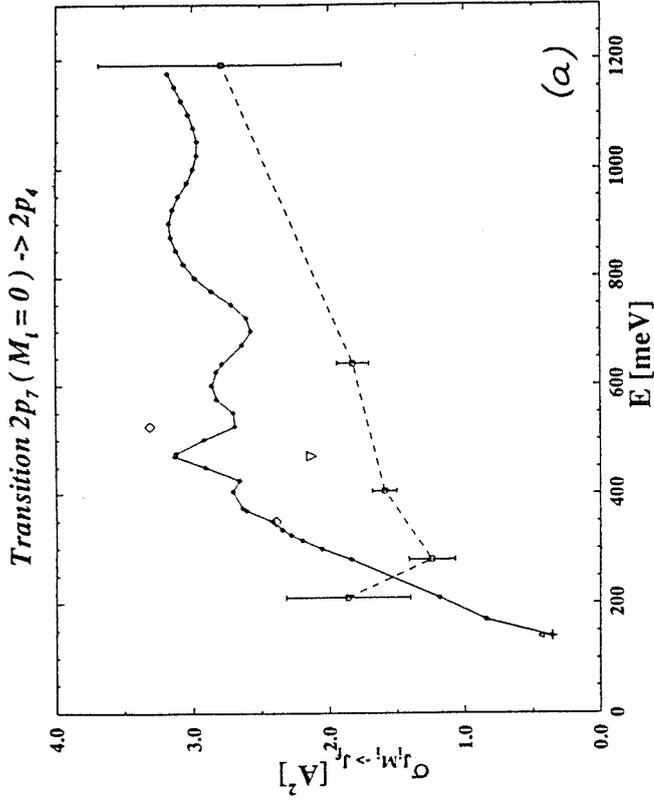
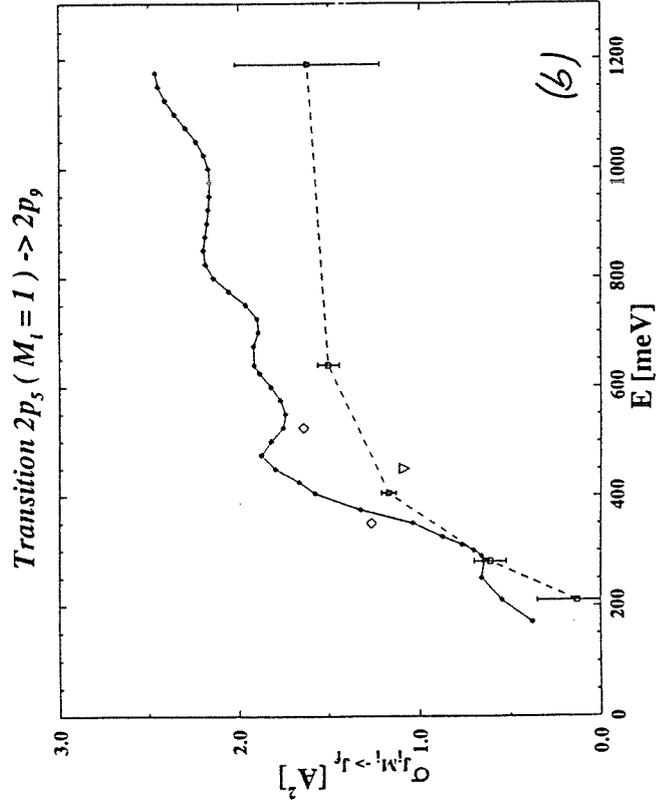


Figure III.7



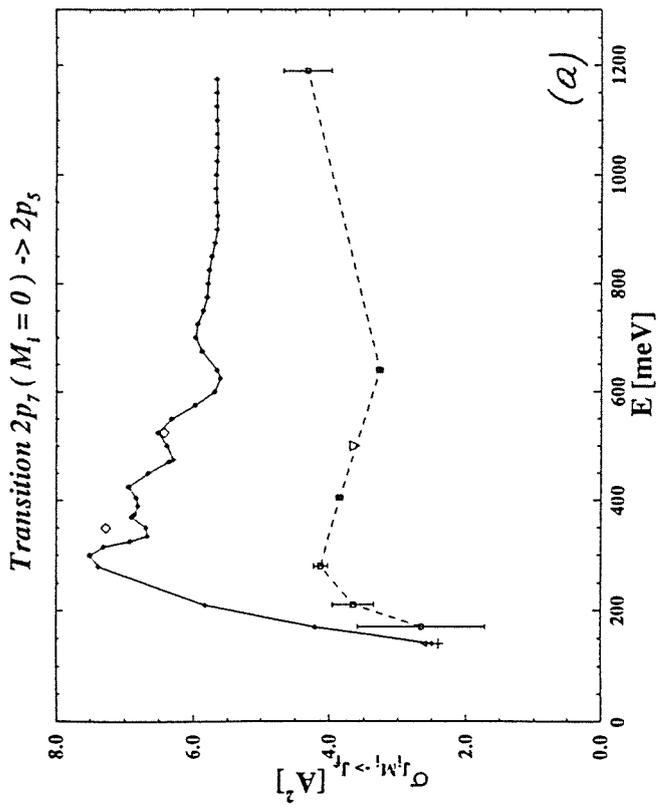


Figure III.9

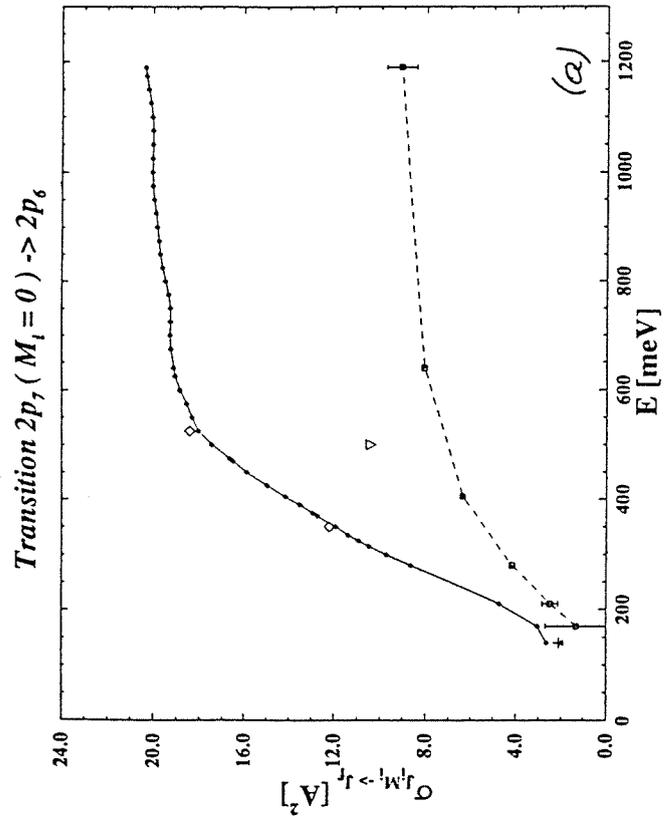
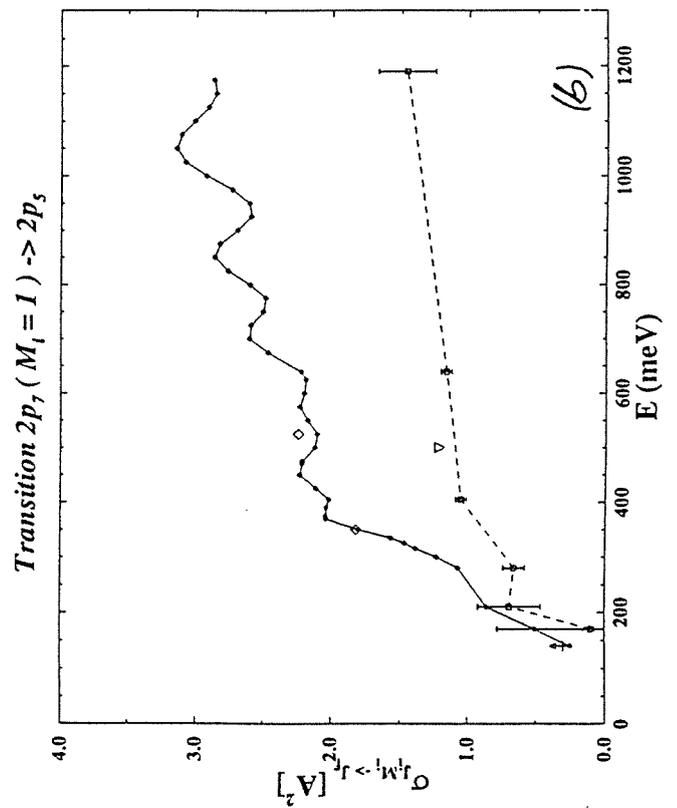
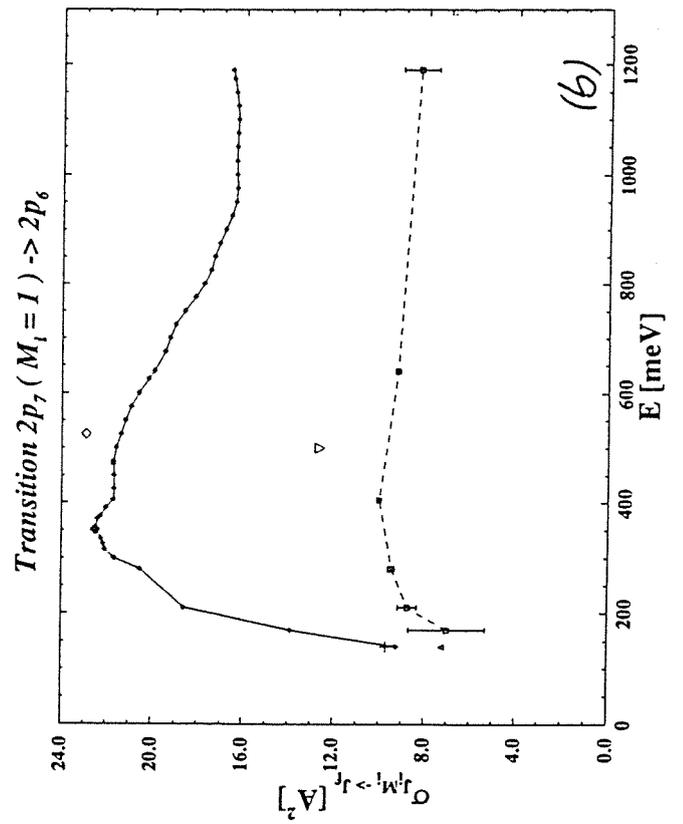


Figure III.10



théoriques et expérimentales ont la même variation avec E, ce que ne serait pas le cas si le potentiel était inexact. Une autre explication possible serait donc que l'erreur systématique expérimentale de 22% (voir Boom et.al 1995) a été sous-estimée. Cependant, il existe un domaine de recouvrement des deux séries de mesures (entre 170 meV et 210 meV) et a priori les deux types d'expériences donnent des résultats comparables.

La mise en cause de la calibration de l'expérience se heurte a priori aux tests que les expérimentateurs ont fait. Dans ce sens, Boom et.al (1995) ont vérifié que avec le dispositif expérimental adapté aux expériences de type SE, ils pouvaient retrouver les résultats de Manders et.al (1989), pour le domaine TE. Pour cela ils ont choisi la transition $2p_5 \rightarrow 2p_4$. Pratiquement ils ont remplacé la source HCA, par une source TMS, qui a été positionnée dans la même chambre où il y avait la source HCA. L'accord entre les résultats obtenus avec la nouvelle configuration expérimentale, par rapport à ceux obtenus avec la source TMS par Manders et.al (1989), dans le domaine TE (voir Boom et.al, 1995, la figure 7), pourrait indiquer que le problème de calibration a été bien résolu. Mais, dans notre opinion, ce résultat montre *uniquement* que l'alignement des faisceaux atomiques n'introduit pas des erreurs supplémentaires, dans le cas des expériences de type SE, par rapport aux expériences TE. Nous considérons, que restent les problèmes du rayonnement de fond et de la distribution en vitesse dans la section transversale dans le faisceau de Ne^* (voir la discussion sur les sources d'erreurs présentée dans la section précédente), qui pourraient introduire des erreurs plus grandes que celles publiées par Boom et.al (1995). D'autre part, pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_4$ on a des grandes valeurs des sections efficaces polarisées dans le domaine énergétique où les deux séries d'expériences se rencontrent ($\sigma_{2p_5; J_i=1} M_i \rightarrow 2p_4; J_f=2$ étant d'environ 15 \AA^2), par rapport à la plus part des cas où les sections efficaces polarisées varient entre 1 et 3 \AA^2 . Pour cela, dans notre opinion cette transition n'est pas représentative parmi les transitions étudiées.

Dans les figures III.(3, ... , 10), nos calculs montrent qu'il y a des oscillations dans la variation selon E de la section efficace polarisée, dans la plupart des cas. Malheureusement, les quelques points expérimentaux ne permettent pas de confirmer cet effet. Des oscillations de ce type dans la dépendance $\sigma_{2p_i; J_i} M_i \rightarrow 2p_f; J_f$ selon E ont été mises en évidence dans d'autres travaux et sur des systèmes similaires (voir par exemple: Kucal et.al 1989, 1990, pour les

collisions $\text{Ne}^* + \text{He}$ et $\text{Ar}^* + \text{He}$, Hickman et.al 1993, pour $\text{Xe}^* + \text{He}$). Nous allons essayer de donner une explication pour ces oscillations ultérieurement, dans le sous-chapitre 3.3.

B. Variation en fonction de β de la section efficace polarisée. Valeurs absolues.

Une comparaison plus approfondie entre la théorie et l'expérience consiste à étudier la dépendance en β de la section efficace mesurée $\sigma_{2p_i; J_i \rightarrow 2p_f; J_f}^{(E)}(\beta)$. Dans les figures III.(11, ..., 16), on présente la comparaison entre les résultats expérimentaux de cette dépendance publiés par Manders et.al (1989) et Boom et.al (1995) et nos calculs, pour quelques transitions à partir des niveaux avec $J_i = 1$. Il suffit pour cela d'introduire dans la formule (3.1.7), nos valeurs de sections efficaces polarisées. Dans le domaine SE, nous présentons les courbes de $\sigma_{2p_i; J_i \rightarrow 2p_f; J_f}^{(E)}$ pour trois énergies de collision: 350, 525 meV et l'énergie expérimentale moyenne donnée par Boom et.al (1995). La raison pour laquelle nous avons fait des calculs à ces trois énergies de collision est parce que dans les expériences de Boom et.al (1995) (nommées par les auteurs "non-energy resolved"), il y avait une imprécision importante dans la détermination de E , donc les expérimentateurs donnent une énergie expérimentale avec une barre d'erreur allant de 350 à 525 meV. Il est frappant dans tous les cas présentés, que la variation expérimentale de $\sigma_{2p_i; J_i \rightarrow 2p_f; J_f}^{(E)}$ selon β est *parallèle* avec celle obtenue d'après nos calculs, dans le domaine SE, et que même avec un déplacement de 22% (l'erreur systématique) vers le haut, on ne trouve pas un accord entre les résultats expérimentaux et nos calculs. Uniquement pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_9$, (voir la figure III.13) on est dans la barre d'erreur expérimentale. Les résultats présentés suggèrent de nouveau, qu'on pourrait attribuer la différence entre la théorie et l'expérience dans le domaine SE, à un problème de calibration.

Par contre à 100 meV, l'accord théorie-expérience est toujours excellent.

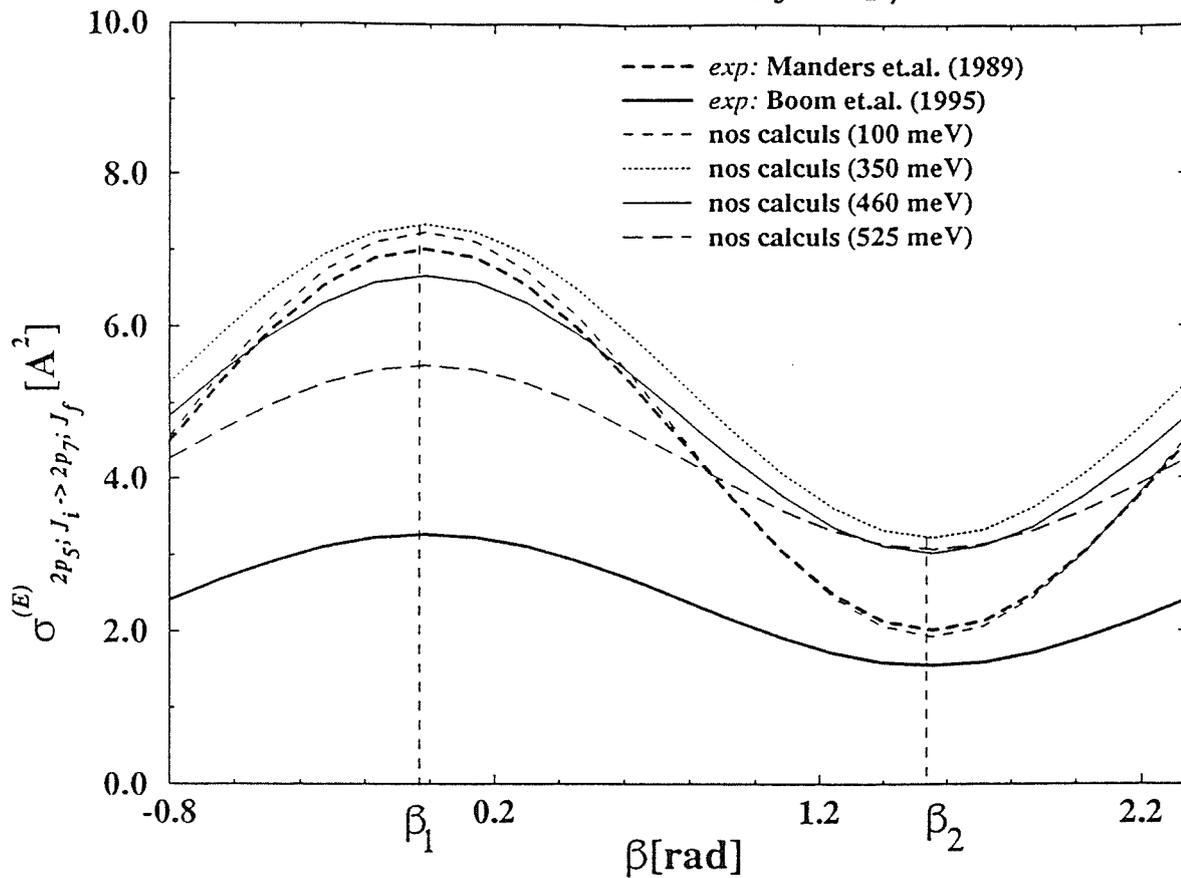
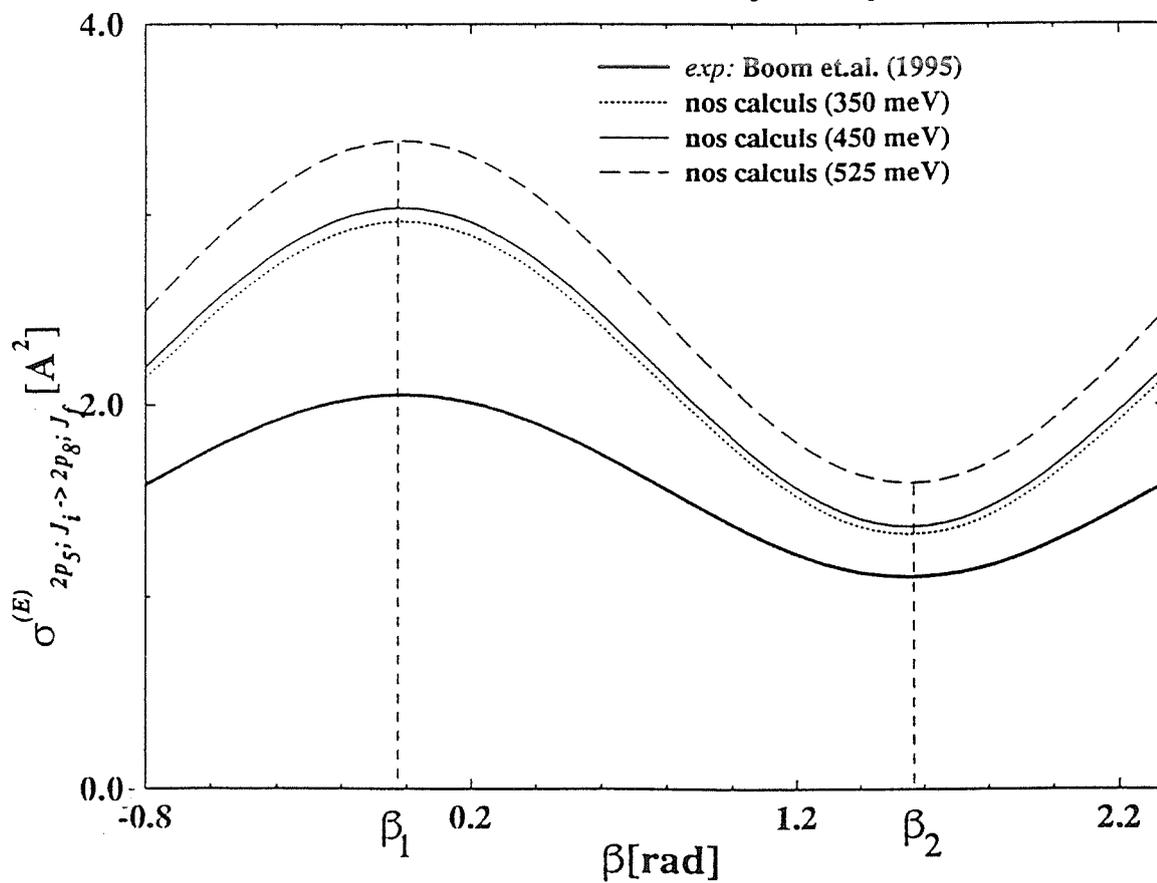
Figure III.11 Variation en fonction de β de la section efficace polariséeTRANSITION $2p_5 \rightarrow 2p_7$ Figure III.12 Variation en fonction de β de la section efficace polariséeTRANSITION $2p_5 \rightarrow 2p_8$ 

Figure III.13 Variation en fonction de β de la section efficace polarisée

TRANSITION $2p_5 \rightarrow 2p_9$

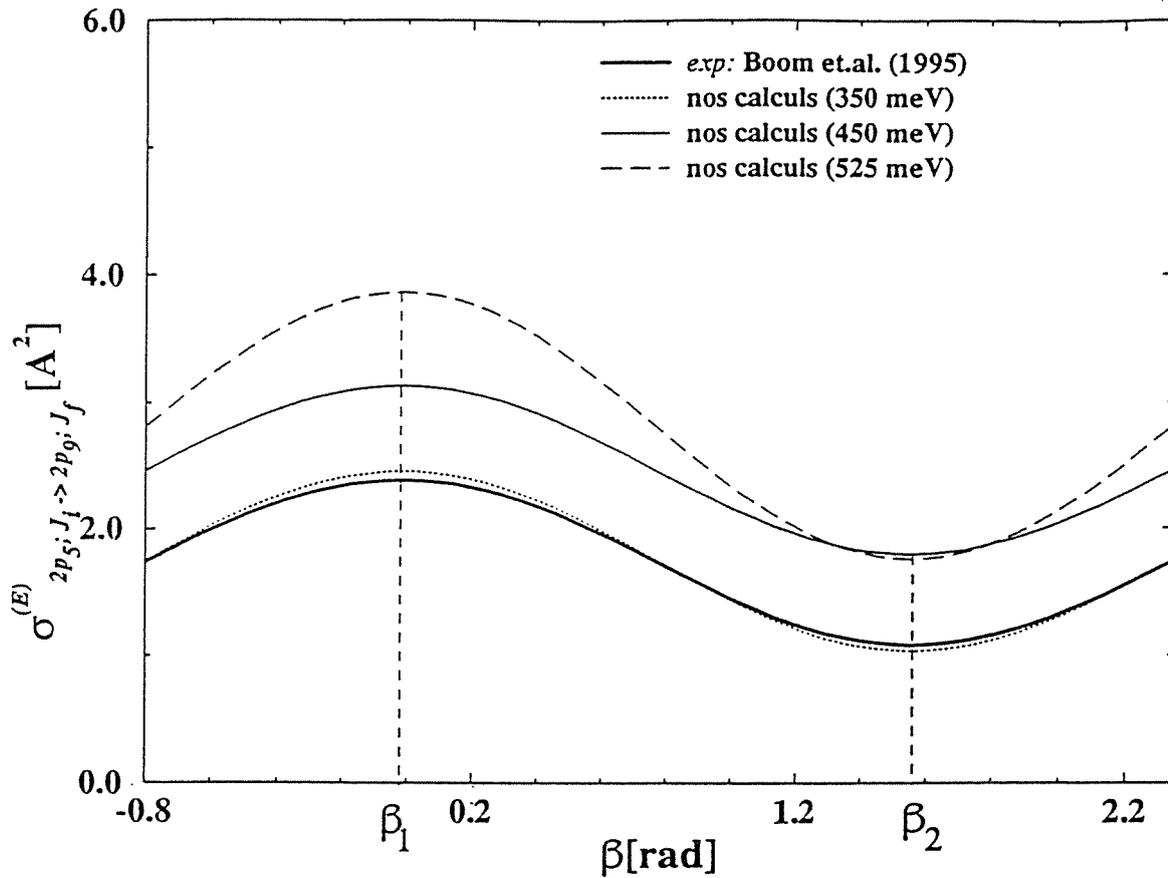


Figure III.14 Variation en fonction de β de la section efficace polarisée

TRANSITION $2p_7 \rightarrow 2p_4$

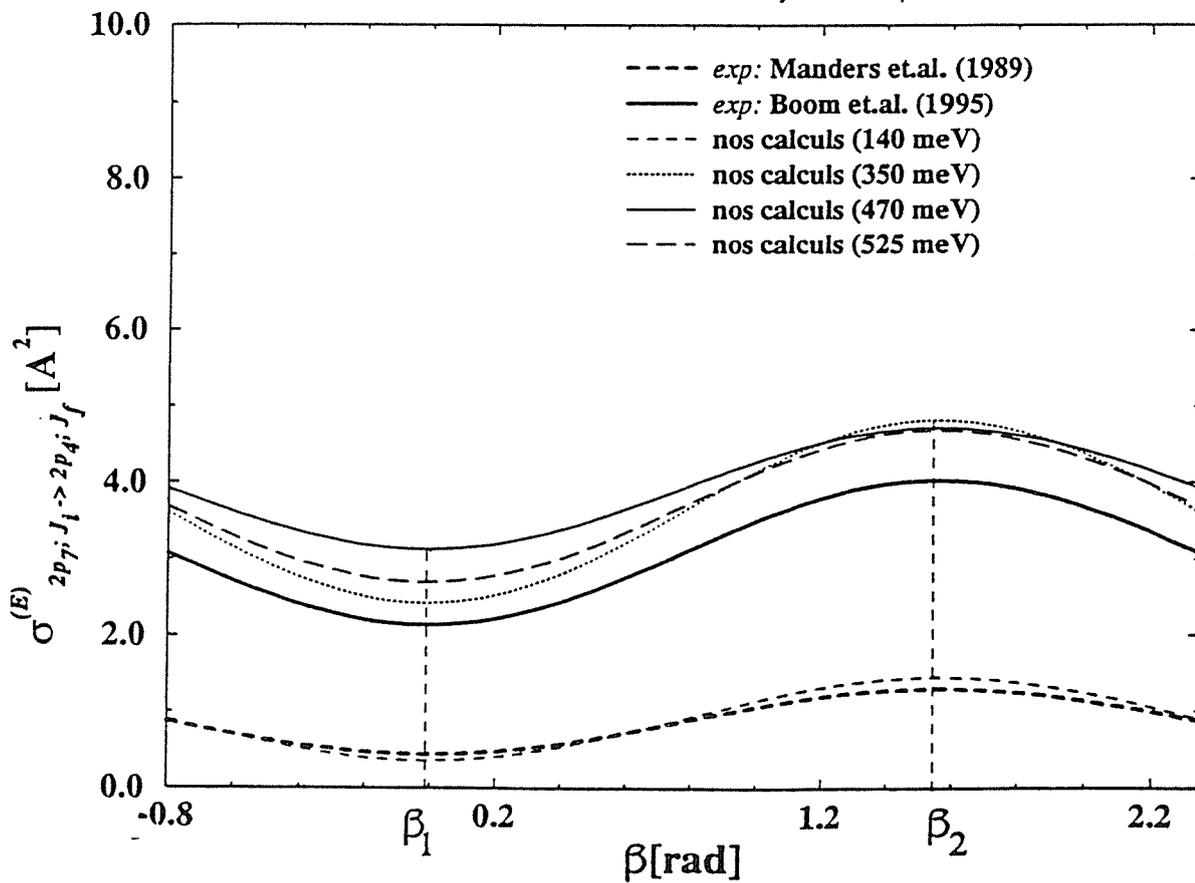
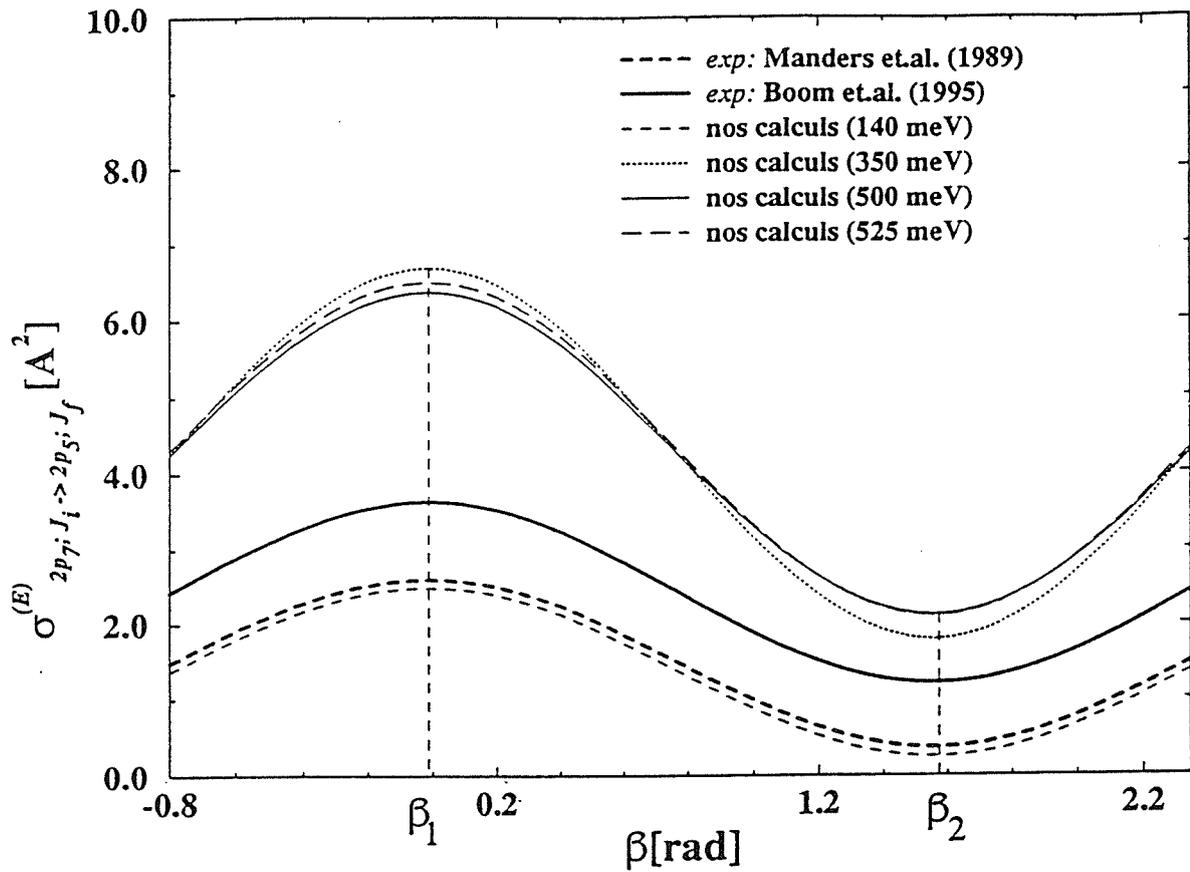
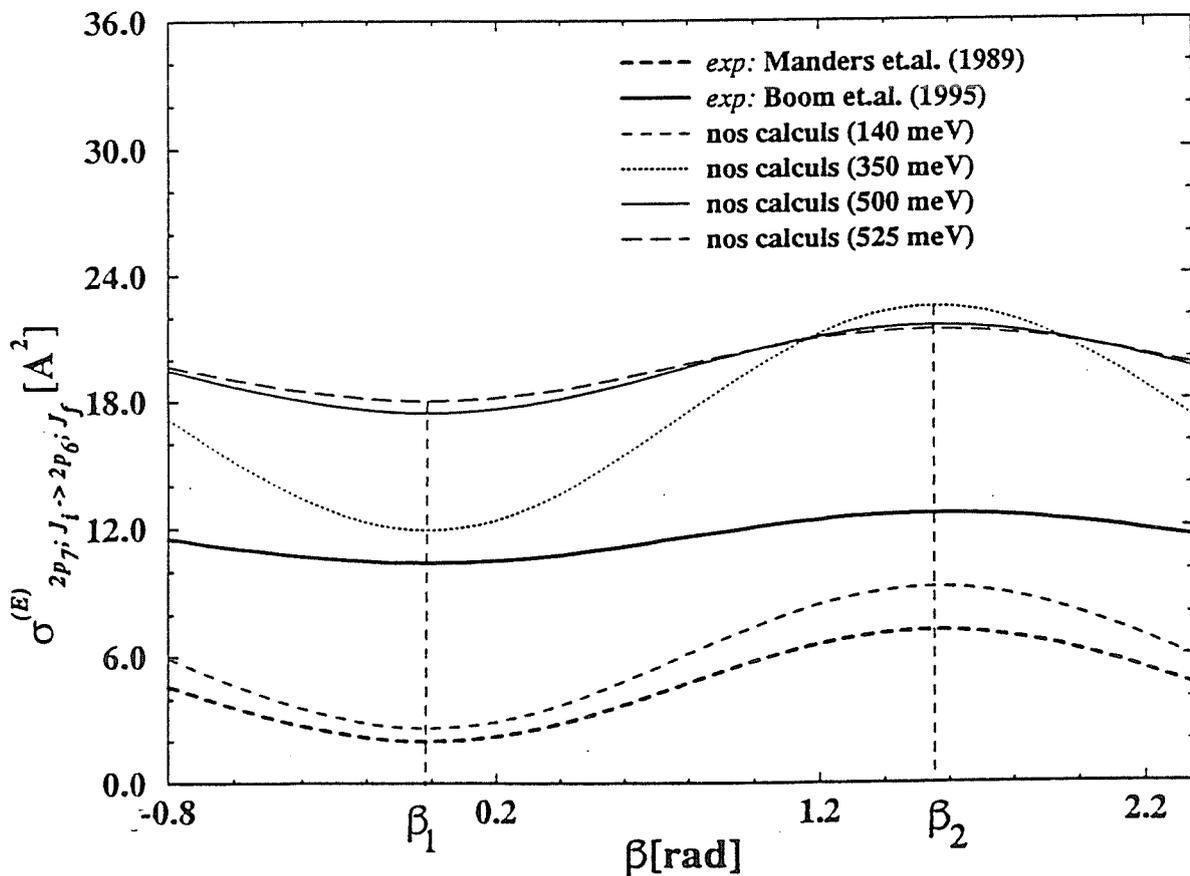


Figure III.15 Variation en fonction de β de la section efficace polarisée**TRANSITION $2p_7 \rightarrow 2p_5$** Figure III.16 Variation en fonction de β de la section efficace polarisée**TRANSITION $2p_7 \rightarrow 2p_6$** 

C. Rapports entre des sections efficaces théoriques et des sections efficaces expérimentales (mesures de valeurs absolues)

Pour résumer la comparaison théorie-expérience pour les valeurs absolues des sections efficaces polarisées nous considérons la valeur *moyenne* du rapport:

$$K = \frac{\sigma_{2p_i, J_i M_i \rightarrow 2p_f, J_f}^{\text{exp}}}{\sigma_{2p_i, J_i M_i \rightarrow 2p_f, J_f}^{\text{calc}}} \quad (3.2.1)$$

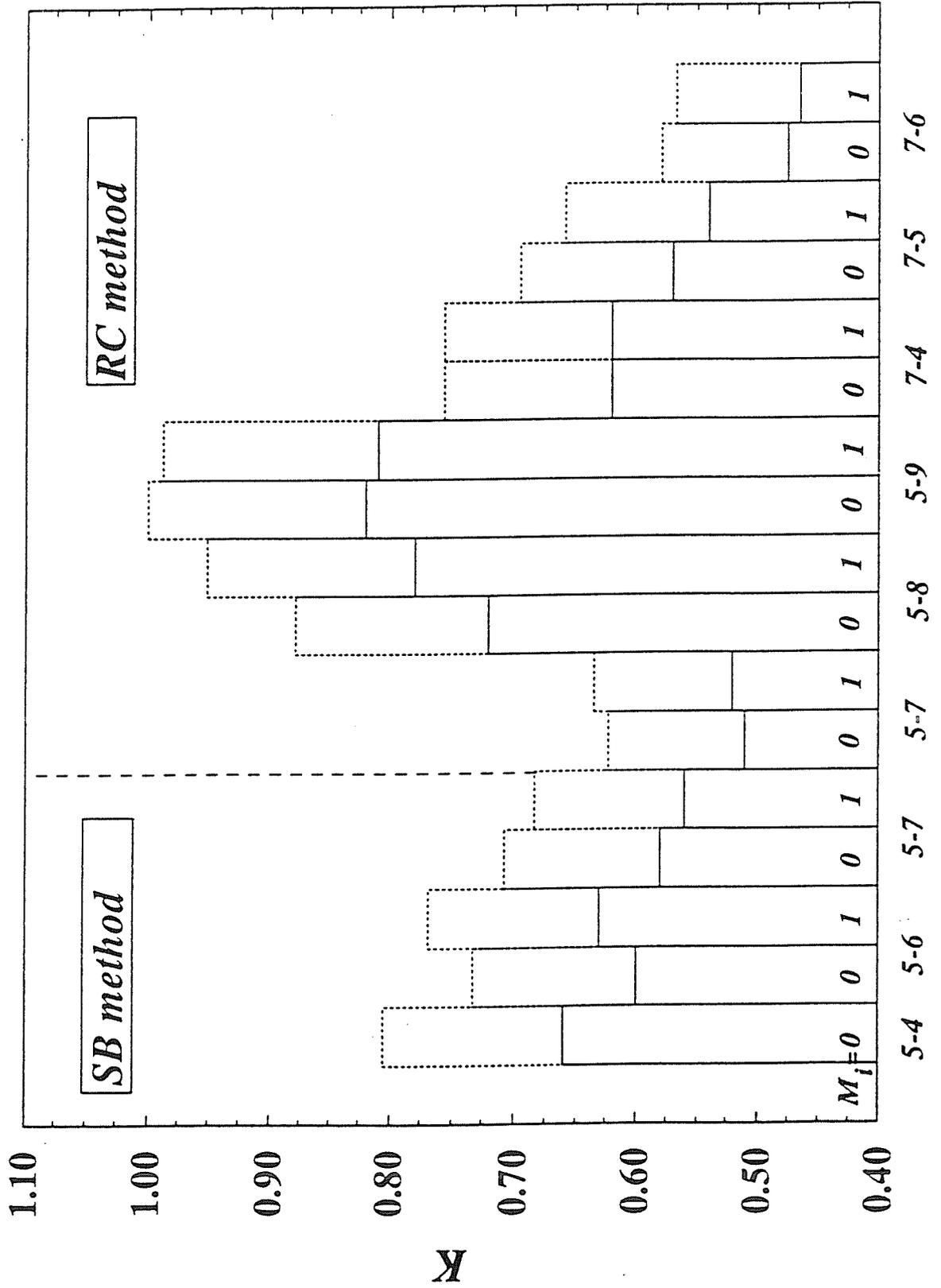
pour toutes les transitions présentées dans les figures III.(3, ... , 10) et les tableaux III.(1, ... , 8) et tenant compte de toutes les énergies de collision dans le domaine SE pour lesquelles on dispose des résultats expérimentaux et pour les deux méthodes de détection (SB et RC). On montre la valeur de K, sous la forme d'une histogramme (figure III.17). L'histogramme "en pointillée" correspond à la valeur de K déplacée vers le haut avec 22%. Si uniquement l'erreur statistique est considérée, on trouve que pour les transitions étudiées, la valeur totale moyenne de K est de 0.63. Si l'erreur systématique est aussi incluse, cette valeur moyenne est de 0.78 et systématiquement K est inférieur à 1. Dans ce dernier cas, le rapport K varie en générale de 0.65 à 0.9 (avec peu d'exceptions) selon la transition considérée, ce qui suggère une fois de plus une erreur de calibration dans les expériences de type SE.

L'analyse du rapport théorie-expérience pour la section efficace totale (qu'on présente dans la figure III.18), nous amène vers la même conclusion.

D. Comparaison théorie-expérience dans le cas de grandeurs relatives

Au but de vérifier si notre hypothèse concernant le problème de la calibration de l'expérience est correcte, il serait raisonnable d'étudier aussi, les grandeurs qui dépendent

Figure III.17 La valeur de K donnée par la formule (3.2.1) pour les deux méthodes de détection (SB et RC) qui ont été utilisées dans les expériences de type SE (Boom et.al, 1994) et les calculs présents, pour toutes les transitions avec le niveau initial $J_i = 1$ et pour toutes les énergies de collision qui correspondent aux expériences SE. L'histogramme en pointillé correspond au cas où les valeurs expérimentales SE sont déplacées avec 22% (l'erreur systématique). Les indices 'i' et 'f' indiquent les états initial $2p_i$ et final $2p_f$ de la transition.



Comparaison Experience -Theorie: Section Totale

Rapport section efficace experimentale (Boom et.al 1994) / nos calculs

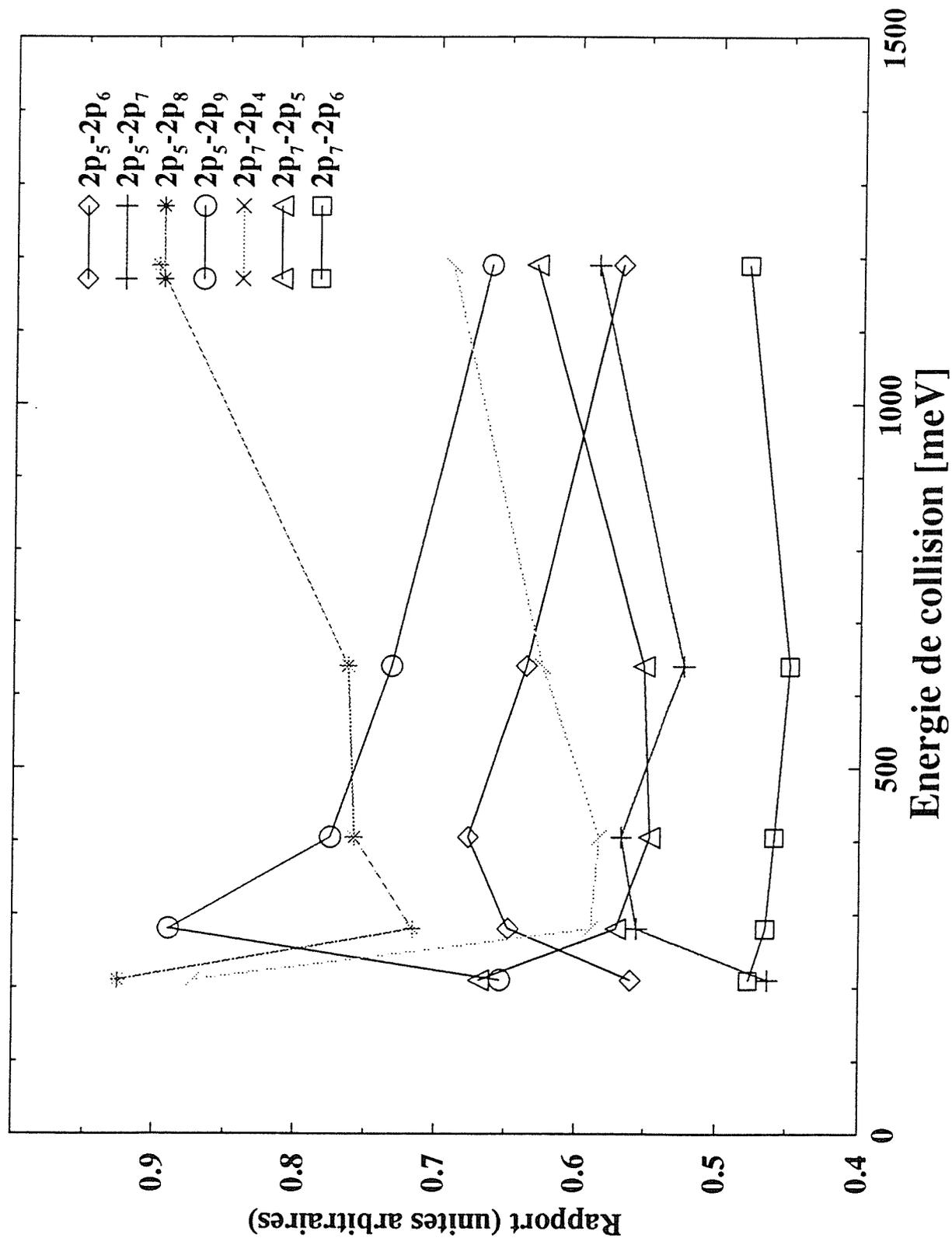


Figure III.18

Boom et.al (1994, 1995), qui représentent aussi des grandeurs qui donnent une information directe sur les effets de polarisation.

Pour le cas des transitions à partir des niveaux avec $J_i = 1$, l'effet de polarisation est mesuré par le facteur d'anisotropie défini par Boom et.al 1995, comme:

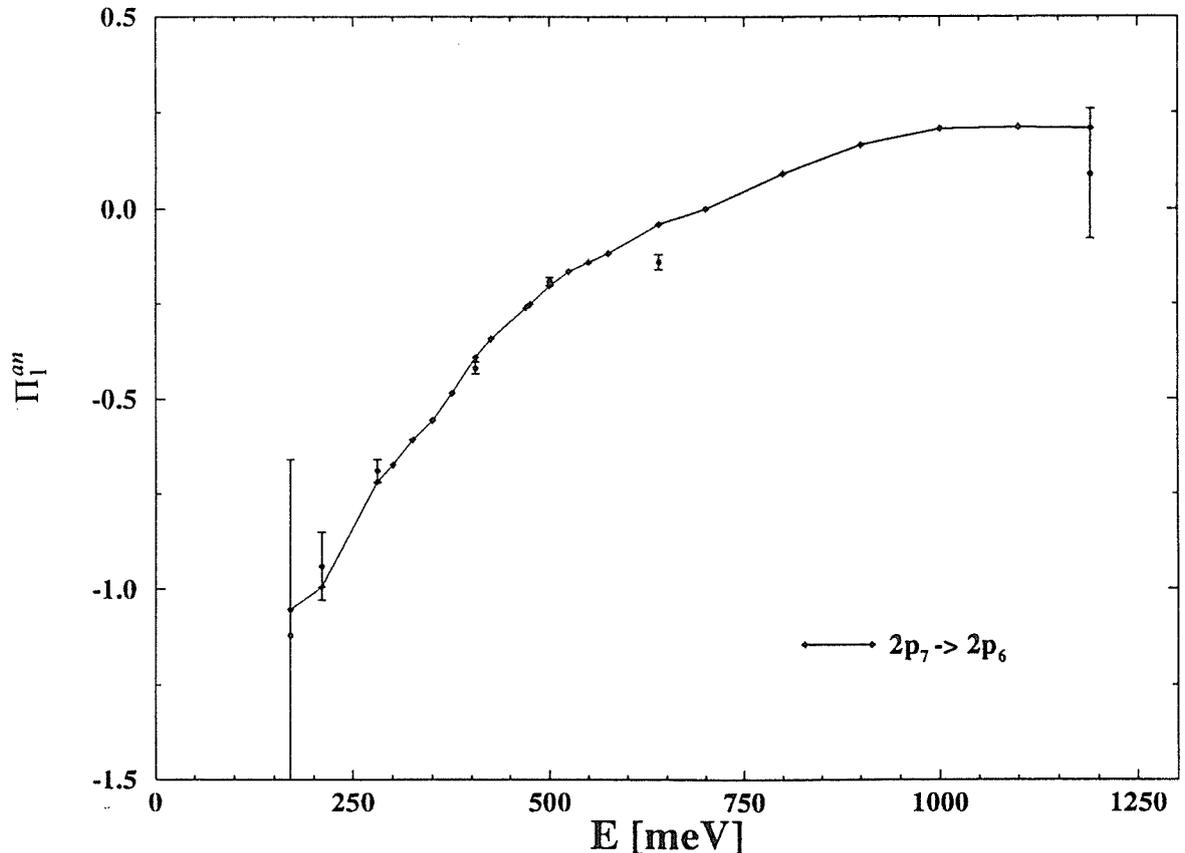
$$\Pi_1^{an} = P_1^{an} = \frac{\sigma_{2p_i; J_i=1 M_i=0 \rightarrow 2p_f; J_f} - \sigma_{2p_i; J_i=1 M_i=1 \rightarrow 2p_f; J_f}}{\sigma_{2p_i; J_i=1 \rightarrow 2p_f; J_f}} \quad (3.2.2)$$

Dans les figures III.(19, ... , 23), on montre la variation de P en fonction de l'énergie E , pour quelques transitions à partir des états Zeeman des états de structure fine $|2p_5; J_i=1\rangle$ et $|2p_7; J_i=1\rangle$, calculée avec les sections efficaces polarisées qui ont été présentées dans les figures III.(3, ... , 10). Pour les points expérimentaux, on a considéré aussi la barre d'erreur statistique, qu'on a évalué avec la formule suivante:

$$\delta P = \frac{\sigma_1}{\sigma^2} \delta\sigma_0 + \frac{\sigma_0}{\sigma^2} \delta\sigma_1 \quad (3.2.3)$$

où: $\sigma_0 \equiv \sigma_{2p_i; J_i=1 M_i=0 \rightarrow 2p_f; J_f}$, $\sigma_1 \equiv \sigma_{2p_i; J_i=1 M_i=1 \rightarrow 2p_f; J_f}$ et $\sigma = \frac{\sigma_0 + 2\sigma_1}{3}$; $\delta\sigma_0$ et $\delta\sigma_1$ sont l'erreurs statistiques de la section efficace polarisée et sont données par Boom et.al (1994), (voir les tableaux V et VI, de leur article).

Figure III. 19 Effet de polarisation Π_1^{an} pour la transition $2p_7 \rightarrow 2p_6$



Effets de polarisation Π_1^{an} pour des transitions à partir des niveaux avec $J_i = 1$

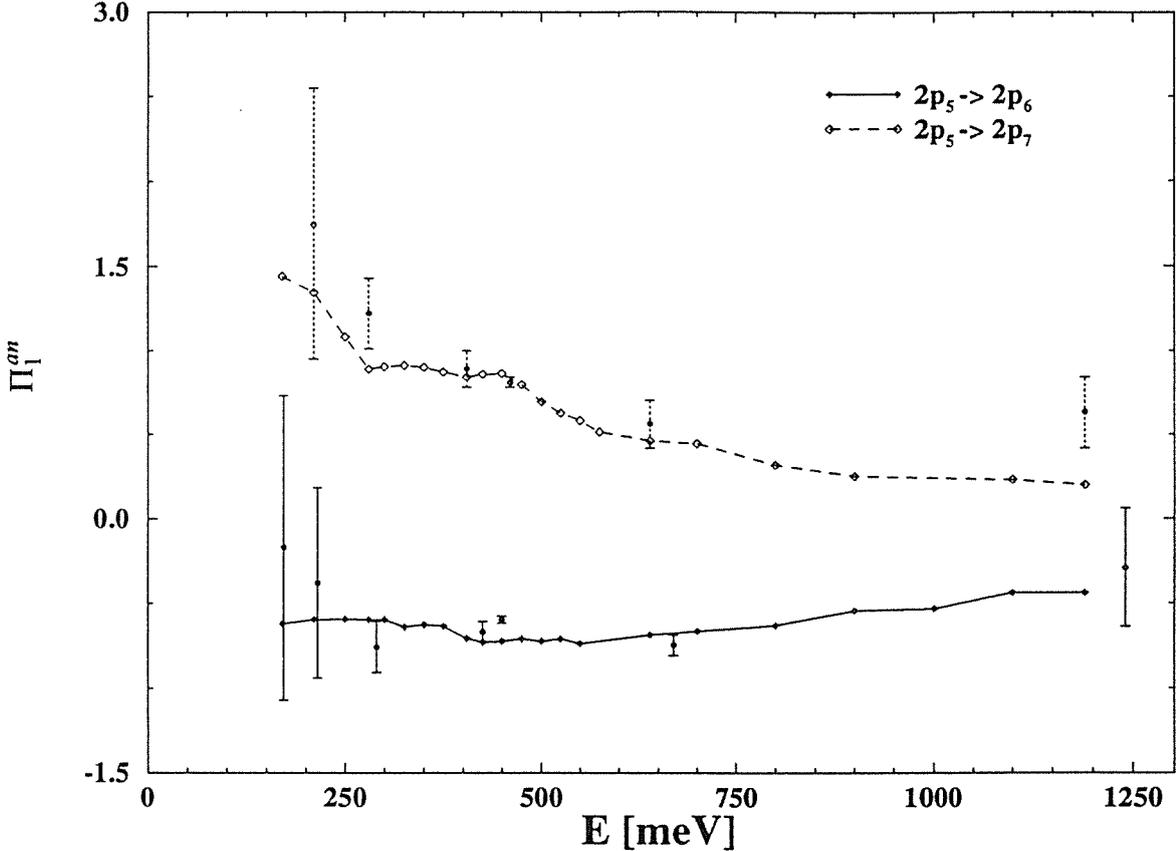
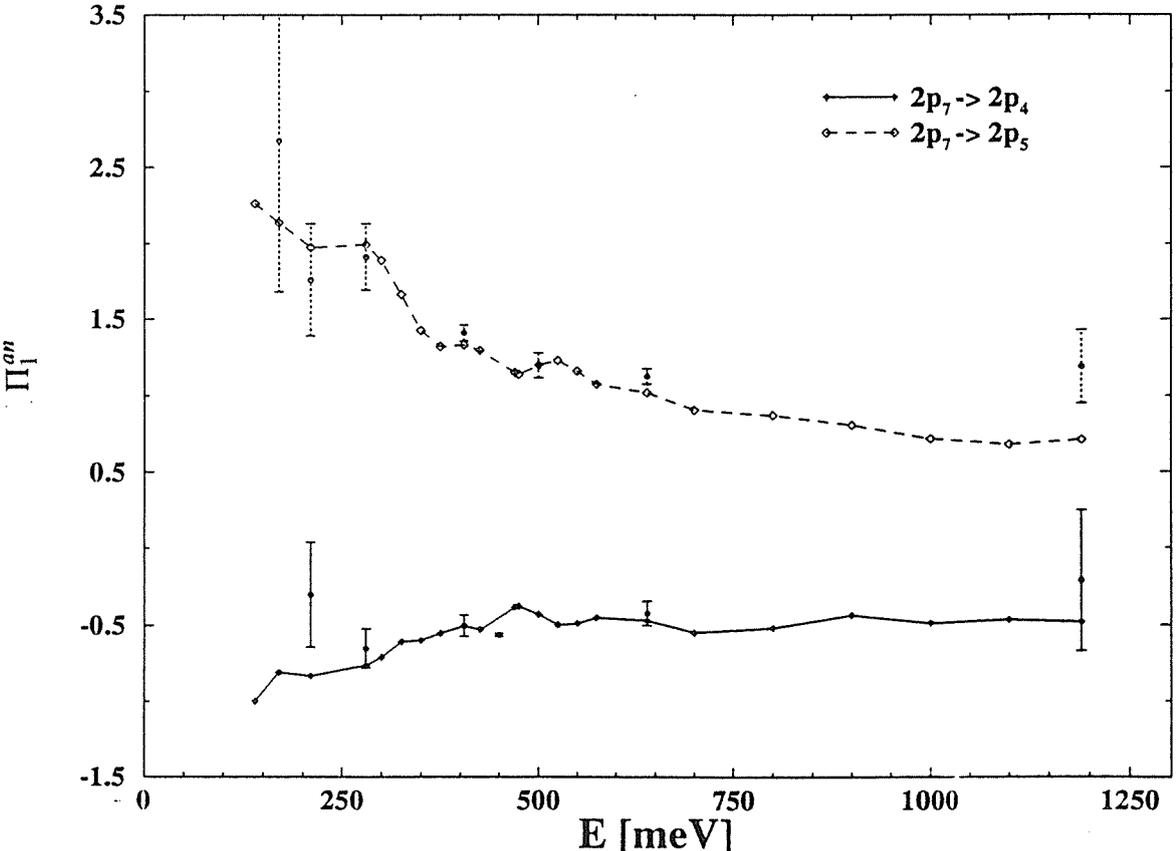


Figure III.21



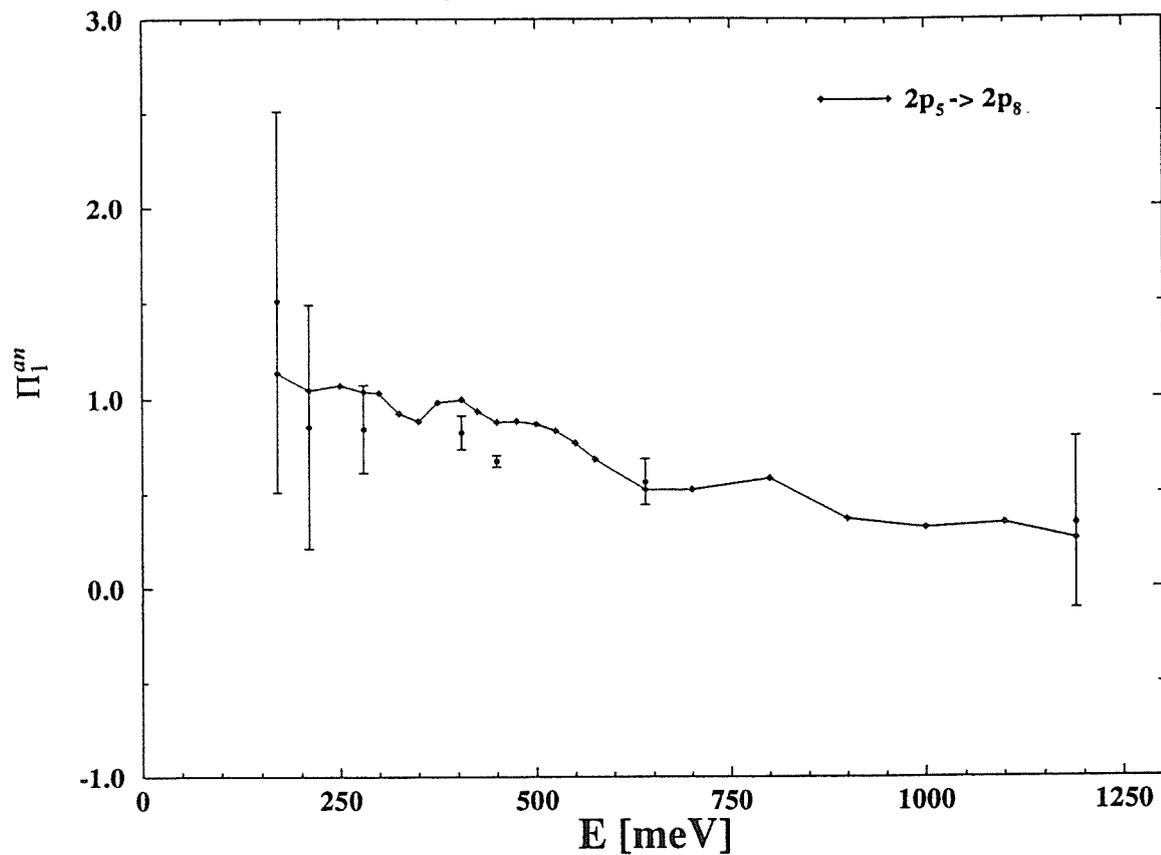
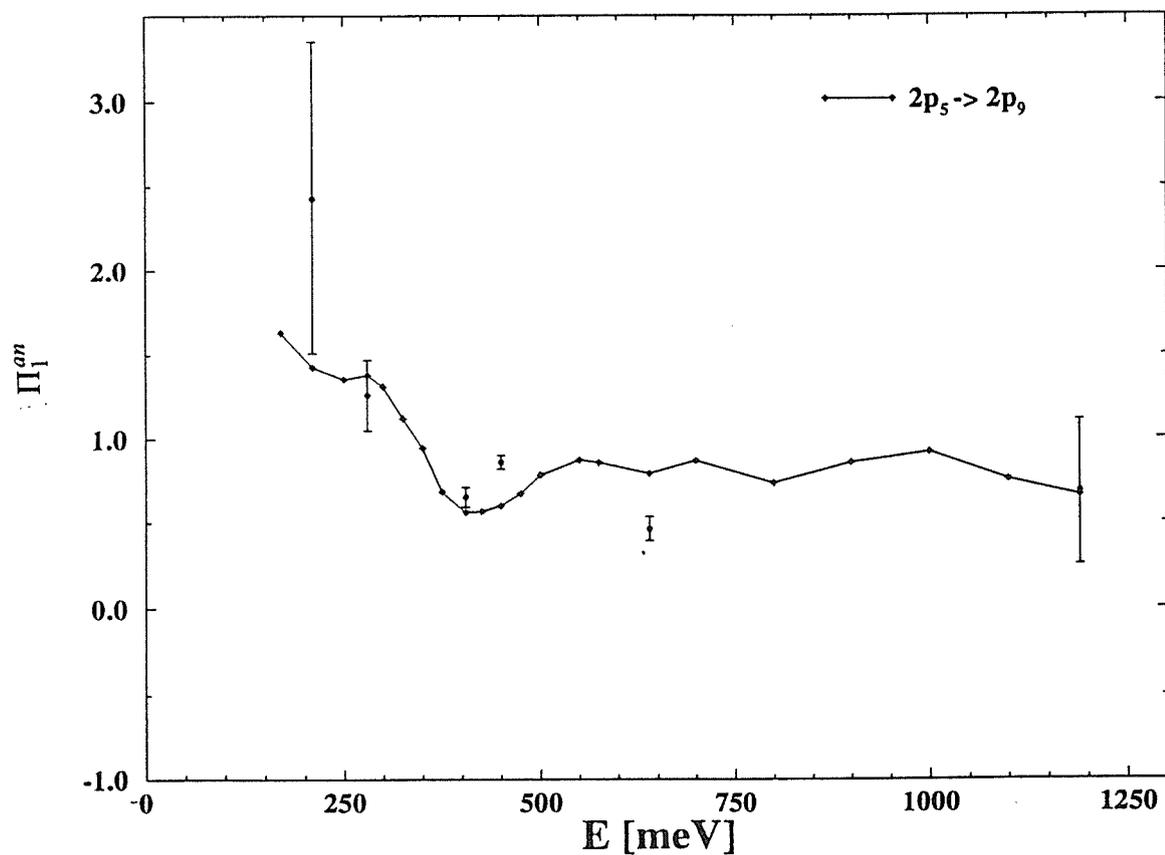
Effets de polarisation Π_1^{an} pour des transitions à partir des niveaux avec $J_i = 1$ 

Figure III.23



L'analyse des figures montre clairement que un excellent accord théorie-expérience est alors obtenu pour toutes les transitions.

On voit que dans tous les cas, sauf la transition $2p_7 \rightarrow 2p_6$, l'effet de polarisation tend vers zéro pour des énergies de collision grandes. Pour certaines transitions l'effet de polarisation est positif (par exemple, pour les transitions $2p_5 \rightarrow 2p_6$, $2p_7 \rightarrow 2p_6$), tandis que dans d'autres cas il est négatif (par exemple, pour les transitions $2p_5 \rightarrow 2p_7$ et $2p_7 \rightarrow 2p_5$). Nous avons vu qu'il y a des transitions pour lesquelles l'effet de polarisation change de signe, dont la transition $2p_7 \rightarrow 2p_6$ fait partie. Si on regard la figure III.19, on voit que pour des énergies de collision plus petites que 700 meV, le facteur Π_1^{an} est négatif, tandis que pour $E > 700$ meV, il devient positif. Cet effet se produit quand la section efficace polarisée qui domine, il change. Par exemple, selon sa définition si $\sigma_{2p_i; J_i=1 M_i=0 \rightarrow 2p_f; J_f} > \sigma_{2p_i; J_i=1 M_i=1 \rightarrow 2p_f; J_f}$, on trouve un facteur d'anisotropie Π_1^{an} positif.

Pour interpréter les expériences qui correspondent aux transitions à partir des états $|2p_i; J_i=2 M_i\rangle$ et $|2p_i; J_i=3 M_i\rangle$, Boom et.al (1995) ont montré qu'on doit considérer les paramètres P_2^{an} et Q_2^{an} pour $J_i = 2$, et respectivement, P_3^{an} , Q_3^{an} et R_3^{an} pour $J_i = 3$, avec $P_{J_i}^{an}$ qui est donné par la généralisation de la formule (3.2.2) et

$$Q_{J_i}^{an} = \frac{\left(3\sigma_{2p_i; J_i M_i=0 \rightarrow 2p_f; J_f} - 4\sigma_{2p_i; J_i M_i=1 \rightarrow 2p_f; J_f} + \sigma_{2p_i; J_i M_i=2 \rightarrow 2p_f; J_f}\right)}{4\sigma_{2p_i; J_i \rightarrow 2p_f; J_f}} \quad (3.2.4)$$

$$R_{J_i}^{an} = \frac{1}{16\sigma_{2p_i; J_i \rightarrow 2p_f; J_f}} \left(-10\sigma_{2p_i; J_i M_i=0 \rightarrow 2p_f; J_f} + 15\sigma_{2p_i; J_i M_i=1 \rightarrow 2p_f; J_f} - \right. \\ \left. 6\sigma_{2p_i; J_i M_i=2 \rightarrow 2p_f; J_f} + \sigma_{2p_i; J_i M_i=3 \rightarrow 2p_f; J_f} \right) \quad (3.2.5)$$

Les paramètres $P_{J_i}^{an}$, $Q_{J_i}^{an}$ et $R_{J_i}^{an}$ proviennent du développement dans le référentiel du photon, de la matrice densité pour un niveau initial J_i , dans une base de tenseurs sphériques

irréductibles (voir Boom et.al 1995). Ils ont aussi montré que les paramètres d'anisotropie qui peuvent être mesurés expérimentalement sont

$$\Pi_2^{an} = P_2^{an} - Q_2^{an} , \text{ pour les transitions avec } J_i = 2 \quad (3.2.6)$$

et respectivement,

$$\Pi_3^{an} = P_3^{an} - 2.7 Q_3^{an} + 1.8 R_3^{an} , \text{ pour les transitions avec } J_i = 3 \quad (3.2.7)$$

pour les transitions avec $J_i = 3$.

Les paramètres d'anisotropie expérimentaux sont obtenus suite à la comparaison entre l'allure de la variation théorique de $\sigma_{2p_i; J_i \rightarrow 2p_f; J_f}^{(E)}$ selon β , donnée par la relation (3.1.5) et la variation expérimentale des mêmes sections. Expérimentalement, Boom et.al (1995) ont constaté que la section efficace $\sigma_{2p_i; J_i \rightarrow 2p_f; J_f}^{(E)}$ varie selon β , comme $\cos(2\beta)$, quelle que soit la valeur de J_i . Pour cela, ils ont identifié les paramètres d'anisotropie expérimentaux comme les coefficients du terme en $\cos(2\beta)$, de la relation (3.1.5).

Avec les formules (3.2.2) - (3.2.7), on trouve que dans le cas quand l'état initial est $|2p_i; J_i = 2, M_i \rangle$, le facteur d'anisotropie Π_2^{an} est donné par la formule:

$$\Pi_2^{an} = \frac{\sigma_{2p_i; J_i=2 M_i=0 \rightarrow 2p_f; J_f} - \sigma_{2p_i; J_i=2 M_i=2 \rightarrow 2p_f; J_f}}{4 \sigma_{2p_i; J_i=2 M_i=0 \rightarrow 2p_f; J_f}} \quad (3.2.8)$$

tandis que pour l'état $|2p_i; J_i = 3, M_i \rangle$, le facteur d'anisotropie Π_3^{an} est:

$$\Pi_3^{an} = \frac{1}{\sigma_{2p_i; J_i=3 \rightarrow 2p_f; J_f}} \left(-2.15 \sigma_{2p_i; J_i=3 M_i=0 \rightarrow 2p_f; J_f} + 3.39 \sigma_{2p_i; J_i=3 M_i=1 \rightarrow 2p_f; J_f} - \right. \\ \left. 1.35 \sigma_{2p_i; J_i=3 M_i=2 \rightarrow 2p_f; J_f} + 0.11 \sigma_{2p_i; J_i=3 M_i=3 \rightarrow 2p_f; J_f} \right) \quad (3.2.9)$$

Nous avons calculé les facteurs d'anisotropie Π_2^{an} et Π_3^{an} avec ces derniers résultats, en utilisant nos sections efficaces polarisées. Dans les tableaux IV.9 et IV.10, nous présentons la comparaison entre nos calculs et les résultats expérimentaux de Boom et.al (1995), ainsi que avec ses calculs à deux énergies de collision 350 meV et 525 meV, pour un ensemble de transitions à partir des états Zeeman $|2p_i; J_i = 2 M_i \rangle$ et $|2p_i; J_i = 3 M_i \rangle$. On rappelle que les énergies de 350 et 525 meV

TABLEAU III.9 Le paramètre d'anisotropie Π_2^{an} pour quelques transitions à partir des l'états $|2p_i; J_i = 2 M_i\rangle$. La référence [3] signifie Boom et al (1995).

Transitions	Résultats expérimentaux		Calculs théoriques		
	E	Π_2^{an}	E	Π_2^{an}	
	[meV]	Ref.[3]	[meV]	Ref.[3]	nos calculs
$2p_4 \rightarrow 2p_6$	430	-0.31	350	-0.09	0.009
			430	---	-0.080
			525	-0.07	-0.064
$\rightarrow 2p_7$	430	-0.10	350	0.01	-0.002
			430	---	-0.016
			525	-0.02	-0.036
$\rightarrow 2p_8$	430	0.37	350	0.28	0.270
			430	---	0.263
			525	0.27	0.284
$\rightarrow 2p_9$	430	0.07	350	0.02	-0.004
			430	---	-0.028
			525	-0.04	-0.048
$2p_6 \rightarrow 2p_4$	450	0.13	350	0.12	0.136
			450	---	0.119
			525	0.13	0.089
$\rightarrow 2p_5$	450	-0.17	350	-0.09	-0.073
			450	---	-0.137
			525	-0.18	-0.163
$\rightarrow 2p_7$	450	-0.04	350	0.00	-0.014
			450	---	-0.058
			525	-0.08	-0.092
$\rightarrow 2p_8$	450	0.23	350	0.18	0.254
			450	---	0.249
			525	0.16	0.249
$\rightarrow 2p_9$	450	0.19	350	0.12	0.159
			450	---	0.067
			525	0.04	0.066

TABLEAU III.9 (la suite)

Transitions	Résultats expérimentaux		Calculs théoriques		
	E [meV]	Π_2^{an} Ref.[3]	E [meV]	Π_2^{an} Ref.[3]	Π_2^{an} nos calculs
$2p_8 \rightarrow 2p_4$	490	0.34	350	0.29	0.295
			490	---	0.412
			525	0.41	0.428
$\rightarrow 2p_5$	490	-0.06	350	-0.07	-0.077
			490	---	-0.065
			525	-0.09	-0.079
$\rightarrow 2p_6$	490	0.14	350	0.16	0.279
			490	---	0.378
			525	0.31	0.359
$\rightarrow 2p_7$	500	0.05	350	0.16	0.115
			500	---	0.066
			525	0.07	0.046
$\rightarrow 2p_9$	500	-0.13	350	-0.13	0.00
			500	---	-0.085
			525	-0.08	-0.074
$\rightarrow 2p_{10}$	500	-0.15	350	-0.14	-0.058
			500	---	-0.217
			525	-0.12	-0.223

TABLEAU III.10 Le paramètre d'anisotropie π_3^{an} pour quelques transitions à partir des l'états $|2p_i; J_i = 3 M_i \rangle$. La référence [3] signifie Boom et.al (1995).

Transitions	Résultats expérimentaux		Calculs théoriques		
	E [meV]	π_3^{an} Ref.[3]	E [meV]	π_3^{an} Ref.[3]	π_3^{an} nos calculs
$2p_9 \rightarrow 2p_4$	450	0.150	350	0.22	0.229
			450	---	0.212
			525	0.16	0.165
$\rightarrow 2p_5$	450	0.153	350	0.23	0.219
			450	---	0.201
			525	0.24	0.257
$\rightarrow 2p_6$	450	0.100	350	0.13	0.108
			450	---	0.136
			525	0.12	0.101
$\rightarrow 2p_7$	450	0.116	350	0.15	0.129
			450	---	0.122
			525	0.13	0.116
$\rightarrow 2p_8$	450	0.009	350	0.01	0.013
			450	---	-0.015
			525	-0.01	-0.029
$\rightarrow 2p_{10}$	450	0.065	350	0.049	0.075
			450	---	0.093
			525	0.067	0.066

correspondent aux limites de la barre d'erreur expérimentale de l'énergie de collision, dans le cas des expériences de type "non-energy resolved" de Boom et.al (1995). Exceptant quelques cas, en général on retrouve un bon accord théorie-expérience. En ce qui concerne la comparaison entre nos calculs et ceux de Boom et.al (1995), on voit que à l'exception des quelques transitions, nous sommes en accord avec eux. Les différences qui existent, nous les attribuons à la description différente de l'interaction coeur-coeur (que nous avons présenté, dans la figure I.5)

CONCLUSION

Tous les résultats présentés dans ce sous-chapitre, concernant la comparaison théorie-expérience pour le domaine SE, aussi pour les grandeurs absolues, que relatives (dont les facteurs d'anisotropie) amènent vers la conclusion que la calibration des expériences de type SE doit être reconsidérée.

Il est intéressant de voir si en déplaçant en bloc les points expérimentaux, on peut trouver un accord entre la théorie et les résultats des expériences de type SE. Nos analyses ont montré que cela est possible pour toutes les transitions présentées dans les figures III.(3, ... , 10). Dans le tableau III.11, on donne pour chaque transition la valeur d'une quantité $\delta\sigma$, qui montre de combien il faut déplacer chaque série de points expérimentaux, pour trouver le meilleur accord théorie-expérience:

$$\delta\sigma = \frac{\sigma_{2p_i;J_i M_i \rightarrow 2p_f;J_f}^{\text{mod}} - \sigma_{2p_i;J_i M_i \rightarrow 2p_f;J_f}}{\sigma_{2p_i;J_i M_i \rightarrow 2p_f;J_f}} \quad (3.2.10)$$

où par $\sigma_{2p_i;J_i M_i \rightarrow 2p_f;J_f}^{\text{mod}}$ on note les nouvelles valeurs des sections efficaces polarisées, qui correspondent au déplacement en bloc des points expérimentaux et par $\sigma_{2p_i;J_i M_i \rightarrow 2p_f;J_f}$ on note les valeurs de Boom et.al (1994). En effet, le $\delta\sigma$ représente l'erreur systématique qu'on attribue à chaque transition. Le fait que cette valeur diffère selon la transition pourrait être expliqué par l'influence de la radiation de fond qui a priori diffère selon la transition.

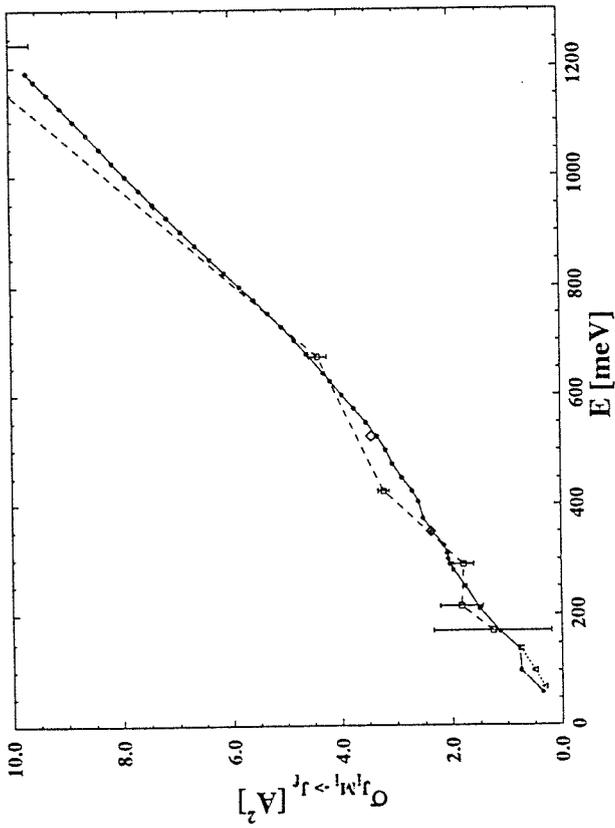
TABLEAU III.11 Le déplacement des points expérimentaux pour avoir le meilleur accord théorie-expérience.

<i>Transition</i>	M_i	$\delta\sigma(\%)$	<i>Type d'expérience</i>
$2p_5 \rightarrow 2p_4$	0	45	SB
$2p_5 \rightarrow 2p_6$	0	75	SB
	1	65	SB
$2p_5 \rightarrow 2p_7$	0	95	SB
	1	75	SB
$2p_5 \rightarrow 2p_7$	0	75	RC
	1	95	RC
$2p_5 \rightarrow 2p_8$	0	40	RC
	1	25	RC
$2p_5 \rightarrow 2p_9$	0	45	RC
	1	30	RC
$2p_7 \rightarrow 2p_4$	0	50	RC
	1	70	RC
$2p_7 \rightarrow 2p_5$	0	75	RC
	1	85	RC
$2p_7 \rightarrow 2p_6$	0	120	RC
	1	120	RC

Dans les figures III.24, ..., 27, nous présentons quelques exemples significatifs d'un tel déplacement en bloc des résultats expérimentaux de type SE. Nous avons choisi les transitions $2p_5 \rightarrow 2p_6$, $2p_5 \rightarrow 2p_7$, $2p_5 \rightarrow 2p_8$ et $2p_7 \rightarrow 2p_6$.

Déplacement en bloc des points expérimentaux de sections efficaces polarisées pour le domaine SE

Transition $2p_5 (M_i = 0) \rightarrow 2p_6$



Transition $2p_5 (M_i = 0) \rightarrow 2p_7$

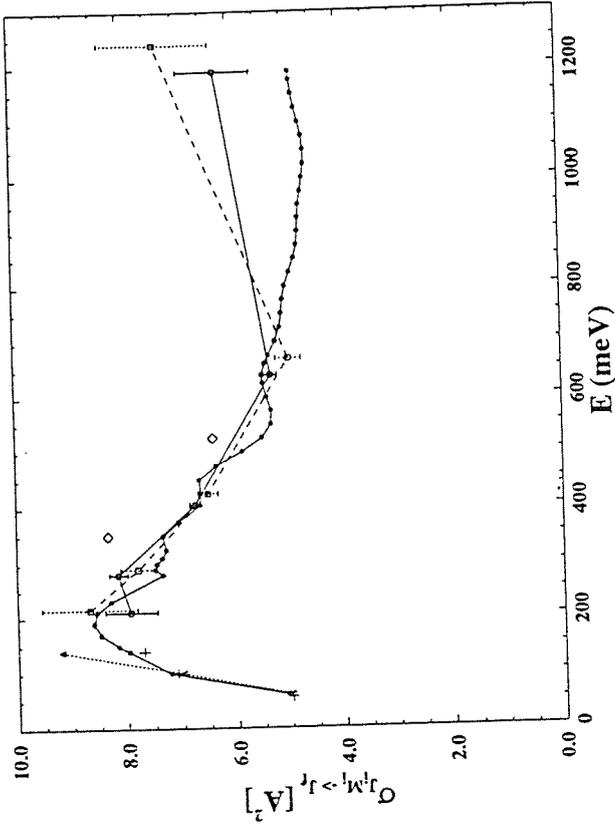


Figure III.24

Transition $2p_5 (M_i = 1) \rightarrow 2p_6$

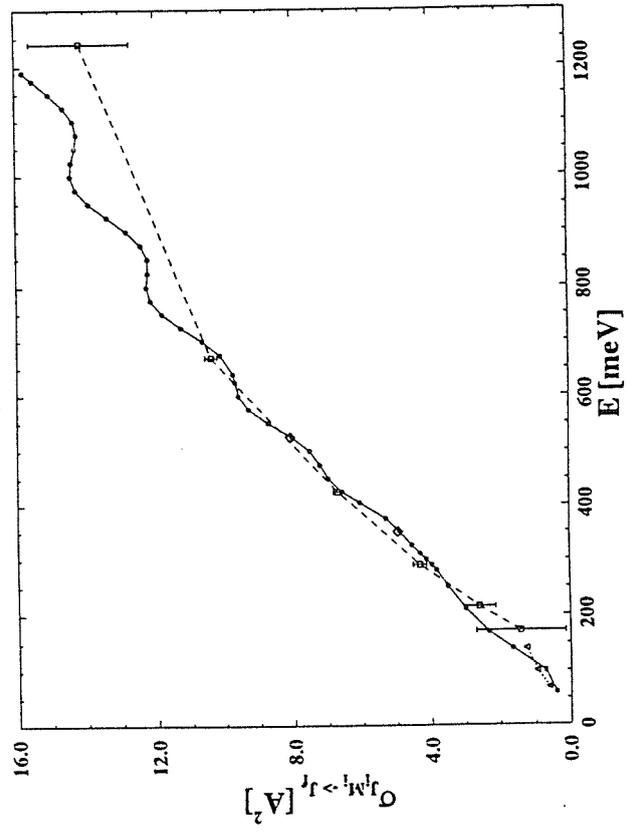
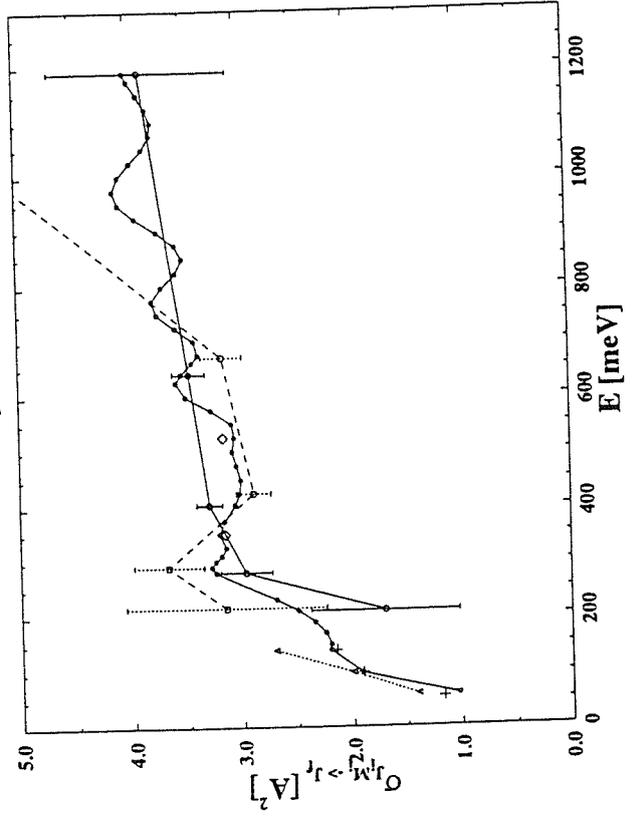


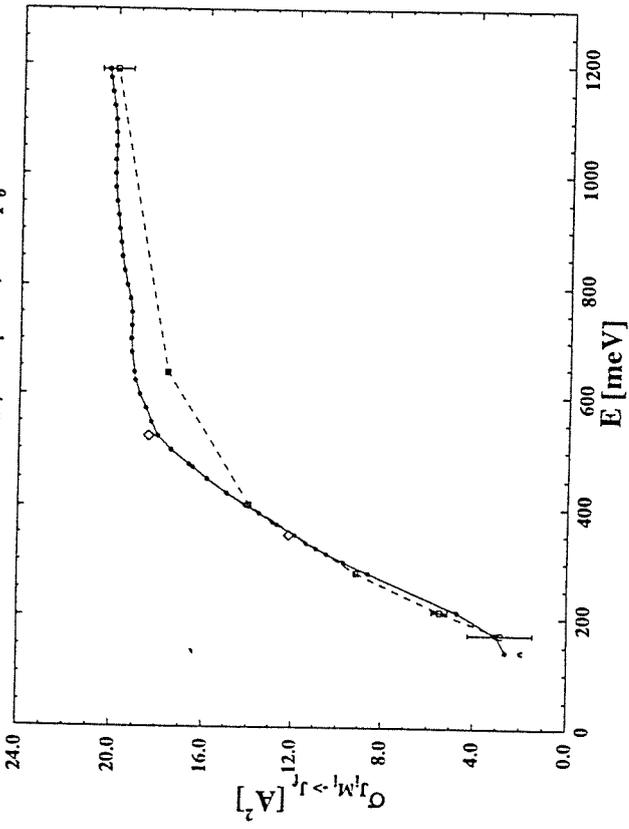
Figure III.25

Transition $2p_5 (M_i = 1) \rightarrow 2p_7$



Déplacement en bloc des points expérimentaux de sections efficaces polarisées pour le domaine

Transition $2p_7 (M_i = 0) \rightarrow 2p_6$



Transition $2p_5 (M_i = 0) \rightarrow 2p_8$

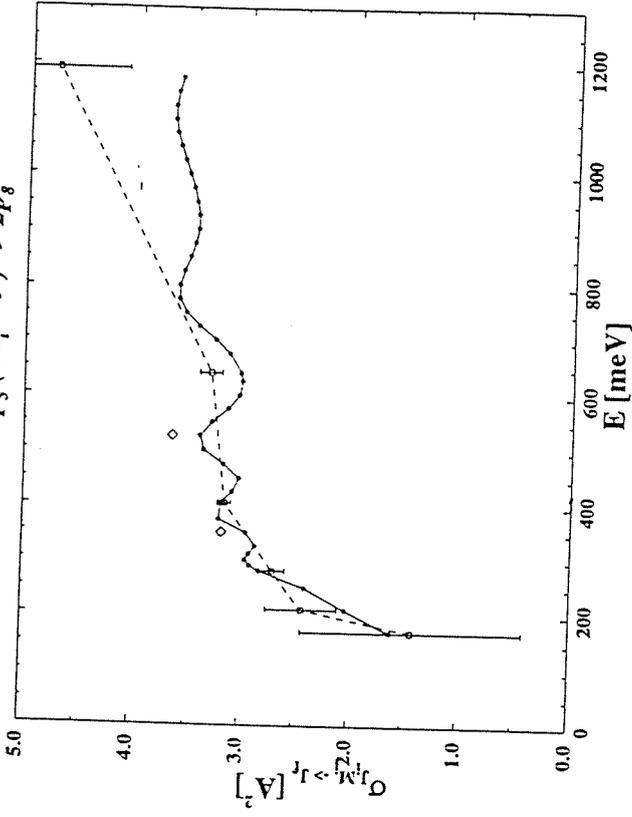


Figure III.27

Transition $2p_7 (M_i = 1) \rightarrow 2p_6$

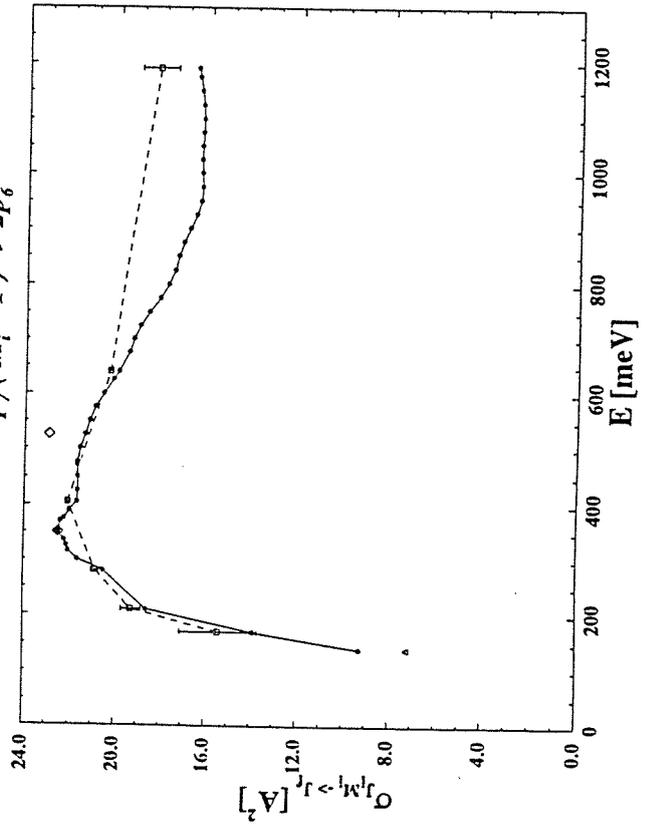
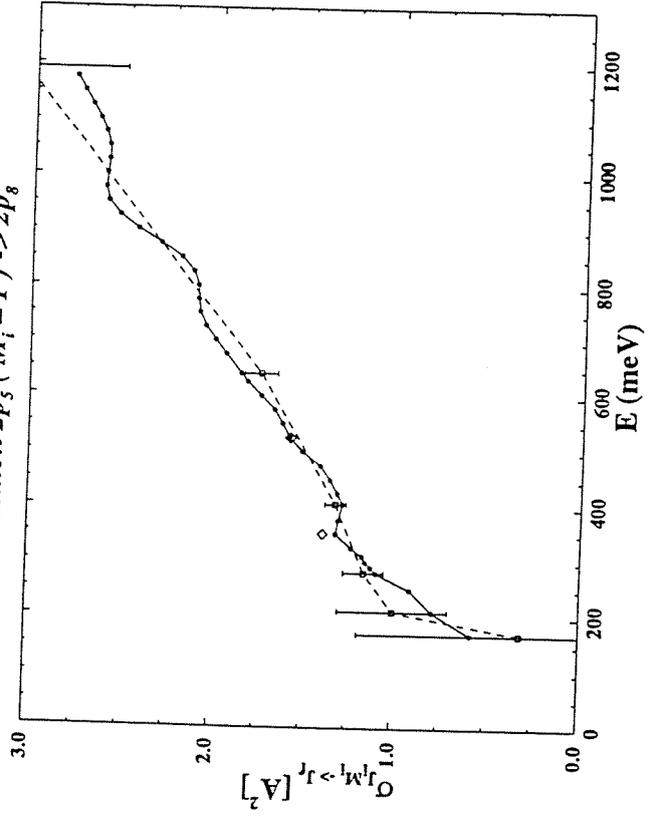


Figure III.26

Transition $2p_5 (M_i = 1) \rightarrow 2p_8$



Il est aussi très intéressant d'observer que le déplacement des points expérimentaux, nous a amené à avoir une continuité entre les deux séries d'expériences TE et SE, dans tous les cas, y compris la transition $2p_5 \rightarrow 2p_7$, où il y avait une discontinuité très grande entre les deux séries d'expériences (voir les figures III.5a et b).

Pour avoir une vision plus exhaustive sur les valeurs des sections efficaces polarisées pour les transitions entre les niveaux de la configuration $2p^53p$ de néon, nous présentons dans les tableaux III.12a et III.12b, les résultats de nos calculs pour plusieurs transitions à partir de $2p_5$ et $2p_7$, vers les niveaux de $2p_4$, jusqu'à $2p_9$. Le choix de ces derniers niveaux est parce que d'une part ils sont les plus serrés asymptotiquement: l'écart $\Delta\varepsilon_{4,9} = 149$ meV, par rapport à l'écart entre les niveaux les plus lointains de la configuration $2p^53p$, qui est de $\Delta\varepsilon_{1,10} = 584$ meV. Et d'autre part, parce les courbes moléculaires qui tendent asymptotiquement vers ces niveaux atomiques, présentent des nombreux croisements évitées, aussi dans la région des distances internucléaires moyennées ($6 - 9 a_0$), que dans la zone interne ($\sim 3 a_0$).

TABLEAU III.12a Calculs des quelques sections efficaces polarisées de transfert de population à partir des sous-états Zeeman $|2p_s, J_i, M_i\rangle$ vers différents niveaux de structure fine de la configuration $2p^5 3p$ de Ne^* . Les sections sont données en \AA^2 .

E [meV]	TRANSITIONS											
	$2p_5 \rightarrow 2p_4$		$2p_5 \rightarrow 2p_6$		$2p_5 \rightarrow 2p_7$		$2p_5 \rightarrow 2p_8$		$2p_5 \rightarrow 2p_9$			
	$M_i = 0$	$M_i = 1$	$M_i = 0$	$M_i = 1$								
150	16.510	15.734	0.887	1.922	8.159	2.196	1.453	0.464	1.587	0.308		
250	17.832	16.556	1.757	3.492	7.284	2.823	2.412	0.906	2.286	0.659		
350	17.115	16.628	2.346	4.895	7.323	3.206	2.964	1.320	2.464	1.036		
450	16.360	16.862	2.892	6.974	6.650	3.005	3.036	1.359	3.136	1.797		
550	15.121	16.881	3.533	8.723	5.305	3.081	3.291	1.627	3.889	1.744		
650	14.986	17.159	4.391	9.816	5.439	3.490	3.056	1.889	4.011	1.926		
750	14.183	17.460	5.318	11.817	5.078	3.750	3.542	2.089	4.153	1.961		
850	13.964	17.692	6.382	12.228	4.831	3.507	3.510	2.195	4.495	2.197		
950	13.895	17.415	7.404	13.902	4.725	4.078	3.465	2.596	4.977	2.166		
1050	13.605	17.866	8.365	14.286	4.618	3.857	3.629	2.599	4.931	2.238		
1150	12.868	17.819	9.302	15.019	4.814	3.896	3.664	2.741	4.557	2.445		
1250	12.461	18.281	10.206	16.407	4.911	4.031	3.449	2.905	4.612	2.485		

TABEAU III.12b Calculs des quelques sections efficaces polarisées de transfert de population à partir des sous-états Zeeman $|2p_7; J_i M_i\rangle$ vers différents niveaux de structure fine de la configuration $2p^5 3p$ de Ne^* . Les sections sont données en \AA^2 .

E [meV]	TRANSITIONS											
	$2p_7 \rightarrow 2p_4$		$2p_7 \rightarrow 2p_5$		$2p_7 \rightarrow 2p_6$		$2p_7 \rightarrow 2p_8$		$2p_7 \rightarrow 2p_9$			
	$M_i = 0$	$M_i = 1$										
150	0.534	1.821	3.362	0.329	3.066	10.306	8.279	11.183	7.123	4.365		
250	1.534	4.275	6.905	0.937	6.894	18.746	10.447	12.915	9.810	8.185		
350	2.419	4.822	6.692	1.799	11.924	22.465	11.079	15.238	12.215	8.817		
450	2.907	4.821	6.654	2.230	15.871	21.656	10.316	16.384	14.005	11.752		
550	2.708	4.658	6.314	2.176	18.310	21.173	10.089	17.073	14.209	14.062		
650	2.741	4.689	5.706	2.278	19.154	19.767	9.545	18.178	16.082	14.459		
750	2.718	5.101	5.850	2.504	19.238	18.618	8.398	18.683	17.315	14.054		
850	3.115	5.199	5.733	2.864	19.678	17.338	8.047	18.899	18.415	14.060		
950	3.099	5.201	5.667	2.604	19.957	16.412	8.911	18.906	19.126	13.995		
1050	2.963	4.984	5.656	3.148	20.013	16.394	10.271	18.825	19.901	14.041		
1150	3.128	5.328	5.661	2.856	20.208	16.435	10.684	18.949	21.126	14.103		
1250	3.294	5.482	5.567	3.186	20.414	16.634	11.064	18.547	21.125	14.154		

3.3 Contribution des grands paramètres d'impact à la section efficace polarisée

La différence entre les calculs quantiques et les résultats expérimentaux dans le domaine SE a été brièvement discutée par Boom et.al (1994 et 1995). Ils ont remarqué pour quelques transitions, que la zone des grands paramètres d'impact joue en rôle important pour les collisions dans le domaine superthermique. Nous comprenons par la zone "des grands paramètres d'impact", le domaine de b qui est en dehors de la zone où il y a les croisements évités R_{ij} entre les courbes moléculaires. Par l'analyse des figures (I.10), nous pouvons définir la zone des grands paramètres d'impact comme étant celle de $b \geq (R_{ij})_{\max} = 8.6 a_0$.

La différence qu'ils ont trouvée entre leur résultats quantiques et l'expérience dans le domaine SE, a été attribuée au fait que les potentiels proposés par Hennecart et Masnou-Seeuws (1985), n'étaient pas très précis dans la région à longue portée.

Nous avons repris ce problème ^{dans le but} au but de voir si l'hypothèse de Boom et.al (1994 et 1995) est juste.

D'abord, on a regardé si la contribution des grands paramètres d'impact est réellement très importante, sur plusieurs transitions. Dans les figures III.28(a et b), III.29(a et b), III.30(a et b) et III.31(a et b), nous montrons quelques cas représentatifs de la variation de la section efficace polarisée partielle $\sigma_{2p_i; J_i M_i \rightarrow 2p_f; J_f}^P$ selon le paramètre d'impact b . On calcule le paramètre d'impact b , avec la formule:

$$b^2 2\mu E = P(P+1) \quad (3.3.1)$$

Nous avons marqué sur ces figures, la position des croisements évités R_{ij} entre des voies moléculaires que nous avons présenté dans les figures I.10, ainsi que la position des "croisements" de type Demkov (notés par R_{ij}^D) qui correspondent à la région où les voies moléculaires 'i' et 'f' sont parallèles et le terme de couplage électrostatique est la moitié de l'écart entre les états atomiques correspondants (voir Demkov 1964). Nous avons choisi ces deux distances internucléaires comme repères, parce qu'elles sont particulièrement analysées dans les modèles

semiclassiques standard, où on s'intéresse des petites régions autour des croisements évités et on calcule les probabilités de transitions locales (comme par exemple dans les modèles exponentiels, Landau-Zener et Demkov - voir l'Annexe D -). Les valeurs des positions internucléaires R_{ij} et R_{ij}^D qui correspondent aux croisements évités sont données dans le tableau III.13.

TABLEAU III.13 La distance maximale des paramètres d'impact qui contribue à la section efficace polarisée, ainsi que les positions des croisements évités R_{ij} et R_{ij}^D , pour plusieurs transitions.

<i>Transition</i>	$\Delta\varepsilon_{ij}$ [meV]	R_{ij} [a_0]	R_{ij}^D [a_0]	b_{max} [a_0]
$2p_5 \rightarrow 2p_4$	10.9	8.57	9.93	14
$2p_7 \rightarrow 2p_6$	24.1	7.36	8.98	13
$2p_7 \rightarrow 2p_8$	36.5	---	---	12.5
$2p_5 \rightarrow 2p_6$	56.5	6.93	7.87	11
$2p_7 \rightarrow 2p_9$	57.4	<i>plus.crois.évités</i>		10
$2p_5 \rightarrow 2p_7$	80.6	7.01	7.26	9.5
$2p_7 \rightarrow 2p_5$	80.6	7.01	7.26	9.5
$2p_7 \rightarrow 2p_4$	91.6	<i>plus.crois.évités</i>		9
$2p_5 \rightarrow 2p_8$	117.2	<i>plus.crois.évités</i>		8.5
$2p_5 \rightarrow 2p_9$	138.1	<i>plus.crois.évités</i>		8

On voit parmi les transitions présentées sur les figures III.28, ..., 31, qu'il y a un cas pour lequel la région des grands paramètres d'impact joue un rôle important: par exemple pour $2p_5 \rightarrow 2p_4$ (figure III.28) et $2p_7 \rightarrow 2p_6$ (figure III.29), mais il y a aussi des transitions pour lesquelles la région des grands paramètres d'impact ne joue aucun rôle, comme c'est le cas, pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_8$ (figure III.31). Donc, il est déjà claire que l'observation de Boom et.al (1994 et 1995), ne peut pas être généralisée. Plus que ca, il y a des transitions pour lesquelles la contribution des

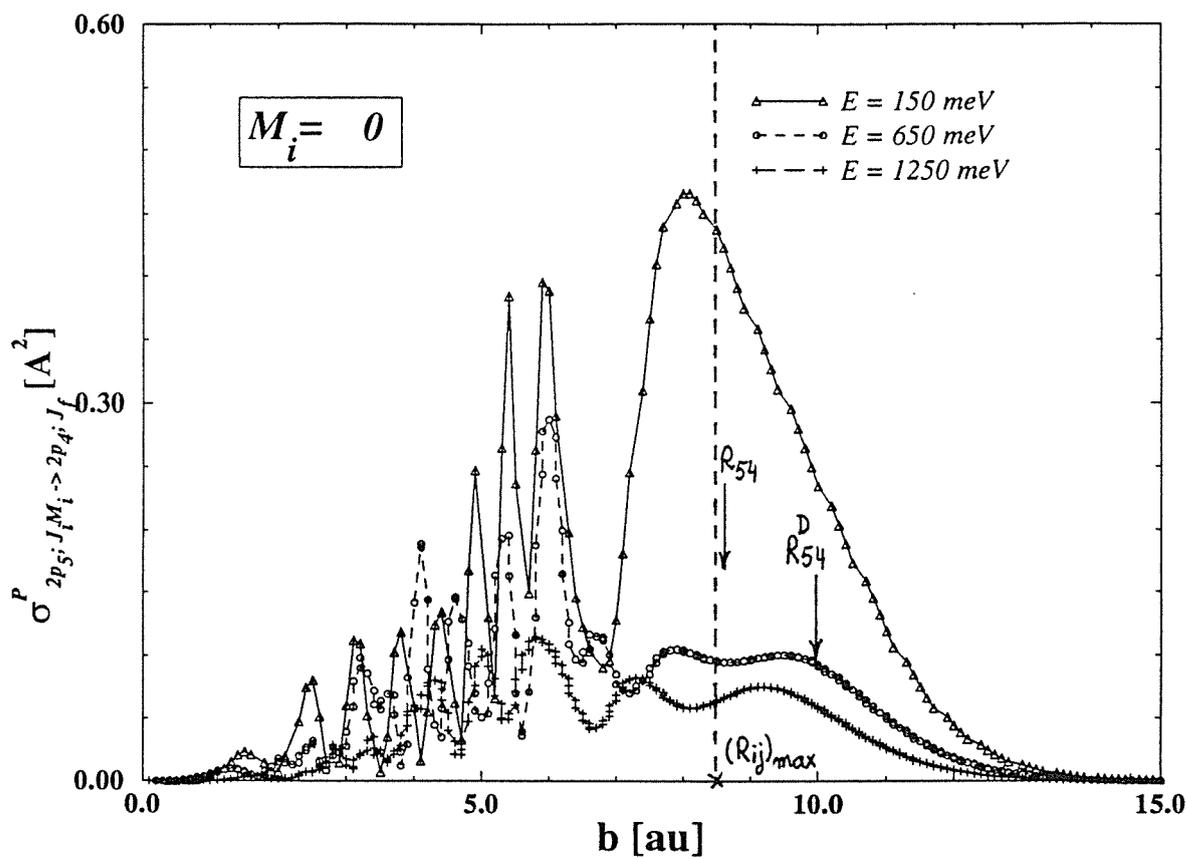
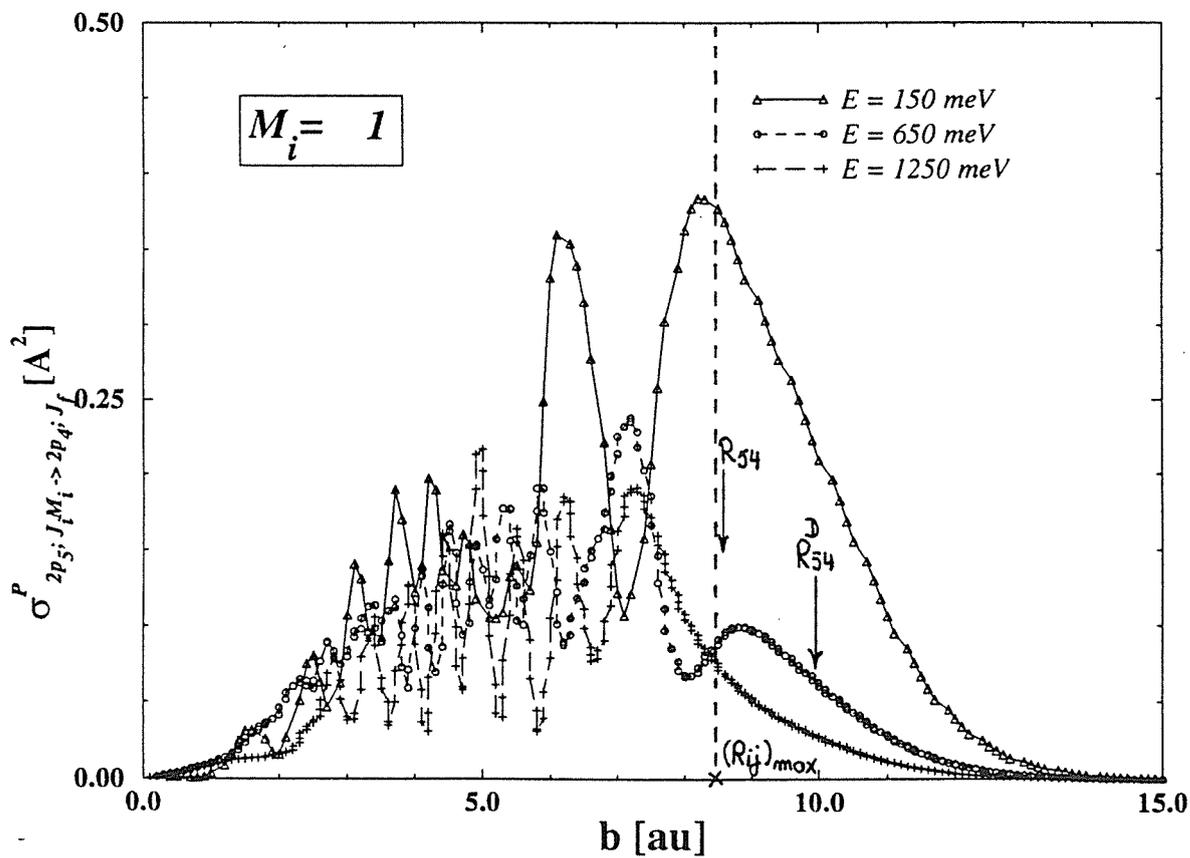


Figure III.28 La variation des sections efficaces polarisées partielles selon le paramètre d'impact b



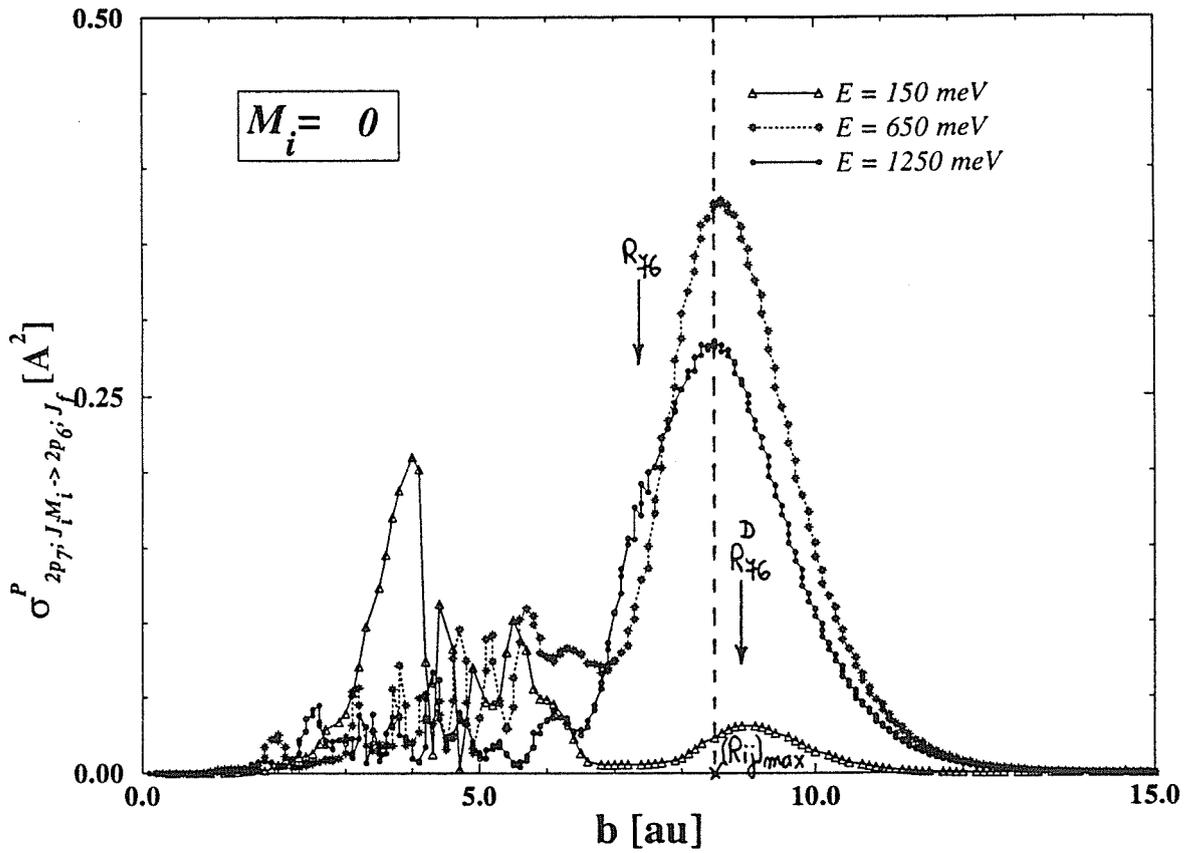
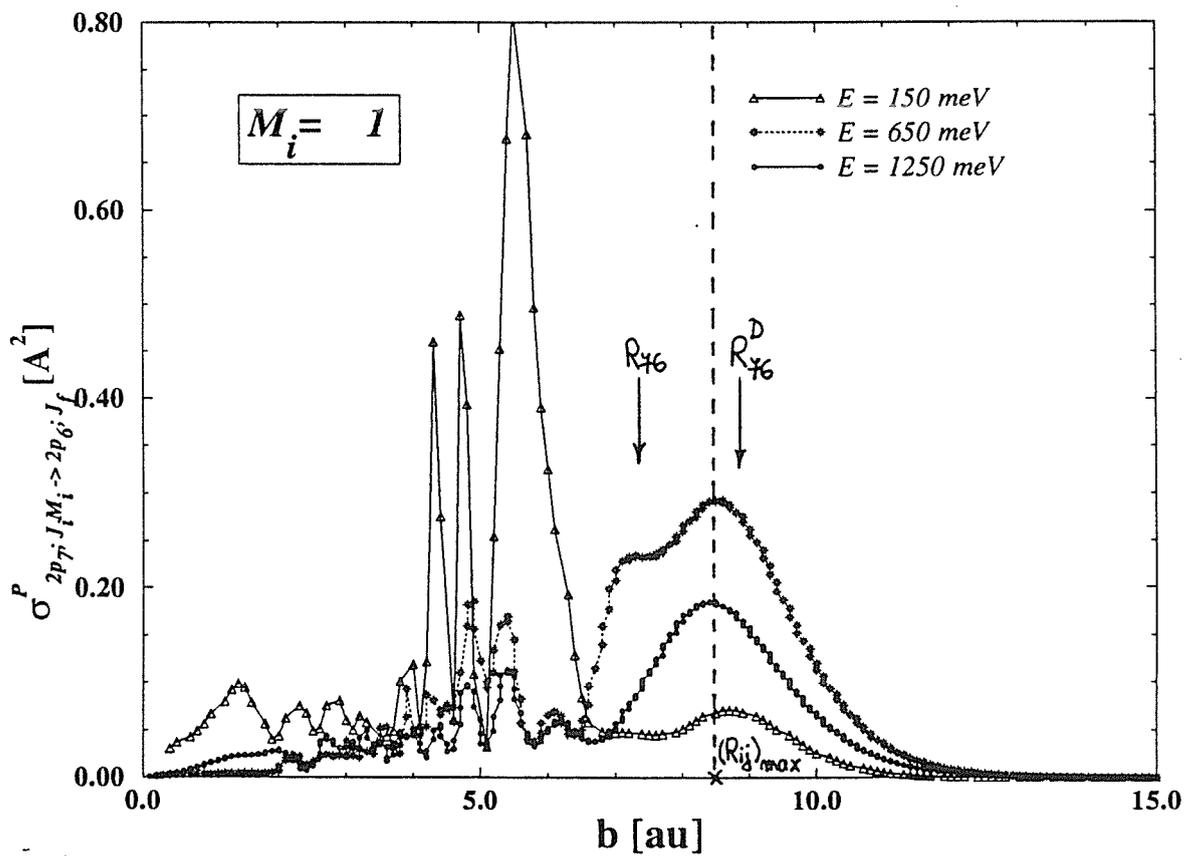


Figure III.29 La variation des sections efficaces polarisées partielles selon le paramètre d'impact b



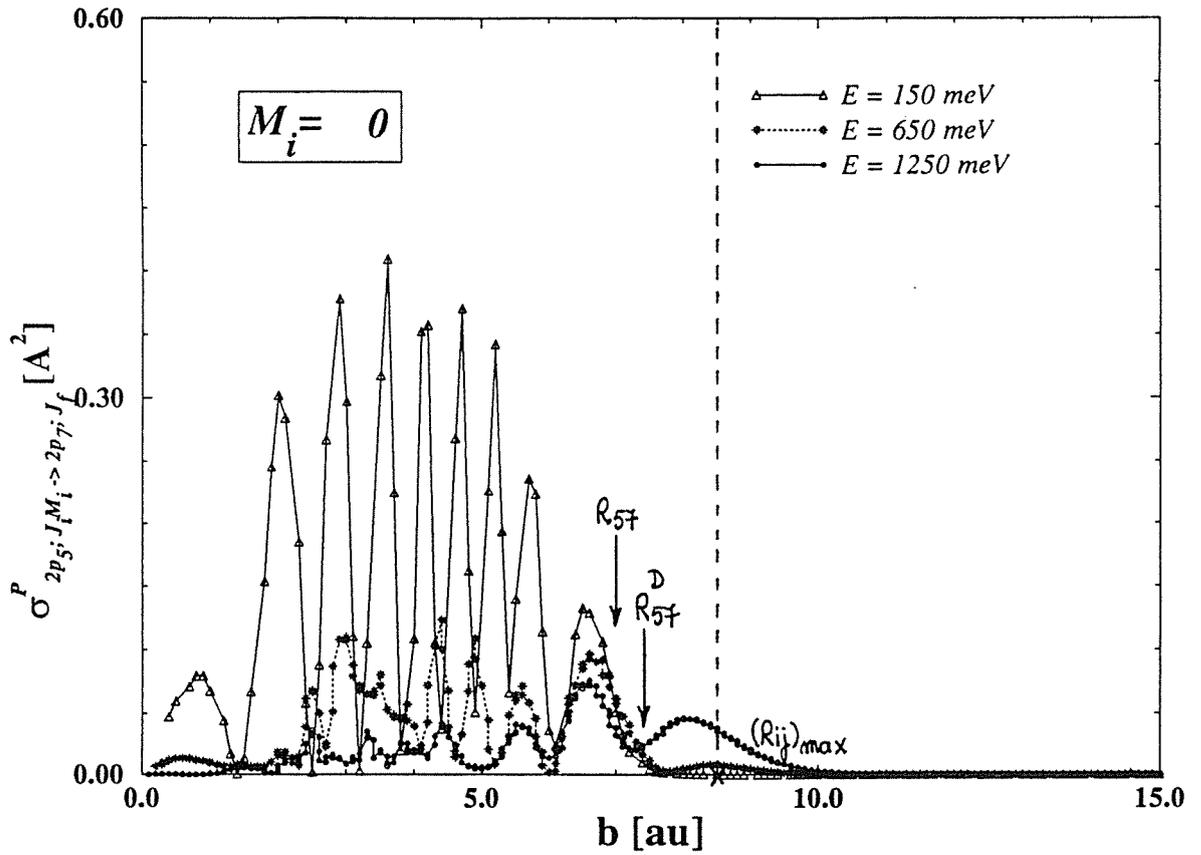
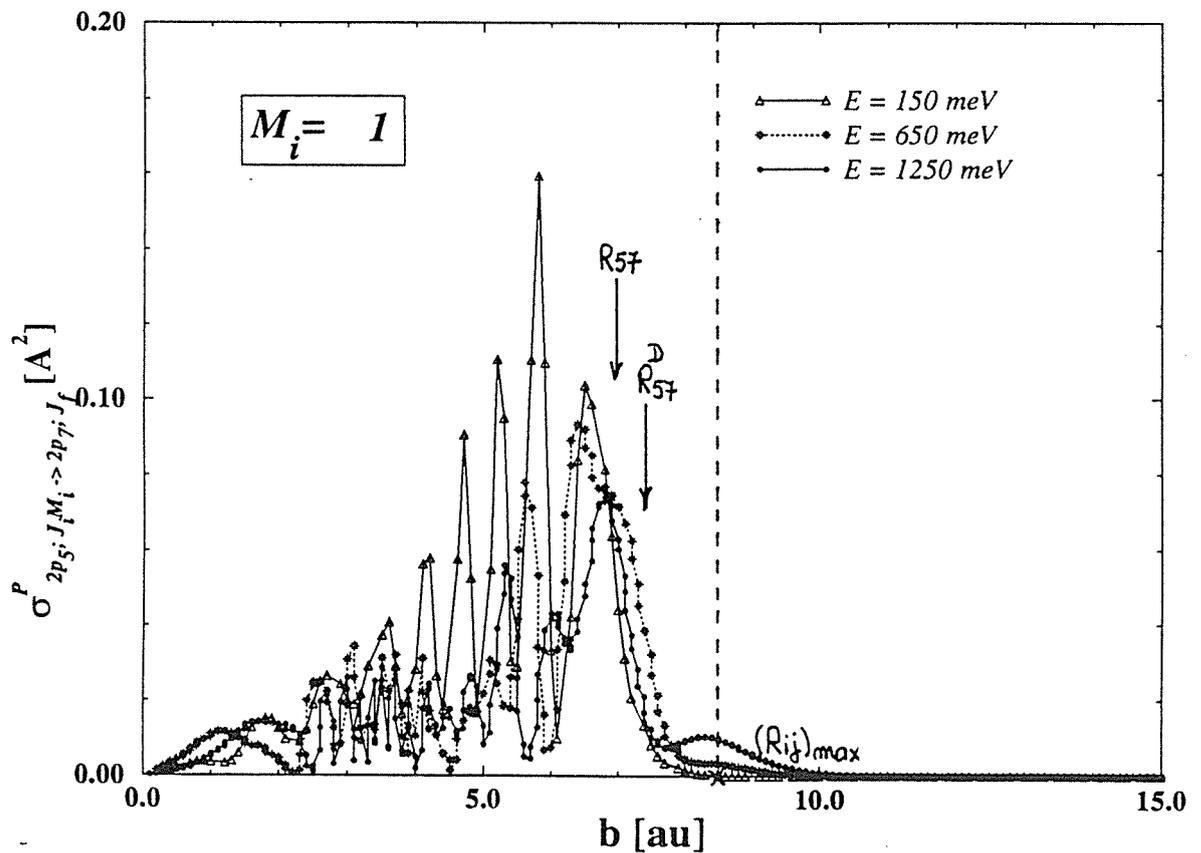


Figure III.30 La variation des sections efficaces polarisées partielles selon le paramètre d'impact b



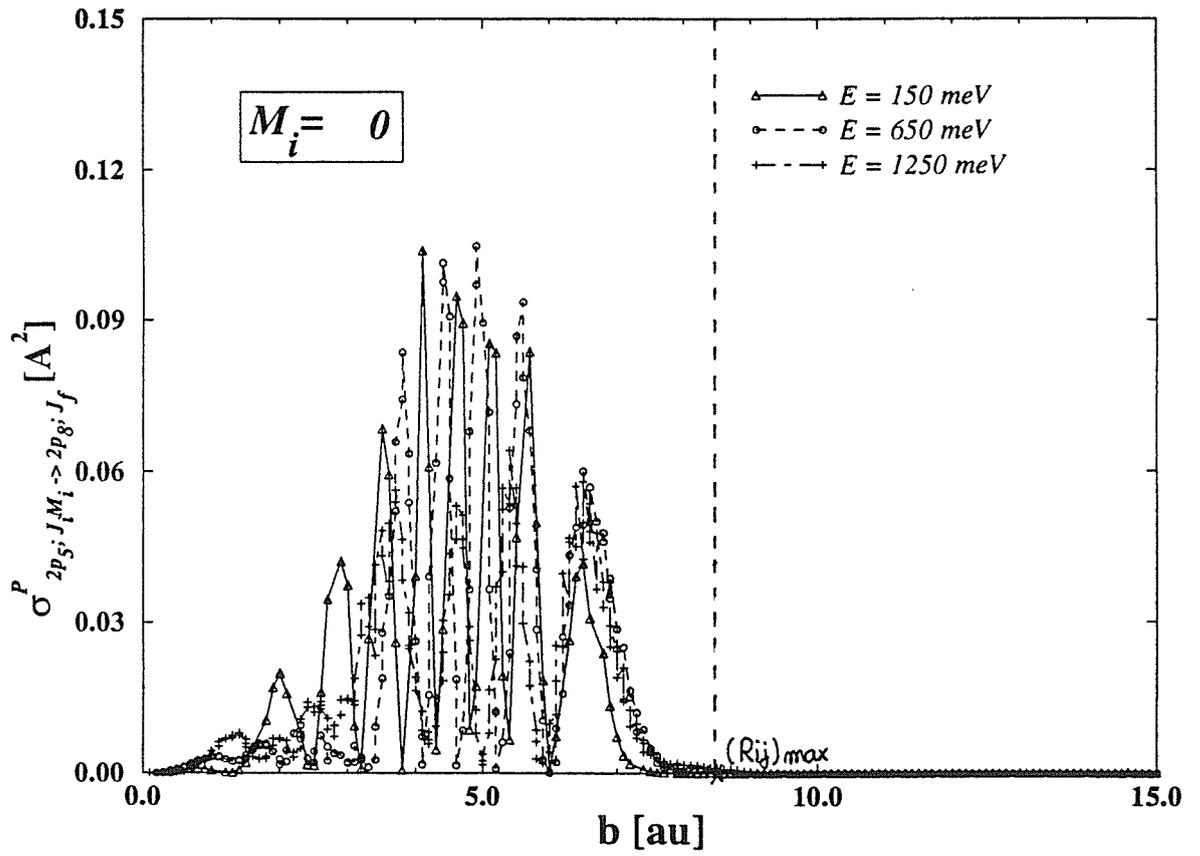
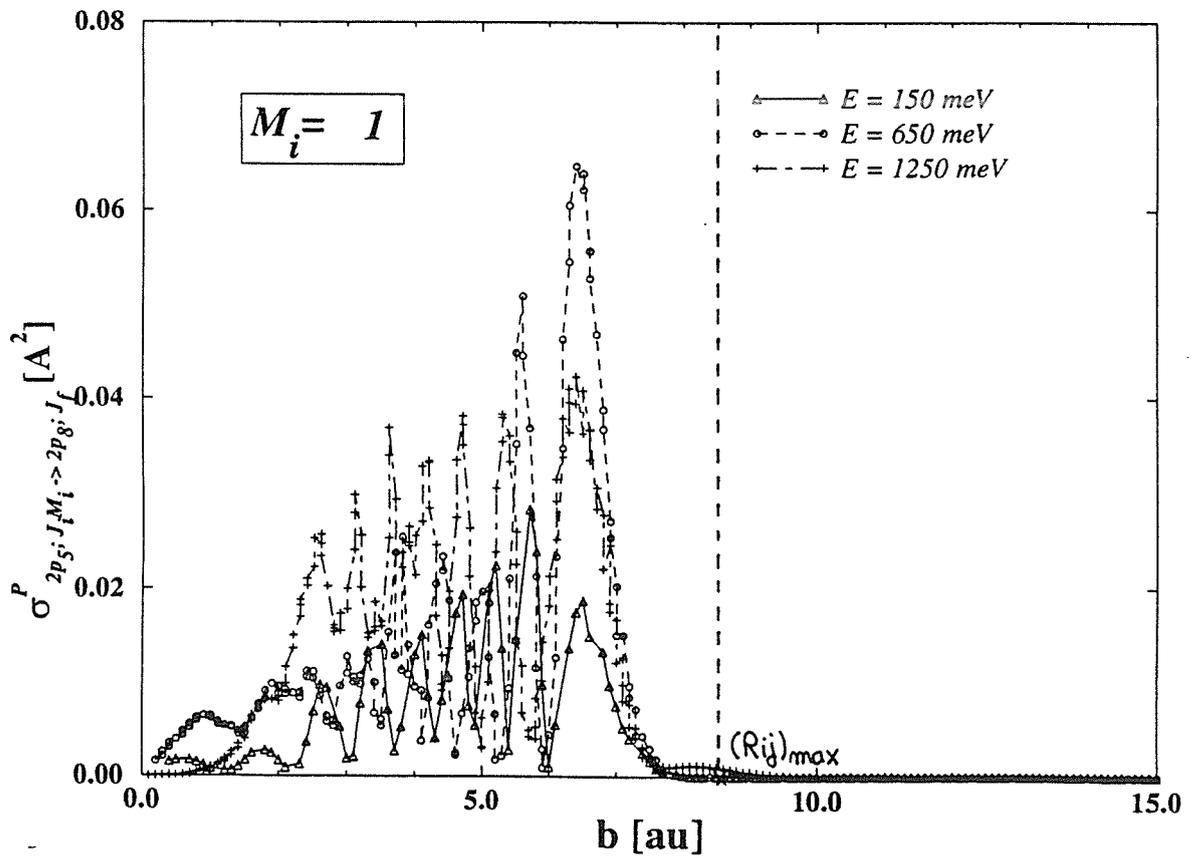


Figure III.31 La variation des sections efficaces polarisées partielles selon le paramètre d'impact b



grands paramètres d'impact est plus importante dans le domaine TE, que dans le domaine SE (voir la transition $2p_5 \rightarrow 2p_4$).

Dans le tableau III.13, on donne la liste des transitions que nous avons analysé, dans l'ordre croissant de l'écart énergétique entre les niveaux atomiques initial "i" et final "f". Dans les cas où il n'y a pas des intersections évitées directes, comme par exemple, pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_8$ (figure III.31), entre les voies moléculaires correspondantes, on a marqué que "*plusieurs croisement évités*" interviennent. Dans la dernière colonne, on donne la valeur maximale de b , jusqu'à laquelle on a des contributions importantes dans la section efficace polarisée. On voit que plus l'écart entre deux niveaux atomiques est petit, plus la zone des grands paramètres d'impact b est large.

Pour donner une information quantitative concernant la contribution de la région de $b > 8.6 a_0$ à la section efficace polarisée, on a fait des calculs jusqu'à une onde partielle qui correspond au paramètre d'impact $b = 8.6 a_0$. Dans le tableau III.14, on donne les valeurs de $P = \tilde{P}$ à $b = 8.6 a_0$, pour plusieurs énergies de collision et on compare avec le nombre de l'onde partielle maximale P_{max} issu d'un calcul quantique complet. On voit que environ 50 % des ondes partielles sont éliminées de nos calculs, quand on s'arrête à un paramètre d'impact $b = 8.6 a_0$.

TABLEAU III.14 Le nombre des ondes partielles maximales qui contribuent à la section efficace, pour deux valeurs du paramètre d'impact b .

E [meV]	P_{max} ($b=20a_0$)	\tilde{P} ($b=8.6a_0$)
100	138	57
170	120	75
280	210	96
405	228	116
640	324	145
1190	450	198

On présente dans les tableaux III.15(a,b,c,d), les résultats des calculs des sections efficaces polarisées pour quelques transitions obtenues jusqu'à $b = 8.6 a_0$, ainsi que la valeur de $\delta\sigma_b$ qui montre de combien la section efficace polarisée a diminué par rapport à un calcul complet:

$$\delta\sigma_b = \frac{\sigma_{2p_i; J_i M_i \rightarrow 2p_f; J_f} \Big|_{b=b_{\max}} - \sigma_{2p_i; J_i M_i \rightarrow 2p_f; J_f} \Big|_{b=8.6a_0}}{\sigma_{2p_i; J_i M_i \rightarrow 2p_f; J_f} \Big|_{b=b_{\max}}} \quad (3.3.2)$$

La valeur de b_{\max} est d'approximativement de $20 a_0$ et elle correspond à la valeur de P_{\max} de tableau III.14.

TABLEAUX III.15 Calculs des sections efficaces polarisées, jusqu'à $b = 8.6 a_0$ pour quelques transitions

TABLEAU III.15a Transition $2p_5 \rightarrow 2p_4$

E [meV]	$\sigma_{2p_i; J_i M_i=0 \rightarrow 2p_f; J}$		$\sigma_{2p_i; J_i M_i=1 \rightarrow 2p_f; J}$	
	$b \leq 8.6a_0$	$\delta\sigma_b(\%)$	$b \leq 8.6a_0$	$\delta\sigma_b(\%)$
100	9.713	29	9.776	28
170	10.809	36	10.516	34
280	11.129	37	13.329	20
405	11.056	33	12.466	25
640	10.676	29	13.857	19
1190	8.748	31	15.631	13

TABLEAU III.15b Transition $2p_5 \rightarrow 2p_6$

E [meV]	$\sigma_{2p_i; J_i M_i=0 \rightarrow 2p_f; J}$		$\sigma_{2p_i; J_i M_i=1 \rightarrow 2p_f; J}$	
	$b \leq 8.6a_0$	$\delta\sigma_b(\%)$	$b \leq 8.6a_0$	$\delta\sigma_b(\%)$
100	0.737	0.3	0.704	0.3
170	1.122	0.2	2.325	0.2
280	1.936	2	3.772	1
405	2.447	6	5.868	3
640	3.653	15	8.977	8
1190	7.550	28	13.573	16

TABLEAU III.15c Transition $2p_5 \rightarrow 2p_7$

E [meV]	$\sigma_{2p_i; J_i M_i=0 \rightarrow 2p_f; J}$		$\sigma_{2p_i; J_i M_i=1 \rightarrow 2p_f; J}$	
	$b \leq 8.6a_0$	$\delta\sigma_b(\%)$	$b \leq 8.6a_0$	$\delta\sigma_b(\%)$
100	7.214	0	1.916	0
170	8.479	0	2.245	0
280	7.333	0.01	3.242	0.01
405	6.627	0.15	3.053	0.2
640	5.392	1.4	3.511	0.8
1190	4.407	9	3.878	3.4

TABLEAU III.15d Transition $2p_5 \rightarrow 2p_8$

E [meV]	$\sigma_{2p_i; J_i M_i=0 \rightarrow 2p_f; J}$		$\sigma_{2p_i; J_i M_i=1 \rightarrow 2p_f; J}$	
	$b \leq 8.6a_0$	$\delta\sigma_b(\%)$	$b \leq 8.6a_0$	$\delta\sigma_b(\%)$
100	0.931	0	0.281	0
170	1.618	0	0.574	0
280	2.834	0	1.096	0
405	3.199	0	1.287	0
640	3.033	0	1.862	0
1190	3.587	0.3	2.800	0.3

L'analyse des figures III.28, ... , 31, ainsi que des tableaux III.15(a, ... , d), montre qu'il y a trois situations possibles:

1 - transitions pour lesquelles la contribution de la région $b > 8.6a_0$ est très importante. Les exemples typiques sont les transitions $2p_5 \rightarrow 2p_4$ ou $2p_7 \rightarrow 2p_6$. Mais, ces deux transitions diffèrent par le fait que pour $2p_5 (M_i = 1) \rightarrow 2p_4$ (voir la figure III.28b), on voit que la contribution des grands paramètres d'impact est plus importante aux énergies thermiques ($\delta\sigma_b = 28\%$), par rapport aux énergies superthermiques ($\delta\sigma_b = 13\%$). Par contre pour la transition $2p_7 (M_i = 1) \rightarrow 2p_6$ (voir les figures III.29), la contribution la plus importante est pour les énergies intermédiaires (~ 650 meV).

2 - il y a des transitions pour lesquelles uniquement aux grandes énergies de collision, on observe une certaine contribution des grands paramètres d'impact, dont l'exemple typique est celui de la transition $2p_5 \rightarrow 2p_7$ (voir les figures III.30);

3 - il y a aussi des transitions pour lesquelles, il n'y a pas des contributions de la région $b > 8.6a_0$, quelque soit l'énergie cinétique analysée. L'exemple qu'on donne est celui de la transition $2p_5 \rightarrow 2p_8$ (voir les figures III.31).

La conclusion qu'on peut tirer est que ce n'est pas correct de généraliser le fait que les grands paramètres d'impact jouent un rôle important d'autant moins qu'ils ont une contribution de plus en plus importante au fur et à mesure que l'énergie de collision augmente. Dans certains cas, la contribution la plus importante peut être aux énergies thermiques (comme on a vu pour $2p_5$ ($M_i = 1$) $\rightarrow 2p_4$), dans autres cas elle peut être dans le domaine superthermique mais, pour des énergies intermédiaires.

Il est aussi intéressant de remarquer que pour les paramètres d'impact b au voisinage des positions des croisements évités R_{ij} et de couplage de type Demkov R_{ij}^D , il existe pratiquement dans tous les cas, un maximum important dans la variation de la section efficace polarisée partielle.

3.4 Influence des potentiels à longue portée sur les sections efficaces

La partie à longue portée des potentiels pour le système $\text{Ne}^*(2p^53p) + \text{He}$ proposée par Hennecart et Masnou-Seeuws (1985) a été mise en cause dans les articles de Boom et.al (1994 et 1995). La différence entre le calcul quantique qui utilisait ces potentiels et l'expérience (qu'on a largement discuté dans le sous-chapitre 3.2) a été attribuée par Boom et.al à des problèmes dans la forme à longue portée des potentiels. Dans ce sous-chapitre, nous nous proposons de tester la sensibilité du calcul des sections efficaces, selon le choix des potentiels à longue portée.

Dans le but de vérifier la sensibilité des sections efficaces polarisées et non-polarisées aux potentiels à longue portée, nous avons fait des tests, en considérant différentes formes des potentiels. La modification des potentiels à longue portée doit impliquer la modification des interactions électrostatiques. Pour cela il faut regarder les potentiels électrostatiques $V_\sigma(\mathbf{R})$ et $V_\pi(\mathbf{R})$, parce que les interactions électrostatiques sont proportionnelles à la différence $V_\sigma(\mathbf{R}) - V_\pi(\mathbf{R})$ (voir les termes de couplage calculés par Hennecart et Masnou-Seeuws, 1985). Etant donné que pour $R \geq 8.5 a_0$, $V_\pi(\mathbf{R}) = 0$ (voir le tableau I.2, de chapitre I), il est suffisant de modifier le potentiel $V_\sigma(\mathbf{R})$. On considère "la région à longue portée", comme le domaine des distances internucléaires plus grandes que $9.5 a_0$, qui correspond à *la zone extérieure des croisements évités* $6.9 a_0 < R_{ij} < 8.6 a_0$. La raison de ce choix est lié au fait qu'il y a un très bon accord théorie-expérience pour les collisions aux énergies thermiques. Manders et.al (1989) montraient avec un modèle semiclassique de type Landau-Zener à deux voies et en considérant les croisements évités présents entre $6.9 a_0$ et $8.6 a_0$ que la théorie explique très bien les calculs quantiques. Donc, pour ne pas toucher la géométrie de ces croisements évités, on a modifié le $V_\sigma(\mathbf{R})$, pour des distances internucléaires plus grandes que $9.75 a_0$. Le potentiel $V_\sigma(\mathbf{R})$ proposé par Hennecart et Masnou-Seeuws (1985) a une variation de type exponentielle $\alpha \exp(-\beta R)$, où $\alpha = 8.759 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et $\beta = 0.813 \text{ au}$. On présente dans la figure III.32, les quatre potentiels que nous avons choisi. La variation relative (δ) des potentiels $V_\sigma(\mathbf{R})$ proposés, par rapport au potentiel de Hennecart et

Masnou-Seeuws (1985): est de 10% (à $R = 10 a_0$), jusqu'à 110 % (à $R = 14 a_0$), pour les potentiels $V_\sigma(R)$ -mod1 et $V_\sigma(R)$ -mod4 présentés dans la figure III.32.

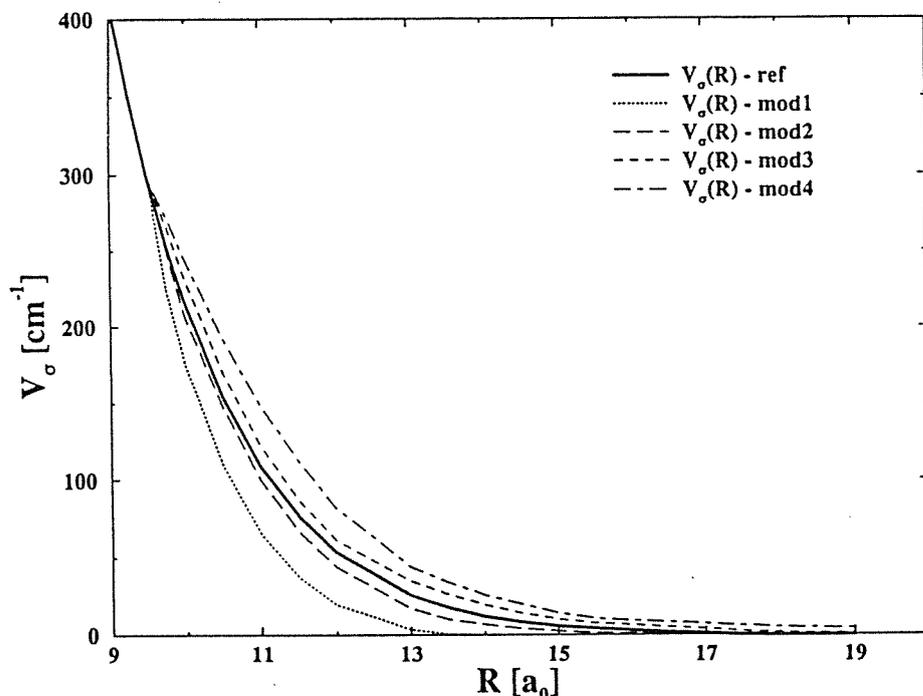


Figure III.32 Les quatre choix de potentiels $V_\sigma(R)$ - mod et le potentiel calculé par Hennecart et Masnou-Seeuws (1985) $V_\sigma(R)$ -ref

Pour tester l'influence de ces potentiels dans le calcul des sections efficaces polarisées et non-polarisées, nous avons choisi deux transitions qui présentent des croisements évités directs.

(a) la transition $2p_5 \rightarrow 2p_7$ qui présente un croisement évité à $7.01 a_0$ et qui est un cas représentatif pour beaucoup des transitions et

(b) la transition $2p_5 \rightarrow 2p_4$ qui présente le croisement évité placé à la plus grande distance ($R = 8.6 a_0$). Ce cas est à priori le plus favorable pour voir si les modifications dans les calculs sont importantes ou pas.

Dans le tableau III.16, on présente la variation relative maximale des sections efficaces polarisées et non-polarisées par rapport à la valeur calculée avec les potentiels de Hennecart et Masnou-Seeuws (1985) (en pourcentage), en considérant tous les 4 potentiels modifiés $V_\sigma(R)$

présentés dans la figure III.32. On a considéré quelques énergies de collision qui correspondent aux expériences de Manders et.al (1988a) et Boom et.al (1994).

Tableau III.16 La variation relative des sections efficaces polarisées et non-polarisées par rapport à la valeur calculée avec les potentiels de Hennecart et Masnou-Seeuws (1985).

E[meV]	$2p_5 \rightarrow 2p_7$	$2p_5 \rightarrow 2p_4$
100	< 9 %	< 8.8 %
405	< 9 %	< 22 %
640	< 8 %	< 20 %
1190	< 3.6 %	< 18 %

L'analyse des résultats présentés dans ce tableau, montre que même dans le cas du test le plus sévère, qui est a priori celui de la transition $2p_5 \rightarrow 2p_4$ (à cause de la position des croisements évités R_{ij} et R_{ij}^D - voir le tableau III.13 -, qui sont très proche de la zone des distances internucléaires où le potentiel $V_\sigma(R)$ est modifié), la variation des résultats est de moins de 22%, ce qui correspond à l'erreur systématique expérimentale donnée par Boom et.al (1995). Pour la plus part des transitions, la variation relative est de moins de 10%.

Nous pouvons dire en conclusion, que ces résultats montrent clairement que le désaccord entre les calculs et les résultats expérimentaux pour le domaine SE, ne peut pas être attribué aux défauts dans les potentiels de Hennecart et Masnou-Seeuws (1985). Pourtant, on voit que les sections efficaces sont plus sensibles aux potentiels à longue portée, dans le domaine SE par rapport au domaine TE.

3.5 Analyse qualitative des oscillations dans la variation des sections efficaces polarisées en fonction de l'énergie de collision

Dans les figures III.33, ... , 40, nous présentons la variation des sections efficaces polarisées, pour quelques transitions à partir des états Zeeman $|2p_i; J_i = 1\rangle$ (où $i = 5$ et 7), vers les niveaux de structure fine de la configuration $2p^5 3p$ de Ne^* , ainsi que les sections efficaces non-polarisées correspondantes (voir le paragraphe 2.5, pour la définition de ces sections efficaces).

Sur ces figures on voit qu'il y a des oscillations de la section efficace polarisée qui apparaissent dans le domaine superthermique, et qu'elles sont en générale très nettes pour des énergies de collisions supérieurs à 600 meV. La fréquence des oscillations varie peu avec l'énergie de collision (E), mais elle dépend de la transition considérée.

Nous avons observé qu'il y a quatre catégories de transitions:

- cas où il n'y a pas d'oscillations dans la variation des sections efficaces polarisées, selon E (par exemple, les transitions $2p_5 \rightarrow 2p_4$ (figure III.33) et $2p_7 \rightarrow 2p_6$) (figure III.40);
- cas où il y a des oscillations très claires et qui sont en phase pour les deux sections efficaces polarisées $M_i = 0$ et 1 (par exemple, la transition $2p_7 \rightarrow 2p_4$ (figure III.38)); en ce cas les oscillations existent aussi pour la courbe donnant la section efficace non-polarisée;
- cas où la variation des sections efficaces selon E présente des oscillations, qui sont en opposition de phase l'une par rapport à l'autre, ce qui fait que la section efficace non-polarisée ait une variation à peu près lisse (par exemple, les transitions $2p_5 \rightarrow 2p_8$ (figure III.36) et $2p_5 \rightarrow 2p_9$ (figure III.37));
- cas où les sections efficaces polarisées ont des oscillations nettes pour une certaine valeur de M_i , tandis que pour l'autre valeur de M_i , il n'y a pratiquement pas d'oscillations pour le domaine de E analysé (voir la transition $2p_5 \rightarrow 2p_6$ (figure III.34)) ou pour une certaine région de E (voir les courbes de sections efficaces polarisées qui correspondent à $M_i = 0$, pour les transitions

Figure III.33 Transition $2p_3 (M_i) \rightarrow 2p_4$

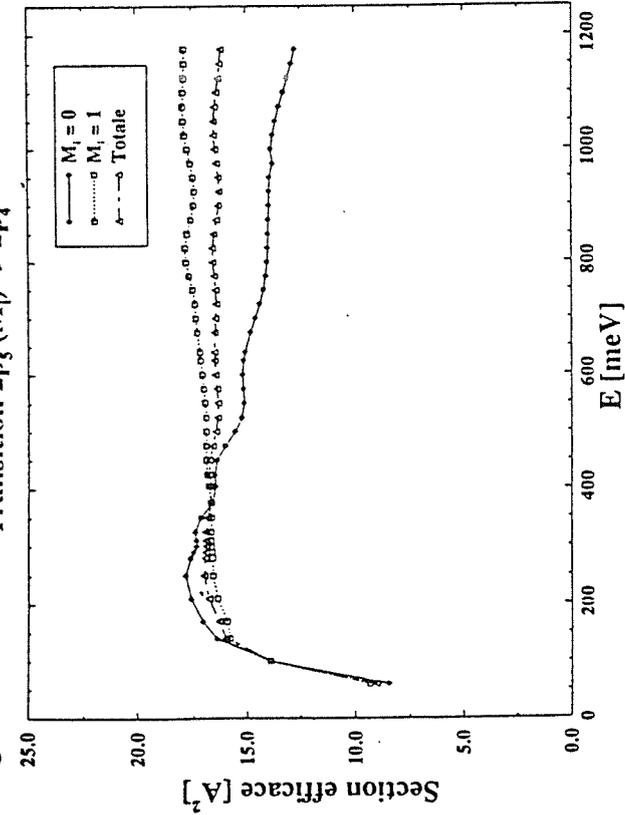


Figure III.35 Transition $2p_3 (M_i) \rightarrow 2p_7$

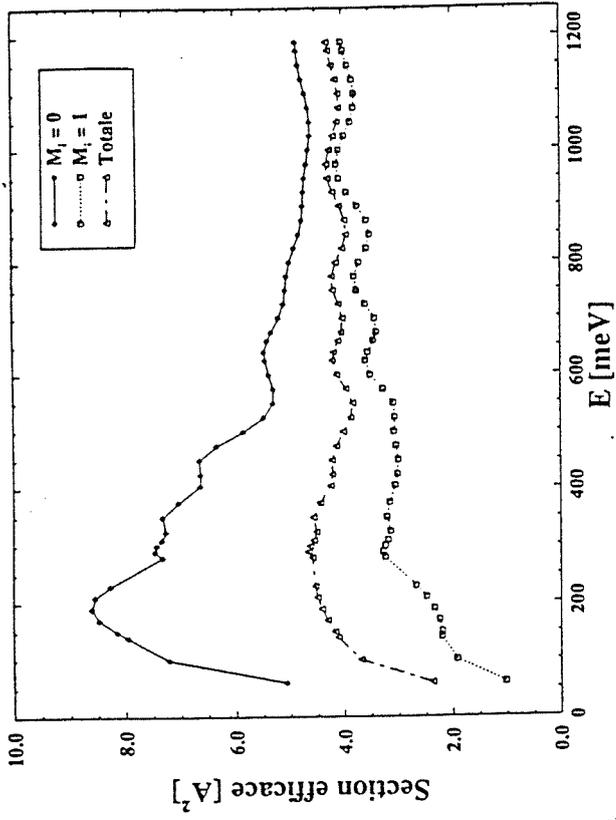


Figure III.34 Transition $2p_5 (M_i) \rightarrow 2p_6$

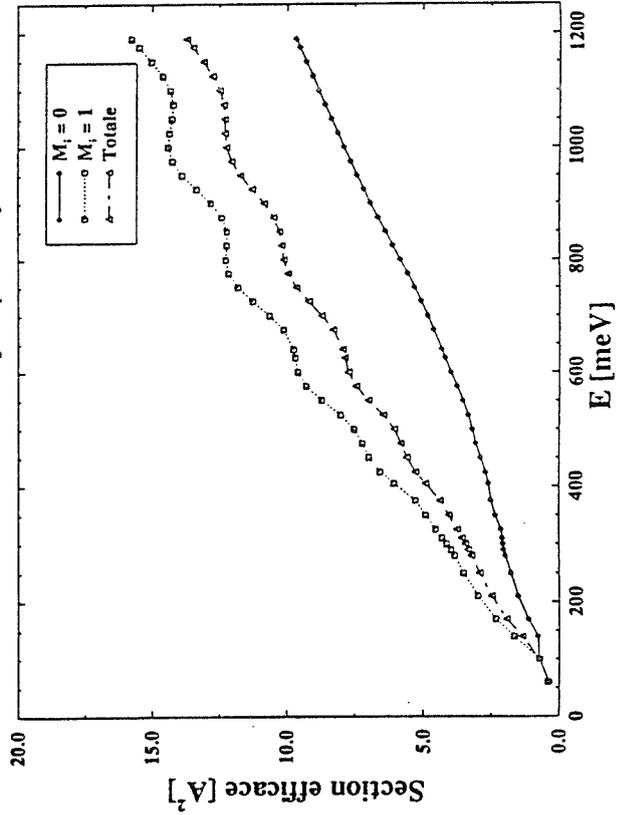
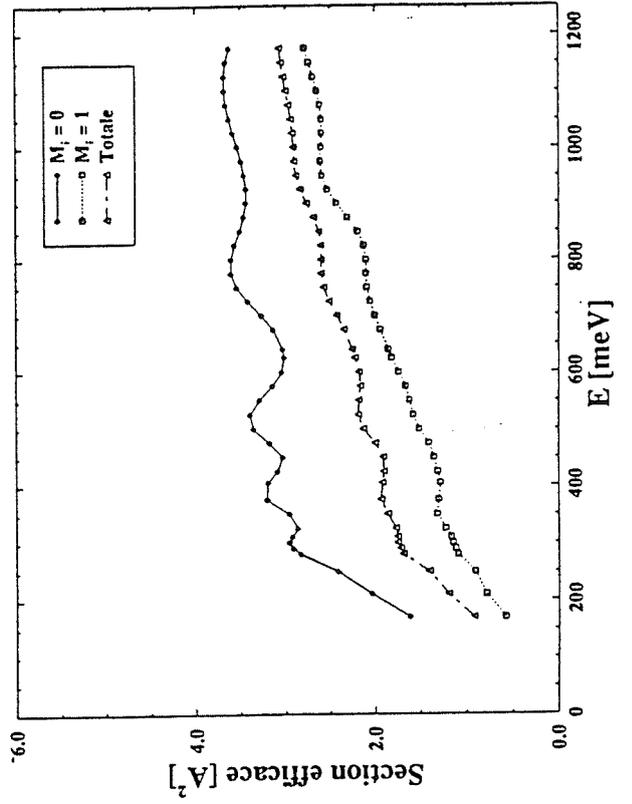


Figure III.36 Transition $2p_5 (M_i) \rightarrow 2p_8$



La variation de la section efficace polarisée et non-polarisée en fonction de l'énergie de collision, pour différentes transitions $2p_i(M_i) \rightarrow 2p_r$

Figure III.37 Transition $2p_s (M_i) \rightarrow 2p_9$

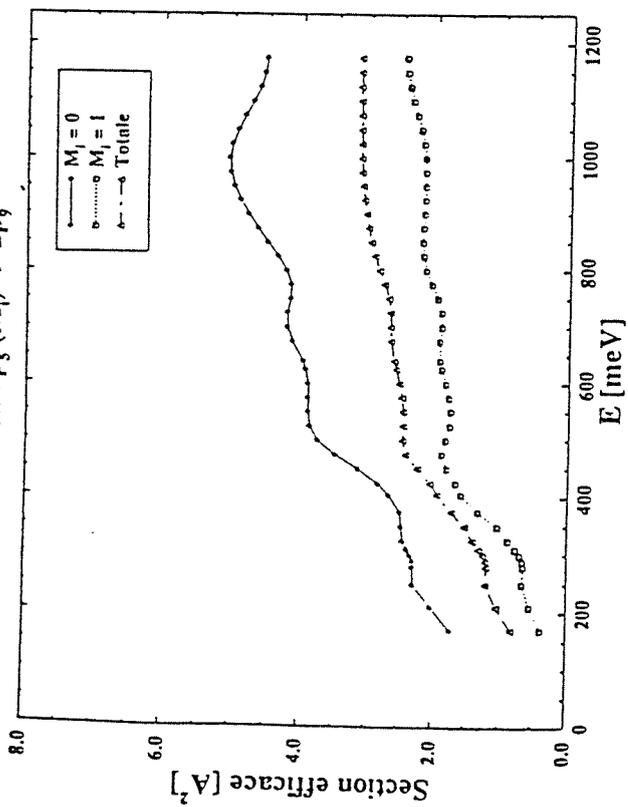


Figure III.39 Transition $2p_7 (M_i) \rightarrow 2p_5$

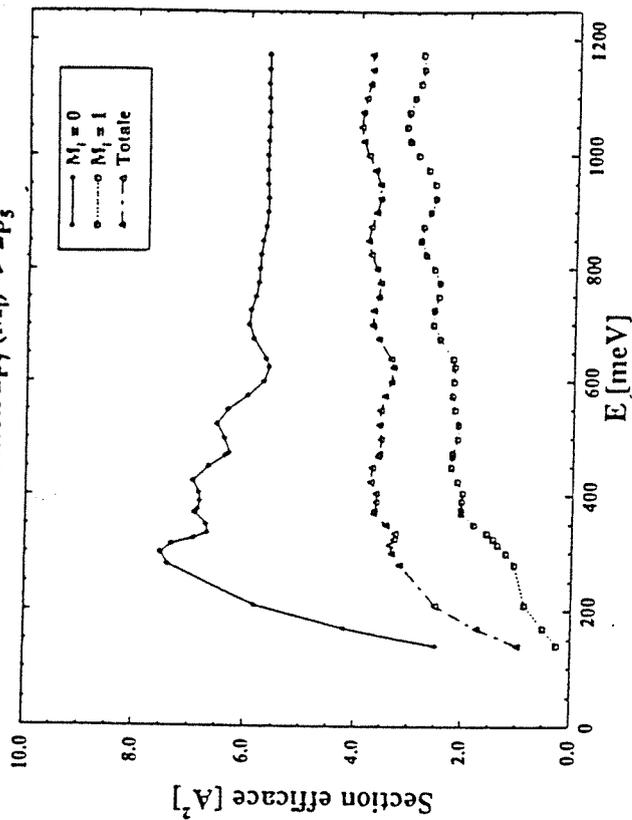


Figure III.38 Transition $2p_7 (M_i) \rightarrow 2p_4$

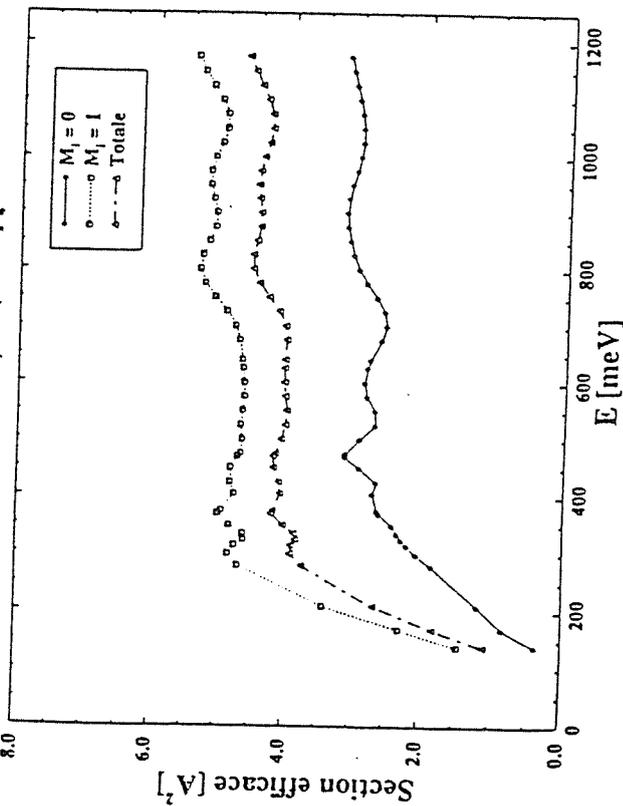
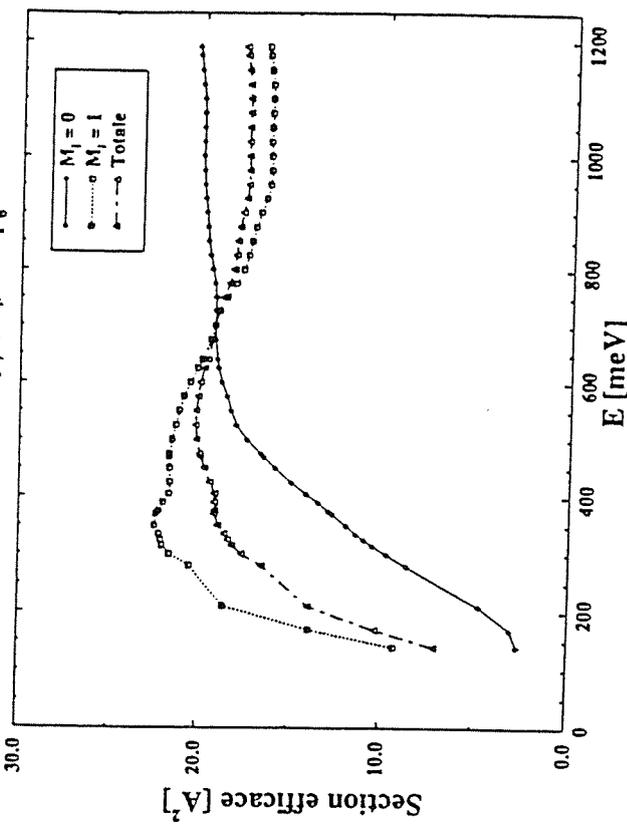


Figure III.40 Transition $2p_7 (M_i) \rightarrow 2p_6$



La variation de la section efficace polarisée et non-polarisée en fonction de l'énergie de collision, pour différentes transitions $2p_i(M_i) \rightarrow 2p_f$

$2p_5 \rightarrow 2p_7$ (figure III.35) et $2p_7 \rightarrow 2p_5$ (figure III.39) qui ne présentent pas d'oscillations pour $E > 700$ meV).

Dans ce paragraphe, nous allons faire une analyse qualitative de ces oscillations, dans le cadre d'un modèle semiclassique. Elles peuvent être interprétées comme des effets d'interférence entre les amplitudes de diffusion correspondant à plusieurs voies moléculaires. Nous définissons la différence de phase $\Delta\Phi$ correspondant à la diffusion élastique sur deux potentiels $V_1(R)$ et $V_2(R)$ par la formule:

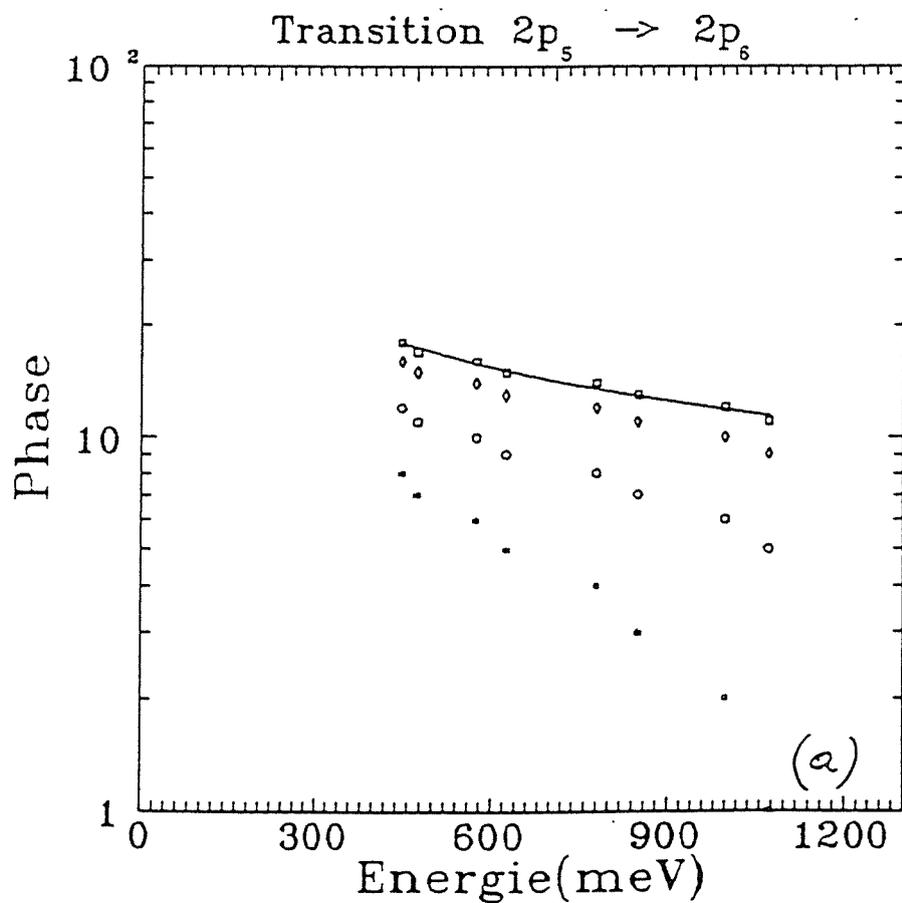
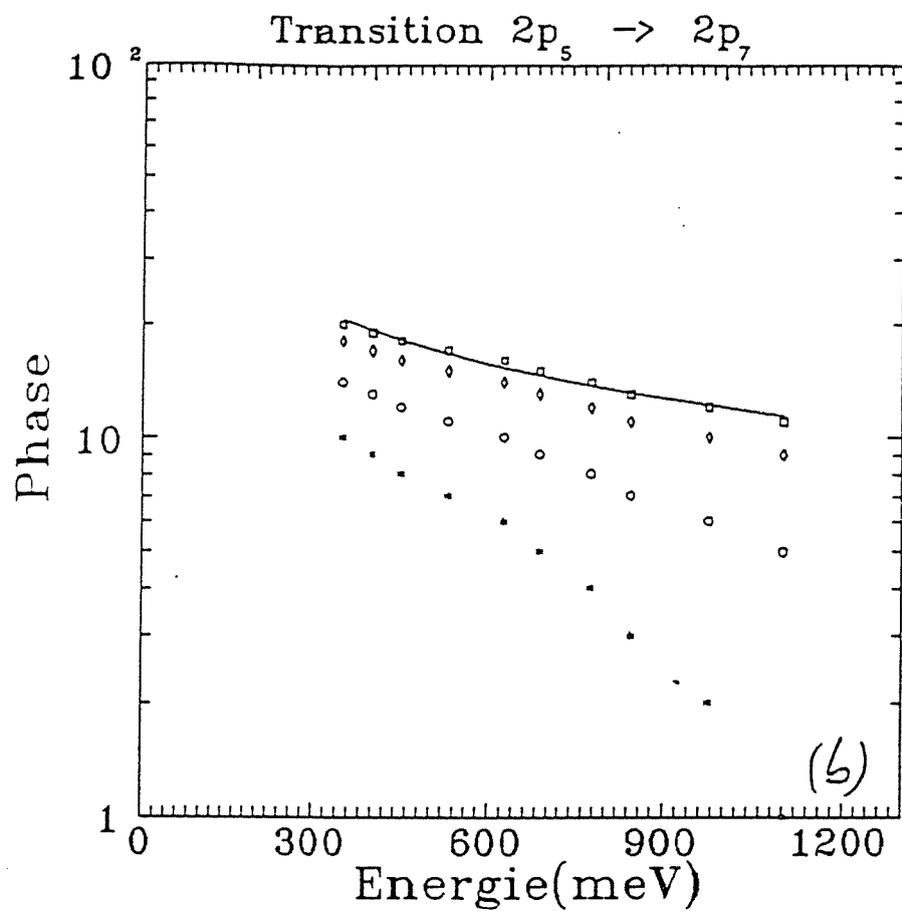
$$\Delta\Phi = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta V(t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta V(R)}{v(R)} dR \quad (3.5.1)$$

où $\Delta V(R) = V_1(R) - V_2(R)$, où le zéro pour R correspond à la position du mur répulsif.

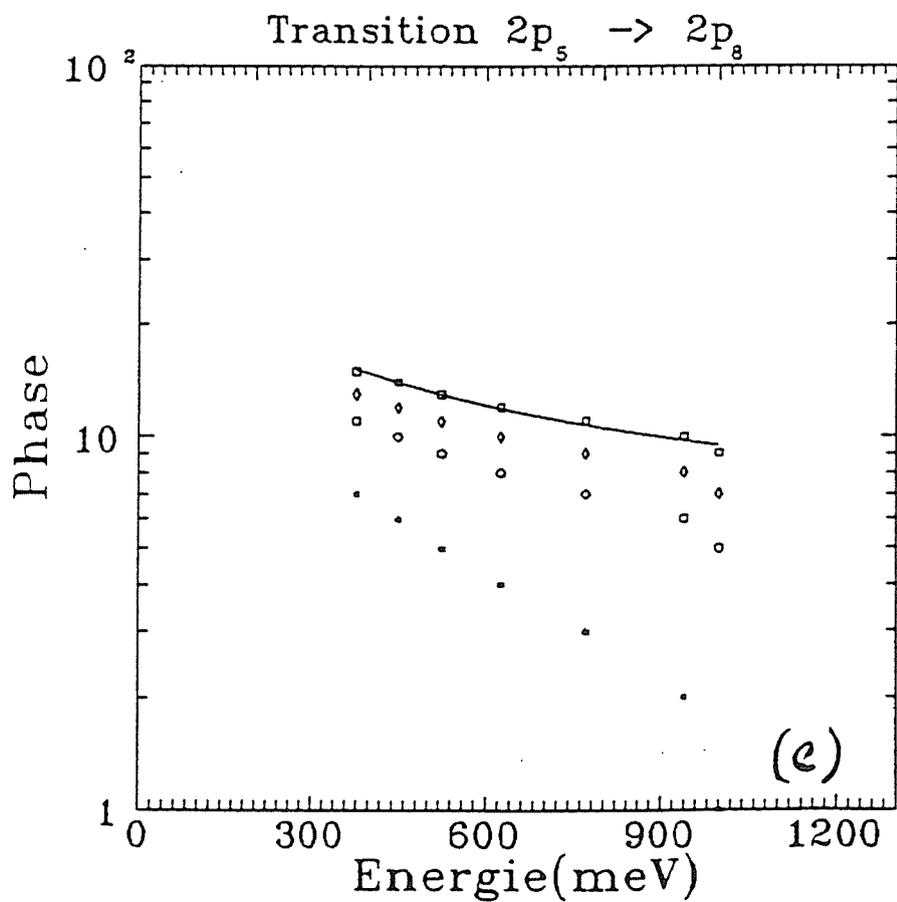
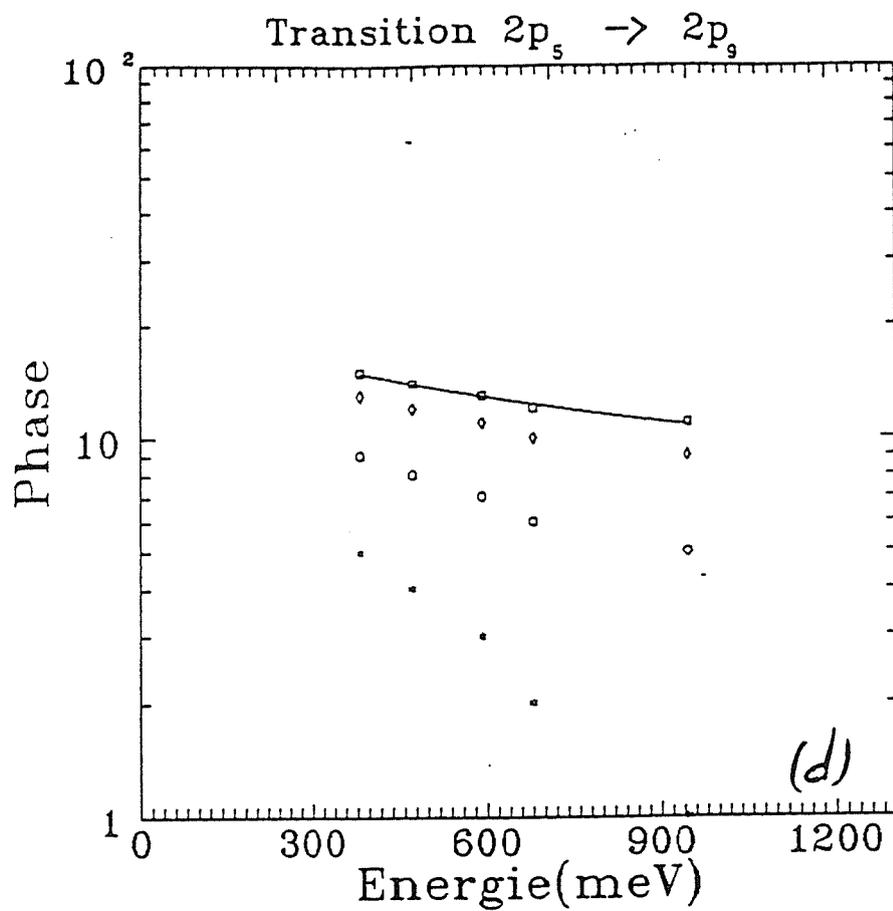
Nous allons considérer un domaine d'énergie de collision (E) pour lequel une trajectoire rectiligne est une bonne approximation, donc la vitesse radiale est $v(R) = g \sqrt{1 - \frac{b^2}{R^2}}$ où g est la vitesse à l'infini. Dans ce cas, via la relation (3.5.1), on trouve que la différence de phase entre les deux voies est proportionnelle à l'inverse de g , et donc varie comme $E^{-0.5}$:

$$\Delta\Phi = \frac{1}{g} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta V(R)}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{R^2}}} dR = \text{const} \cdot E^{-0.5} \quad (3.5.2)$$

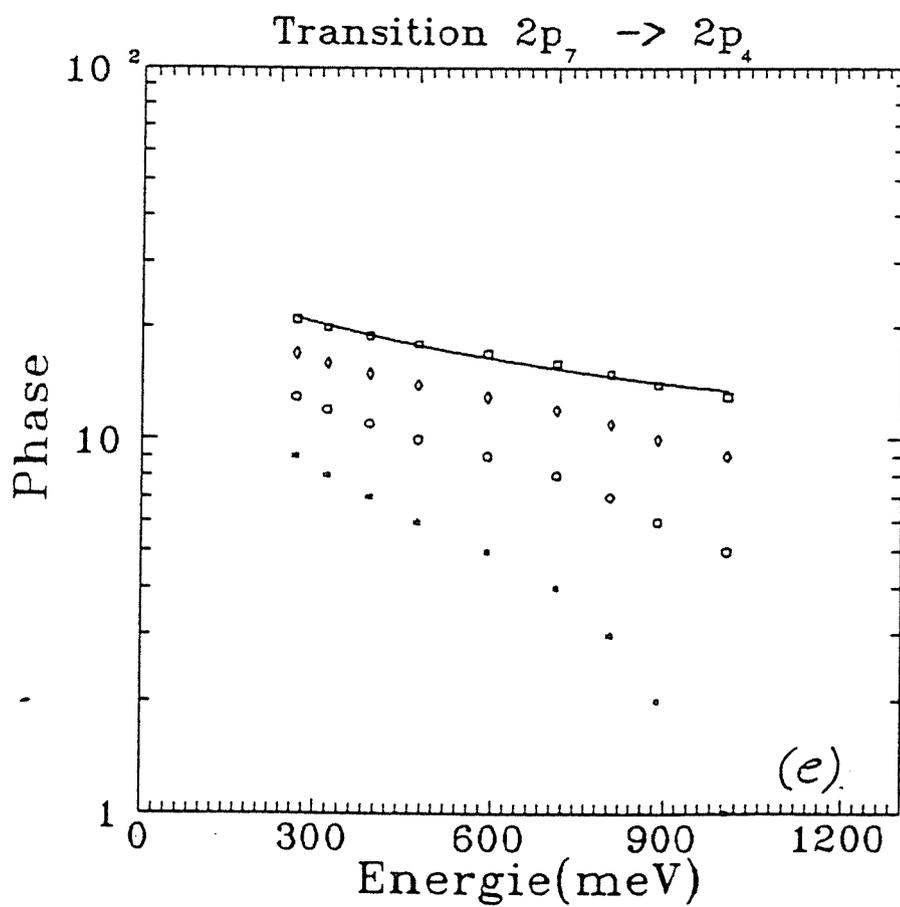
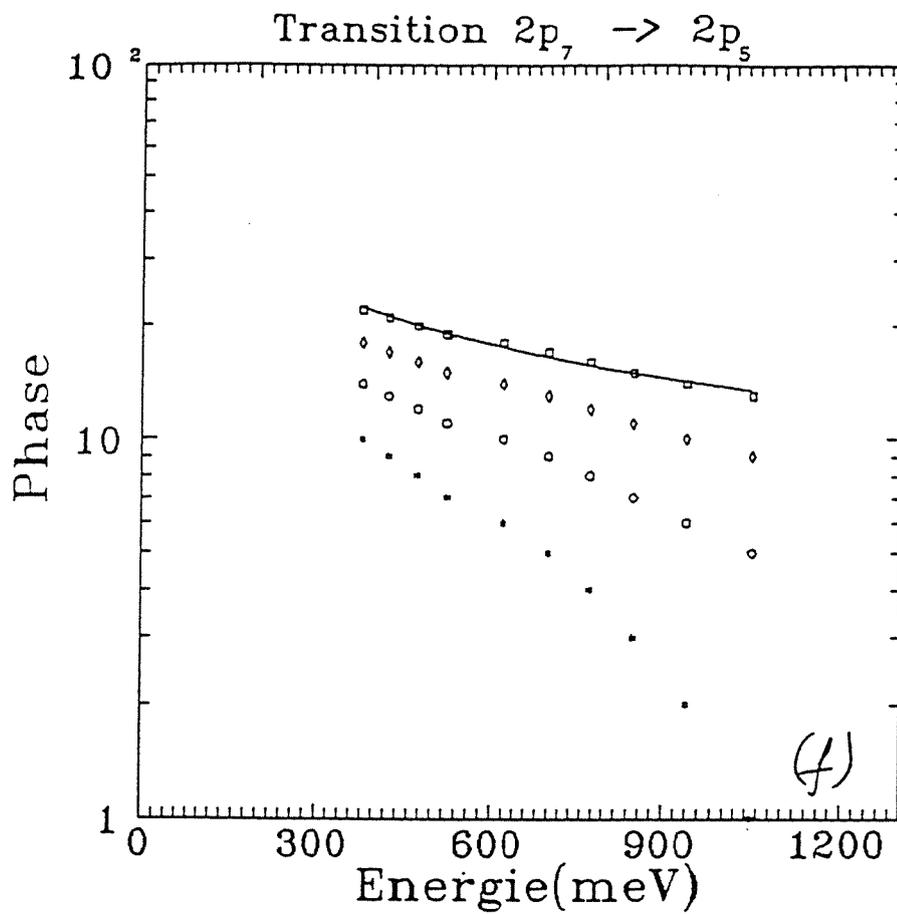
Il est intéressant de voir si on peut trouver une dépendance de type $E^{-0.5}$, pour les oscillations observées dans la variation des sections efficaces polarisées en fonction de E . Nous avons considéré, pour toutes les transitions représentées dans les figures III.33, ... , 40, tous les maxima et minima misent en évidence par nos calculs et nous avons représenté la dépendance de $\Delta\Phi$ selon l'énergie de collision (voir les figures III.41(a-f)). On ne sait pas a priori si le maximum trouvé à la plus grande énergie (noté par $\Delta\Phi'$) correspond à une différence de phase de π , 2π , 3π , etc. En comptant les différences de phase à partir des grandes énergies de collision pour différentes hypothèse et en choisissant différentes valeurs de $\Delta\Phi'$ (ce qu'on montre dans les



Figures III.41 La dépendance de la phase $\Delta\Phi$ en fonction de l'énergie de collision E , pour plusieurs transitions en faisant différentes hypothèse sur la place du maximum qui se trouve à plus haute énergie.



Figures III.41 La dépendance de la phase $\Delta\Phi$ en fonction de l'énergie de collision E , pour plusieurs transitions en faisant différentes hypothèse sur la place du maximum qui se trouve à plus haute énergie.



Figures III.41 La dépendance de la phase $\Delta\Phi$ en fonction de l'énergie de collision E , pour plusieurs transitions en faisant différentes hypothèse sur la place du maximum qui se trouve à plus haute énergie.

figures III.41, avec les quatre séries des points), on trouve des variations très proches de $E^{-0.5}$. Dans le tableau III.17, on donne à côté de la valeur de $\Delta\Phi'$, la loi de dépendance la plus proche de la variation recherchée, qui correspond en effet au meilleur fit de la dernière série de points. Les autres séries de points correspondent à $\Delta\Phi' = \pi, 5\pi$ et respectivement, 9π à l'exception de la transition $2p_5 \rightarrow 2p_8$ où on a considéré que $\Delta\Phi' = \pi, 3\pi, 7\pi$ et 9π . Dans le tableau III.17, nous avons classifié les transitions, dans l'ordre croissant de l'énergie de collision. On voit que les transitions entre des niveaux qui ont à peu près le même écart énergétique, la loi de dépendance de la phase en fonction de E n'est pas très différente (voir les transitions entre les niveaux $2p_4, 2p_5, 2p_6$ et $2p_7$).

Le fait de trouver une dépendance de type $E^{-0.5}$ indique que les oscillations mis en évidence par nos calculs peuvent être attribuées aux effets d'interférence entre les phases des fonctions d'onde du système $\text{Ne}^* + \text{He}$, pour une diffusion sur les deux voies moléculaires. On peut expliquer ces effets avec un modèle semiclassique simple.

TABLEAU III.17 La dépendance des oscillations mis en évidence par nos calculs, en fonction de l'énergie de collision.

<i>Transition</i>	$\Delta\varepsilon_{if}$ [meV]	<i>présence d'oscillations</i>	$\Delta\Phi'$	<i>la dépendance la plus proche de $\alpha E^{-0.5}$</i>
$2p_5 \rightarrow 2p_4$	10.9	non	---	-----
$2p_7 \rightarrow 2p_6$	24.1	non	---	-----
$2p_5 \rightarrow 2p_6$	56.5	oui	11π	$423 \times E^{-0.517}$
$2p_5 \rightarrow 2p_7$	80.6	oui	11π	$423 \times E^{-0.516}$
$2p_7 \rightarrow 2p_5$	80.6	oui	13π	$448 \times E^{-0.504}$
$2p_7 \rightarrow 2p_4$	91.6	oui	13π	$449 \times E^{-0.504}$
$2p_5 \rightarrow 2p_8$	117.2	oui	9π	$284 \times E^{-0.493}$
$2p_5 \rightarrow 2p_9$	138.1	oui	11π	$326 \times E^{-0.493}$

Nous allons faire une analyse sur les oscillations qui existent à des énergies de collision qui sont autour de 1 eV. On a vu dans l'Introduction générale, que pour des grandes énergies de collision ($E \geq 1$ eV), le temps caractéristique de l'interaction spin-orbite est comparable avec le temps caractéristique de collision. Dans ce cas, on disait que les moments de spin des électrons n'ont plus le temps de se coupler avec les moments orbitaux et donc, les voies moléculaires ne sont plus définies par la valeur de Ω (en conséquence, les courbes moléculaires présentées dans la figure I.10, ne sont plus valables). Dans ce cas, on peut considérer que le système $\text{Ne}^*(2p^53p) + \text{He}$ est caractérisé par les potentiels électrostatiques $V_\sigma(R)$ et $V_\pi(R)$, en dessous d'une certaine distance R appelée rayon de blocage (ou "locking radius" en anglais).

Nous définissons le rayon de blocage (noté par R_L) comme la distance internucléaire en dessous de laquelle on peut choisir l'axe internucléaire, comme axe de quantification. Cette distance est une fonction de paramètre d'impact $R_L(b)$, qui peut être estimée avec l'équation proposée par Berengolts et.al (1993):

$$\Delta\Phi(R_L, b) = \int_{R_L}^{\infty} \frac{\Delta V(R)}{g \sqrt{1 - \frac{b^2}{R^2}}} dR = 0.56 \quad (3.5.3)$$

où dans ce cas particulier $\Delta V(R) = V_\sigma(R) - V_\pi(R)$.

Dans l'équation (3.5.3), nous avons tenu compte de fait que pour $R > 5.6 a_0$, l'interaction coeur-coeur est décrite par un potentiel unique de polarisation, quelque soit la symétrie des interactions électrostatiques entre les deux coeurs (voir le paragraphe 1.4C) et donc, il n'intervient pas dans $\Delta V(R)$.

Nous avons constaté que $R_L(b)$ dépend peu de b dans la région $b \cong 10 a_0$, qui est celle qui domine la section efficace polarisée (voir les figures III.28, ..., 31) et on a choisi $R_L(b) \cong 10 a_0$.

Nous considérons un modèle simple avec deux trajectoires pour $R < R_L$: dans un cas le système suit la voie σ et dans l'autre cas, il suit la voie π . Les amplitudes de probabilité des ondes diffusées sur chacune des deux voies peuvent s'écrire sous la forme $\alpha \exp(i\Phi_j)$ (où $j = 1$ et 2 et α

est une constante). L'interférence entre les amplitudes de diffusion correspondant à chaque voie prévoit dans ce modèle, des oscillations en $\cos(\Delta\Phi)$. Nous calculons la différence de phase $\Delta\Phi$ entre les deux voies, par la relation suivante:

$$\Delta\Phi(b) = \frac{f}{g} \quad (3.5.4)$$

où f représente deux fois la superficie de la région délimitée par les courbes $V_\sigma(R)$ et $V_\pi(R)$:

$$f = 2 \int_b^{R_L} \frac{(V_\sigma(R) - V_\pi(R))}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{R^2}}} dR \quad (3.5.5)$$

Typiquement, nous trouvons des valeurs pour f allant de 0.068 a.u. pour $b = 6 a_0$, jusqu'à 0.204 a.u. pour $b = 3 a_0$.

Si nous considérons deux énergies de collision E_1 et E_2 , pour lesquelles il y a deux maxima ou minima voisins, la différence de phase est :

$$\Delta\Phi_1(b) - \Delta\Phi_2(b) = 2\pi \quad (3.5.6)$$

Donc, on peut aussi évaluer f par la relation :

$$f = \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{g_1} - \frac{1}{g_2}\right)} \quad (3.5.7)$$

Prenons l'exemple de la transition $2p_5 (M_i = 1) \rightarrow 2p_7$ avec les deux minima placées au tour de 1eV (à $E_1 = 1.1$ eV et $E_2 = 0.845$ eV, voir la figure III.35). Si on applique la formule (3.5.7), on trouve que $f = 0.162$ a.u. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par un calcul direct, de l'intégrale (3.5.5), en considérant un paramètre d'impact $b = 4 a_0$: dans ce cas, on trouve que $f = 0.152$ a.u.

Dans le tableau III.18, nous présentons les résultats du calcul de f avec la relation (3.5.7), pour quelques transitions. Pour les transitions $2p_5 (M_i = 0) \rightarrow 2p_8$ et $2p_5 (M_i = 0) \rightarrow 2p_9$, nous avons trouvé que les valeurs de f calculées avec la formule (3.5.5) et en considérant le paramètre

d'impact $b = 5 a_0$ donnent la valeur de 0.108 a.u., qui est très proches de résultats présentés dans ce tableau (0.117 a.u. pour $2p_5 (M_i = 0) \rightarrow 2p_8$ et respectivement, 0.111 a.u. pour $2p_5 (M_i = 0) \rightarrow 2p_9$).

Tableau III.18 Les valeurs de f calculées avec la formule (3.5.7), en considérant deux maxima ou minima voisines, pour quelques transitions.

Transition	$E_1(eV)$	$E_2(eV)$	$f(a.u.)$
$2p_5 (M_i = 1) \rightarrow 2p_7$	1.100	0.845	0.162
$2p_5 (M_i = 0) \rightarrow 2p_8$	1.100	0.770	0.117
$2p_5 (M_i = 0) \rightarrow 2p_9$	1.000	0.700	0.111

Pour des énergies de collisions de quelques centaines de meV, les oscillations sont plus difficile à expliquer car cette fois-ci, plusieurs voies (qui sont définies par les valeurs de Ω - voir les figures I.10 -) doivent être considérées.

Une analyse plus approfondie à ce sujet reste à faire, mais en conclusion nous pouvons dire que l'explication des oscillations dans la section efficace calculée par une méthode quantique pour des collisions en régime superthermiques, ainsi que la phase de ces oscillations peuvent se faire avec un modèle simple.

**Absolute cross sections with polarization effects in $\text{Ne}^*(2p^53p) + \text{He}$ collisions:
A detailed comparison between theory and experiment**

Cristian Bahrim

*Laboratoire Aimé Cotton, bâtiment 505 Campus d'Orsay, 91405 Orsay Cedex, France
and Laser Department, Institute of Atomic Physics, IFFAR, 76900 Bucarest-Magurele, Romania*

Hélène Kucal

Laboratoire de Spectroscopie Atomique, ISMRA, Université de Caen, boulevard du maréchal Juin, 14034 Caen, France

Françoise Masnou-Seeuws

Laboratoire Aimé Cotton, bâtiment 505 Campus d'Orsay, 91405 Orsay Cedex, France

(Received 21 October 1996; revised manuscript received 9 April 1997)

Quantal calculations are presented for intramultiplet mixing collisions of $\text{Ne}^*(2p^53p)$ with $\text{He}(^1S_0)$ in the 60–1250 meV collision energy range. The coupled equations are solved in a diabatic representation where the coupling terms are obtained using the model potential calculations of Hennecart and Masnou-Seeuws [J. Phys. B 18, 657 (1985)] for the interaction of the Ne^* outer electron with the two cores and values fitted on the spectroscopic data of Dabrowski and Herzberg [Mol. Spectrosc. 73, 183 (1978)] for the core-core interaction. An extensive comparison with the experimental data of the Eindhoven group is presented for absolute polarized cross sections and anisotropy parameters. Very good agreement is obtained with thermal energy data of Manders *et al.* [Phys. Rev. A 39, 4467 (1989)], while the systematic 30–40 % discrepancy with superthermal data of Boom *et al.* [Phys. Rev. A 49, 4660 (1994)] might be attributed to a calibration problem in the experiment rather than to an inaccuracy in the long-range potentials. [S1050-2947(97)09207-X]

PACS number(s): 34.50.-s, 34.20.-b, 31.50.+w

Chapitre IV

**Sections différentielles et absolues
dans les collisions élastiques $\text{Ne}^*(1s_3; 1s_5) + \text{He}(^1S_0)$**

4.1 Introduction

Les collisions entre $\text{Ne}^*(2p^53s)$ et de $\text{He}(^1\text{S}_0)$, dans le domaine des énergies thermiques présentent un intérêt particulier. Les résultats expérimentaux montrent qu'il s'agit de collisions élastiques, car les sections efficaces inélastiques correspondantes sont négligeables: les valeurs expérimentales sont au-dessous de la limite de sensibilité de la détection (Féron et al 1988). Le groupe du Prof. Baudon, à Villetaneuse a mis au point une expérience de collision avec des faisceaux atomiques monocinétiques croisés de $\text{Ne}^*(1s_3(^3\text{P}_0) ; 1s_5(^3\text{P}_2))$ et de He (Féron et al 1988 et Féron 1988). Des calculs des sections efficaces différentielle et absolue ont été aussi réalisés par Stern et Baudon 1988, dans le but d'expliquer les résultats expérimentaux de Féron et al 1988 et Lerminaux et al 1987.

Dans ces expériences, la vitesse des atomes dans le faisceau atomique de Ne^* était de 866 m/s et celle des atomes dans le faisceau atomique d'hélium de 1716 m/s, ce qui permettait d'obtenir une énergie cinétique relative mesurée dans le CM des deux atomes, de 64 meV. La section efficace différentielle a été obtenue expérimentalement par des mesures des spectres de temps de vol. La section efficace absolue a été mesurée, par une méthode basée sur l'atténuation des faisceaux atomiques croisés.

Dans ce chapitre, on présentera d'une part la comparaison entre nos calculs quantiques et les résultats expérimentaux du groupe de Villetaneuse (Féron et al 1988) et d'autre part, on comparera nos calculs avec ceux de Féron et al (1988). Les calculs de Féron et al (1988), utilisent les potentiels ajustés sur des données de diffusion élastique, proposés par Fukuyama et Siska (1976) et Siska (1980).

Notre but est de tester les potentiels de Hennecart et Masnou-Seeuws (1985) par des calculs de sections efficaces différentielles et absolues, dans le cas des collisions $\text{Ne}^*(1s_3; 1s_5) + \text{He}(^1\text{S}_0)$, aux énergies thermiques. La comparaison théorie-expérience pour des sections différentielles représente un test très précis pour les potentiels électrostatiques de l'ensemble des deux atomes et pour nous, il est très intéressant de pouvoir vérifier si les potentiels à long portée calculés par Hennecart et Masnou-Seeuws (1985) par une méthode de potentiel modèle, ont une bonne précision.

4.2 Traitement théorique de la collision $\text{Ne}^*(1s_3; 1s_5) + \text{He}(^1S_0)$

Féron (1988) considère qu'au moment de la formation des atomes métastables, les différents sous-états Zeeman $|1s_i J M\rangle$ sont peuplés de façon égale. Au cours de la collision élastique chaque atome reste dans son état de nombre quantique M bien déterminé. Il y a trois états moléculaires $|1s_5 J \Omega\rangle$ qui tendent asymptotiquement vers le niveau métastable $1s_5$ ($J=2$) et un seul état moléculaire $|1s_3 J \Omega = 0\rangle$ qui correspond au niveau atomique $1s_3$ ($J = 0$).

La diffusion sur chacune des voies moléculaires $|1s_5 J \Omega\rangle$ et $|1s_3 J \Omega\rangle$ est considérée comme indépendante des autres voies et donc traitée de manière élastique. Féron et al (1988) considèrent que tant qu'aucune analyse de la population des différents sous-niveaux Zeeman n'est pratiquée (comme c'est le cas de ses expériences), les couplages entre les états $|1s_i J \Omega\rangle$ peuvent être ignorés, ce qui permet d'associer à chaque état Zeeman atomique $|1s_i J M\rangle$, l'état moléculaire correspondant à $\Omega = M$. Dans ce cas, la section efficace différentielle de diffusion élastique par le mélange de voies métastables s'exprime comme la somme pondérée des sections efficaces différentielles calculées pour la diffusion sur chaque voie moléculaire $|1s_i J \Omega\rangle$ qui tendent asymptotiquement vers les états métastables:

$$\frac{d\sigma(1s_3; 1s_5)}{d\Omega_{\vec{k}}} = \frac{d\sigma(1s_3)}{d\Omega_{\vec{k}}} + \frac{d\sigma(1s_5)}{d\Omega_{\vec{k}}} \quad (4.2.1)$$

où:
$$\frac{d\sigma(1s_3)}{d\Omega_{\vec{k}}} = \frac{d\sigma(1s_3; M = 0)}{d\Omega_{\vec{k}}} \quad (4.2.2)$$

$$\frac{d\sigma(1s_5)}{d\Omega_{\vec{k}}} = \frac{1}{5} \left[\frac{d\sigma(1s_5; M = 0)}{d\Omega_{\vec{k}}} + 2 \frac{d\sigma(1s_5; M = 1)}{d\Omega_{\vec{k}}} + 2 \frac{d\sigma(1s_5; M = 2)}{d\Omega_{\vec{k}}} \right] \quad (4.2.3)$$

où \vec{k} est l'impulsion de la particule de masse réduite des deux atomes et $d\Omega_{\vec{k}}$ est l'angle solide de diffusion.

Dans le cas où on considère l'ensemble de voies moléculaires qui tendent asymptotiquement vers le même état de structure fine $|\alpha JM\rangle$ et en incluant les couplages entre ces voies, la formule de l'amplitude de probabilité définie dans le référentiel standard de collision (voir le paragraphe 2.5, la formule (2.5.1)) devient:

$$f_{\alpha JM}(\theta) = \frac{i}{2k} \sum_{P=P_{\min}}^{\infty} \sum_{N=|P-J|}^{P+J} \sum_{N'=|P-J|}^{P+J} i^{(N-N')} \sqrt{(2N+1)(2N'+1)} P_{N'}(\cos\theta) \begin{bmatrix} N & J & P \\ 0 & M & M \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N' & J & P \\ 0 & M & M \end{bmatrix} (\delta_{NN'} - S_{(\alpha JM)NN'}^P) \quad (4.2.4)$$

où $S_{(\alpha JM)NN'}^P$ sont les éléments de la matrice de collision S , dans la *représentation* N ; $P_{N'}(\cos\theta)$ sont les polynômes de Legendre et θ c'est l'angle de diffusion. Si on néglige les couplages entre les voies moléculaires, la formule de l'amplitude de probabilité (4.2.4) se simplifie encore et on trouve la formule bien connue pour le cas de la diffusion élastique sur un potentiel isolé:

$$f_{\alpha JM}(\theta) = \frac{i}{2k} \sum_{P=P_{\min}}^{\infty} (2P+1) P_P(\cos\theta) (1 - S_{(\alpha JM)}^P) \quad (4.2.5)$$

Pour obtenir ce résultat, on a fait l'hypothèse que dans le cas de la diffusion sur un potentiel unique, le nombre quantique associé au moment angulaire relatif de rotation des noyaux \vec{N} (qui est conservé) coïncide avec le nombre quantique du moment angulaire total \vec{P} (voir par exemple, Nikitin et Umanskii, 1984). Dans ce cas particulier, la section efficace différentielle sur chaque voie moléculaire (qui est définie en général, par la relation (2.1.19)) se calcule avec la formule suivante:

$$\frac{d\sigma_{\alpha JM}}{d\Omega_{\vec{k}}} = \frac{1}{4k^2} \sum_{P=P_{\min}}^{\infty} \sum_{P''=P_{\min}}^{\infty} (2P+1)(2P''+1) P_P(\cos\theta) P_{P''}(\cos\theta)$$

$$\left(1 - S_{(\alpha JM)}^P\right) \left(1 - S_{(\alpha JM)}^{P''}\right)^* \quad (4.2.6)$$

où $S_{(\alpha JM)}^P = e^{2i\delta_P}$ est un élément de la matrice S , dans le sous-espace de nombre d'onde P et δ_P représente le déphasage de l'onde diffusée sur le potentiel correspondant à chaque voie considérée, par rapport à l'onde libre.

4.3 Comparaison théorie-expérience pour les sections efficaces différentielles

Pour faire les calculs de section efficace différentielle pour la collision $\text{Ne}^*(1s_3; 1s_5) + \text{He}(^1S_0)$, Féron et al (1988) ont considéré les potentiels de Siska (1980) exprimés sous la forme analytique:

$$U_{\sigma}(R) = AR^{\beta} \exp(-\alpha R) + C_1 \exp(-\alpha_1 R) - C_2 \exp(-\alpha_2 R) - \frac{C_6}{R^6 + \delta} \quad (4.3.1)$$

$$U_{\pi><}(R) = AR^{\beta} \exp(-\alpha R) - \frac{C_6}{R^6 + \delta} \quad (4.3.2)$$

Les coefficients A , C_1 , C_2 , C_6 , α , α_1 , α_2 sont donnés par Féron et al (1988). Ces formules de potentiels sont valables pour $R > 4.5 a_0$.

Compte tenu du potentiel modèle de Siska, Féron et al (1988) ont associé à chaque voie moléculaire correspondant au mélange de niveaux métastables, les potentiels suivants:

$$\text{- pour } 1s_5: V^{\Omega=0}(R) = V^{\Omega=2}(R) = U_{\sigma}(R) \quad \text{et} \quad V^{\Omega=1}(R) = U_{\pi>}(R) \quad (4.3.3)$$

$$\text{- pour } 1s_3: V^{\Omega=0}(R) = U_{\pi<}(R) \quad (4.3.4)$$

Tous les couplages entre les voies moléculaires ont été négligés. La section efficace différentielle pour le mélange de niveaux métastables a été calculée par la relation:

$$\frac{d\sigma(1s_3; 1s_5)}{d\Omega_{\rightarrow k}} = \frac{1}{6} \left[2 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\pi>} + 3 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\sigma} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\pi<} \right] \quad (4.3.5)$$

Féron et al (1988) a fait aussi un deuxième calcul, mais avec un potentiel unique pour toutes les voies moléculaires associées aux niveaux métastables (un potentiel 'expérimental') $V^E(R)$, qui a été proposé par Fukuyama et Siska (1976).

La figure IV.1 reproduit la figure 4 de l'article de Féron et al (1988) qui présente la section efficace différentielle pour la diffusion élastique par le mélange des niveaux métastables $1s_3$ et $1s_5$ de Ne^* due à la collision avec $\text{He}(^1S_0)$, pour des mesures réalisées par deux techniques (voir Féron et al 1988). Les valeurs expérimentales sont comparables aux calculs de diffusion élastique effectués avec les potentiels proposés par Fukuyama et Siska (1976) et Siska (1980), pour le système $\text{Ne}^*(2p^5 3s) + \text{He}$. On constate que l'accord entre les résultats expérimentaux et les calculs est très bon pour des angles intermédiaires de diffusion (θ), mais qu'il y a un désaccord pour des petits et des grands angles de diffusion. Pour trouver un accord théorie-expérience pour tous les valeurs de θ , Féron et al (1988) ont modifié le potentiel unique 'expérimental' de Fukuyama et Siska (1976) et ils ont fait des calculs avec le potentiel modifié. Le résultat obtenu avec ce nouveau potentiel est aussi présenté sur la figure IV.1. On voit que avec le nouveau potentiel Féron et al trouve un résultat théorique qui est plus proche de l'expérience pour des grands angles de diffusion. Mais on voit qu'il reste quand même un désaccord important pour les petits angles de diffusion.

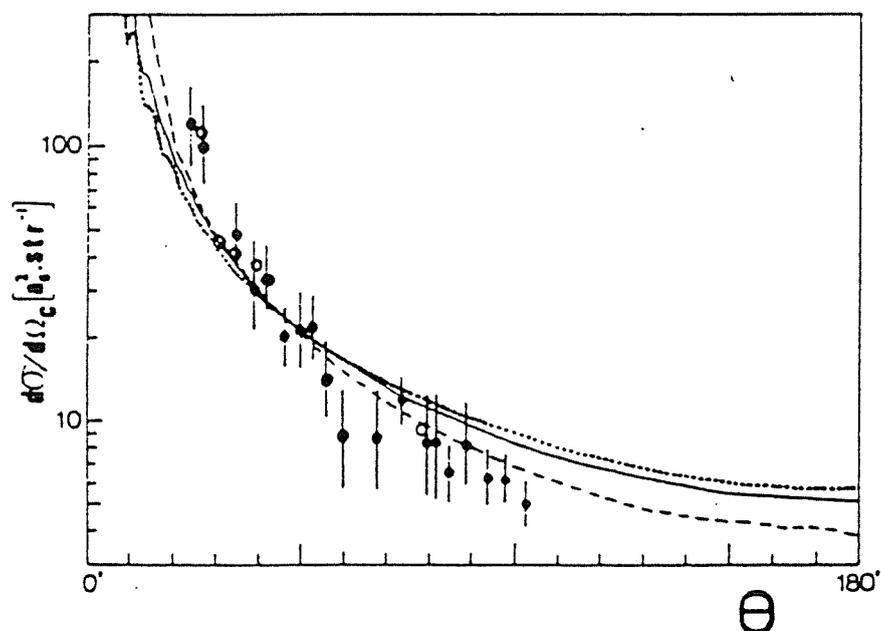


Figure IV.1 Section efficace différentielle de diffusion élastique pour la collision $\text{Ne}^*(1s_3; 1s_5) + \text{He}(^1S_0)$, pour $E = 64$ meV. Les points expérimentaux (avec la barre d'erreur) correspondent aux expériences de Féron et al 1988; les calculs de Féron et al 1988: *en pointillés* avec les potentiels de Siska (1980); *en trait plein* avec le potentiel de Fukuyama et Siska (1976); *en tirets* avec le potentiel modifié.

Par rapport au potentiel de Fukuyama et Siska (1976) qui décrit la diffusion élastique sur le mélange des voies moléculaires non-couplées, le potentiel modifié par Féron et al (1988) est interprété par les auteurs, comme équivalent aux plusieurs potentiels ‘couplés’ qui décrivent la collision réelle, où les sous-niveaux Zeeman ne sont sélectionnés ni dans l’état initial, ni dans l’état final.

Nous avons discuté au chapitre II, les interactions électrostatiques pour le système $\text{Ne}^*(2p^53s) + \text{He}(^1S_0)$ et nous avons proposé les potentiels $V'_\sigma(R)$, $W_\sigma(R)$ et $W_\pi(R)$ (voir la figure I.7). Les potentiels de Siska (1980) peuvent être corrélés avec nos potentiels, comme suite:

$$\begin{aligned} U_\sigma(R) &\rightarrow V'_\sigma(R) + W_\sigma(R) \\ U_{\pi>,<}(R) &\rightarrow V'_\sigma(R) + W_\pi(R) \end{aligned} \quad (4.3.6)$$

Nous comparons sur la figure IV.2, les potentiels de Siska $U_\sigma(R)$ et $U_{\pi>}(R) \cong U_{\pi<}(R)$, ainsi que les notre $V'_\sigma(R)$, $W_\sigma(R)$ et $W_\pi(R)$, dans le domaine des distances internucléaires $R > 4.5 a_0$. Parce que nos potentiels coeur-coeur ‘ σ ’ et ‘ π ’ ne sont pas très différents pour $4.5 a_0 < R < 5.6 a_0$, nous considérerons ensuite l’approximation:

$$W_\sigma(R) = W_\pi(R) \cong -\frac{\alpha_d}{2R^4} \quad (4.3.7)$$

ce qui correspond en effet au potentiel coeur-coeur proposé par Hennecart et Masnou-Seeuws (1985). Nous l’allons noter par $V_{pol}(R)$. Avec les relations (4.3.6) et (4.3.7), on peut définir un autre potentiel électron ‘3s’ + He:

$$V_{\sigma}^{\text{mod}}(R) = U_\sigma(R) - W_\sigma(R) \quad (4.3.8)$$

que nous présentons aussi dans la figure IV.2. On voit qu’il y a une différence importante entre notre description de l’interaction électron externe (3s) + He, et celle obtenue à partir des potentiels de Siska.

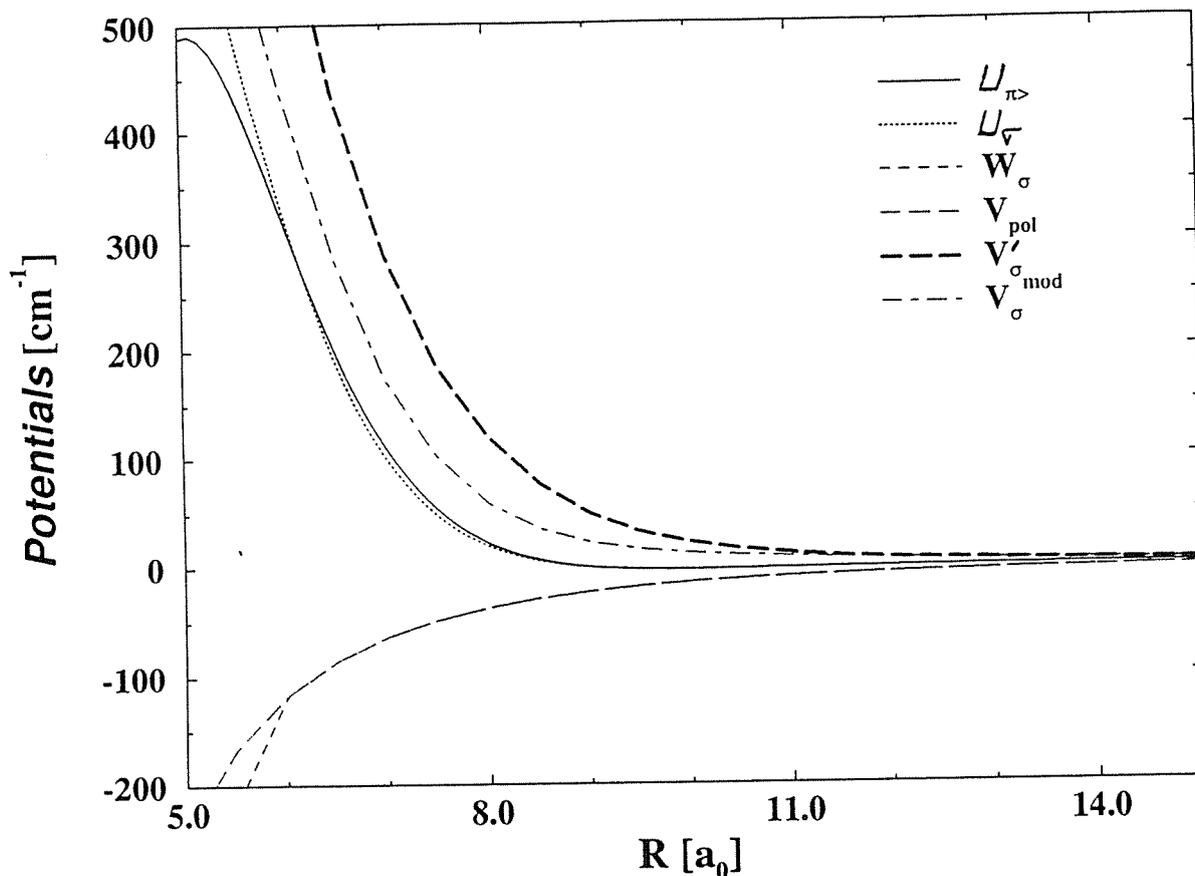


Figure IV.2 Comparaison entre les potentiels proposés par Siska (1980): $U_{\sigma}(R)$ et $U_{\pi, <}(R)$ et nos potentiels: $V'_{\sigma}(R)$, $W_{\sigma}(R)$ et $W_{\pi}(R)$; le potentiel $V'_{\sigma}^{\text{mod}}(R)$ est déduit à partir de la relation (4.3.8), avec la convention (4.3.7) pour l'interaction coeur-coeur.

Nous avons considéré la diffusion élastique sur les voies Ω -adiabatiques calculées à partir des potentiels $V'_{\sigma}(R)$, $W_{\sigma}(R)$ et $W_{\pi}(R)$. Dans nos calculs, nous avons gardé l'hypothèse de Féron et al (1988) et nous avons négligé tous les couplages dynamiques entre les voies. Pour les voies moléculaires $|1s_5 J \Omega\rangle$ et $|1s_3 J \Omega\rangle$, les potentiels sur lesquels il y a des diffusions élastiques ont la forme suivante:

$$V^{\Omega=0}(1s_5) = \frac{1}{2}(W_{\sigma}(R) + W_{\pi}(R)) + V'_{\sigma}(R) \quad (4.3.9a)$$

$$V^{\Omega=1}(1s_5) = \frac{1}{2}(W_{\sigma}(R) + W_{\pi}(R)) + V'_{\sigma}(R) \quad (4.3.9b)$$

$$V^{\Omega=2}(1s_5) = W_{\pi}(R) + V'_{\sigma}(R) \quad (4.3.9c)$$

$$V^{\Omega=0}(1s_3) = \frac{1}{3} (W_\sigma(R) + 2W_\pi(R)) + V'_\sigma(R) \quad (4.3.9d)$$

Nous avons calculé la section efficace différentielle avec la formule (4.2.6) sur chaque potentiel (4.3.9), considéré à partir de $R_{\min} = 2.0 a_0$. Dans la figure IV.3, nous présentons nos calculs, ensemble avec les résultats expérimentaux de Féron et al (1988) et ses calculs avec les potentiels donnés dans les relations (4.3.1) et (4.3.2).

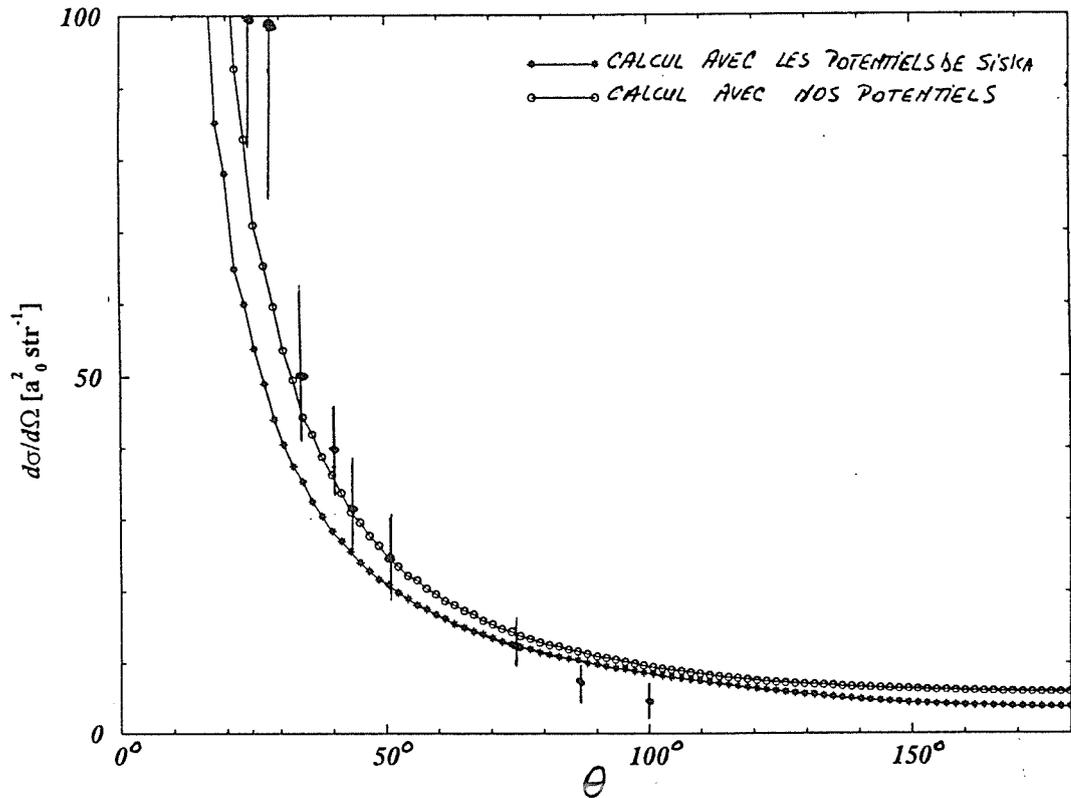


Figure IV.3 Comparaison entre nos calculs de sections efficaces différentielles et les expériences de Féron et al (1988); les calculs de Féron et al (1988) avec les potentiels de Siska (1980) sont aussi présentés

On voit que nos potentiels reproduisent mieux l'expérience pour des petits angles de diffusion ($30^\circ < \theta < 50^\circ$), par rapport aux calculs de Féron et al (1988), ce qui montre qu'on fait une meilleure description du système $\text{Ne}^*(2p^53s) + \text{He}(^1S_0)$, à longue portée. Pour les grands angles de diffusion ($80^\circ < \theta < 100^\circ$) nos valeurs calculées, comme celles de Féron et al (1988) aussi, sont supérieures aux valeurs expérimentales.

Pour des énergies de collision de 64 meV (approximativement 500 cm^{-1}) et considérant la voie d'entrée $1s_3$ ou $1s_5$, le point de retour est placé à environ $5.5 a_0$ (voir les potentiels

adiabatiques pour ce système présentés dans les figures I.9), ce qui fait que a priori la région à courte portée est négligeable, dans la diffusion élastique. Nous avons vérifié la contribution de la zone interne par l'intégration de l'équation de Schrödinger à partir de $2.0 a_0$ et $5.5 a_0$ et nous avons trouvé que la variation de la section efficace différentielle est d'environ 0.1%. Donc, pour une énergie de collision de 64 meV, on peut considérer que la contribution de la zone à courte portée est négligeable.

4.4 Comparaison théorie-expérience pour les sections efficaces élastiques absolues

La section efficace absolue est le résultat de l'intégration de la section efficace différentielle (4.2.1) sur tous les angles de diffusion et la somme sur tous les niveaux Zeeman initiaux et finaux:

$$\sigma(1s_3; 1s_5) = \frac{\pi}{k^2} \sum_{P=0}^{\infty} (2P+1) \left[\frac{1}{5} \sum_{\Omega \geq 0} \left| S_{1s_5; \Omega}^P - 1 \right|^2 + \left| S_{1s_3; \Omega=0}^P - 1 \right|^2 \right] \quad (4.4.1)$$

Pour la section efficace élastique totale, Féron et al (1988) ont trouvé expérimentalement une valeur assez grande: $437 \pm 100 a_0^2$. Avec les potentiels proposés par Siska (1980), Féron a obtenu une section efficace élastique absolue de $429.7 a_0^2$, qui est en accord avec l'expérience, dans la barre d'erreur. Avec le potentiel 'expérimental' de Fukuyama et Siska (1976), modifié pour qu'on puisse avoir un meilleur accord théorie-expérience pour la section efficace différentielle (voir la figure IV.1), la section efficace absolue de diffusion élastique sur le mélange des niveaux métastables $1s_3$ et $1s_5$ de Ne^* est de $503.5 a_0^2$.

Nos calculs quantiques, obtenus par la résolution des équations couplées pour les voies ouvertes uniquement, nous ont amené à une valeur de section efficace élastique absolue de $534 a_0^2$, ce qui est aussi dans la barre d'erreur expérimentale.

Dans le but de vérifier l'observation expérimentale démontrant que la collision entre $Ne^*(1s_3; 1s_5)$ et He est purement élastique dans le domaine des énergies thermiques, nous avons calculé la section efficace de transfert de population entre les voies $1s_5 \rightarrow 1s_3$, pour

plusieurs énergies et en considérant tous les couplages. Nous avons constaté que pour $E < 100$ meV, la section efficace inélastique est négligeable ($< 0.1 \text{ \AA}^2$) et par cela on confirme le résultat expérimental de Féron et al 1988. Par exemple, pour une énergie de collision de 64 meV, la section efficace de transfert de population calculée est de 0.03 \AA^2 .

Nous avons aussi vérifié l'influence du couplage rotationnel sur la section élastique absolue. Pour le niveau métastable $1s_5$ ($J=2$), les trois voies moléculaires sont couplées par l'interaction de Coriolis. Pour des énergies de collision $E < 100$ meV, nos tests ont montré que l'élimination du couplage rotationnel modifie le résultat avec moins de 1%. Ce résultat confirme l'hypothèse de Féron et al (1988), que le couplage rotationnel entre les voies moléculaires de même niveau de structure fine $1s_i$ est négligeable.

Chapitre V

**Effets de relaxation de l'alignement
pendant la collision $\text{Ne}^*(2p^53p)$ et $\text{He}(^1S_0)$
pour des expériences en cellule**

5.1 Introduction

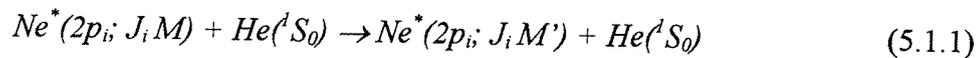
Dans ce chapitre, nous allons étudier les effets de la relaxation de l'alignement longitudinal (Omont, 1977) induits par les collisions entre $\text{Ne}^*(2p^5 3p)$ et He, dans une cellule de mélange de gaz rares à l'équilibre thermodynamique local. Le domaine de température en cellule que nous allons étudier dans ce chapitre sera entre 77 K et 650 K (donc, de 8.5 meV, jusqu'à 71.3 meV). La dépendance de ces effets en fonction de la température, nous fournira des renseignements, sur les interactions entre les atomes pendant la collision (Carrington et Corney 1971a et b).

Il y a trois séries d'expériences pour lesquelles nous présenterons des calculs:

1. les expériences réalisées par le groupe de Carrington (1971a et 1972), qui ont fourni des résultats de sections efficaces de la *relaxation de l'alignement longitudinal* pour quelques niveaux de structure fine de $\text{Ne}^*(2p^5 3p)$: ils ont utilisé une méthode fondée sur l'effet Hanle.

2. les expériences récentes du groupe de Kyoto (1988, 1991 et 1997); ils ont observé la dépendance temporelle de la relaxation de l'alignement (qu'ils appellent *désalignement*) pour les niveaux $2p_2$ et $2p_7$ de la $\text{Ne}^*(2p^5 3p)$. Pour la détection, ils ont mis au point une méthode de spectroscopie laser dépendante du temps.

Dans ces expériences la variation de l'alignement des niveaux $2p_i$ est due aux processus de transfert de population entre des sous-niveaux de structure Zeeman de même état de structure fine:



Obs: Pour les expérimentateurs du groupe de Kyoto, la relaxation de l'alignement mesurée par Carrington et al (1971a et 1972) représente la somme du désalignement et du dépeuplement.

Les deux méthodes expérimentales ne donnent pas le même résultat, cet aspect étant déjà discuté par Fujimoto et Matsumoto (1988).

3. les expériences réalisées par D. Hennecart en 1982, qui donnent des sections efficaces de *transfert d'alignement* entre des niveaux de structure fine $2p_i \rightarrow 2p_f$; la technique de détection était basée sur l'effet Hanle. Ces expériences n'ont jamais été interprétées jusqu'à présent.

La technique de mesure utilisée dans ces expériences est telle que les transferts de population entre les niveaux de la configuration de $\text{Ne}^*(2p^53p)$ ne soient pas modifiés par d'autres processus élémentaires. Dans, nos calculs nous considérerons que l'atome de Ne^* se trouve dans un bain d'atomes de He et nous intéresserons uniquement aux collisions $\text{Ne}^* + \text{He}$.

Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter quelques éléments du formalisme de la matrice densité afin de définir les quantités physiques que nous allons utiliser: les composantes multipolaire du moment angulaire \vec{J} d'ordre faible ($k = 0, 1, 2$) comme la population ($k = 0$), l'orientation ($k = 1$) et l'alignement ($k = 2$), ainsi que leurs équations d'évolution temporelle et nous allons comparer nos calculs quantiques avec les résultats expérimentaux des trois séries d'expériences que nous avons énumérées.

5.2 Processus de relaxation dans une vapeur d'atomes.

L'application du formalisme de la matrice densité

L'étude des processus de collision dans une vapeur atomique implique de travailler avec des grandeurs moyennées sur:

- toutes les orientations possibles du vecteur impulsion relative incidente \vec{k}_i , car il n'y a pas un axe privilégié. Par exemple, nous avons démontré dans le paragraphe 2.5B, la formule pour les section efficace dans le cas des collisions isotropes.

- la distribution en vitesse $f(v)$ des atomes dans la cellule : les expériences de collisions atomiques dans un vapeur d'atomes permettent de mesurer les taux ou les sections moyennes sur la distribution en vitesse. Par exemple, le taux du transfert de population entre deux niveaux atomiques "i" et "f" est défini par la relation:

$$K_{i \rightarrow j} = \int_0^{\infty} v f(v) \sigma_{i \rightarrow f}(v) dv \approx v_T \bar{\sigma}_{i \rightarrow f} \quad (5.2.1a)$$

où $\bar{\sigma}_{i \rightarrow f}$ est la section efficace moyenne du transfert de population entre les deux niveaux et v_T

est la vitesse thermique moyenne : $v_T = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$.

Dans la suite, nous allons considérer que la distribution des atomes en cellule et de type

Maxwell : $f(E) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$, où μ est la masse réduite, k_B est la

constante de Boltzman, T est la température cinétique en cellule et E est l'énergie de collision mesuré en centre-de-masse. Par conséquence, la section efficace moyenne du transfert de population entre deux niveaux est:

$$\bar{\sigma}_{i \rightarrow f} = (k_B T)^{-2} \int_0^{\infty} E \sigma_{i \rightarrow f}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \quad (5.2.1b)$$

Dans une expérience en cellule, on doit considérer un ensemble d'atomes. Dans ce chapitre, nous allons discuter le cas d'un ensemble d'atomes qui sont excités sur des sous-niveaux Zeeman de même moment cinétique J . Certains processus élémentaires, comme la photoexcitation des atomes avec du rayonnement polarisé, produisent une distribution anisotrope du moment cinétique \vec{J} pour l'ensemble d'atomes excités sur ces états. Il est utile d'analyser la distribution du moment cinétique \vec{J} , ainsi que sa évolution temporelle dans un vapeur d'atomes par le formalisme de la matrice densité ρ . Par ce formalisme, l'analyse des grandeurs comme la population, l'orientation et l'alignement des niveaux atomiques est assez facile à faire. Ces grandeurs sont des composantes multipolaires d'ordre faible du moment cinétique \vec{J} (comme nous allons présenter plus tard). Une discussion exhaustive à ce sujet a été déjà fait par plusieurs auteurs, par exemple : Omont (1977), Blum (1982) et Zare (1988). A cause de cela, dans ce paragraphe nous allons nous résumer à rappeler quelques résultats utiles pour l'analyse des expériences que nous discuterons dans les paragraphes suivants.

On développe la matrice densité ρ pour un ensemble d'atomes excités sur des états Zeeman $|\alpha J M\rangle$ de même J , dans une base de tenseurs irréductibles $T_q^k(J)$:

$$\rho = \sum_{kq} \rho_q^k(J) T_q^k(J) \quad (5.2.2)$$

Dans $|\alpha J M\rangle$, le symbole α , on inclut tous les autres nombres quantiques qui définissent le niveau atomique. La base des tenseurs irréductibles $T_q^k(J)$ est définie par rapport à la base dyadique habituelle $|\alpha J M\rangle\langle\alpha J M'|$, par la relation suivante (voir Blum, 1981, paragraphe 4.2):

$$T_q^k(J) = \sum_{M M'} \sum (-1)^{J-M'} \begin{bmatrix} J & J & k \\ M & -M' & q \end{bmatrix} |\alpha J M\rangle\langle\alpha J M'| \quad (5.2.3)$$

La taille de la base de tenseurs irréductibles $T_q^k(J)$ est donnée par les valeurs des composantes q pour chaque ordre k . Les tenseurs irréductibles $T_q^k(J)$ sont non-nuls uniquement si:

$$0 \leq k \leq 2J \quad \text{et} \quad -k \leq q \leq k \quad (5.2.4)$$

La base de tenseurs est orthonormée dans le sens que:

$$\text{Tr} \left(T_q^k(J) T_{q'}^{k'}(J) \right) = \delta_{qq'} \delta_{kk'} \quad (5.2.5)$$

et respecte une loi de transformation à la rotation $D(\omega)$ dans un plan perpendiculaire à l'axe de quantification \vec{OZ} (voir Blum, 1981 relation 4.2.13):

$$T_q^k(J) = \sum_{q'} T_{q'}^k(J) D_{q'q}^k(\omega) \quad (5.2.6)$$

où ω c'est la notation généralisée pour les angles de rotation. Cette propriété veut dire que la rotation par rapport à l'axe de quantification ne change pas le rang k des tenseurs $T_q^k(J)$, mais mélange ses composantes q .

Dans la relation (5.2.2), les coefficients $\rho_q^k(J)$ sont les composantes irréductibles multipolaires de la matrice densité et elles sont définies par la relation:

$$\rho_q^k(J) = \text{Tr} \left(\rho T_q^k(J) \right) \quad (5.2.7)$$

Grâce à cette définition, toutes les propriétés des tenseurs irréductibles $T_q^k(J)$ se retrouvent dans les propriétés des composants $\rho_q^k(J)$. Par exemple, les composantes irréductibles $\rho_q^k(J)$ ne change pas l'ordre k différents, à une rotation $D(\omega)$.

La relation de transformation entre les composantes ordinaires $\rho_{MM'}(J)$ (écrites dans la base $|\alpha JM\rangle$) et les composantes irréductibles $\rho_q^{(k)}(J)$ de la matrice densité est déduite de la relation entre les deux bases de vecteurs (5.2.3). On trouve que:

$$\rho_q^k(J) = \sum_M \sum_{M'} (-1)^{J-M'} \begin{bmatrix} J & J & k \\ M & -M' & q \end{bmatrix} \rho_{MM'}(J) \quad (5.2.8)$$

L'intérêt de travailler avec la matrice densité ρ est qu'elle permet de calculer la valeur moyenne d'un opérateur quelconque A , par une relation simple:

$$\langle A \rangle = \frac{\text{Tr}(\rho A)}{\text{Tr}(\rho)} \quad (5.2.9)$$

Parce que dans la mécanique quantique, on travaille en générale avec des fonctions normalisées, la trace de la matrice densité $\text{Tr} \rho$ vaut 1. Dans notre cas, $\text{Tr} \rho$ représente la densité des atomes excités sur un niveau J :

$$\text{Tr} \rho = \sum_M \rho_{MM}(J) = 1 \quad (5.2.10)$$

où les composantes $\rho_{MM}(J)$ représentent la densité de population des atomes excités sur un état

Zeeman $|\alpha JM\rangle$: $\rho_{MM}(J) = \frac{n_M}{N_J}$, N_J étant la population totale du multiplet Zeeman.

Les composantes irréductibles $\rho_q^k(J)$ de la matrice densité ont une signification physique très importante, que nous allons discuter ensuite, mais en considérant uniquement les composantes irréductibles d'ordre $k = 0, 1$ et 2 .

Nous considérons que les atomes dans la vapeur sont excités par un processus avec symétrie axiale : par exemple, l'excitation avec un rayonnement laser linéairement polarisée, l'axe de symétrie étant le long du vecteur champ électrique \vec{E} de la radiation excitatrice. Nous choisissons l'axe de quantification selon le vecteur \vec{E} . Dans ce cas, il y a une superposition incohérente des états Zeeman $|\alpha JM\rangle$ du même moment angulaire \vec{J} (voir Blum 1981,

paragraphe 4.5), ce qui implique que pour l'ensemble d'atomes seulement les composantes irréductibles de la matrice densité avec $q = 0$ sont non-nulles : $\rho_0^0(J)$, $\rho_0^1(J)$, $\rho_0^2(J)$, etc.

NOTE: Si l'excitation d'atomes présente aussi une réversibilité au changement du sens de l'axe de quantification ($Z \rightarrow -Z$), tous les composantes d'ordre impaire, telle que $\rho_0^1(J)$ sont nulles.

La composante $\rho_0^0(J)$ est proportionnelle à la population totale sur les sous-niveaux du même moment cinétique J .

Blum (1981, paragraphe 4.2.3) montre que pour un ensemble d'atomes excité sur des niveaux caractérisés par le moment cinétique \vec{J} , les tenseurs d'ordre k peuvent être mis en relation avec des grandeurs qui contiennent les composantes de l'opérateur angulaire \vec{J} : par exemple, l'opérateur vecteur $T_q^1(J)$ est proportionnel avec les composantes sphériques de \vec{J} et le tenseur de rang 2, $T_q^2(J)$ peut s'écrire comme une combinaison quadratique des composantes du moment angulaire \vec{J} . Nous donnons la relation correspondante à la composante longitudinale ($q = 0$) du tenseur d'ordre 2 (voir Blum 1981, relation 4.2.19):

$$T_0^2(J) = C_2 \left(3J_z^2 - \vec{J}^2 \right) \quad (5.2.11)$$

$$\text{où } C_2 = \left[\frac{5}{(2J+3)(2J+1)J(2J-1)(J+1)} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

En utilisant les propriétés des tenseurs irréductibles $T_q^k(J)$, on peut trouver des expressions convenables pour les composantes irréductibles de la matrice densité. Pour la

composante longitudinale $\rho_0^2(J)$, si on met $T_0^2(J)$ dans la définition (5.2.7) de $\rho_q^k(J)$ et on utilise aussi la définition (5.2.9), on trouve que:

$$\rho_0^2(J) = \text{Tr}(\rho T_0^2) = C_2 \text{Tr} \left(\rho \cdot \left(3J_z^2 - \vec{J}^2 \right) \right) = C_2 \left\langle 3J_z^2 - \vec{J}^2 \right\rangle \text{Tr} \rho \quad (5.2.12)$$

Le dernier résultat nous montre la signification physique de la composante irréductible $\rho_0^2(J)$: elle représente la déviation par rapport à l'équilibre de J_z^2 :

$$\left\langle 3J_z^2 - \vec{J}^2 \right\rangle = 3 \left\langle J_z^2 - \frac{1}{3} \vec{J}^2 \right\rangle = 3 \left(\left\langle J_z^2 \right\rangle - \left\langle J_z^2 \right\rangle_{eq} \right) \quad (5.2.13)$$

Donc, on a :

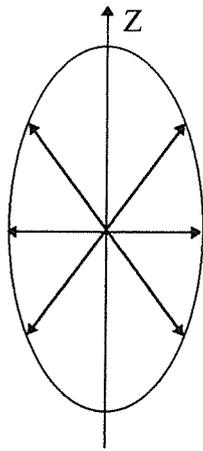
$$\rho_0^2(J) \approx \left\langle J_z^2 \right\rangle - \left\langle J_z^2 \right\rangle_{eq} \stackrel{\text{not}}{=} J^{(2)} \quad (5.2.14)$$

La différence $\left\langle J_z^2 \right\rangle - \left\langle J_z^2 \right\rangle_{eq}$ s'appelle *l'alignement longitudinal*.

On dit qu'un ensemble d'atomes excité sur des états $|\alpha J M\rangle$ de même moment angulaire \vec{J} est *aligné*, si les atomes sont peuplés préférentiellement sur une paire des niveaux $|\alpha J M\rangle$ et $|\alpha J - M\rangle$, par rapport aux autres paires des états $|\alpha J M'\rangle$ et $|\alpha J - M'\rangle$, avec $M \neq M'$. Si un ensemble d'atome est soit *aligné*, soit *orienté* (soit les deux en même temps), on dit qu'il est *polarisé* (voir Blum, 1981, paragraphe 4.3.3).

NOTE: Un ensemble d'atomes avec symétrie axiale et qui a aussi la propriété de réversibilité au changement du sens de cette axe, se caractérise par le fait que toutes les composantes du moment électrique de dipôle sont nulles et donc, le système n'est pas orienté. Par contre, l'ensemble d'atomes est aligné, car le moment de quadripôle $J^{(2)}$ est non-nul.

Un ensemble d'atomes aligné et qui présentent une symétrie axiale peut être représenté géométriquement, comme une distribution spatiale des flèches à deux têtes (voir Blum 1981, paragraphe 4.5.1), ce que nous présentons aussi (en section longitudinale), dans la figure Fig. V.1a:



Relaxation
d'alignement →

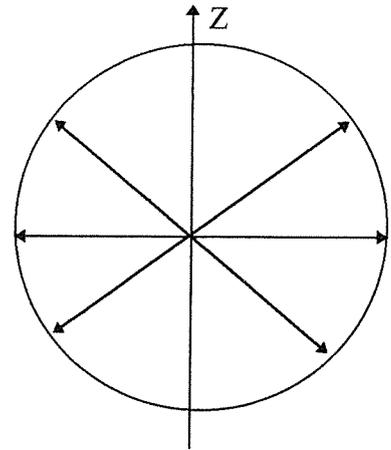


Fig. V.1a Système aligné $J^{(2)} \neq 0$; la population des atomes avec $|M| \neq 0$ est supérieure à celle pour $|M| = 0$.

Fig. V.1b Système désaligné $J^{(2)} = 0$

Nous allons considérer maintenant, la relaxation des composantes multipolaires pour un ensemble d'atomes excités sur des sous-niveaux Zeeman de même J . Si la relaxation des niveaux atomiques est le résultat d'un processus isotrope, ni les ordres tensoriels k , ni leurs composantes q ne se mélangent pas et en conséquence, on peut écrire une équation d'évolution temporelle (ou de relaxation), pour chaque composante multipolaire $\rho_q^k(J)$ indépendamment (voir Omont 1977, paragraphe 4.2.1):

$$\frac{d\rho_q^k(J)}{dt} = -\Gamma^{(k)} \rho_q^k(J) \quad (5.2.15)$$

où $\Gamma^{(k)}$ représente l'inverse du temps caractéristique de relaxation d'ordre k . Pour cette grandeur, nous avons pris la convention d'Omont : $\Gamma^{(k)} > 0$.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la relaxation de la composante longitudinale de l'alignement. Pour $\rho_0^2(J)$, l'équation (5.2.15) s'écrit:

$$\frac{d\rho_0^2(J)}{dt} = -\Gamma^{(2)} \rho_0^2(J) \quad (5.2.16)$$

La relaxation de l'alignement due à des processus isotropes implique la transformation de la distribution spatiale anisotrope de l'ensemble d'atomes de moment angulaire \vec{J} (voir la figure V.1a), dans une distribution sphérique (voir la figure V.1b), cas où l'ensemble d'atomes n'est plus aligné: $\rho_0^2(J) = 0$.

Pour la suite, il est aussi utile d'exprimer l'alignement longitudinal aussi en fonction des composantes ordinaires $\rho_{MM'}$ de la matrice densité (Nikitin 1984). La valeur moyenne de J_z^2 peut être calculée avec la formule (5.2.9):

$$\langle J_z^2 \rangle = \frac{\text{Tr}(\rho J_z^2)}{\text{Tr}(\rho)} = \frac{\sum_M \rho_{MM}(J) M^2}{\sum_M \rho_{MM}(J)} \quad (5.2.17)$$

tandis que sa valeur à l'équilibre est:

$$\langle J_z^2 \rangle_{eq} = \frac{1}{(2J+1)} \langle \vec{J}^2 \rangle_{eq} = \frac{1}{(2J+1)} J(J+1) \quad (5.2.18)$$

Prenons le cas d'un ensemble d'atomes excitées sur des sous-niveaux de structure fine avec $J = 1$. En introduisant les relations (5.2.17) et (5.2.18) dans le relation (5.2.14), on trouve que l'alignement longitudinal pour ce cas est donné par la formule:

$$J^{(2)} = \frac{\sum_M \rho_{MM}(J) M^2}{\sum_M \rho_{MM}(J)} - \frac{1}{3} J(J+1) = \frac{1}{3} \frac{\rho_{11} - 2\rho_{00} + \rho_{-1-1}}{\rho_{11} + \rho_{00} + \rho_{-1-1}} \quad (5.2.19)$$

Parce que dans l'absence d'une perturbation externe les populations sur des sous-niveaux Zeeman de même J sont égaux $\rho_{11} = \rho_{-1-1}$, on trouve que:

$$J^{(2)} = \frac{2}{3} \frac{\rho_{11} - \rho_{00}}{2\rho_{11} + \rho_{00}} \quad (5.2.20)$$

Avec ce résultat, on voit que l'alignement longitudinal peut être positif ou négatif, selon le degré de peuplement des sous-niveaux Zeeman. Par exemple, dans la figure V.1a, nous avons représenté le cas quand $J^{(2)} < 0$ ($\rho_{11} < \rho_{00}$). Sur le résultat (5.2.20) on peut voir qu'il y a deux cas limite :

$$J_{\max}^{(2)} = \frac{1}{3}, \text{ quand } \rho_{00} = 0 \text{ et} \quad (5.2.21a)$$

$$J_{\min}^{(2)} = -\frac{2}{3}, \text{ quand } \rho_{11} = 0. \quad (5.2.21b)$$

Le deuxième cas correspond à une excitation de l'ensemble d'atomes à partir d'un niveau avec $J = 0$, vers un niveau de $J = 1$, avec un rayonnement linéairement polarisée de type π .

5.3 Les sections efficaces irréductibles

Dans le but d'expliquer les processus de relaxation de l'alignement longitudinal des états atomiques dans les collisions isotropes, nous introduisons les *sections efficaces irréductibles d'ordre k*. Nous définissons deux types de sections efficaces irréductibles:

- pour le **transfert de multipôle** dans un ensemble d'atomes, qui correspondent aux transferts de population entre deux niveaux de structure fine $\alpha_i J_i$ et $\alpha_f J_f$: $\sigma_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f}^{(k)}$;

- pour la **relaxation multipolaire** dans un ensemble d'atomes excités, sur les sous-niveaux Zeeman d'un multiplet du même niveau de structure fine $\alpha_i J_i$: $\sigma_{\alpha_i J_i}^{(k)}$.

Les sections efficaces ordinaires $\bar{\sigma}_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f}$ peuvent être exprimées en fonction de sections irréductibles, par la relation suivante (voir Nikitin et Umanskii 1984, la relation (2.160), qui doit être corrigée de signe):

$$\bar{\sigma}_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f} = (-1)^{J_f - M_f + J_i - M_i} \sum_k \begin{bmatrix} J_i & J_i & k \\ M_i & -M_i & 0 \end{bmatrix} \sigma_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f}^{(k)} \begin{bmatrix} J_f & J_f & k \\ M_f & -M_f & 0 \end{bmatrix} \quad (5.3.1)$$

où k varie de 0 à $\min(2J_i, 2J_f)$. La relation inverse entre les composantes irréductibles et ordinaires de la section efficace est:

$$\sigma_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f}^{(k)} = \sum_{M_i; M_f} (-1)^{J_f - M_f + J_i - M_i} \begin{bmatrix} J_i & J_i & k \\ M_i & -M_i & 0 \end{bmatrix} \bar{\sigma}_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f} \begin{bmatrix} J_f & J_f & k \\ M_f & -M_f & 0 \end{bmatrix} \quad (5.3.2)$$

Dans l'annexe E, nous donnons l'application de ces formules pour le cas $J_i = J_f = 1$, ce qui correspondra aux expériences que nous décrirons dans le paragraphe 5.4.

L'inverse du temps de relaxation $\Gamma^{(k)}$ des composantes multipolaires $\rho_q^k(J)$ peut être défini par rapport aux sections efficaces irréductibles $\sigma_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f}^{(k)}$ et $\sigma_{\alpha_i J_i}^{(k)}$. Nous considérons

que la relaxation d'une composante multipolaire $\rho_q^k(J)$ est le résultat des processus de transfert de population induits par la collision entre les atomes de la vapeur et de l'émission spontanée. Dans ce cas, nous pouvons écrire que :

$$\Gamma^{(k)} = \Gamma_{\alpha_i J_i}^{(k)} + \Gamma_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f}^{(k)} + \frac{1}{\tau_i} \quad (5.3.3)$$

où : $\Gamma_{\alpha_i J_i}^{(k)}$ représente l'inverse du temps de relaxation multipolaire d'ordre k dû aux transferts de population entre les sous-niveaux Zeeman du même niveau de structure fine :

$$\Gamma_{\alpha_i J_i}^{(k)} = n_{He} K_{\alpha_i J_i}^{(k)} + n_{Ne} K'_{\alpha_i J_i}^{(k)} \quad (5.3.4)$$

$$\text{et } K_{\alpha_i J_i}^{(k)} = \left\langle v \sigma_{\alpha_i J_i}^{(k)} \right\rangle = v_T \sigma_{\alpha_i J_i}^{(k)} \quad (5.3.5)$$

représente le taux relaxation multipolaire dû aux collisions Ne + He (respectivement, $K'_{\alpha_i J_i}^{(k)}$ correspond aux collisions Ne + Ne);

$\Gamma_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f}^{(k)}$ représente l'inverse du temps de relaxation multipolaire d'ordre k, dû aux processus de transfert de population entre les différents niveaux de structure fine:

$$\Gamma_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f}^{(k)} = n_{He} K_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f}^{(k)} + n_{Ne} K'_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f}^{(k)} \quad (5.3.6)$$

$$\text{et } K_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f}^{(k)} = \left\langle v \sigma_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f}^{(k)} \right\rangle = v_T \sigma_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f}^{(k)} \quad (5.3.7)$$

est le taux de dépeuplement dû aux collisions Ne + He (respectivement, $K'_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f}^{(k)}$ correspond aux collisions Ne + Ne). Dans les relations (5.3.4) et (5.3.6), n_{He} et n_{Ne} représente la densité des atomes de He et respectivement de Ne, dans la cellule.

La technique de mesure de $K_{\alpha_i J_i}^{(k)}$ et $K_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f}^{(k)}$ pour les expériences que nous allons analyser dans les paragraphes suivants, est telle que les taux mesurés correspondent aux processus induits par les collisions Ne + He, uniquement.

Si $k = 2$, la relation (5.3.5) définit le taux de désalignement et si $k = 0$, la relation (5.3.7) définit le taux de dépeuplement.

5.4 Analyse de la relaxation de l'alignement longitudinal des niveaux $2p_i$ de la configuration $2p^53p$ de néon. Comparaison théorie-expérience.

A. Description des expériences

Durant les dernières quinze années, le groupe du Prof. Fujimoto à Kyoto a réalisé une série d'expériences en vapeur de mélange des divers gaz rares : Fujimoto T. et al (1982 et 1983), Fujimoto et Matsumoto (1988), Fujimoto (1992), Erman et Hishikawa (1992), Ishitani et al (1993) et Hishikawa et al (1995). Des résultats particulièrement intéressants ont été obtenues sur le système $Ne^* - He$, en appliquant la technique expérimentale de *spectroscopie de la radiation de fluorescence induite par excitation laser (LIFS)*. Ils ont fait des mesures de temps de vie des niveaux $2p_i$ de néon (Fujimoto et al 1982), ainsi que des taux de désalignement des niveaux $2p_i$ en absence d'un champ externe (Fujimoto et Matsumoto 1988 et Wakabayashi et al 1997) et en présence d'un champ magnétique faible: $B < 10$ T (Matsumoto et al 1991).

Dans ce paragraphe, nous allons décrire brièvement la technique expérimentale utilisée par le groupe de Prof. Fujimoto (voir par exemple, Fujimoto et Matsumoto 1988 et Wakabayashi et al 1997), pour faire des mesures de désalignement en absence d'un champ externe. Nous présentons dans la figure V.2, le schéma de l'expérience.

Ils ont préparé par décharge électrique les atomes de Ne sur le mélange des niveaux métastables : $1s_3$ et $1s_5$ de la configuration $2p^53s$, l'atome de He restant dans l'état fondamental. Avec de rayonnement laser linéairement polarisée (π), ils ont excité l'atome de Ne^* métastable sur un des niveaux de structure fine $2p_i$ de la configuration $2p^53p$. Les expériences que nous allons discuter ensuite correspondent à la relaxation de l'alignement des niveaux $2p_2(J=1)$ et $2p_7(J=1)$ de néon. L'excitation de ces deux niveaux a été faite à partir de niveau $1s_3(J=0)$ avec des

rayonnements de longueur d'onde $\lambda_1 = 6165 \text{ \AA}$, pour $2p_2$ et respectivement, $\lambda_2 = 6532 \text{ \AA}$, pour $2p_7$. La durée du pulse d'excitation était de 5 nsec.

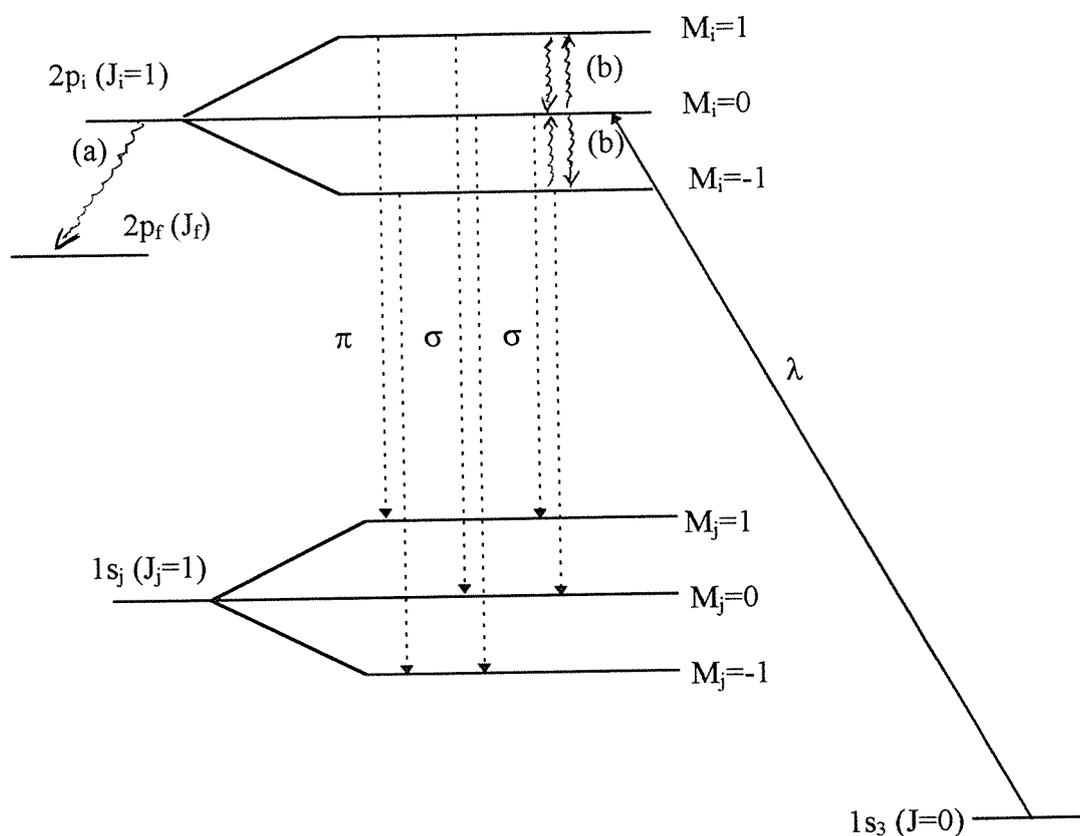


Figure V.2 Le schéma de l'expérience et les radiations émises par un multiplet Zeeman avec $J_i = 1$. Les processus (a) correspondant aux transferts de population entre deux niveaux de structure fine induits par la collision et (b) correspondent aux transferts de population entre des sous-niveaux Zeeman du même niveau de structure fine induits aussi par la collision.

Les règles de sélection font qu'uniquement les sous-niveaux Zeeman avec $M_i = 0$ aurait pu être peuplés. Nous allons noter par N_0 , la densité de population initiale. On choisit l'axe de quantification \vec{OZ} par rapport à laquelle on définit les niveaux Zeeman $|2p_i; J_i, M_i\rangle$ selon la direction du vecteur champ électrique \vec{E} , de la radiation excitatrice (on se place dans le

référentiel du photon). La symétrie axiale du processus d'excitation permet de créer alignement longitudinal (par rapport à l'axe de quantification choisi) des niveaux $2p_i$ de néon.

Une fois l'excitation terminée, l'atome de $\text{Ne}^*(2p_i)$ subit la collision avec l'atome de $\text{He}(^1S_0)$. Parce que les processus qui ont lieu dans la cellule sont isotropes, nous allons garder la même l'axe de quantification \vec{OZ} définit dans le référentiel du photon. Suite à la collision, la densité de population N_0 des atomes sur le niveau initial $|2p_i; J_i=1 M=0\rangle$ est répartie d'une part entre les sous-niveaux Zeeman du même niveau de structure fine $|2p_i; J_i=1\rangle$ et d'autre part est transférée vers d'autres niveaux de structure fine $|2p_f; J_f\rangle$ (voir la figure V.2).

La détection expérimentale consiste dans la mesure des intensités d'émission spontanée à partir des niveaux $2p_i$ et $2p_f$, vers des niveaux de la configuration $2p^53s$ du néon, dans une direction perpendiculaire à l'axe du champ électrique \vec{E} (voir la figure V.3).

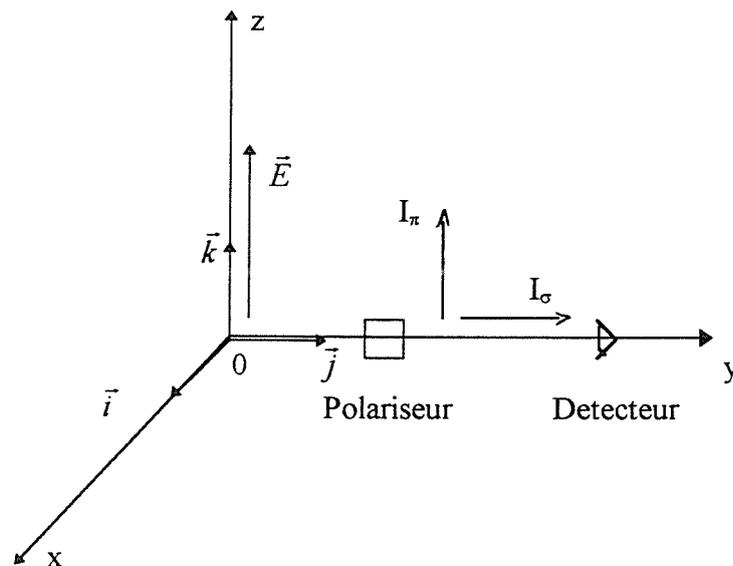


Figure V.3 Schema de détection pour l'expérience de type LIFS réalisée par le groupe de Prof. Fujimoto à Kyoto

En mettant un polariseur devant le monochromateur de détection, les expérimentateurs ont mesuré les intensités des raies linéairement polarisées de type π et σ . Nous notons ces intensités par I_π et respectivement, I_σ .

La différence entre ces deux intensités donne une information sur l'anisotropie spatiale de la distribution des niveaux $2p_i$ de néon et donc, sur l'alignement longitudinal de ces niveaux (voir Omont 1977, relation 3.52).

$$\alpha = \frac{I_\pi - I_\sigma}{I_\pi + 2I_\sigma} \quad (5.4.1)$$

Cette grandeur c'est un paramètre Stokes (voir Omont 1977, section 3.4.1). La définition (5.4.1) de l'alignement longitudinal a été aussi utilisée par Nedelec (1966). Dans l'expression de α , le dénominateur est proportionnel à la population totale des atomes sur le niveau $2p_i$. Omont (1977) donne une relation entre le facteur α et l'alignement longitudinal $\rho_0^2(J)$ (voir la relation 3.52, de son article):

$$\alpha = -\frac{\sqrt{3}\rho_0^2}{\sqrt{2}\rho_0^0} \quad (5.4.2)$$

que nous avons aussi vérifié ce résultat en appliquant le formalisme de la matrice densité pour calculer les intensités des raies détectées. Ce formalisme est présenté par Omont (1977, voir le paragraphe 3) et il a été appliqué par Hennecart (1982), pour la même géométrie de détection que celle utilisée par le groupe de Kyoto. L'idée est de caractériser la raie détectée par la trace de la matrice des photons $\phi(E)$ en considérant la matrice densité des niveaux initiaux $\rho(J)$ (voir Omont 1977, relation 3.31):

$$I_\varepsilon = \beta \text{Tr}(\phi(E)\rho(J)) = \beta \sum_{kq} (-1)^q \phi_{-q}^k(E) \rho_q^k(J) \quad (5.4.3)$$

où β dépend de la fréquence de la radiation émise, de la distance entre l'atome et la source et de la sensibilité du détecteur (voir Omont 1977, paragraphe 3.2).

Le résultat (5.4.2) montre que le paramètre Stokes α défini par les intensités des raies polarisées émises (5.4.1) donne une information directe sur l'alignement longitudinal des niveaux $2p_i$.

La méthode de détection utilisé par le groupe de Kyoto a été de type *dépendante de temps* et donc, les expérimentateurs ont pu mesurer la dépendance temporelle de paramètre Stokes α . Pour déterminer le taux de désalignement $K_{\alpha J}^{(2)}$, ils ont tracé l'évolution de la pente du $\ln[-\alpha(t)]$, en fonction de la pression partielle des atomes de He dans la cellule (voir par exemple Fujimoto et.al 1988, Matsumoto et.al 1991).

Dans la figure V.2, on présente les raies des émissions spontanées émises à partir d'un niveau $J_i = 1$, vers un niveau $1s_j$ ($J_j = 1$), qui correspondent à la détection réalisé dans les expériences du groupe de Kyoto. Concrètement, les mesures des raies pour les niveaux $2p_2$ et $2p_7$, correspondaient aux émissions spontanées vers des sous-niveaux Zeeman des niveaux $1s_2$ et respectivement, $1s_4$. Etant donné la règle de sélection (Sobelman, 1979, chapitre 9):

$$\Delta M = M_i - M_j = 0, \pm 1 \quad (5.4.4)$$

il y avait à détecter 6 raies (voir la figure V.2):

- a) Si $M_i = 0$ la règle de sélection implique que $M_j = +1, -1$ et donc, $\Delta M = -1, +1$ ce qui correspondent aux raies de type σ ;
- b) Si $M_i = 1$, les valeurs M_j sont forcément 0 et 1:
 - pour $M_i = 1$ et $M_j = 1$, on a une raie de type π ;
 - pour $M_i = 1$ et $M_j = 0$, on a une raie de type σ .
- c) Si $M_i = -1$, les valeurs M_j sont forcément 0 et -1:
 - si $M_j = 0$, on a une radiation de type σ ;
 - si $M_j = -1$, on a une radiation de type π .

Donc, au total il y a 2 *radiations de type π* et 4 *radiations de type σ* . L'intensité totale de la radiation émise est $2(I_\pi + 2I_\sigma)$.

Nous pouvons définir les intensités des raies issues des sous-niveaux Zeeman $|2p_i; J_i = 1 M_i\rangle$, comme des grandeurs proportionnelles aux densités de population des atomes

excités sur ces sous-niveaux Zeeman $2p_i$ (qu'on note ensuite par n_i), la probabilité d'émission spontanée (A_{ij}) entre les sous-niveaux Zeeman des deux niveaux de structure fine $2p_i$ et $1s_j$ et la sensibilité spectrale du détecteur qui pour une raie de pulsation ω_{ij} , notons par $S_{\omega_{ij}}$:

$$I_{ij} = n_i A_{ij} S_{\omega_{ij}} \quad (5.4.5)$$

Nous considérons que les pulsations ω_{ij} des photons émis sont égales. Dans ce cas, on peut considérer que la probabilité d'émission spontanée A_{ij} est la même quelque soit les sous-niveaux Zeeman impliqués dans la transition. Nous allons noter tout simplement la probabilité d'émission par A . Dans notre cas, il est raisonnable de considérer que la sensibilité spectrale S du détecteur est la même quelque soit la radiation ω_{ij} . En conséquence, on peut écrire que:

$$I_{\pi} = (n_+ + n_-) A S \quad (5.4.6a)$$

$$I_{\sigma} = (n_+ + n_0) A S = (n_- + n_0) A S \quad (5.4.6b)$$

où n_0 , n_+ et n_- sont les densités de population des atomes sur les sous-niveaux Zeeman avec $M_i = 0$, $+1$ et respectivement -1 , de niveau $2p_i$. En remplaçant les relations (5.4.6a) et (5.4.6b), on trouve que:

$$\alpha = \frac{n_+ + n_- - (n_- + n_0)}{2(n_+ + n_- + n_0)} = \frac{n_+ - n_0}{2(n_+ + n_- + n_0)} \quad (5.4.7)$$

Dans ce résultat, nous avons tenu compte du fait que les densités de population des atomes excités sur les sous-niveaux Zeeman avec $M_i = 1$ et -1 sont égales : $n_+ = n_-$.

La formule (5.4.7) est très importante parce qu'elle permet de calculer théoriquement la dépendance temporelle de facteur α , à la condition de connaître l'évolution temporelle des densités de populations des sous-niveaux Zeeman.

On peut arriver au résultat (5.4.7), en remplaçant directement dans la formule (5.4.2), les composantes irréductibles de la matrice densité avec ses composantes ordinaires (voir la formule 5.2.8) et compte tenant que les éléments $\rho_{MM}(J)$ sont proportionnels avec les densités de population des atomes excités sur les sous-niveaux Zeeman correspondants..

Au début des années '70, Carrington et Corney (1971a et 1972) ont aussi étudié de point de vue expérimental le problème de la relaxation de l'alignement des niveaux excités $2p_i$ des atomes de néon, mais avec une méthode de détection basée sur l'effet Hanle. Dans la figure V.4, nous présentons le schéma de principe de leurs dispositif expérimental: un champ magnétique \vec{B} (faible) est placé perpendiculairement sur l'axe de champ électrique excitateur et le long de la direction de détection.

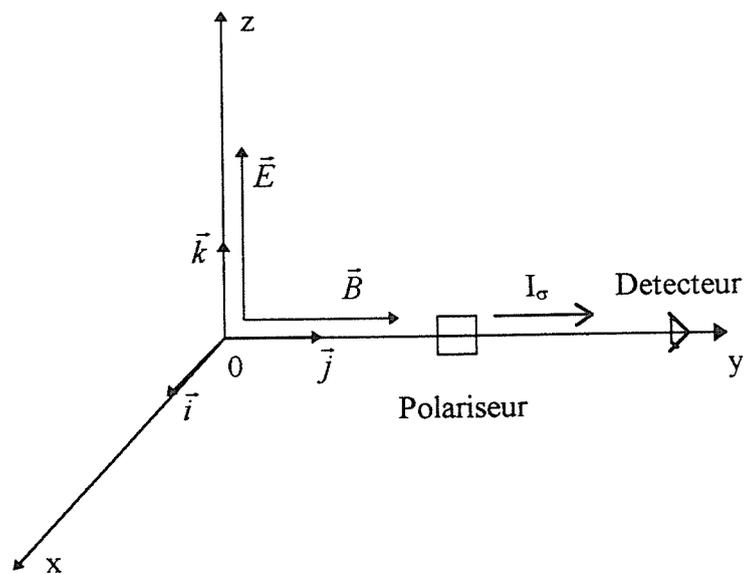


Figure V.4 Schéma de principe pour l'expérience basée sur l'effet Hanle dans la géométrie de Carrington et Corney (1971a) et Hennecart (1982); I_σ montre la polarisation de la raie détectée.

Le principe de la méthode consiste à exciter les atomes avec une radiation polarisée et d'analyser la raie de fluorescence émettent par les atomes dans un champ magnétique \vec{B} faible (de quelques gauss) et variable. La raie de fluorescence est a priori très fortement polarisée, mais cette polarisation est détruite par le champ magnétique. Donc, nous avons une dépolarisation magnétique (ou l'effet Hanle) de la raie de fluorescence. Le signal détecté le long de l'axe Oy a

une distribution de type Lorentz. C'est une radiation linéairement polarisée de type σ . Sa largeur à mi-hauteur ΔH_{12} permettait de calculer le temps de relaxation de l'alignement longitudinal:

$$\frac{1}{\Gamma^{(2)}} = \frac{\hbar}{g_{J_i} \mu_B \Delta H_{12}} \quad (5.4.8)$$

où g_{J_i} est le facteur de Landé pour le niveau J_i et μ_B est le magnéton Bohr. Par l'analyse de la variation de la largeur ΔH_{12} en fonction de la pression partielle de He dans la cellule, ils ont pu extraire le taux de relaxation de l'alignement.

Fujimoto et Matsumoto (1988) ont repris cette méthode de détection dans le but de mesurer le taux de relaxation de l'alignement et de comparer avec leurs résultats obtenus par la méthode LIFS. Ils ont observé une différence entre les résultats des deux méthodes et ils sont arrivés à la conclusion que la méthode Hanle permet de mesurer la somme des taux de désalignement et de dépeuplement, tandis que par la méthode LIFS, on peut mesurer uniquement le désalignement. Dans le paragraphe 5.4C, nous allons discuter de cette observation de Fujimoto et Matsumoto (1988), par une comparaison entre nos calculs et les résultats des deux types d'expériences.

Hennecart (1982) a utilisé aussi une technique basée sur l'effet Hanle pour mesurer les taux de transfert d'alignement entre des niveaux de structure fine du néon. Nous discuterons de ce problème dans le paragraphe 5.5.

B. Evolution temporelle des populations des atomes excités sur des sous-niveaux du même niveau de structure fine

Dans ce paragraphe, nous allons analyser l'évolution temporelle de la population du chaque état Zeeman $|2p_i; J_i M_i\rangle$ qui appartient au même état de structure fine $|2p_i; J_i\rangle$, en considérant tous les processus élémentaires qui peuvent jouer un rôle important dans le peuplement et le dépeuplement de cet état. Concrètement, nous allons considérer:

- les processus de transfert de population entre les sous-niveaux Zeeman $|2p_i; J_i M_i\rangle$;
- le dépeuplement de l'état de structure fine $|2p_i; J_i\rangle$ auquel il appartient, par transfert de population vers d'autres niveaux de structure fine $|2p_f; J_f\rangle$ de la même configuration électronique;
- la désexcitation radiative des sous-niveaux Zeeman étudiés.

On va négliger le repeuplement du niveau $|2p_i; J_i\rangle$ par transfert de population à partir d'autres niveaux de structure fine $|2p_f; J_f\rangle$, ainsi que le dépeuplement vers des états de structure fine d'autres configurations de néon.

Parce que nous voulons décrire l'expérience de groupe de Kyoto: Fujimoto et Matsumoto (1988), Matsumoto et.al 1991) et Wakabayashi et.al (1997), nous allons considérer uniquement le cas d'un niveau de structure fine avec $J_i = 1$. En conséquence, l'évolution en temps d'un sous-niveau Zeeman $|2p_i; J_i M_i\rangle$ peut être étudiée avec l'équation différentielle suivante:

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = -n_i \left[\frac{1}{\tau_i} + \sum_{j \neq i} \frac{1}{\Theta_{ij}} + \sum_{f \neq i} \frac{1}{Z_{if}} \right] + \sum_{k \neq i} \left(n_k \frac{1}{\Theta_{ki}} \right) \quad (5.4.9)$$

où: τ_i est le temps de vie de l'état Zeeman $|2p_i; J_i M_i\rangle$,

Θ_{ij} est le temps de relaxation dû au transfert de population à partir d'un sous-niveau Zeeman $|2p_i; J_i M_i\rangle$, vers un autre sous-niveau Zeeman $|2p_i; J_i M_j\rangle$ et qui est induit par la collision entre $\text{Ne}^*(2p_i)$ et $\text{He}(^1S_0)$. Il est défini par la relation:

$$\frac{1}{\Theta_{ij}} = n_{\text{He}} v_T \bar{\sigma}_{i \rightarrow j} \quad (5.4.10)$$

où $\bar{\sigma}_{i \rightarrow j}$ est la section de transfert de population entre les sous-niveaux Zeeman $|2p_i; J_i M_i\rangle$ et $|2p_i; J_i M_j\rangle$.

z_{if} représente le temps de relaxation du niveau de structure fine $|2p_i; J_i\rangle$ dû au transfert de population vers un autre niveau de structure fine $|2p_f; J_f\rangle$. Ce temps ne dépend pas des sous-niveaux Zeeman du même niveau de structure fine. Nous allons noter ensuite: $\sum_{f \neq i} \frac{1}{z_{if}} = \frac{1}{z}$.

Dans le cas $J_i = 1$, nous avons trois équations différentielles couplées de type (5.4.9). On va utiliser pour les indices de la densité d'état n_i des trois niveaux Zeeman ($M = 0, +1$ et -1), ainsi que des temps de vie, la notation $i = 0, +$ et $-$. Pour les temps de relaxation Θ_{ij} , on va mettre comme indices les valeurs des projections de M des niveaux impliqués. Concrètement, nous devons résoudre le système des équations couplées suivant:

$$\frac{dn_+}{dt} = -n_+ \left[\frac{1}{\tau_+} + \frac{1}{\Theta_{10}} + \frac{1}{\Theta_{1-1}} + \frac{1}{z} \right] + \frac{n_0}{\Theta_{01}} + \frac{n_-}{\Theta_{-11}} \quad (5.4.11a)$$

$$\frac{dn_0}{dt} = -n_0 \left[\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\Theta_{01}} + \frac{1}{\Theta_{0-1}} + \frac{1}{z} \right] + \frac{n_+}{\Theta_{10}} + \frac{n_-}{\Theta_{-10}} \quad (5.4.11b)$$

$$\frac{dn_-}{dt} = -n_- \left[\frac{1}{\tau_-} + \frac{1}{\Theta_{-11}} + \frac{1}{\Theta_{-10}} + \frac{1}{z} \right] + \frac{n_+}{\Theta_{1-1}} + \frac{n_0}{\Theta_{0-1}} \quad (5.4.11c)$$

Les relations de symétrie entre les sections efficaces ordinaires (E.4) impliquent des relations suivantes entre les temps de relaxation:

$$\frac{1}{\Theta_{10}} = \frac{1}{\Theta_{0-1}} = \frac{1}{\Theta_{10}} = \frac{1}{\Theta_{-10}} \quad (5.4.12a)$$

$$\frac{1}{\Theta_{11}} = \frac{1}{\Theta_{-1-1}} \quad (5.4.12b)$$

$$\frac{1}{\Theta_{1-1}} = \frac{1}{\Theta_{-11}} \quad (5.4.12c)$$

ce qui permet de simplifier le système des équations couplées (5.4.11). D'autre part, on peut considérer que le temps de vie des sous-niveaux Zeeman du même niveau de structure fine est le même et qu'il est égal avec le temps de vie du niveau de structure fine (qu'on note par τ). En conséquence, on peut encore simplifier les équations (5.4.11), par l'introduction de la notation:

$$\frac{1}{\Pi} \stackrel{\text{notation}}{=} \frac{1}{\tau} + \frac{1}{z} \quad (5.4.13)$$

En conséquence, on peut écrire:

$$\frac{dn_+}{dt} = -n_+ \left[\frac{1}{\Pi} + \frac{1}{\Theta_{10}} + \frac{1}{\Theta_{1-1}} \right] + \frac{n_0}{\Theta_{10}} + \frac{n_-}{\Theta_{1-1}} \quad (5.4.14a)$$

$$\frac{dn_0}{dt} = -n_0 \left[\frac{1}{\Pi} + \frac{2}{\Theta_{10}} \right] + \frac{n_+}{\Theta_{10}} + \frac{n_-}{\Theta_{10}} \quad (5.4.14b)$$

$$\frac{dn_-}{dt} = -n_- \left[\frac{1}{\Pi} + \frac{1}{\Theta_{10}} + \frac{1}{\Theta_{1-1}} \right] + \frac{n_+}{\Theta_{1-1}} + \frac{n_0}{\Theta_{10}} \quad (5.4.14c)$$

Si on additionne les équations (5.4.14a) et (5.4.14c) et on note la somme de la densité de population sur les niveaux $M = +1$ et -1 , par N :

$$N = n_+ + n_- \quad (5.4.15)$$

on trouve que:

$$\frac{dN}{dt} = - \left(\frac{1}{\Pi} + \frac{1}{\Theta_{10}} \right) N + \frac{2}{\Theta_{10}} n_0 \quad (5.4.16a)$$

et
$$\frac{dn_0}{dt} = -\left(\frac{1}{\Pi} + \frac{2}{\Theta_{10}}\right)n_0 + \frac{N}{\Theta_{10}} \quad (5.4.16b)$$

De la dernière équation, nous extrayons:

$$N = \Theta_{10} \frac{dn_0}{dt} + \left(\frac{\Theta_{10}}{\Pi} + 2\right)n_0 \quad (5.4.17)$$

et nous calculons la dérivée en fonction de temps de N:

$$\frac{dN}{dt} = \Theta_{10} \frac{d^2 n_0}{dt^2} + \left(\frac{\Theta_{10}}{\Pi} + 2\right) \frac{dn_0}{dt} \quad (5.4.18)$$

Si on introduit les équations (5.4.17) et (5.4.17) dans l'équation (5.4.16a), on trouve que:

$$\frac{d^2 n_0}{dt^2} + \left(\frac{2}{\Pi} + \frac{3}{\Theta_{10}}\right) \frac{dn_0}{dt} + \left(\frac{1}{\Pi} + \frac{1}{\Theta_{10}}\right) \left(\frac{1}{\Pi} + \frac{2}{\Theta_{10}}\right) n_0 - \frac{2}{\Theta_{10}^2} n_0 = 0 \quad (5.4.19)$$

Par le regroupement des termes, on obtient l'équation différentielle d'ordre 2 suivante:

$$\frac{d^2 n_0}{dt^2} + \left(\frac{2}{\Pi} + \frac{3}{\Theta_{10}}\right) \frac{dn_0}{dt} + \frac{1}{\Pi} \left(\frac{1}{\Pi} + \frac{3}{\Theta_{10}}\right) n_0 = 0 \quad (5.4.20)$$

qu'on doit résoudre. On cherche d'abord une solution particulière de la forme:

$$n_0 = \exp(\lambda t) \quad (5.4.21)$$

Pour déterminer λ , on introduit la solution (5.4.21), dans l'équation (5.4.20) et on trouve l'équation d'ordre 2 suivante:

$$\lambda^2 + \left(\frac{2}{\Pi} + \frac{3}{\Theta_{10}}\right) \lambda + \frac{1}{\Pi} \left(\frac{1}{\Pi} + \frac{3}{\Theta_{10}}\right) = 0 \quad (5.4.22)$$

qui a les solutions:

$$\lambda_1 = -\frac{1}{\Pi} - \frac{3}{\Theta_{10}} \quad (5.4.23a)$$

$$\lambda_2 = -\frac{1}{\Pi} \quad (5.4.23b)$$

La solution générale de l'équation (5.4.20) est une combinaison linéaire des solutions de type (5.4.21) en considérant les deux valeurs de λ que nous avons trouvés:

$$n_0 = a \exp(\lambda_1 t) + b \exp(\lambda_2 t) \quad (5.4.24)$$

Donc on a:

$$n_0 = a \exp\left[\left(-\frac{1}{\Pi} - \frac{3}{\Theta_{10}}\right)t\right] + b \exp\left(-\frac{t}{\Pi}\right) \quad (5.4.25)$$

Pour déterminer les valeurs des constantes a et b, nous imposons les conditions initiales, au moment $t = 0$ (qui correspond à la fin de l'excitation laser). A $t = 0$, sur l'état Zeeman $|2p_i; J_i M_i = 0\rangle$, il y aura une densité de population N_0 :

$$n_0(t=0) = a + b = N_0 \quad (5.4.26)$$

tandis que les autres deux sous-niveaux Zeeman ne sont pas peuplés:

$$N(t=0) = n_-(t=0) + n_+(t=0) = 0 \quad (5.4.27)$$

Pour déterminer les constantes a et b, nous allons considérer l'équation (5.4.26) et nous allons construire une deuxième équation avec (5.4.17) et (5.4.24):

$$N = \Theta_{10} \left\{ a \left[\left(-\frac{1}{\Pi} - \frac{3}{\Theta_{10}}\right) \exp\left[\left(-\frac{1}{\Pi} - \frac{3}{\Theta_{10}}\right)t\right] - \frac{b}{\Pi} \exp\left(-\frac{t}{\Pi}\right) \right] + \right. \\ \left. \left(\frac{\Theta_{10}}{\Pi} + 2\right) a \exp\left[\left(-\frac{1}{\Pi} - \frac{3}{\Theta_{10}}\right)t\right] + \left(\frac{\Theta_{10}}{\Pi} + 2\right) b \exp\left(-\frac{t}{\Pi}\right) \right\} \quad (5.4.28)$$

Pour $t = 0$, l'équation (5.4.28) donne:

$$-a + 2b = 0 \quad (5.4.29)$$

Avec les équations (5.4.26) et (5.4.29), on peut extraire immédiatement les coefficients a et b:

$$\begin{cases} b = \frac{N_0}{3} \\ a = \frac{2}{3} N_0 \end{cases} \quad (5.4.30)$$

Avec ces résultats, la solution de l'équation (5.4.25) prend la forme:

$$n_0(t) = \frac{2}{3} N_0 \exp\left[\left(-\frac{1}{\Pi} - \frac{3}{\Theta_{10}}\right)t\right] + \frac{1}{3} N_0 \exp\left(-\frac{t}{\Pi}\right) \quad (5.4.31)$$

Ce résultat donne l'évolution en temps de la densité de population des atomes sur des sous-niveaux Zeeman avec $M_i = 0$.

Les densités de population des atomes excités sur les autres deux sous-niveaux Zeeman sont égales:

$$n_+(t) = n_-(t) = \frac{N(t)}{2} \quad (5.4.32)$$

En introduisant les coefficients a et b donnés dans (5.4.30), la densité de population totale N sur les sous-niveaux Zeeman avec $M_i = +1$ et -1 , dans la relation (5.4.28), on trouve que:

$$N(t) = \frac{2}{3} N_0 \exp\left(-\frac{t}{\Pi}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{3}{\Theta_{10}} t\right) \right] \quad (5.4.33)$$

La densité totale de population sur le multiplet Zeeman selon le temps est:

$$N_{J_i=1}(t) = n_+(t) + n_-(t) + n_0(t) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\Pi}\right) \quad (5.4.34)$$

Ce résultat montre que la densité totale de population d'un multiplet Zeeman $|2p_i; J_i M_i\rangle$ varie comme une fonction exponentielle décroissante avec la somme de l'inverse du temps de vie et du temps de relaxation dû au dépeuplement du niveau de structure fine $|2p_i; J_i\rangle$.

Avec les résultats (5.4.31), (5.4.32) et (5.4.34), nous pouvons calculer la dépendance du paramètre Stokes α (voir la relation 5.4.7), en fonction de temps:

$$\alpha = \frac{n_+ - n_0}{2(n_+ + n_- + n_0)} = -\frac{1}{2} \exp\left(-\frac{3}{\Theta_{10}} t\right) \quad (5.4.35)$$

La pente de $\ln[-\alpha(t)]$ donne le temps de relaxation Θ_{10} dû au transfert de population entre deux sous-niveaux Zeeman, avec $M_i = 0$ et 1 , de même J_i . Compte tenant de la définition (5.4.10) de Θ_{10} et en variant la densité d'atomes de He dans la cellule, par la variation de la pression partielle (p_{He}) des atomes de He : $n_{He} = \frac{p_{He}}{k_B T}$, on peut extraire le taux de désalignement $K_{2p_i}^{(2)}$

par le calcul du taux de transfert de population entre les sous-niveaux Zeeman $|2p_i; J_i M_i = 0\rangle$ et $|2p_i; J_i M_i = 1\rangle$ (qui est égal avec $v_T \bar{\sigma}_{10}$) et appliquant l'équation (E.3b), pour calculer la section irréductible d'ordre deux: $\sigma_{2p_i}^{(2)}$.

Dans la relation (E.3b), il y a aussi la section efficace irréductible $\sigma_{2p_i}^{(0)}$. Nous calculons ensuite sa valeur. Pour cela nous considérons l'équation de relaxation des composantes irréductibles de la matrice densité (5.2.15) pour l'ordre $k = 0$ et pour $q = 0$:

$$\frac{d\rho_0^0(J_i)}{dt} = -\Gamma^{(0)} \rho_0^0(J_i) \quad (5.4.36)$$

dans le but d'évaluer les temps de relaxation $\Gamma^{(0)}$. Si on calcule la dérivée en fonction de temps de la population totale du niveau de structure fine : $N_{J_i=1}$ (qui représente en effet la composante ρ_0^0 , voir le paragraphe 5.2) donnée par la relation (5.4.34), on trouve que:

$$\frac{d\rho_0^0(J_i)}{dt} = -\frac{1}{\Pi} \rho_0^0(J_i) = \left(-\frac{1}{\tau} - \frac{1}{z}\right) \rho_0^0(J_i) \quad (5.4.37)$$

et si on compare avec l'équation (5.4.36), nous trouvons que l'inverse du temps de relaxation de la population d'un niveau de structure fine avec $J_i = 1$ est:

$$\Gamma^{(0)} = \frac{1}{\tau} + \sum_{J_f \neq J_i} n_{He} v_T \sigma_{J_i \rightarrow J_f}^{(0)} = \frac{1}{\tau} + \Gamma_{2p_i \rightarrow 2p_f}^{(0)} \quad (5.4.38)$$

Si on compare (5.4.38) avec la forme générale de $\Gamma^{(0)}$ donnée par la définition (5.3.3), en considérant le cas $k = 0$:

$$\Gamma^{(0)} = \frac{1}{\tau} + \Gamma_{2p_i}^{(0)} + \Gamma_{2p_i \rightarrow 2p_f}^{(0)} \quad (5.4.39)$$

résulte que $\Gamma_{2p_i}^{(0)} = 0$ et via la relation (5.3.5), aussi que: $\sigma_{2p_i}^{(0)} = 0$ (5.4.40)

Au contraire, en comparant les relations (5.4.38) et (5.4.39) on voit que :

$$\sigma_{J_i \rightarrow J_f}^{(0)} \neq 0 \quad (5.4.41)$$

Si nous calculons la dérivée du paramètre Stokes α (donné par la relation (5.4.35)) en fonction de temps et nous comparons le résultat avec l'équation d'évolution de l'alignement longitudinal (5.2.16), on trouve l'équation suivante:

$$\frac{d\rho_0^2(J_i)}{dt} = -\frac{3}{\Theta_{10}}\rho_0^2(J_i) \quad (5.4.42)$$

et donc, l'inverse du temps de relaxation de l'alignement longitudinal est:

$$\Gamma^{(2)} = \frac{3}{\Theta_{10}} = 3n_{He} v_T \bar{\sigma}_{10} \quad (5.4.43)$$

Etant donné que le paramètre Stokes α est défini uniquement par la relaxation du multipôle d'ordre 2, dans un multiplet Zeeman du même niveau de structure fine J_i , en appliquant la définition (5.3.3) de $\Gamma^{(k)}$, pour l'ordre $k = 2$ on trouve que:

$$\Gamma^{(2)} = n_{He} K_{2p_i}^{(2)} = n_{He} v_T \sigma_{2p_i}^{(2)} \quad (5.4.44)$$

En comparant les relations (5.4.43) et (5.4.44), on obtient une relation entre la section efficace de désalignement $\sigma_{2p_i}^{(2)}$ et celle du transfert de population entre les sous-niveaux Zeeman $M = 0$ et $M' = 1$:

$$\sigma_{2p_i}^{(2)} = 3\bar{\sigma}_{10} \quad (5.4.45)$$

Les résultats (5.4.35) et (5.4.45) sont très importants parce qu'ils montrent que la mesure du paramètre Stokes α permet de déterminer directement la section de désalignement qui est *indépendante* de processus de dépeuplement du niveau de structure fine analysé, vers d'autres niveaux de structure fine. Nous rappelons que par la méthode LIFS, le groupe de Kyoto a mesuré le paramètre Stokes α .

Dans le paragraphe 5.4C, nous allons présenter (sous forme d'un preprint d'un article soumis à *J.Phys.B*), la comparaison entre nos calculs quantiques et les expériences du groupe de

Kyoto (Fujimoto et Matsumoto 1988 et Wakabayashi et.al 1997), ainsi que de Carrington et Corney (1971a) sur la relaxation de l'alignement longitudinal.

Quantal calculations for alignment relaxation in $\text{Ne}^*(2p^5 3p) + \text{He}$ collisions

Cristian Bahrim,

Laboratoire Aimé Cotton, bâtiment 505 Campus d'Orsay, 91405 Orsay Cedex FRANCE
and Laser Department, National Institute for Laser, Plasma and Radiation, 76900 Bucarest-Magurele, ROMANIA

Hélène Kucal

Laboratoire de Spectroscopie Atomique, ISMRA, Université de Caen,
boulevard du maréchal Juin, 14034 Caen, FRANCE

Olivier Dulieu and Françoise Masnou-Seeuws

Laboratoire Aimé Cotton, bâtiment 505 Campus d'Orsay, 91405 Orsay Cedex, FRANCE.

Abstract

The cross sections and rate coefficients for disalignment, depopulation, and alignment destruction of the $2p_2$ and $2p_7$ levels in the $2p^5 3p$ configuration of Ne due to collisions with ground state He are computed in the framework of quantal close-coupling calculations. Good agreement is obtained with laser induced fluorescence experiments of Wakabayashi et al (1997) for the temperature dependence of the disalignment rate in the 40K-650K range. The different behaviour of the disalignment cross section, which varies as $T^{0.62}$ for the $2p_2$ level and $T^{-0.195}$ for the $2p_7$ level is attributed to the importance of rotation effects in the first case, due to a more repulsive potential. Early measurements of Carrington and Corney (1971a) for the alignment destruction cross section are also reproduced by the present theoretical results.

1. Introduction

Since the beginning of the 80's, much experimental and theoretical investigation has been devoted to the study of intramultiplet mixing and depolarization in collisions involving excited rare gases, in particular for the $\text{Ne}^* + \text{He}$ system (see Beijerinck, 1989, Devderiani et al, 1992, and references therein). A large number of data is available, and a very good agreement is found between measurements of absolute total cross sections for intramultiplet transitions in $\text{Ne}^*(2p^5 3p)$ (Manders et al, 1988) and theoretical determination based upon model potential calculations for the interaction. The polarization effects have been studied both in beam (Beijerinck, 1989) and in cell experiments (Kazantsev, 1983). However, detailed theoretical interpretation using accurate potentials and quantal close-coupling calculations has been developed only in the first case (Manders et al, 1989, Bahrim et al, 1997), showing excellent agreement with experiment.

Studies of collision effects in a vapor irradiated with polarized light have been performed in the 70's in connection with optical pumping experiments : most theoretical models have been developed for fine structure transitions within the resonance doublet of the alkali atoms due to collisions with ground state rare gases (Nikitin and Umanskii, 1984). In that case, two fine structure levels and 6 sublevels have to be considered. In contrast, the $\text{Ne}^*(2p^5 3p) + \text{He}$ system is a prototype for studies of collisional depolarization and angular decoupling, in a complex case where many channels are open. In the case of cell experiments, the few theoretical treatments that are available (Carrington and Corney, 1971b, Zagrebin and Lednev, 1991) use a very simple model both for the description of the interaction between the two atoms and for the treatment of the dynamics.

A revival of interest for depolarizing collision came from experiments involving cold atoms. Many exit channels have to be considered as the hyperfine splitting in the ground state of the colliding atoms is no longer negligible compared to the kinetic energy. The presence of a magnetic field is often influencing the collision process.

It seems therefore worthwhile to discuss whether the elaborate quantal calculations developed by Bahrim et al (1997) (hereafter referred to as paper I) can give new insight into the interpretation of the experiments performed by the Kyoto group (Ishitani et al, 1993, Wakabayashi et al, 1997) where the cross sections for the disalignment of the $2p_2$ and $2p_7$ levels of $\text{Ne}^*(2p^5 3p)$ have been measured as a function of temperature. In the same group, the magnetic field

dependence of those cross sections was also studied (Matsumoto et al, 1991). The interpretation of the discrepancies of the measured disalignment cross sections with the earlier values of Carrington et al (1971a) should be confirmed. That were attributed by Fujimoto and Matsumoto (1988) to a difference in the physical quantity which is measured by two different methods : one is measuring the desalignment rates (Fujimoto and Matsumoto, 1988), the other one measuring the sum of disalignment and depopulation (Carrington et al, 1971a). Finally, the interpretation of the temperature dependence of the disalignment cross section should also be discussed, as the experiments find a positive slope in the $2p_2$ case and a negative slope in the $2p_7$ case. The aim of the present paper is to report calculations of disalignment cross sections and discuss the sensitivity of the results to the collision model.

2. Collision model and close-coupling calculations.

We shall give here only a brief summary of the collision model, which has been extensively described by Bahrim et al (1997).

The Hamiltonian may be written :

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathbf{T}(\mathbf{R}) + \mathbf{H}_{\text{at}}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{\text{int}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1)$$

where \mathbf{R} is the distance between the two nuclei and \mathbf{r} the distance between the 3p electron and the Ne^+ core. The operators $\mathbf{T}(\mathbf{R})$, $\mathbf{H}_{\text{at}}(\mathbf{r})$ and $\mathbf{V}_{\text{int}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ are respectively the kinetic energy of the relative motion of the nuclei, the electronic Hamiltonian of the two separate atoms, and their mutual interaction. We have used as a basis set for electronic functions the eigenfunctions of $\mathbf{H}_{\text{at}}(\mathbf{r})$ for the various sublevels of the $2p^5 3p$ configuration, and computed the matrix elements of $\mathbf{V}_{\text{int}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ in the framework of the model potential calculations of Hennecart and Masnou-Seeuws (1985). The core-core interaction, included in the $\mathbf{V}_{\text{int}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ operator, is represented by a polarization term at long range and at short range by an empirical term which has been fitted to the spectroscopy experiments of Dabrowski and Herzberg (1978) and is strongly repulsive for $R \leq 3a_0$ (where $1a_0 = 0.529177 \cdot 10^{-8}$ cm). The total wave function is then developed on the 36 electronic wavefunctions corresponding to the set of $2p_1 - 2p_{10}$ levels, and on eigenfunctions of the total angular momentum \mathbf{P} and its projection P_z on the quantization axis.

The coupled equations are then solved numerically using the multichannel log-derivative method of Johnson (1975). The incoming channel is one magnetic sublevel of the $2p_2$ and $2p_7$ neon levels. Both open and closed channels are included in the calculations. The energy range considered varies from 0.1 meV till 300 meV, and it corresponds to calculations for temperatures in cell between 40K et 650K. For each collision energy, the transformation from a body-fixed rotating frame where numerical calculations are easier, to a space-fixed frame is performed. to extract the S matrix following the general method described in paper I. In the present paper, we are effectively using the procedure described in there to treat the close channels by identifying the asymptotic wave function (and its first derivative) with modified Bessel functions of first and third kinds (together with their first derivatives).

The unpolarized cross section $\sigma_{2p_i;J_i \rightarrow 2p_f;J_f}(E)$ for population transfer between two levels has been defined in formula (21) of paper I. In the present work, we have also computed a cross section that may be called either cross section for alignment relaxation (Nikitin and Umanskii, 1984) or disalignment cross section (Fujimoto and Matsumoto, 1988) for the $2p_2$ and $2p_7$ levels as :

$$\sigma_{2p_i;J_i=1}^{(2)}(E) = 3\sigma_{2p_i;J_i=1,M_i=1 \rightarrow 2p_i;J_i=1,M_f=0}(E) \quad (2)$$

where we have defined for isotropic collisions in a cell experiment the cross section:

$$\sigma_{\alpha_i J_i M_i \rightarrow \alpha_f J_f M_f} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{N=|P-J_i|}^{P+J_i} \sum_{M_N=-N}^N \sum_{N'=|P-J_f|}^{P+J_f} \sum_{M_N'=-N'}^{N'} \left| \sum_{P=P_{min}}^{\infty} \sum_{M_P=-P}^P \begin{bmatrix} N & J_i & P \\ M_N & M_i & M_P \end{bmatrix} T_{J_f, N'; J_i, N}^P \begin{bmatrix} N' & J_f & P \\ M_N' & M_f & M_P \end{bmatrix} \right|^2 \quad (3)$$

In (3), μ is the reduced mass, $J_i = 1$ and M_i ($J_f = 1$ and M_f) the quantum numbers associated to the electronic angular momentum \mathbf{J} and its projection on the fixed quantization axis for the initial (final) state. N, M_N , P, M_P are the quantum numbers associated to the angular momentum \mathbf{N} of the relative motion of the nuclei and its projection, and to $\mathbf{P} = \mathbf{N} + \mathbf{J}$ and its projection.

In order to check the collision mechanism and the influence of the short range repulsive core-core potential, we also have performed calculations neglecting rotational coupling. It means

in calculations with the Hamiltonian (Eq.1) written in a rotating frame linked to the internuclear axis the non diagonal part of the rotation term in the operator $\mathbf{T}(\mathbf{R})$ is neglected.

The comparison with experimental results in a cell at temperature T requires averaging over Maxwell-Boltzmann relative velocity distribution, so that we define a rate coefficient for population transfer as:

$$K_{2p_i \rightarrow 2p_f}(T) = \int \sigma_{2p_i; J_i \rightarrow 2p_f; J_f}(E) \sqrt{(2E/\mu)} f(E) dE \quad (4)$$

The depopulation rate $K_{2p_i}^D(T)$ is obtained by summing over all possible final levels as :

$$K_{2p_i}^D(T) = \sum_{f \neq i} K_{2p_i \rightarrow 2p_f}(T) \quad (5)$$

Similarly, we define a rate $K_{2p_i}^{(2)}(T)$ for disalignment of level $2p_i$ as :

$$K_{2p_i}^{(2)}(T) = \int \sigma_{2p_i}^{(2)}(E) \sqrt{(2E/\mu)} f(E) dE \quad (6)$$

and an average disalignment cross section as :

$$\bar{\sigma}_{2p_i}^{(2)}(T) = K_{2p_i}^{(2)}(T) / \bar{v} \quad (7)$$

where \bar{v} is the average velocity and has a temperature dependence like $T^{0.5}$.

Finally, in order to compare with experimental results using the Hanle effect which were obtained by Carrington and Corney (1971a), we have computed an alignment destruction rate as the sum :

$$K_{2p_i}^{des}(T) = K_{2p_i}^D(T) + K_{2p_i}^{(2)}(T)$$

and an average alignment destruction cross section as :

$$\bar{\sigma}_{2p_i}^{des}(E) = K_{2p_i}^{des}(T) / \bar{v} \quad (8)$$

3 Results and discussion

We display in the Table our results for the disalignment rate $K_{2p_i}^{(2)}(T)$, the depopulation rate $K_{2p_i}^D(T)$ and their sum for three different temperatures. We are comparing them to the

experimental data of Carrington et al (1971a) where the Hanle effect has been used to measure the alignment destruction rate and to the experimental data of Fujimoto and Matsumoto (1988), where the disalignment and depopulation rates have been measured using laser induced fluorescence spectroscopy (LIFS) .

For the $2p_2$ level, our results for the disalignment rate seem in excellent agreement with the measurements of Fujimoto and Matsumoto (1988). At thermal energies, we find a population transfer rate larger than the experimental one by a factor of 2, so that the alignment destruction rate is slightly larger than the LIFS experimental result but is nearly within the error bar of the result obtained with Hanle effect. Good agreement with the measurement of Carrington et al, 1971a at 85K is also obtained.

For the $2p_7$ level, the computed disalignment cross section is 30% above the LIFS value, and so is the population transfer result. The disalignment destruction rate is therefore larger than the value measured in the LIFS experiment, while it is in good agreement with the value measured by Hanle effect both at thermal and low temperature.

It is also interesting to compare our results with existing estimation within a simple semiclassical model using the matching method with sudden change of coupling (Zagrebin and Lednev, 1991). We give their results which are an upper limit for the alignment destruction rate (see Table I).

The temperature variation of the disalignment rate $K_{2p_i}^{(2)}(T)$ is presented in Fig.1 in comparison with recent experimental data by Wakabayashi et al (1997) and the two sets of results can be considered in excellent agreement. The two rates can be fitted by the functions $0.711 \times T^{0.3}$ for $2p_7$ level and respectively, $0.0028 \times T^{1.12}$ for $2p_2$ level, and the temperature dependence is therefore different in the two cases. In Fig.2, the calculated disalignment cross section $\bar{\sigma}_{2p_i}^{(2)}(T)$ is displayed for the same two levels as a function of temperature. It is striking that the sign of slope of the temperature dependence is now different in the two cases. Indeed when multiplying the rate by the inverse average velocity in the $2p_2$ case one obtains a cross section varying as $0.35 \times T^{0.62}$, therefore showing that the disalignment effect is increasing when temperature increases. In contrast, the disalignment cross section for the $2p_7$ level is a decreasing function of temperature that can be fitted by $89 \times T^{-0.195}$. On the same Fig.2, the experimental points corresponding to the

measures of $\bar{\sigma}_{2p_i}^{(2)}(T)$ for $2p_2$ and $2p_7$ done by Wakabayashi et al (1997) are reported. They are in good agreement with the quantal calculations.

Both levels are $J=1$ levels, and the main difference in the adiabatic potential curves is that the curves correlated to the $2p_2$ level are much more repulsive, leading to a typical turning point larger than $8 a_0$ for a collision energy $E = 60 \text{ meV} \approx 550\text{K}$, while for the curves correlated to the $2p_7$ level the distance of closest approach can reach $3.5 a_0$. Therefore the influence of the short range repulsive potential and of the curvature of the trajectory seems stronger in the $2p_2$ case.

In order to analyze this effect, we have compared the values for $\bar{\sigma}_{2p_i}^{(2)}(T)$ when the quantal calculations are performed with and without rotational coupling. The results are displayed in Fig.3. It is manifested that the rotational coupling is markedly decreasing the computed value of the disalignment cross section. When rotation effects are neglected, $\bar{\sigma}_{2p_i}^{(2)}(T)$ is equivalent for the two levels, and is decreasing with temperature. It is interesting to remark that both computed cross sections then display a similar temperature dependence, in the calculations performed without rotational coupling. When the rotation of the internuclear axis is included, the behaviour of the two cross sections becomes qualitatively different, and only for one level, the $2p_7$ level, the temperature dependence is close to the $T^{-0.2}$ behaviour predicted by Carrington and Corney (1971b) for a Van der Waals interaction.

Finally, the difference in behaviour between the two levels $2p_2$ and $2p_7$ should be related to the fact that for the $2p_2$ level the disalignment cross section displays a marked dependence upon the magnetic field, whereas in the case of the $2p_7$ level it does not (Matsumoto et al, 1991).

4. Conclusion

In conclusion, the development of close coupling calculations for $\text{Ne}^*(2p^5 3p) + \text{He}$ collisions with use of elaborate potential calculations seems to provide disalignment rates in good agreement with the experimental results of Wakabayashi et al (1997) measured by the method of laser induced fluorescence. The different temperature dependence observed for the $2p_2$ and $2p_7$ levels should be attributed to important rotation effects in the first case, as well as to the different shape of the potential curves at intermediate and short internuclear distances. The present calculations

also seem in good agreement with earlier measurements of Carrington and Corney (1971a) using Hanle effect to determine the sum of disalignment and population transfer cross sections.

5. Acknowledgments

The authors are grateful to professor Fujimoto for making his results available before publication.

References

- Bahrim C , Kucal H and Masnou-Seeuws F 1997 Phys. Rev. **A56**, in press
- Beijerinck H 1989, in " The Physics of Electronic and atomic Collisions" , A Dalgarno, R S Freund, K M Koch, M S Lubell and T B Lucatorto editors, (A.I.P. New York)
- Carrington CG and Corney 1971a J.Phys. B: At. Mol. Phys. **4** 849
- Carrington C. G. and Corney 1971b J.Phys. B: At. Mol. Phys. **4** 869
- Dabrowski I and Herzberg G J 1978 Mol. Spectrosc. **73** 123
- Devderiani, A Z, Zagrebin A L and Blagaev K 1992 Ann. Phys. Fr. **17** 365
- Fujimoto T and Matsumoto S 1988 J.Phys. B: At. Mol. Phys. **21** L267-270
- Ishitani Y, Ishida H, Kitagawa T, Hishikawa A and Fujimoto T 1993 J.Phys. B: At. Mol. Phys. **26**, L671
- Johnson B R 1973 J. Comput. Phys. **13** 445
- Hennecart D and Masnou-Seeuws F 1985 J.Phys. B: At. Mol. Phys. **18** 657
- Kazantsev S.A. 1983 Sov.Phys.Usp. **26** 328
- Manders, M P I , Driessen J P J, Beijerinck H C W and Verhaar B J 1988 Phys. Rev. **A37** 3237
- Manders M P I, van Hoek W B M, Vredembregt E D J, Sandker G J, Beijerinck H C W and Verhaar B J 1989 Phys. Rev. **A39** 4467
- Matsumoto S, Shiozawa K, Ishitani Y , Hirabayashi A and Fujimoto T 1991 Phys. Rev. **A44** 4316
- Nikitin E E and Umanski S Ya 1984 in "Theory of Slow Atomic Collisions" (Springer-Verlag, Berlin)
- Wakabayashi T, Yamamoto A, Yaneda T, Furutani T, Hishikawa A and Fujimoto T 1997 (submitted)
- Zagrebin A and Liednev M 1991 Sov. J. Chem. Phys. **8** 505

Figure captions.

Figure 1

Variation of the computed disalignment rates $K_{2p_2}^{(2)}(T)$ (stars) and $K_{2p_7}^{(2)}(T)$ (crosses) as a function of temperature. The solid and dotted lines respectively, correspond to the polynomial interpolation discussed in text for each level. The squares and circles are the experimental results of Wakabayashi et al (1997).

Figure 2.

Variation of the average disalignment cross sections $\bar{\sigma}_{2p_2}^{(2)}(T)$ (stars) and $\bar{\sigma}_{2p_7}^{(2)}(T)$ (crosses) as a function of temperature. The computed values can be fitted respectively by the functions $0.35 \times T^{0.62}$ (solid line) and $89 \times T^{-0.195}$ (dotted line).

Also represented are the average alignment destruction cross sections $\bar{\sigma}_{2p_2}^{des}(E)$ (dash-dotted line) and $\bar{\sigma}_{2p_7}^{des}(E)$ (broken line).

Figure 3

Effect of rotational coupling.

Variation of the average disalignment cross sections $\bar{\sigma}_{2p_2}^{(2)}(T)$ computed without rotational coupling (solid line) compared with the results of full calculations (solid line and stars); variation of the average disalignment cross sections $\bar{\sigma}_{2p_7}^{(2)}(T)$ computed without rotational coupling (dotted line) compared with the results of full calculations (dotted line and stars):

Figure 1

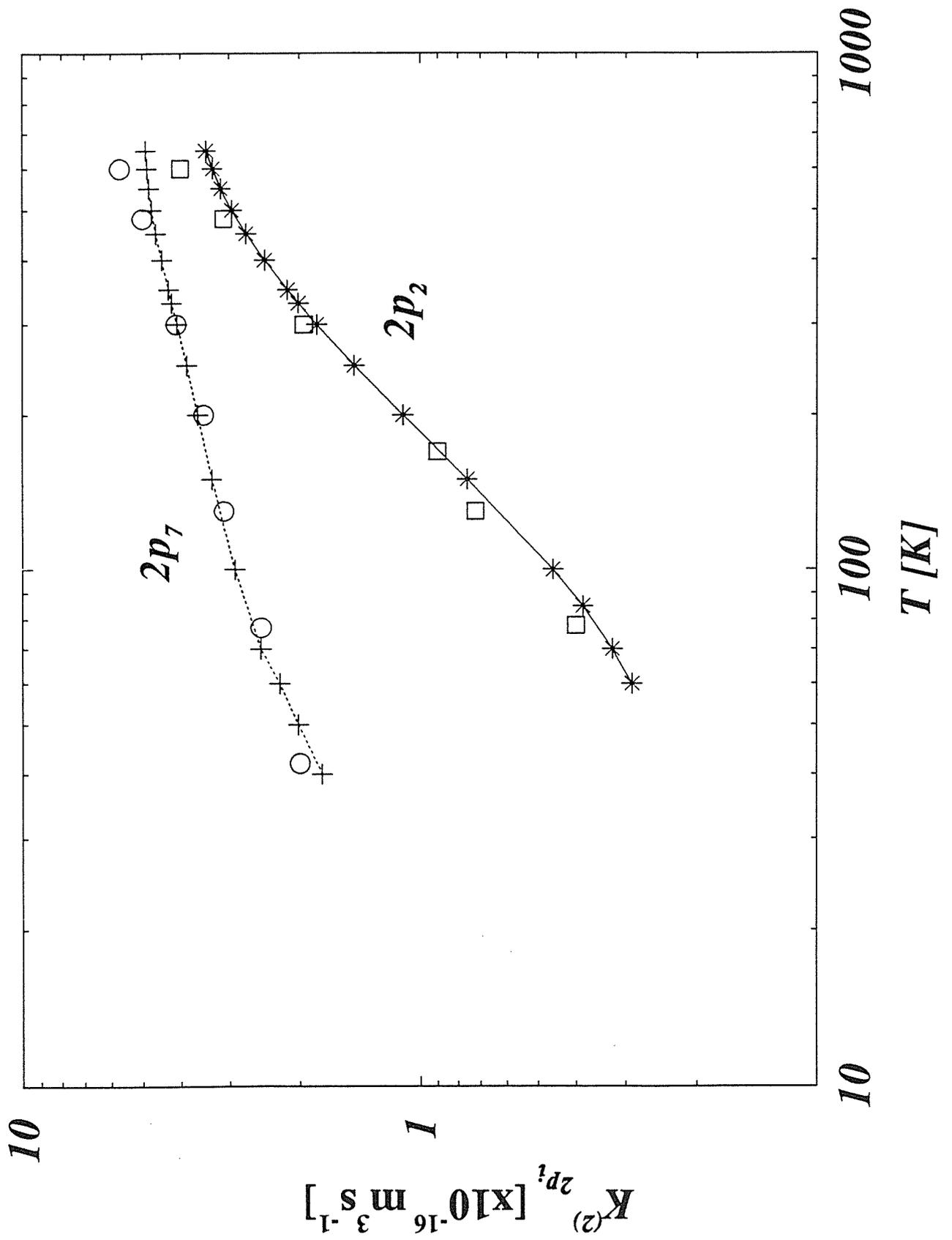


Figure 2

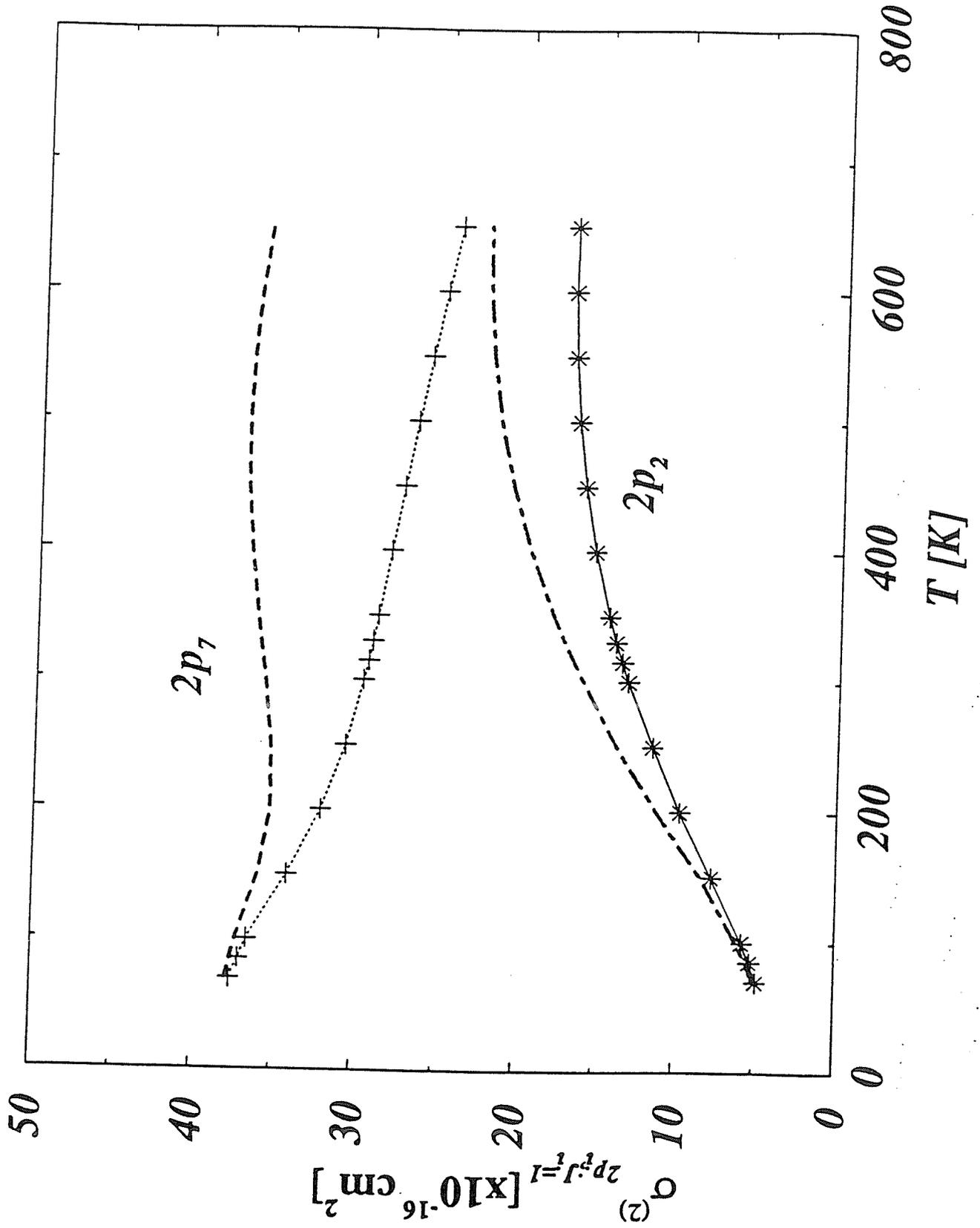


Figure 3

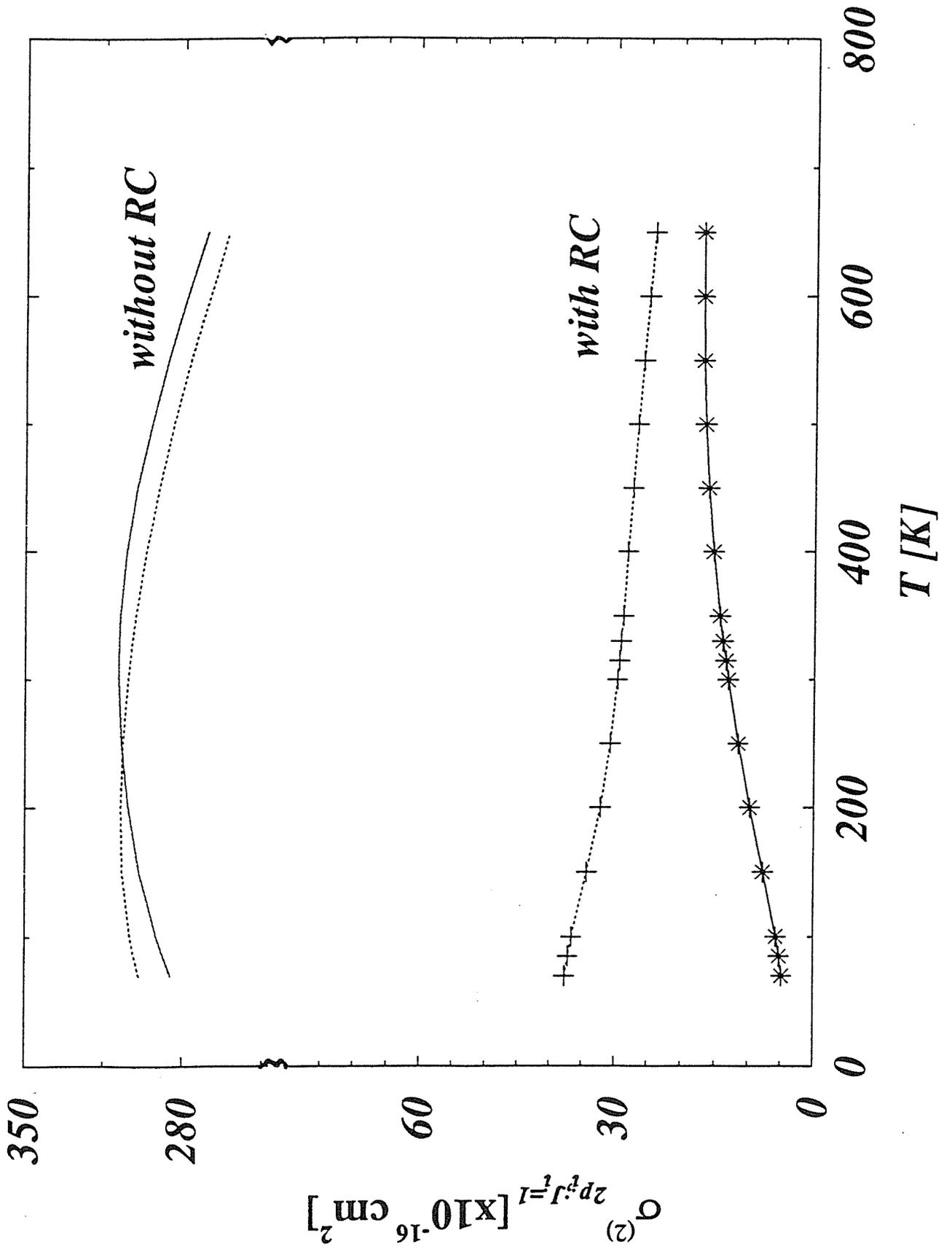


Table I Comparison of the present quantal calculations for the disalignment rate $K_{2p_i}^{(2)}$ (see equation (6) in the text), depopulation rate $K_{2p_i}^D$ (see equation (5) in the text) and the alignment destruction rate $K_{2p_i}^{des}$ (see equation (8) in the text), with the experimental results obtained by LIFS method (Fujimoto et Matsumoto, 1988) and by Hanle effect method (Carrington et Corney, 1971a), and our full quantal calculations for the desalignment, depopulation and alignment destruction rate coefficients. The values are given in SI units ($\times 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). The results of the simple semiclassical model (SC) of Zagrebin and Lednev, 1991, which are an upper limit for the alignment destruction rate, are also indicated

Rate ($\times 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$)	present work			Zagrebin and Lednev (1991)	Matsumoto and Fujimoto (1988)	Carrington and Corney (1971a)
	T = 300K	315K	330K	T = 315K	T = 307 \pm 7 K	T = 315 \pm 15 K
$K_{2p_2}^{(2)}$	1.81	1.91	2.01		1.91 \pm 0.05	—
$K_{2p_2}^D$	0.40	0.44	0.48		0.18 \pm 0.01	—
$K_{2p_2}^{des}$	2.21	2.35	2.49	< 4.37	2.09 \pm 0.05	2.79 \pm 0.15
$K_{2p_7}^{(2)}$	4.08	4.14	4.21		3.17 \pm 0.11	—
$K_{2p_7}^D$	0.89	0.92	1.01		0.59 \pm 0.02	—
$K_{2p_7}^{des}$	4.97	5.06	5.22	< 6.48	3.76 \pm 0.11	5.26 \pm 0.22

5.5 Sections efficaces de transfert d'alignement.

Applications à l'interprétation des expériences de D. Hennecart

Des mesures de spectroscopie réalisées en cellule de mélange $\text{Ne}^* + \text{He}$ à la température de 300 K (Hennecart 1982) ont permis d'évaluer expérimentalement des sections efficaces du transfert d'alignement $\sigma_{2p_i J_i \rightarrow 2p_f J_f}^{(2)}$ pour deux transitions entre des niveaux $2p_i$ de la configuration $2p^5 3p$ de Ne^* , induites par la collision. Les niveaux qui ont été analysés sont $2p_4$ et $2p_5$. L'hypothèse de base a été que le dépeuplement des niveaux $2p_4$ et $2p_5$ induit par collision se fait uniquement vers le niveau voisin $2p_5$ et respectivement $2p_4$. Le choix des transitions $2p_4 \rightarrow 2p_5$ et $2p_5 \rightarrow 2p_4$ a été fait par des motifs liés aux limites de la détection des raies: seulement pour les émissions spontanées à partir de $2p_4$ et $2p_5$, le rapport signal sur bruit était favorable à une bonne détection.

A. Principe de l'expérience

On donne dans la figure V.5, le schéma de principe de l'expérience. La technique expérimentale a été largement décrite par Hennecart (1982). Ici, nous allons brièvement rappeler les étapes principaux de l'expérience, ainsi que la manière d'extraire la section de transfert d'alignement entre deux niveaux de structure fine $2p_i$ de Ne^* .

Un niveau métastable de $\text{Ne}^*(2p^5 3s)$ "s" est peuplé par une décharge électrique douce. Sa population est ensuite transférée dans le niveau "a" par l'absorption de la radiation émise par un laser convenablement polarisé. Les atomes de néon peuvent relaxer soit par émission spontanée vers le niveau métastable "c" (*fluorescence directe*), soit transférer leur population vers un niveau voisin "b". La raie émise à partir de niveau "b" s'appelle de *fluorescence transférée*.

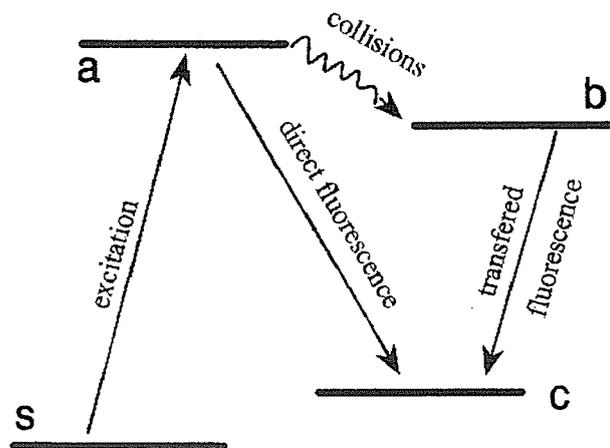


Figure V.5 Le principe de l'expérience (Hennecart, 1982)

La cellule de mélange d'atomes $\text{Ne}^*(2p_i) + \text{He}$ est placée dans un champ magnétique \vec{B} variable et faible (de quelques gauss). Le champ magnétique \vec{B} produit par une paire de bobines Helmutz était orienté perpendiculairement à la direction du vecteur champ électrique \vec{E} exciteur (comme dans la figure V.4). Le champ magnétique \vec{B} servait à dépolariiser les radiations de fluorescence directe et transférée (effet Hanle) émises par l'atome de néon. Hennecart a mesuré les intensités des radiations linéairement polarisées de type σ qui sont orientées le long de l'axe Oy (voir la figure V.4) et qui provenaient des deux émissions de fluorescence, en fonction de \vec{B} . Il a obtenu deux courbes, qu'il les a paramétrisé pour avoir deux distributions de type Lorentz symétriques. La mesure du rapport des amplitudes des lorentziennes $\frac{I_d}{I_t}$ correspondant à la fluorescence directe I_d et à la fluorescence transférée I_t en fonction des pressions partielles de néon et d'hélium permet de déterminer le taux du transfert d'alignement entre les niveaux "a" et "b". Le taux (où la section $\sigma_{a \rightarrow b}^{(2)}$) du transfert d'alignement peut être extrait à partir de la pente correspondant à la dépendance du rapport des

amplitudes $\frac{I_d}{I_t}$, en fonction de l'inverse de la pression partielle de He, à une pression de Ne nulle.

B. Calcul des sections de transfert d'alignement entre les niveaux $2p_4$ et $2p_5$ de néon

Théoriquement, l'analyse de la relaxation de l'alignement d'un état $|\alpha_i J_i\rangle$ due au transfert de population vers un état $|\alpha_f J_f\rangle$ est décrite par l'équation du transfert de multipôle (5.2.16), pour $k = 2$:

$$\left(\frac{d\rho_0^2(J_i)}{dt}\right)_{coll} = -\Gamma_{2p_i J_i \rightarrow 2p_f J_f}^{(2)} \rho_0^2(J_i) \quad (5.5.1)$$

où $\Gamma_{2p_i J_i \rightarrow 2p_f J_f}^{(2)}$ est l'inverse du temps de relaxation de l'alignement le long de l'axe de quantification et il est défini (voir les formules générales (5.3.6) et (5.3.7)) par la relation suivante:

$$\Gamma_{2p_i J_i \rightarrow 2p_f J_f}^{(2)} = n_{He} v_T \sigma_{2p_i J_i \rightarrow 2p_f J_f}^{(2)} \quad (5.5.2)$$

Pour évaluer la section de transfert d'alignement $\sigma_{2p_i J_i \rightarrow 2p_f J_f}^{(2)}$, on applique la formule (5.3.1).

B.1 Transition $2p_4 \rightarrow 2p_5$

On calcule d'abord, la section efficace $\sigma_{2p_i J_i \rightarrow 2p_f J_f}^{(2)}$ entre les niveaux de structure fine $2p_4(J_i=2)$ et $2p_5(J_f=1)$. On choisit la transition entre les sous-niveaux Zeeman: $J_i = 2, M_i = 2 \rightarrow J_f = 1, M_f = 0$ et on applique la formule (5.3.1). On trouve que:

$$\bar{\sigma}_{2,2 \rightarrow 1,0} = \sqrt{\frac{1}{15}} \sigma_{2 \rightarrow 1}^{(0)} - \frac{2}{\sqrt{21}} \sigma_{2 \rightarrow 1}^{(2)} \quad (5.5.3)$$

A l'aide de la formule (E.2), on exprime la section efficace irréductible d'ordre $k = 0$ par une section efficace moyenne:

$$\sigma_{2 \rightarrow 1}^{(0)} = \sqrt{\frac{5}{3}} \bar{\sigma}_{2 \rightarrow 1} \quad (5.5.4)$$

Finalement, on trouve que la section efficace de transfert d'alignement $\sigma_{2p_i J_i \rightarrow 2p_f J_f}^{(2)}$ peut être calculée avec la formule suivante:

$$\sigma_{2 \rightarrow 1}^{(2)} = \frac{\sqrt{21}}{2} \left(\frac{1}{3} \bar{\sigma}_{2 \rightarrow 1} - \bar{\sigma}_{2,2 \rightarrow 1,0} \right) \quad (5.5.5)$$

Nous avons obtenu les sections efficaces moyennes $\bar{\sigma}_{2 \rightarrow 1}$ et $\bar{\sigma}_{2,2 \rightarrow 1,0}$, par l'intégration numérique du système d'équations couplées qui décrit l'interaction $\text{Ne}^*(2p^5 3p) + \text{He}$, pour plusieurs énergies de collision dans le domaine $0 < E < 200$ meV (voir la figure V.6). Ce domaine d'énergie de collision correspond à une distribution Maxwell à $T = 300$ K. Nous avons fait la moyenne sur cette distribution (voir la relation 5.2.1b). Les résultats que nous avons obtenu sont:

$$\bar{\sigma}_{2 \rightarrow 1} = 5.67 \text{ \AA}^2 \text{ et } \bar{\sigma}_{2,2 \rightarrow 1,0} = 3.15 \text{ \AA}^2$$

En conséquence, la section efficace de transfert d'alignement de niveau $2p_4$, vers le niveau $2p_5$ due à la collision est de $\bar{\sigma}_{2 \rightarrow 1}^{(2)} = 2.9 \text{ \AA}^2$.

B.2 Transition $2p_5 \rightarrow 2p_4$

Pour évaluer la section efficace du transfert d'alignement de niveau $2p_5$, vers le niveau $2p_4$, nous considérons la transition entre les sous-niveaux Zeeman: $J_i = 1, M_i = 0 \rightarrow J_f = 2, M_f = 2$ et nous procédons de la même manière que dans le cas précédent. Nous exprimons la section efficace ordinaire entre les niveaux Zeeman via la formule (5.3.1) et on trouve:

$$\bar{\sigma}_{1,0 \rightarrow 2,2} = \sqrt{\frac{1}{15}} \sigma_{1 \rightarrow 2}^{(0)} - \frac{2}{\sqrt{21}} \sigma_{1 \rightarrow 2}^{(2)} \quad (5.5.6)$$

Ensuite, on remplace la composante d'ordre zéro de la section efficace irréductible via la relation (5.3.1):

$$\sigma_{1 \rightarrow 2}^{(0)} = \sqrt{\frac{3}{5}} \bar{\sigma}_{1 \rightarrow 2} \quad (5.5.7)$$

et nous trouvons en finale que la section efficace du transfert d'alignement est donnée par la formule suivante:

$$\sigma_{1 \rightarrow 2}^{(2)} = \frac{\sqrt{21}}{2} \left(\frac{1}{5} \bar{\sigma}_{1 \rightarrow 2} - \bar{\sigma}_{1,0 \rightarrow 2,2} \right) \quad (5.5.8)$$

Le calcul numérique du système des équations couplées associé au système $\text{Ne}^*(2p^5 3p) + \text{He}$, dans le même domaine d'énergie de collision que précédemment (voir la figure V.7) et la moyenne sur la distribution Maxwell à $T = 300\text{K}$, nous ont amené aux sections efficaces suivantes:

$$\bar{\sigma}_{1 \rightarrow 2} = 6.22 \text{ \AA}^2 \text{ et } \bar{\sigma}_{1,0 \rightarrow 2,2} = 2.06 \text{ \AA}^2.$$

La valeur de la section efficace du transfert d'alignement du niveau $2p_4$, vers le niveau $2p_5$ due à la collision est de $\sigma_{1 \rightarrow 2}^{(2)} = 1.9 \text{ \AA}^2$.

Dans le tableau V.1, on présente pour les deux transitions la comparaison entre nos calculs de la section efficace $\sigma_{2p_i J_i \rightarrow 2p_f J_f}^{(2)}$ et les résultats expérimentaux de Hennecart (1982). On voit que dans les deux cas il y a un très bon accord théorie-expérience, nos résultats étant dans la barre d'erreur expérimentale.

Tableau V.1 Comparaison nos calcul quantiques et l'expérience de Hennecart (1982), pour la section de transfert d'alignement

Transition	$\sigma_{J_i \rightarrow J_f}^{(2)} (\text{\AA}^2)$	
	Expérience	Calculs
$2p_4 \rightarrow 2p_5$	3.5 ± 0.8	2.9
$2p_5 \rightarrow 2p_4$	2.4 ± 0.4	1.9

Transition $2p_4 \rightarrow 2p_5$

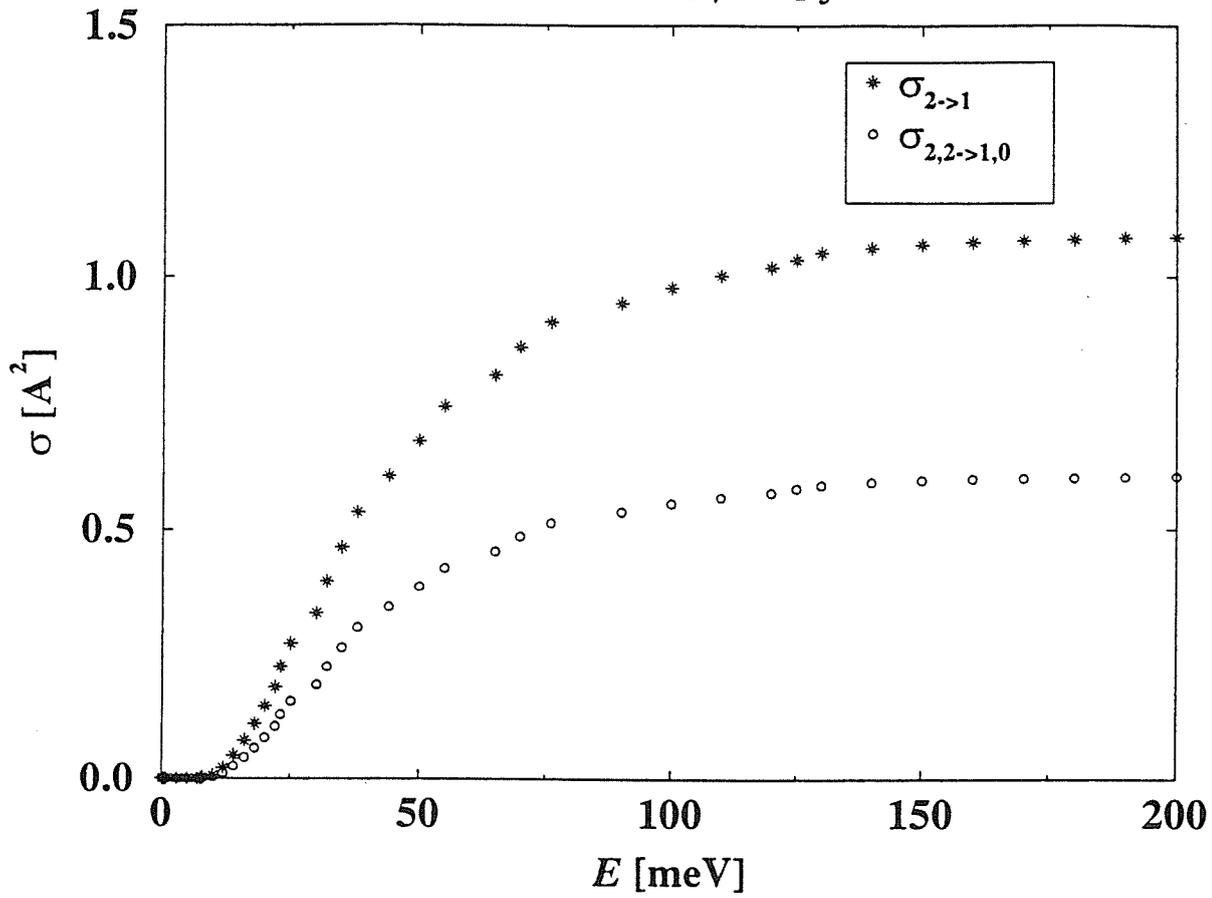


Figure V.6

La dépendance des sections efficaces en fonction de l'énergie de collision, pour quelques transitions

Transition $2p_5 \rightarrow 2p_4$

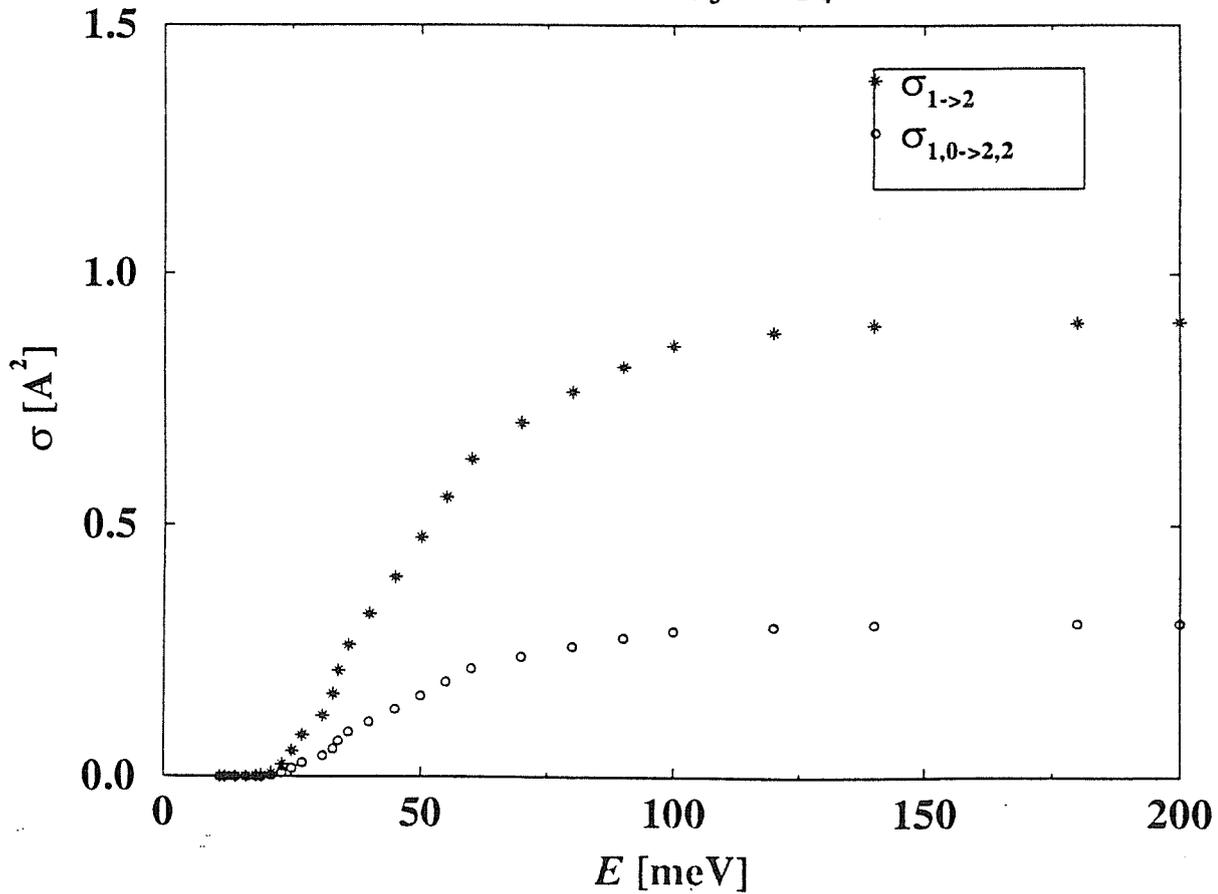


Figure V.7

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons présenté l'analyse théorique des effets de polarisation dans les collisions entre $\text{Ne}^*(2p^53p)$ et $\text{He}(^1S_0)$, dans le but d'expliquer des résultats obtenus récemment dans les expériences en jets atomiques croisés, par le groupe de ^{Pr} Prof. Beijerinck à Eindhoven et en cellule, par le groupe de ^{Pr} Prof. Fujimoto à Kyoto. Notons que dans les deux cas, il s'agit de mesures absolues, ce qui permet de tester nos calculs.

Ces effets sont le résultat des processus de transfert de population entre des niveaux de structure fine ou Zeeman de la configuration $2p^53p$ de néon, lors de collisions $\text{Ne}^* + \text{He}$. Le domaine d'énergie de collision (mesuré dans le référentiel du centre-de-masse des deux atomes) est compris entre 8.5 meV et 1200 meV (ce qui correspond à une température cinétique comprise entre 77 K et 11000 K).

Pour les expériences en jets atomiques croisés réalisées par le groupe de ^{Pr} Prof. Beijerinck, il y a deux séries d'expériences qui ont été réalisées: d'une part, il y a les expériences de Manders et al (1986, 1988a et b, 1989), dans le domaine d'énergies de collisions compris entre 60 meV et 150 meV, pour lesquelles le calcul quantique est ^{en} un bon accord avec l'expérience pour toutes les transitions étudiées; d'autre part, il y a les expériences de Boom et al (1994 et 1995), dans le domaine d'énergie de collision de 170 meV, jusqu'à 1200 meV. Pour ces dernières expériences, les calculs quantiques ne reproduisaient pas les résultats expérimentaux (Boom et al 1995) et le désaccord a été attribué à une défaillance dans la détermination des potentiels à longue portée calculés par Hennecart et Masnou-Seeuws (1985).

Nous avons repris l'analyse théorique de ces collisions, dans le but de pouvoir expliquer le désaccord théorie-expérience observé par Boom et al (1994 et 1995).

Dans une première étape, nous avons construit les potentiels électrostatiques $\text{Ne}^*(2p^53p) + \text{He}(^1S_0)$. Afin d'améliorer le modèle antérieur d'Hennecart et Masnou-Seeuws (1985), nous avons rediscuté l'interaction coeur-coeur. Nous avons choisi d'ajuster la partie courte portée des potentiels électrostatiques coeur-coeur à des résultats spectroscopiques sur l'ion moléculaire HeNe^+ (Dabrowski et Herzberg, 1978). Pour la description de l'interaction

électron externe - perturbateur, nous avons utilisé les résultats obtenus par Hennecart et Masnou-Seeuws (1985) grâce à une méthode de potentiel modèle, en les extrapolant à courte portée. Avec ces potentiels et en incluant l'interaction spin-orbite, nous avons construit les potentiels adiabatiques du système $\text{Ne}^*(2p^53p) + \text{He}(^1S_0)$. Pour faire les calculs de dynamique, nous avons écrit l'interaction électrostatique dans une représentation diabatique en utilisant la base atomique de $\text{Ne}^*(2p^53p)$.

Nous avons mis au point une méthode quantique pour traiter les collisions $\text{Ne}^* + \text{He}$, dans le cadre de l'approximation moléculaire. Nous avons écrit le système d'équations couplées dans le référentiel mobile (l'axe de quantification est alors choisi selon le vecteur distance internucléaire \vec{R}). Par une transformation unitaire, nous effectuons le passage de cette représentation à une autre où l'axe de quantification est choisi selon la vitesse relative asymptotique. C'est dans cette dernière représentation que nous extrayons la matrice de collision S . Nous avons alors calculé les sections efficaces polarisée $\sigma_{2p_i; J_i M_i \rightarrow 2p_f; J_f}$ et non-polarisées $\sigma_{2p_i; J_i \rightarrow 2p_f; J_f}$, pour un large domaine d'énergie.

En vue de travaux ultérieurs où la collision se fait en présence de champ magnétique, nous avons largement discuté la sensibilité du calcul des sections efficaces polarisées au choix de la représentation. Nous avons montré que l'approximation élastique $N \cong P$ n'est pas justifié dans un calcul quantique, parce que la phase des éléments de la matrice S , est très sensible vis à vis au numéro de l'onde partielle choisi: nous avons démontré que la phase des éléments de la matrice S est une fonction rapidement variable du numéro de l'onde partielle P . Les quelques unités de moment angulaire électronique J qu'on ajoute au moment de rotation des noyaux N (2 ou 3 par rapport à une centaine) doivent être pris en compte exactement. On obtient des effets de polarisation qualitativement différents si on considère que le moment des noyaux, qui est de l'ordre d'une centaine d'unités, est conservé lors de la collision.

La variation rapide de la phase des éléments de la matrice S peut être interprétée comme la conséquence de la valeur élevée de l'angle de déflexion classique correspondant à des trajectoires fortement déviées dues à l'existence de potentiels répulsifs à très courte portée (l'interaction coeur-coeur).

Pour la résolution numérique du système d'équations couplées, nous avons appliqué l'algorithme de Johnson à pas constant développé par Pierre Valiron. En introduisant la dérivée logarithmique de la fonction radiale associée au mouvement des noyaux, on remplace un système d'équation couplées différentielles de 2^{ème} ordre par un système d'équations couplées de 1^{er} ordre, de type Ricatti. Cette méthode permet d'avoir une meilleure stabilité des solutions dans la région asymptotique, par rapport à une résolution numérique directe de l'équation de Schrödinger (par exemple, en appliquant l'algorithme de Numerov - voir Manders et al 1988a -).

Pour les calculs de sections efficaces de relaxation de l'alignement et de transfert d'alignement, nous avons inclus les voies fermées, ce qui nous a conduit à incorporer dans les calculs des fonctions de type Ricatti-Bessel sphériques modifiées de 1^{ère} et 3^{ème} espèce.

Nous avons calculé les sections efficaces polarisées et non-polarisées. Nos calculs confirment le bon accord théorie-expérience déjà trouvé dans le domaine d'énergies de collision thermiques ($60 \text{ meV} < E < 150 \text{ meV}$), par Manders et al (1988a, 1989). Typiquement, la section efficace théorique s'écarte au maximum ^{de} 15% de la section efficace expérimentale, l'écart restant en dessous de la barre d'erreur expérimentale. En revanche, nos calculs confirment le désaccord entre la théorie et l'expérience trouvé par Boom et al (1995) dans le domaine superthermique ($170 \text{ meV} < E < 1200 \text{ meV}$).

Nos analyses sur les sections efficaces absolues polarisées, ainsi que sur des paramètres relatifs (dont, les facteurs d'anisotropie), nous ont permis de conclure que le désaccord théorie-expérience observé dans le domaine superthermique est plutôt dû à une erreur systématique de calibration de l'expérience. En effet, nous avons montré que l'explication de Boom et al (1994 et 1995) qui attribuaient ce désaccord à une imprécision des potentiels ne pouvaient pas expliquer le désaccord systématique pour toutes les transitions et à toutes les énergies de collision, qui est d'environ 40%, et le bon accord à plus basse énergie.

Des oscillations dans la variation des sections efficaces polarisées en fonction de l'énergie de collision pour le domaine superthermique ont été mises en évidence par nos calculs. Nous avons interprété ces oscillations comme des effets d'interférence à deux voies. Nos analyses aux énergies de collision d'environ 1 eV, pour laquelle le temps caractéristique de la structure fine est comparable avec le temps de collision, montrent qu'on peut considérer

qu'en dessous de $10 a_0$ le spin est découplé de moment orbital et la collision se fait par deux voies correspondant aux potentiels σ et π .

Nous avons testé les potentiels et nous avons aussi regardé la sensibilité de nos calculs de sections efficaces au choix des potentiels à longue portée. Comme application pour tester les potentiels obtenus par la méthode du potentiel modèle (Hennecart et Masnou-Seeuws, 1985), nous avons regardé les expériences de diffusion élastique pour les collisions $\text{Ne}^*(2p^53s)$ et $\text{He}(^1S_0)$ sur le mélange des voies métastables $1s_3$ et $1s_5$, à une énergie de collision de 64 meV, réalisés par le groupe de Prof. Baudon, à Villetaneuse. Un bon accord entre nos calculs et les expériences de Féron et al (1988a) a été obtenu.

Un travail important dans cette thèse a été consacré aux analyses des effets de relaxation de l'alignement en cellule de mélange $\text{Ne}^*(2p^53p) + \text{He}(^1S_0)$, dans le domaine des températures compris entre 77 K et 650 K. Pour cela nous avons aussi réalisé des calculs de sections efficaces de transfert de population entre des sous-niveaux Zeeman. Pour la compréhension des effets de relaxation dans une vapeur d'atomes, nous avons adopté le formalisme de la matrice densité. Nos calculs reproduisent aussi bien les résultats expérimentaux des sections efficaces de désalignement mesurées par Fujimoto et Matsumoto (1988) avec une méthode de spectroscopie laser dépendante de temps, que celles de la relaxation de l'alignement mesurées par Carrington et Corney (1971a) avec une méthode basée sur l'effet Hanle. Nos calculs confirment l'hypothèse de Fujimoto et Matsumoto (1988), qui considèrent que la relaxation de l'alignement mesurée par l'effet Hanle est la somme de désalignement et de dépeuplement. C'est la première fois ^{que} quand des calculs quantiques sont ~~fait dans le but d'~~ ^{pour} expliquer la relaxation de l'alignement des niveaux de structure fine pour le système $\text{Ne}^*(2p^53p) + \text{He}(^1S_0)$.

Nos études théoriques sur la dépendance du désalignement en fonction de la température des atomes en cellule montrent un excellent accord avec les résultats expérimentaux de Wakabayashi et al (1997), pour les niveaux $2p_2$ et $2p_7$. Nous avons aussi expliqué le comportement différent de ces sections en fonction de la température pour les niveaux $2p_2$ et $2p_7$. Nous avons attribué cette différence au caractère fortement répulsif du potentiel pour le niveau $2p_2$, qui entraîne un fort effet de rotation.

Nous avons aussi fait des calculs de sections efficaces de transfert d'alignement entre des niveaux de structure fine $2p_4$ et $2p_5$ de la configuration $2p^53p$ de néon en vue d'interpréter l'expérience de D. Hennecart (1982). Nos résultats théoriques sont un bon accord avec les valeurs expérimentales.

Perspectives:

Un prolongement nécessaire de ce travail sera l'étude des collisions en présence du champ magnétique, pour interpréter les expériences de Matsumoto et al (1991).

Il serait utile également de traiter le système $\text{Ne}^* + \text{Ne}$, où les effets de symétrie nucléaire compliquent le traitement quantique, et des systèmes tels que $\text{Ar}^* + \text{He}$, où des effets d'ionisation se produisent.

Le formalisme quantique mis au point dans ce travail, et testé sur des expériences à énergie thermique, pourra être appliqué sans problème pour l'étude des collisions entre atomes froids.

Annexes

Annexe A

Le calcul de la parité

Dans cette annexe on a calculé la valeur propre π de l'opérateur parité Π , dans les deux représentations que nous avons choisies, pour décrire la collision entre les deux atomes $\text{Ne}^*(2p^5 3p)$ et $\text{He}(1s^2, ^1S_0)$: la représentation moléculaire et la représentation atomique (voir le chapitre 3.2). Nous associons à l'opérateur parité une opération géométrique d'inversion spatiale (I_{sp}) par rapport au CM des deux atomes. Une fonction peut être impaire ou paire selon son comportement, à l'inversion spatiale (changement de signe). Dans la *représentation moléculaire de la collision*, on cherche à savoir la parité des fonctions d'onde $|\pi P M_P; \alpha_\gamma J \Omega\rangle$, tandis que dans la *représentation atomique de la collision*, on doit connaître la parité des fonctions d'onde $|\pi P M_P; \alpha_\gamma J N\rangle$.

L'opération d'inversion spatiale I_{sp} correspond au changement du signe de tous les coordonnées cartésiennes. L'opération géométrique I_{sp} peut être décomposée en deux opérations: une rotation de 180° (C_2) autour d'un axe et une réflexion par rapport à un plan (σ_v) perpendiculaire à cet axe, $I_{sp} = C_2 \otimes \sigma_v$.

1. Représentation atomique

Il y a deux modalités de faire l'inversion dans un référentiel fixe OXYZ:

$$I_{sp} = C_2(Y) \otimes \sigma_v(XZ) \quad \text{ou} \quad I_{sp} = C_2(X) \otimes \sigma_v(YZ) \quad (\text{A.1})$$

On applique $I_{sp} |\pi P M_P; \alpha_\gamma J N\rangle$ et on tient compte de la forme des fonctions d'onde $|\pi P M_P; \alpha_\gamma J N\rangle$ (voir la formule 2.2.20). Le calcul de : $I_{sp} |\pi P M_P; \alpha_\gamma J N\rangle$ revient à calculer : $I_{sp} \left[Y_{M_N}^N(\theta, \varphi) |\alpha_\gamma J M\rangle \right]$ (A.2)

On considère d'abord la décomposition: $I_{sp} = C_2(Y) \otimes \sigma_v(XZ)$.

La rotation s'applique uniquement sur les fonctions $Y_{M_N}^N(\theta, \varphi)$ et la réflexion spatiale s'applique sur les fonctions d'onde électroniques $|\alpha_\gamma J M\rangle$.

$$a) \quad C_2(Y) Y_{M_N}^N(\theta, \varphi) = Y_{M_N}^N(\pi - \theta, \varphi - \pi) = (-1)^N Y_{-M_N}^N(\theta, \varphi) \quad (A.3)$$

De la même manière, on peut faire l'autre rotation:

$$C_2(X) Y_{M_N}^N(\theta, \varphi) = Y_{M_N}^N(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^{N-M_N} Y_{-M_N}^N(\varphi, \theta) \quad (A.4)$$

Etant donné notre choix de référentiel (avec l'axe de quantification \vec{OZ} selon \vec{k}_i), on a $M_N = 0$. Donc, dans le référentiel standard de collision, la parité des fonctions de rotation des noyaux est $(-1)^N$.

b) pour l'analyse de la réflexion des fonctions électroniques, il n'y a pas d'importance si le plan de réflexion est XZ ou YZ. Donc, on va analyser:

$$\sigma_v(XZ) |\alpha_\gamma JM\rangle = w |\alpha_\gamma J-M\rangle \quad (A.5)$$

Parce que l'atome de He est dans l'état fondamental et il ne change pas son état pendant la collision, pour la fonction d'onde électronique du système de deux atomes $|\alpha_\gamma JM\rangle$, on a considéré la fonction d'onde atomique de Ne^* .

En conséquence, le problème de savoir quelle est la parité des états électroniques des deux atomes se réduit à connaître la parité des états atomiques de Ne^* , vu comme atome libre. Si la parité d'une quasimolécule à deux noyaux est décrite par l'opérateur géométrique de réflexion σ_v par rapport à un plan qui contient les deux atomes, la parité d'un atome libre est décrite par l'opération d'inversion i_{sp} par rapport au centre de l'atome.:

$$\sigma_v |\alpha_\gamma JM\rangle = w |\alpha_\gamma J-M\rangle \rightarrow i_{sp} |\alpha_\gamma JM\rangle = w |\alpha_\gamma J-M\rangle \quad (A.6)$$

Le problème de la parité d'un atome libre est discuté par Nikitin et Umanskii (1984) (chapitre 3.1). L'idée est de développer la fonction atomique sur la base des fonctions d'onde des couches électroniques (n_j, l_j) de l'atome (chaque couche avec N_j électrons) :

$$\left| (n_j l_j)^{N_j} S_j M_{S_j} L_j M_{L_j} \right\rangle.$$

Pour exprimer les fonctions d'onde atomiques $|\alpha_i JM\rangle$ par les fonctions d'onde des couches électroniques atomiques, on développe d'abord $|\alpha_i JM\rangle$ dans une base de couplage $\vec{L} \vec{S}$, après on découple le moment de spin de celui orbital:

$$|\alpha_i JM\rangle = \sum_j C_{ij} \sum_k A_{jk} |LSM_L M_S\rangle_k \quad (\text{A.7})$$

où A_{jk} sont des coefficients de couplage Clebsch-Gordon.

On développe les vecteurs $|LSM_L M_S\rangle_k$, dans les fonctions d'onde des couches électroniques $\left| \left(n_j l_j \right)^{N_j} S_j M_{s_j} L_j M_{L_j} \right\rangle$ de l'atome de Ne^* . Les fonctions d'onde électroniques $|LSM_L M_S\rangle_k$ peuvent être construites comme un produit antisymétrique des fonctions d'onde électroniques des couches qui forment l'atome: $\left| \left(n_j l_j \right)^{N_j} S_j M_{s_j} L_j M_{L_j} \right\rangle$. La parité de ces dernières fonctions d'onde est: $(-1)^{N_j l_j}$.

Dans notre cas, pour la configuration $\text{Ne}^*(2p^5 3l)$ on a:

$$i_{sp} |\alpha_i JM\rangle = i_{sp} \left(|1s^2\rangle |2s^2\rangle |2p^5\rangle |3l\rangle \right) = (-1)^{5l_{2p}+l} = (-1)^{l_c+l} \quad (\text{A.8})$$

Compte tenant de (A.7), on trouve que:

pour $\text{Ne}^*(2p^5 3s)$ on a $w = (-1)^l$

et

pour $\text{Ne}^*(2p^5 3p)$ on a $w = (-1)^{l_c+1}$

Finalement, la parité des états $|\pi P M_P; \alpha_\gamma J N\rangle$ est $(-1)^{N+l_c+l}$ (A.9)

2. Représentation moléculaire

On calcule la valeur propre de la parité π , dans la base des fonctions d'onde moléculaire

$|\pi P M_P; \alpha_\gamma J \Omega\rangle$:

$$I_{sp} |\pi P M_P; \alpha_\gamma J \Omega\rangle = \pi |\pi P M_P; \alpha_\gamma J - \Omega\rangle \quad (\text{A.10})$$

Le calcul de la valeur propre π revient à faire :

$$I_{sp} |P M_P \Omega\rangle |\alpha_\gamma J \Omega\rangle = \pi |P M_P - \Omega\rangle |\alpha_\gamma J - \Omega\rangle \quad (\text{A.11})$$

où on sait que les fonctions d'onde $|P M_P \Omega\rangle$ sont les fonctions toupie symétriques:

$$|P M_P \Omega\rangle = \sqrt{\frac{2P+1}{8\pi^2}} D_{M_P, \Omega}^P{}^* (\varphi, \theta, \omega) \quad (\text{A.12})$$

De la même manière que avant, on décompose I_{sp} dans les deux opérations géométriques (A.1). Pour faire la rotation, on adopte le point de vue actif (voir Larson (1981)):

$$\begin{array}{ll} \theta \rightarrow \pi - \theta & \theta \rightarrow \pi - \theta \\ C_2(y): \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi & C_2(x): \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi \\ \omega \rightarrow \pi - \omega & \omega \rightarrow -\omega \end{array} \quad (\text{A.13})$$

Donc:

$$C_2(y) D_{M_P, \Omega}^P{}^* (\varphi, \theta, \omega) = D_{M_P, \Omega}^P{}^* (\varphi + \pi, \pi - \theta, \pi - \omega) = (-1)^{P-\Omega} D_{M_P, -\Omega}^P{}^* (\varphi, \theta, \omega) \quad (\text{A.14})$$

$$C_2(x) D_{M_P, \Omega}^P{}^* (\varphi, \theta, \omega) = D_{M_P, \Omega}^P{}^* (\varphi + \pi, \pi - \theta, -\omega) = (-1)^P D_{M_P, -\Omega}^P{}^* (\varphi, \theta, \omega) \quad (\text{A.15})$$

A cause de notre choix concernant le référentiel fixe (voir le sous-chapitre 2.2), on peut exprimer les états électroniques atomiques, dans le référentiel mobile $|\alpha_\gamma J \Omega\rangle$, en fonction des états atomique dans le référentiel fixe, par la transformation suivante:

$$|\alpha_\gamma J \Omega\rangle = \sum_M D_{M, \Omega}^J (\varphi, \theta, \gamma) |\alpha_\gamma J M\rangle \quad (\text{A.16})$$

En conséquence, on a:

$$\begin{aligned} \sigma_v(xz) |\alpha_\gamma J \Omega\rangle &= i_{sp} C_2(y) \sum_M D_{M, \Omega}^J (\varphi, \theta, \gamma) |\alpha_\gamma J M\rangle = \\ &= \sum_M C_2(y) D_{M, \Omega}^J (\varphi, \theta, \gamma) i_{sp} |\alpha_\gamma J M\rangle = \\ &= (-1)^{J-\Omega} (-1)^{l_c+l} |\alpha_\gamma J - \Omega\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

ou

$$\begin{aligned} \sigma_v(yz) |\alpha_\gamma J \Omega\rangle &= \sum_M C_2(x) D_{M, \Omega}^J (\varphi, \theta, \gamma) i_{sp} |\alpha_\gamma J M\rangle = \\ &= (-1)^J (-1)^{l_c+l} |\alpha_\gamma J - \Omega\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

ce qui donne dans les deux cas, la valeur de la parité:

$$\pi = (-1)^{P+J+l_c+l} \quad (\text{A.19})$$

Annexe B

Les éléments de la matrice du changement de représentation pour le système $Ne^*(2p^5 3p) + He$

Niveau	$\pi = -(-1)^P$									
	$2p_2$	$2p_4$	$2p_5$	$2p_6$	$2p_7$	$2p_8$	$2p_9$	$2p_{10}$		
$\Omega \rightarrow$	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1
$N \downarrow$	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
$2p_2; J=1$	$W_{1,1}$									
	$W_{1,2}$									
	$W_{2,1}$									
	$W_{2,2}$									
$2p_4; J=2$		$W_{3,3}$								
		$W_{3,4}$								
		$W_{4,3}$								
		$W_{4,4}$								
$2p_5; J=1$			$W_{5,5}$							
			$W_{5,6}$							
			$W_{6,5}$							
			$W_{6,6}$							
$2p_6; J=2$				$W_{7,7}$						
				$W_{7,8}$						
				$W_{8,7}$						
				$W_{8,8}$						
$2p_7; J=1$					$W_{9,9}$					
					$W_{9,10}$					
					$W_{10,9}$					
					$W_{10,10}$					
$2p_8; J=2$						$W_{11,11}$				
						$W_{11,12}$				
						$W_{12,11}$				
						$W_{12,12}$				
$2p_9; J=3$							$W_{13,13}$			
							$W_{13,14}$			
							$W_{14,13}$			
							$W_{14,14}$			
$2p_{10}; J=1$								$W_{15,13}$		
								$W_{15,14}$		
								$W_{15,15}$		
								$W_{15,16}$		
								$W_{16,13}$		
								$W_{16,14}$		
								$W_{16,15}$		
								$W_{16,16}$		
									$W_{17,17}$	$W_{17,18}$
									$W_{18,17}$	$W_{18,18}$

$$\pi = +(-1)^P$$

Niveau	$2p_1$	$2p_2$	$2p_3$	$2p_4$	$2p_5$	$2p_6$	$2p_7$	$2p_8$	$2p_9$	$2p_{10}$
$\Omega \rightarrow$	0	1	0	0	1	0	1	0	1	0
$N \downarrow$				1	2	1	2	1	2	1
$2p_1; J=0$	$W_{1,1}$									
$2p_2; J=1$		$W_{2,2}$								
$2p_3; J=0$			$W_{3,3}$							
$2p_4; J=2$				$W_{4,4}$ $W_{4,5}$ $W_{4,6}$						
P				$W_{5,4}$ $W_{5,5}$ $W_{5,6}$						
P + 2				$W_{6,4}$ $W_{6,5}$ $W_{6,6}$						
$2p_5; J=1$					$W_{7,7}$					
$2p_6; J=2$						$W_{8,8}$ $W_{8,9}$ $W_{8,10}$				
P						$W_{9,8}$ $W_{9,9}$ $W_{9,10}$				
P + 2						$W_{10,8}$ $W_{10,9}$ $W_{10,10}$				
$2p_7; J=1$							$W_{11,11}$			
$2p_8; J=2$								$W_{12,12}$ $W_{12,13}$ $W_{12,14}$		
P								$W_{13,12}$ $W_{13,13}$ $W_{13,14}$		
P + 2								$W_{14,12}$ $W_{14,13}$ $W_{14,14}$		
$2p_9; J=3$									$W_{15,15}$ $W_{15,16}$ $W_{15,17}$	
P									$W_{16,15}$ $W_{16,16}$ $W_{16,17}$	
P + 2									$W_{17,15}$ $W_{17,16}$ $W_{17,17}$	
$2p_{10}; J=1$										$W_{18,18}$

Sous-espace $\pi = + (-1)^P$

$$W_{1;1} = 1$$

$$W_{2;2} = W_{1;1}$$

$$W_{3;3} = W_{1;1}$$

$$W_{4;4} = \sqrt{\frac{3P(P-1)}{2(2P-1)(2P+1)}}$$

$$W_{4;5} = \sqrt{\frac{2(P-1)(P+1)}{(2P-1)(2P+1)}}$$

$$W_{4;6} = \sqrt{\frac{(P+1)(P+2)}{2(2P+1)(2P-1)}}$$

$$W_{5;4} = -\sqrt{\frac{P(P+1)}{(2P-1)(2P+3)}}$$

$$W_{5;5} = -\sqrt{\frac{3}{(2P-1)(2P+3)}}$$

$$W_{5;6} = \sqrt{\frac{3(P-1)(P+2)}{(2P-1)(2P+3)}}$$

$$W_{6;4} = \sqrt{\frac{3(P+1)(P+2)}{2(2P+1)(2P+3)}}$$

$$W_{6;5} = -\sqrt{\frac{2P(P+2)}{(2P+1)(2P+3)}}$$

$$W_{6;6} = \sqrt{\frac{(P-1)P}{2(2P+1)(2P+3)}}$$

$$W_{7;7} = W_{1;1}$$

$$W_{8;8} = W_{4;4}$$

$$W_{8;9} = W_{4;5}$$

$$W_{8;10} = W_{4;6}$$

$$W_{9;9} = W_{5;4}$$

$$W_{9;9} = W_{5;5}$$

$$W_{9;10} = W_{5;6}$$

$$W_{10;10} = W_{6;4}$$

$$W_{10;9} = W_{6;5}$$

$$W_{10;10} = W_{6;6}$$

$$W_{11;11} = W_{1;1}$$

$$W_{12;12} = W_{4;4}$$

$$W_{12;13} = W_{4;5}$$

$$W_{12;14} = W_{4;6}$$

$$W_{13;13} = W_{5;4}$$

$$W_{13;13} = W_{5;5}$$

$$W_{13;14} = W_{5;6}$$

$$W_{14;14} = W_{6;4}$$

$$W_{14;13} = W_{6;5}$$

$$W_{14;14} = W_{6;6}$$

$$W_{15;15} = \sqrt{\frac{5(P-1)(P-2)}{4(2P-1)(2P+1)}}$$

$$W_{15;16} = \sqrt{\frac{2(P-2)(P+2)}{(2P-1)(2P+1)}}$$

$$W_{15;17} = \sqrt{\frac{3(P+2)(P+3)}{4(2P-1)(2P+1)}}$$

$$W_{16;15} = -\sqrt{\frac{3(P-1)(P+2)}{2(2P-1)(2P+3)}}$$

$$W_{16;16} = -\sqrt{\frac{15}{(2P-1)(2P+3)}}$$

$$W_{16;17} = \sqrt{\frac{5(P-2)(P+3)}{2(2P-1)(2P+3)}}$$

$$W_{17;15} = \sqrt{\frac{5(P+2)(P+3)}{4(2P+1)(2P+3)}}$$

$$W_{17;16} = -\sqrt{\frac{2(P+3)(P-1)}{(2P+1)(2P+3)}}$$

$$W_{17;17} = \sqrt{\frac{3(P-1)(P-2)}{4(2P+1)(2P+3)}}$$

$$W_{18;18} = W_{1;1}$$

Sous-espace $\pi = -(-1)^P$

$$W_{1;1} = \sqrt{\frac{P}{2P+1}}$$

$$W_{2;2} = W_{1;1}$$

$$W_{1;2} = \sqrt{\frac{P+1}{2P+1}}$$

$$W_{2;1} = -W_{1;2}$$

$$W_{3;3} = \sqrt{\frac{P-1}{2P+1}}$$

$$W_{4;4} = W_{3;3}$$

$$W_{3;4} = \sqrt{\frac{P+2}{2P+1}}$$

$$W_{4;3} = -W_{3;4}$$

$$W_{5;5} = W_{1;1}$$

$$W_{6;6} = W_{1;1}$$

$$W_{5;6} = W_{1;2}$$

$$W_{6;5} = W_{2;1}$$

$$W_{7;7} = W_{3;3}$$

$$W_{8;8} = W_{3;3}$$

$$W_{7;8} = W_{3;4}$$

$$W_{8;7} = W_{4;3}$$

$$W_{9;9} = W_{1;1}$$

$$W_{10;10} = W_{1;1}$$

$$W_{9;10} = W_{1;2}$$

$$W_{10;9} = W_{2;1}$$

$$W_{11;11} = W_{3;3}$$

$$W_{12;12} = W_{3;3}$$

$$W_{11;12} = W_{3;4}$$

$$W_{12;11} = W_{4;3}$$

$$W_{13;13} = \sqrt{\frac{5(P-2)(P-1)P}{2(2P-3)(2P-1)(2P+1)}}$$

$$W_{13;14} = \sqrt{\frac{15(P-2)(P-1)(P+1)}{4(2P+1)(2P-3)(2P-1)}}$$

$$W_{13;15} = \sqrt{\frac{3(P-2)(P+1)(P+2)}{2(2P+1)(2P-3)(2P-1)}}$$

$$W_{13;16} = \sqrt{\frac{(P+1)(P+2)(P+3)}{4(2P+1)(2P-3)(2P-1)}}$$

$$W_{14;13} = -\sqrt{\frac{3P(P-1)(P+1)}{2(2P+1)(2P+3)(2P-3)}}$$

$$W_{14;14} = -\sqrt{\frac{(P-1)(P+6)(P+6)}{4(2P-3)(2P+3)(2P+1)}}$$

$$W_{14;15} = \sqrt{\frac{5(P-3)(P-3)(P+2)}{2(2P+1)(2P+3)(2P-3)}}$$

$$W_{14;16} = \sqrt{\frac{15(P+2)(P+3)(P-2)}{4(2P+1)(2P+3)(2P-3)}}$$

$$W_{15;13} = \sqrt{\frac{3(P+1)(P+2)P}{2(2P+5)(2P+1)(2P-1)}}$$

$$W_{15;14} = \sqrt{\frac{(P-5)(P+2)(P-5)}{4(2P+5)(2P+1)(2P-1)}}$$

$$W_{15;15} = -\sqrt{\frac{5(P+4)(P+4)(P-1)}{2(2P+1)(2P-1)(2P+5)}}$$

$$W_{15;16} = \sqrt{\frac{15(P-1)(P-2)(P+3)}{4(2P-1)(2P+5)(2P+1)}}$$

$$W_{16;13} = -\sqrt{\frac{5(P+3)(P+2)(P+1)}{2(2P+1)(2P+3)(2P+5)}}$$

$$W_{16;14} = \sqrt{\frac{15(P+3)(P+2)P}{4(2P+1)(2P+3)(2P+5)}}$$

$$W_{16;15} = -\sqrt{\frac{3(P+3)(P-1)P}{2(2P+3)(2P+5)(2P+1)}}$$

$$W_{16;16} = \sqrt{\frac{(P-1)(P-2)P}{4(2P+1)(2P+3)(2P+5)}}$$

$$W_{17;17} = W_{1;1}$$

$$W_{18;18} = W_{1;1}$$

$$W_{17;18} = W_{1;2}$$

$$W_{18;17} = W_{2;1}$$

Annexe C

Le calcul des fonctions Ricatti-Bessel pour les voies ouvertes et fermées

La forme asymptotique du système d'équations couplées en *représentation* N est:

$$R^2 \frac{d^2 G_i}{dR^2} + [k_i R^2 - N_i(N_i + 1)] G_i(R) = 0 \quad (C.1)$$

Dans cette annexe on va noter simplement chaque voie par l'indice 'i'.

Les solutions pour chaque voie 'i' dépendent de $k_i R \stackrel{\text{notation}}{=} z_i$. On note ces solutions par:

$$w_i(k_i R) = w_i(z_i) \quad (C.2)$$

Cas 1) Si $k_i \geq 0$, on a des voies ouvertes. On introduit (C.2) dans (C.1) et on trouve:

$$z_i^2 w_i''(z_i) + z_i^2 w_i(z_i) - N_i(N_i + 1)w_i(z_i) = 0 \quad (C.3)$$

qui a deux solutions linéaires indépendantes:

$$J_{N_i}(z_i) = z_i j_{N_i}(z_i) \quad \text{et} \quad N_{N_i}(z_i) = z_i n_{N_i}(z_i) \quad (C.4)$$

où $j_{N_i}(z_i)$ et $n_{N_i}(z_i)$ sont les fonctions Bessel régulières et irrégulières en origine et

$J_{N_i}(z_i)$ et $N_{N_i}(z_i)$ sont les fonctions Ricatti-Bessel régulières et irrégulières en origine

Pour calculer les dérivées de 1er ordre, on a utilisé les relations:

$$\frac{d J_{N_i}(z_i)}{d z_i} = z_i \frac{d j_{N_i}(z_i)}{d z_i} + j_{N_i}(z_i) \quad (C.5)$$

et

$$\frac{d N_{N_i}(z_i)}{d z_i} = z_i \frac{d n_{N_i}(z_i)}{d z_i} + n_{N_i}(z_i) \quad (C.6)$$

On a calculé numériquement les fonctions: $j_{N_i}(z_i)$ et $n_{N_i}(z_i)$, ainsi que leurs dérivées de 1er ordre: $j'_{N_i}(z_i)$ et $n'_{N_i}(z_i)$, avec le programme appelé RCWFN.

Cas 2) Si $k_i < 0$, on a des voies fermées. On note $\tilde{k}_i^2 = -k_i^2$, pour que:

$$z_i^2 = \tilde{k}_i^2 R^2 > 0.$$

Dans ce cas, l'équation (C.1) s'écrit:

$$z_i^2 w_i''(z_i) - (z_i^2 + N_i(N_i + 1))w_i(z_i) = 0 \quad (C.7)$$

et elle a deux solutions linéaires indépendantes:

$$\begin{aligned} J_{N_i}(z_i) &= z_i \sqrt{\frac{\pi}{2z_i}} I_{N_i+1/2}(z_i) \quad \text{et} \\ N_{N_i}(z_i) &= z_i \sqrt{\frac{\pi}{2z_i}} K_{N_i+1/2}(z_i) \end{aligned} \quad (C.8)$$

qui s'appellent les fonctions Ricatti-Bessel sphériques modifiées de 1ère et respectivement, 3ème espèce (Abramovitz et Stegun, 1964).

Nous avons calculé numériquement les fonctions $I_{N_i+1/2}$, avec un programme appelé BESRI. Pour les fonctions $K_{N_i+1/2}(z_i)$, on a utilisé une relation de récurrence:

$$\tilde{K}_{N_i+3/2}(z_i) = \tilde{K}_{N_i-1/2}(z_i) + \frac{2N_i+1}{z_i} \tilde{K}_{N_i+1/2}(z_i) \quad (C.9)$$

où

$$\tilde{K}_{N_i+1/2}(z_i) \stackrel{\text{notation}}{=} \sqrt{\frac{\pi}{2z_i}} K_{N_i+1/2}(z_i) \quad (C.10)$$

La relation de récurrence (C.9) dérive de la relation de récurrence (10.2.18) de Abramovitz et Stegun. Pour les fonctions $\tilde{K}_{N_i+1/2}(z_i)$ d'ordre 0, 1 et 2 on a utilisé les relations analytiques données par Abramovitz et Stegun.

Pour faire le calcul des fonctions sphériques modifiées de troisième espèce, on a utilisé les deux relations de récurrence suivantes:

$$\frac{d}{dz_i} (z_i f_{N_i}^{(1)}(z_i)) = z_i f_{N_i-1}^{(1)}(z_i) - N_i f_{N_i}^{(1)}(z_i) \quad (C.11)$$

où: $f_{N_i}^{(1)}(z_i) = \sqrt{\frac{\pi}{2z_i}} I_{N_i+1/2}(z_i)$ est la fonction Bessel sphérique modifiée de 1ère espèce

et:

$$\frac{d}{dz_i} (z_i f_{N_i}^{(2)}(z_i)) = -z_i f_{N_i-1}^{(2)}(z_i) - N_i f_{N_i}^{(2)}(z_i) \quad (C.12)$$

où: $f_{N_i}^{(2)}(z_i) = \sqrt{\frac{\pi}{2z_i}} K_{N_i+1/2}(z_i)$ est la fonction Bessel sphérique modifiée de 3ème espèce.

Annexe D

Analyse semiclassique de la collision $\text{Ne}^*(2p^53p) + \text{He}$ dans le domaine d'énergie superthermique de collision

La théorie quantique fournit un outil très précis de calcul des sections efficaces. Mais la résolution du système des équations couplées ne permet pas de comprendre complètement les mécanismes responsables des processus de transfert de population entre les niveaux de $\text{Ne}^*(2p^53p)$ induits par les collisions avec He. A cause de cela, il est toujours intéressant d'analyser la collision aussi par un modèle semiclassique, qui est plus intuitif.

L'analyse semiclassique d'une collision atomique consiste à traiter le mouvement des électrons par des méthodes de la mécanique quantique, tandis que le mouvement des noyaux est traité classiquement. Nous considérons que les noyaux se déplacent sur des trajectoires classiques $\vec{R} = \vec{R}(t)$. Dans le cas le plus simple, qui est celui discuté dans cette Annexe aussi, les trajectoires sont linéaires. En générale, uniquement deux voies moléculaires "i" et "f" sont considérées. La transition d'une voie vers l'autre se fait à une certaine distance internucléaire R_{if} , qui correspond à la position d'un croisement évité. Le calcul de la section efficace polarisée pour une transition entre deux voies dans les modèles semiclassiques standard, nécessite de connaître la probabilité de transition P_{if} entre deux voies moléculaires qui tendent asymptotiquement vers les deux niveaux atomiques considérés, en fonction de paramètre d'impact b (voir Kucal et al 1989, formule 13):

$$\sigma_{i \rightarrow f}^{SC}(E) = 4\pi \int_0^{\infty} b P_{if} \sin^2 \Theta_{if} db \quad (\text{D.1})$$

où Θ_{if} est le facteur de phase de Stückelberg. Les deux voies moléculaires doivent appartenir au même sous-espace Ω . Selon le modèle semiclassique choisi, il y a des formules différentes pour calculer la probabilité $P_{if}(b)$.

La comparaison entre le temps caractéristique de collision τ_C et le temps caractéristique associé à l'interaction spin-orbite τ_{SO} pour les niveaux de structure fine de la configuration $2p^53p$

de Ne^* , qu'on a présenté dans l'Introduction générale, montre que pour des énergies comprises entre 60 et 1250 meV, on a $\tau_C > \tau_{SO}$ est donc on peut considérer que le système est décrit par les courbes moléculaires définies par le module de la projection de moment cinétique électronique total \vec{J} sur l'axe internucléaire \vec{R} (voir les figures I.10, de chapitre I).

Manders et al (1989) ont fait une description semiclassique pour les collisions thermiques $Ne^*(2p^5 3p) + He$, en considérant deux voies de même valeur de Ω et qui ont un croisement évité direct. Ils ont appliqué le modèle linéaire de Landau-Zener, qui considère que les interactions électrostatiques entre deux voies moléculaires "i" et "f":

$$\Delta V_{if}^{\Omega}(R) = V_i^{\Omega}(R) - V_f^{\Omega}(R) \quad (D.2)$$

ont une variation linéaire dans la région autour du croisement évité $R = R_{if}$ entre les voies adiabatiques. Ils ont aussi simplifié leur problème en faisant la moyenne sur les oscillations de Stückelberg, dans la formule (D.1). On trouve:

$$\sigma_{i \rightarrow f}^{SC}(E) = 2\pi \int_0^{\infty} b P_{if} db \quad (D.3)$$

où $P_{if} = 2 \exp(-2\pi\delta) (1 - \exp(-2\pi\delta))$, δ étant le paramètre de Massey (voir Mott et Massey, 1965, chapitre XIII).

L'accord entre le calcul quantique, le calcul semiclassique et l'expérience est en général très bon. Leurs résultats montraient que les régions autour des croisements évités R_{if} jouent un rôle très important et qu'elles peuvent expliquer bien les calculs quantiques pour un bon nombre des transitions.

Ce modèle a été repris par Boom et al (1995), pour décrire des collisions à des énergies superthermiques. Mais leurs calculs ont été en désaccord avec les expériences de type SE. Ils ont essayé de perfectionner leur modèle en ajoutant au potentiel électrostatique moléculaire de chaque voie "k" (k = 'i' ou 'f'), un terme de rotation:

$$E_{rot} = \frac{N(N+1)}{2\mu R^2} \hbar^2 \quad (D.4)$$

A la place des potentiels électrostatiques, ils ont travaillé avec des potentiels effectifs:

$$V_{k;eff}^{\Omega}(R) = V_k^{\Omega} + E_{rot} \quad (D.5)$$

Avec ces potentiels, ils ont appliqué le même modèle de Landau-Zener utilisé antérieurement par Manders et al (1989). Ils ont considéré que le couplage entre deux voies moléculaires “i” et “f” est décrit par la variation du potentiel effectif:

$$\Delta V_{if;eff}^{\Omega}(R) = \Delta V_{if}^{\Omega} + \Delta E_{rot} \quad (D.6)$$

$$\text{où } \Delta E_{rot} = \int_{N_i}^{N_f} \frac{dE_{rot}}{dN} dN = \frac{\Delta N \hbar^2}{\mu R^2} \left[\Delta N + N_i + \frac{1}{2} \right] \cong \Delta N \frac{g b}{R^2} \hbar \quad (D.7)$$

Pour obtenir ce résultat, on a utilisé le fait que ΔN est typiquement de quelques unités dans le domaine SE, que $N_f = \Delta N + N_i$ et que $g = \frac{N_i \hbar}{\mu b}$.

Même avec ce modèle ils n'ont pas pu trouver un accord avec l'expérience de type SE. Néanmoins, le modèle de Boom et al (1995) est très intéressant, car il introduit un nouveau point de vue, par rapport aux modèles semiclassiques standard: les transferts de population dans notre système ne sont pas localisés à une certaine distance internucléaire R_{if} , ils peuvent avoir lieu aussi, pour $R > R_{if}$, par le fait que l'énergie de rotation est utilisée pour pouvoir passer d'une voie moléculaire vers l'autre. Ce modèle permet d'explorer une région du paramètre d'impact b , plus large que celle autour des croisements évités, ce qui est très intéressant pour notre système, car on a observé (voir Boom et al 1994, 1995 et nos discussions de paragraphe 3.3) que pour certaines transitions la contribution des grands paramètres d'impact ($b > R_{if}$) est importante.

A cause de l'échec du modèle semiclassique pour les collisions superthermiques Boom et al (1995) ont mis en cause les potentiels à longue portée de Hennecart et Masnou-Seeuws (1985), qu'ils avaient utilisé. Dans le paragraphe 3.4, nous présentons une discussion à ce sujet.

Le modèle semiclassique de Landau-Zener est un cas particulier du modèle exponentiel (Nikitin 1968, Nikitin 1970, Nikitin et Umanskii 1984). Dans ce modèle, le couplage électrostatique entre deux voies “i” et “f”, $\Delta V_{if}^{\Omega}(R)$ est caractérisé par une variation exponentielle: $\exp(-\beta R)$. Pour le système $Ne^*(2p^5 3p) + He$ cet aspect a été analysé par Kucal et al (1989), qui donne aussi la valeur de $\beta = 0.8$. Ce modèle dépend de deux paramètres X et Y:

$$X = \frac{2\beta v_{if}}{\pi \Delta\varepsilon_{if}} \text{ et } Y = \frac{\Delta V_{if}^{\Omega}(R_{if})}{\Delta\varepsilon_{if}} \quad (\text{D.8})$$

selon lesquels on calcule la probabilité de transition. Dans (D.8), on voit que les deux paramètres X et Y dépendent aussi de l'écart asymptotique $\Delta\varepsilon_{if}$ entre les voies moléculaires de même Ω et de la vitesse locale dans le point du croisement évité R_{if} qui est donnée par la formule suivante:

$$v_{if} = \sqrt{\frac{2}{\mu} \left[E \left(1 - \frac{b^2}{R_{if}^2} \right) - V_i^{\Omega}(R_{if}) \right]} \quad (\text{D.9})$$

On voit que le paramètre X varie comme \sqrt{E} .

Le modèle de Landau-Zener correspond au cas limite $X \ll 1$ et $Y < 1$ (voir Nikitin 1970 et Nikitin et Umanskii 1984). On peut voir immédiatement que dans le domaine superthermique, la condition sur X n'est pas respectée dans certains cas. Nous donnons dans le tableau D.1, les expressions du paramètre X selon E, pour quelques transitions où il y a des croisements évités directs, pour $b = 0$ (la collision frontale).

TABLEAU D.1

<i>Transition</i>	<i>X (b = 0)</i>
$2p_5 \rightarrow 2p_7$	$0.596 [E(\text{eV}) + 0.067]^{1/2}$
$2p_5 \rightarrow 2p_6$	$0.849 [E(\text{eV}) + 0.029]^{1/2}$
$2p_7 \rightarrow 2p_6$	$1.993 [E(\text{eV}) + 0.051]^{1/2}$
$2p_5 \rightarrow 2p_4$	$4.378 [E(\text{eV}) + 0.019]^{1/2}$

Si on considère les énergies de collision superthermiques (0.2, ... 1.2) eV, on voit clairement que la condition $X \ll 1$ n'est pas en générale respectée, dans le cas des collisions frontales. En conséquence, il paraît raisonnable de dire que pour le domaine superthermique de l'énergie de collision, le modèle exponentiel est mieux adapté.

Dans ce modèle, la probabilité de transition entre deux voies moléculaires de même Ω peut être calculée en fonction de paramètres X et Y (voir Nikitin 1970):

$$P_{if} = 2 \exp\left(\frac{2-Y^2}{X}\right) \frac{\sinh\left(\frac{Y^2}{2X}\right) \sinh\left(\frac{4-Y^2}{2X}\right)}{\sinh^2\left(\frac{2}{X}\right)} \quad (\text{D.10})$$

Nous avons calculé la section efficace semiclassique $\sigma_{i \rightarrow f}^{SC}$ avec la formule (D.2).

Dans les tableaux D.2, nous présentons les résultats des calculs semiclassiques basés sur le modèle exponentiel pour quatre transitions : $2p_5 (M_i = 1) \rightarrow 2p_4$, $2p_5 (M_i = 1) \rightarrow 2p_6$, $2p_5 (M_i = 0) \rightarrow 2p_7$ et $2p_7 (M_i = 1) \rightarrow 2p_6$, pour lesquelles il existe des croisements évités directs R_{if} entre les voies moléculaires qui tendent asymptotiquement vers les niveaux atomiques concernés. Nous comparons ce calcul, avec le calcul quantique avec et sans couplage rotationnel. Dans le calcul semiclassique, nous avons considéré les voies moléculaires de $\Omega = |M_i|$ et donc, le moment cinétique \vec{J} reste fixe en espace. A priori, les résultats semiclassiques à deux voies doivent être comparés avec des calculs quantiques sans couplage rotationnel.

L'analyse des potentiels moléculaires (voir les figures I.10) pour le système $Ne^*(2p^5 3p) + He$, montre que les profondeurs des potentiels $V_i^{\Omega}(R_{if})$ au voisinage de R_{if} sont petites devant la valeur de l'énergie cinétique superthermique. En conséquence, à cause de la condition de validité de la formule (D.9) de calcul de la vitesse locale v_{if} dans le point du croisement évité, il y a très peu des paramètres d'impact avec $b > R_{if}$ qui contribuent à la section semiclassique, car nous sommes limités à une certaine valeur maximale b_{\max} .

Dans les tableaux D.2, nous donnons aussi des résultats de nos calculs quantiques obtenus sans considérer le couplage rotationnel (noté par CR), avec un P_{\max} qui correspond au b_{\max} semiclassique.

Nous avons étudié aussi un deuxième modèle qui permet de décrire la transition dans une région extérieure à R_{if} : le modèle de Demkov (voir Demkov 1964). Ce modèle permet de calculer la probabilité de transition pour "un croisement évité" R_{if}^D localisé dans la région où les voies moléculaires "i" et "f" sont parallèles et le terme de couplage électrostatique est la moitié de l'écart entre les états atomiques correspondants:

$$\Delta V_i^{\Omega}(R_{if}^D) = \frac{1}{2} \Delta \varepsilon_{if} \quad (\text{D.11})$$

Pour ce modèle, qui est un autre cas limite du modèle exponentiel (Nikitin 1970), la probabilité de transition est donnée en fonction de paramètre X , par la formule suivante:

$$P_{if} = \frac{1}{2 \cos^2\left(\frac{1}{X}\right)} \quad (\text{D.12})$$

Les valeurs des sections efficaces semiclassiques calculées avec la formule (D.11) et (D.13) sont données dans les tableaux D.2, pour les transitions: $2p_5 (M_i = 1) \rightarrow 2p_4$, $2p_5 (M_i = 1) \rightarrow 2p_6$, $2p_5 (M_i = 0) \rightarrow 2p_7$ et $2p_7 (M_i = 1) \rightarrow 2p_6$. La valeur du "croisement évité" R_{if}^D est aussi indiquée. Les résultats semiclassiques pour certaines transitions sont très différents par rapport au calcul quantique: par exemple, pour la transition $2p_5 (M_i = 1) \rightarrow 2p_4$ les résultats sont beaucoup plus grands par rapport aux calculs quantiques. Ils indiquent que la probabilité de passer d'une voie moléculaire vers une autre dans R_{if}^D est très importante, aussi dans le domaine thermique, que superthermique.

A l'exception des quelques cas, comme c'est la transition $2p_7 (M_i = 1) \rightarrow 2p_6$ (voir le tableau D.2a) à des grandes énergies de collision où le modèle de Demkov reproduit quantitativement bien les calculs quantiques, en générale ce modèle ne donne pas des résultats en accord avec les calculs quantiques.

Nous pouvons conclure que les modèles semiclassiques simples à deux voies que nous avons discuté dans cette annexe ne donnent pas des résultats en accord avec le calcul quantique, à plusieurs voies. Il est évident que les processus de transfert de population entre les voies moléculaires se passent sur une plage de R beaucoup plus large que la région discuté dans cette annexe, placée au voisinage des croisements évités. D'autre part, les résultats des calculs quantiques présentés dans les tableaux D.2, montrent que le couplage rotationnel joue en générale, un rôle très important, dans ces collisions. Donc, un modèle à plusieurs voies apparaît comme étant plus réaliste, pour décrire les collisions $Ne^(2p^5 3p) + He$, dans le domaine SE.*

Tableau D.2a Les sections quantiques et semiclassiques pour la transition $2p_7 \rightarrow 2p_6$. Les croisements évités dans le sous-espace $\Omega = 1$, pour le modèle exponentiel est $R_{76} = 7.4 a_0$ et pour le modèle de Demkov est $R_{76}^D = 9.0 a_0$. Les sections efficaces sont en \AA^2

E [meV]	<i>Calcul quantique</i>			<i>Calcul semiclassique</i>	
	<i>avec CR</i>	<i>sans CR</i>	<i>sans CR</i> (jusqu'à P_{\max}^{SC})	<i>modèle</i> <i>exponentiel</i>	<i>modèle</i> <i>Demkov</i>
120	7.737	6.384	6.319	20.069	1.532
250	18.746	11.387	9.308	14.125	4.487
500	21.559	18.107	6.658	10.429	9.348
750	18.618	21.209	8.922	8.794	12.836
1000	16.375	18.330	5.313	7.816	15.409
1200	16.627	17.788	4.580	7.261	17.027

Tableau D.2b

Les sections quantiques et semiclassiques pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_4$. Les croisements évités dans le sous-espace $\Omega = 1$, pour le modèle exponentiel est $R_{54} = 8.6 a_0$ et pour le modèle de Demkov est $R_{54}^D = 9.9 a_0$. Les sections efficaces sont en \AA^2

E [meV]	<i>Calcul quantique</i>			<i>Calcul semiclassique</i>	
	<i>avec CR</i>	<i>sans CR</i>	<i>sans CR</i> (jusqu'à P_{\max}^{SC})	<i>modèle</i> <i>exponentiel</i>	<i>modèle</i> <i>Demkov</i>
100	13.572	8.448	6.015	5.111	12.609
250	16.556	11.882	4.864	3.233	22.219
500	16.837	9.565	3.809	2.371	28.839
750	17.460	8.131	4.599	1.993	32.040
1000	17.682	6.853	4.124	1.810	33.976
1200	17.912	6.635	4.185	1.679	35.062

Tableau D.2c

Les sections quantiques et semiclassiques pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_6$. Les croisements évités dans le sous-espace $\Omega = 1$, pour le modèle exponentiel est $R_{56} = 6.9 a_0$ et pour le modèle de Demkov est $R_{56}^D = 7.9 a_0$. Les sections efficaces sont en \AA^2

E [meV]	<i>Calcul quantique</i>			<i>Calcul semiclassique</i>	
	<i>avec CR</i>	<i>sans CR</i>	<i>sans CR</i> (jusqu'à P_{\max}^{SC})	<i>modèle</i> <i>exponentiel</i>	<i>modèle</i> <i>Demkov</i>
100	0.706	0.600	0.531	5.607	0.0
250	3.492	2.844	2.414	10.042	0.023
500	7.518	5.941	4.839	13.998	0.268
750	11.817	9.603	7.487	16.073	0.748
1000	14.413	11.665	8.767	17.294	1.361
1200	15.924	12.447	8.924	17.931	1.895

Tableau D.2d

Les sections quantiques et semiclassiques pour la transition $2p_5 \rightarrow 2p_7$. Les croisements évités, dans le sous-espace $\Omega = 0^-$, pour le modèle exponentiel est $R_{57} = 7.0 a_0$ et pour le modèle de Demkov est $R_{57}^D = 7.3 a_0$. Les sections efficaces sont en \AA^2

E [meV]	<i>Calcul quantique</i>			<i>Calcul semiclassique</i>	
	<i>avec CR</i>	<i>sans CR</i>	<i>sans CR</i> (jusqu'à P_{\max}^{SC})	<i>modèle</i> <i>exponentiel</i>	<i>modèle</i> <i>Demkov</i>
100	7.220	10.906	10.029	8.925	0.0
250	7.284	14.165	12.539	13.749	0.001
500	5.853	14.119	11.280	17.186	0.026
750	5.078	13.111	11.861	18.647	0.100
1000	4.646	10.199	9.140	19.344	0.218
1200	4.871	10.005	8.866	19.629	0.344

Annexe E

Formules de calcul pour les sections efficaces irréductibles d'ordre peu élevé

Nous donnons la formule de la section efficace irréductible d'ordre $k = 0$: $\sigma_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f}^{(0)}$, pour le transfert de population entre deux niveaux de structure fine exprimée en fonction des sections efficaces ordinaires entre les mêmes niveaux. Si dans la formule (5.3.2), on exprime les coefficients Clebsch-Gordon par des coefficients '3j' et on utilise leurs propriétés et ensuite, on remplace dans la formule suivante:

$$\bar{\sigma}_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f} = \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i} \sum_{M_f} \bar{\sigma}_{\alpha_i J_i, M_i \rightarrow \alpha_f J_f, M_f} \quad (\text{E.1})$$

on trouve que:

$$\sigma_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f}^{(0)} = \sqrt{\frac{2J_f + 1}{2J_i + 1}} \bar{\sigma}_{\alpha_i J_i \rightarrow \alpha_f J_f} \quad (\text{E.2})$$

Dans le paragraphe 5.3, nous avons discuté les expériences de relaxation de l'alignement dans un ensemble d'atomes excité sur les sous-niveaux Zeeman de même $J = 1$ et nous avons analysé uniquement les processus de transfert de population entre ces sous-niveaux. Dans ce cas, nous avons $J_i = J_f = 1$ et $M_i = M_f = 0, 1$ et -1 . Nous appliquons la formule (5.3.1), en simplifiant les notations : on va noter les sections efficaces ordinaires en mettant uniquement les indices M_i et M_f ; donc, on aura : $\sigma_{M_i M_f}$. On trouve que :

$$\bar{\sigma}_{00} = \frac{1}{3} \left(\sigma_1^{(0)} + 2 \sigma_1^{(2)} \right) \quad (\text{E.3a})$$

$$\bar{\sigma}_{01} = \frac{1}{3} \left(\sigma_1^{(0)} - \sigma_1^{(2)} \right) \quad (\text{E.3b})$$

$$\bar{\sigma}_{11} = \frac{1}{3} \left[\sigma_1^{(0)} + \frac{1}{2} \left(\sigma_1^{(2)} + 3 \sigma_1^{(1)} \right) \right] \quad (\text{E.3c})$$

$$\bar{\sigma}_{1-1} = \frac{1}{3} \left[\sigma_1^{(0)} + \frac{1}{2} \left(\sigma_1^{(2)} - 3 \sigma_1^{(1)} \right) \right] \quad (\text{E.3d})$$

Le calcul montre que les relations de symétrie (2.5.15) sont vérifiées:

$$\bar{\sigma}_{01} = \bar{\sigma}_{10} = \bar{\sigma}_{0-1} = \bar{\sigma}_{-10} \quad (\text{E.4a})$$

$$\bar{\sigma}_{11} = \bar{\sigma}_{-1-1} \quad (\text{E.4b})$$

$$\bar{\sigma}_{1-1} = \bar{\sigma}_{-11} \quad (\text{E.4c})$$

Si on applique de la même manière la formule (5.3.2), nous trouvons les relations:

$$\sigma_1^{(0)} = \frac{1}{3} \left(\bar{\sigma}_{00} + 4\bar{\sigma}_{01} + 2\bar{\sigma}_{1-1} + 2\bar{\sigma}_{11} \right) \geq 0 \quad (\text{E.5a})$$

$$\sigma_1^{(1)} = \bar{\sigma}_{11} - \bar{\sigma}_{1-1} \quad (\text{E.5b})$$

$$\sigma_1^{(2)} = \frac{1}{3} \left(2\bar{\sigma}_{00} - 4\bar{\sigma}_{01} + \bar{\sigma}_{1-1} + \bar{\sigma}_{11} \right) \quad (\text{E.5c})$$

On ne peut pas avoir des sections efficaces irréductibles d'ordre plus grand que 2, à cause de la condition sur les valeurs possibles de k (voir la relation 5.2.4).

On voit que si la composante d'ordre $k = 0$ de la section efficace irréductible est toujours positive, les autres deux sections efficaces irréductibles $\sigma_1^{(1)}$ et $\sigma_1^{(2)}$ peuvent être soit positives, soit négatives selon la contribution des sections efficaces ordinaires qui interviennent dans les formules correspondantes, mettant en évidence en effet, leur caractère tensoriel.

On peut vérifier immédiatement qu'à partir des relations (E.3), on obtient les relations (E.4).



BIBLIOGRAPHIE



LIVRES:

- Abramowitz M. et Stegun I. "*Handbook of Mathematics Functions*", 1964 ed. US Government Printing Office, Washington DC
- Blum K. "*Density Matrix Theory and Applications*", 1981 ed. Plenum Press, N.Y., London
- Condon E.U. et Shortley G.H. "*The Theory of Atomic Spectra*" 1967, ed. Cambridge, University Press
- Edmonds A.R. "*Angular Momentum in Quantum Mechanics*" 1957, ed. Princeton University
- Fujimoto T. "*Atomic Processes Relevant to Polarisation Plasma Spectroscopy*", NIFS-Data-16, 1992, Nagoya, Japan
- Herzberg G. "*Spectra of Diatomic Molecules*", 1950, ed. Van Nostrand, Princeton, N.J.
- Joachain Ch.J. "*Quantum Collision Theory*", 1987, 3ème édition, ed. North-Holland, Amsterdam
- Landau L. et Lifchitz E. "*Mécanique Quantique*", 1975, 3ème édition de la série Physique Théorique, ed. MIR, Moscou
- Messiah A. *Mécanique quantique* tome 2, 1995, ed. Dunod, Paris
- Moore C.E. Atomic Energy Levels, Vol. I, 1971, ed. NSRDS-NBS 35 (U.S.)
- Mott N.F. et Massey H.S.W. "*The Theory of Atomic Collisions*" 3ème édition, 1965, ed. Oxford University Press, London
- Nikitin E.E., dans *Chemische Elementar Prozesse*, 1968 édité par H. Hartmann et J. Heidelberg, ed. Springer-Verlag, Heidelberg
- Nikitin E.E. et Umanskii S.Ya. "*Theory of Slow Atomic Collisions*", 1984, ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.Y., Tokio
- Omont A. "*Irreducible Components of Density Matrix. Application to Optical Pumping*", Prog. Quant. Electronics vol. 5, p. 69-138 (1977), ed. Pergamon Press
- Sobelman I.I. "*Atomic Spectra and Radiative Transitions*", 1979, ed. Springer-Verlag, Berlin
- Varshalovich D.A., Moskalev A.N. et Khersonskii V.K. *Quantum Theory of Angular Momentum* 1989, ed. World Scientific, Singapore, New Jersey, Hong Kong
- Zare R.N. "*Angular Momentum*", 1988, ed. John Wiley & Sons, N.Y., Chichester, Brisbane

ARTICLES:

- Alexander M.H., Dagdigian P.J. et dePristo A.E. *J.Chem.Phys.* **66**, 59 (1977)
- Alexander M.H. et Pouilly B. *J.Chem.Phys.* **90**, 5373 (1989)
- Aymar M. *communication privé* (1982)
- Barat M., Brenot J.C., Dhucq D., Pommier J., Sidis V., Olson R.E., Shipsey E.J. and Browne J.C. *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **9**, 269 (1976)
- Beijerinck H.C.W. in *The Physics of Electronic and Atomic Collisions*, ed. by Dalgarno A., Freund R.S., Koch P.M., Lubell M.S., Lucatorto T.B., 317 (A.I.P., N.Y. 1989)
- Beijerinck H.C.W. *communication privée*, 1996
- Bennett W.R.Jr. et Kindlmann P.J. *Phys. Rev.* **149**, 38 (1966)
- Beyer W. et Haberland H. *Phys. Rev. A* **22**, 2280 (1984)
- Blint R.J. *Phys.Rev.A* **14**, 971 (1976)
- Boom W., Op de Beek S.S., van Galen R.A.M.L., Huijsmans F.J.J., Beijerinck H.C.W. et Verhaar B.J. *Phys.Rev.A* **49**, 4660 (1994)
- Boom W., van Galen R.A.M.L., Klaver B.J.P., Op de Beek S.S., Heier J.T.A., Beijerinck H.C.W. et Verhaar B.J. *Phys.Rev.A* **51**, 3837 (1995)
- Bottcher C. et Dalgarno A. *Proc.R.Soc.Lond. A* **340**, 187 (1974)
- Carrington C.G. et Corney A. *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **4**, 849 (1971) [a]
- Carrington C.G. et Corney A. *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **4**, 869 (1971) [b]
- Carrington C.G., Corney A. et Durrant A.V. *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **5**, 1001 (1972)
- Chang R.S.F. et Setser D.W. *J.Chem.Phys.* **72**, 4099 (1980)
- Dabrowski I. et Herzberg G. *J.Mol.Spectrosc.* **73**, 183 (1978)
- Dabrowski I., Herzberg G. et Yoshino K. *J.Mol.Spectrosc.* **89**, 491 (1981)
- Dalgarno A. et Kingston A.E. *Proc.Roy.Soc.A* **245**, 424 (1960)
- Demkov Yu.N. *Zh.Eksp.Teor.* **45**, 195 (1963) [*Sov.Phys. - JETP* **18**, 138 (1964)]
- Devdariani A.Z. et Zagrebin A.L. *Opt.Spectrosc.* **61**, 149 (1986)
- Driessen J.P.J., van de Weijer F.J.m., Zonneveld M.J., Somers L.M.T., Janssens M.F.M., Beijerinck H.C.W. et Verhaar B.J. *Phys.Rev.Lett.* **62**, 2369 (1989)

- Driessen J.P.J., van de Weijer F.J.M., Zonneveld M.J., Somers L.M.T., Janssens M.F.M., Beijerinck H.C.W. et Verhaar B.J. *Phys.Rev.A* **42**, 4058 (1990)
- Efremenkova L.Ya., Radzig A.A. and Smirnov B.M. *Opt. Spectrosc.* **36**, 35 (1974)
- Erman P. and Hishikawa A. *Phys.Scr.* **46**, 348 (1992)
- Falkoff D.L., Colladay G.S. and Sells R.E. *Canadian Journal of Physics* **30**, 253 (1952)
- Feneuille S., Klapisch M., Koenig E. et Liberman S. *Physika* **48**, 571 (1970)
- Féron P., Girard Ph., Robert J., Reinhardt J. et Baudon J. *Chem.Phys.* **121**, 155 (1988)
- Fujimoto T., Goto C., Uetani Y. and Fukuda K. *Physica Scripta* **28**, 617 (1983)
- Fujimoto T., Goto C. and Fukuda K. *Physica Scripta* **26**, 443 (1982)
- Fujimoto T. et Matsumoto S. *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **21**, L267 (1988)
- Fukuyama T. et Siska P.E. *Chem. Phys. Lett.* **39**, 418 (1976)
- Haberland H., Konz W. et Oesterlin P. *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **15**, 2969 (1982)
- Hausamann D. et Morgner H. *Molecular Physics* **54**, 1085 (1985)
- Hennecart D. *J.Physique* **39**, 1065 (1978)
- Hennecart D. et Masnou-Seeuws F. *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **18**, 657 (1985)
- Hertel I.V., Schmidt H., Bähring A. et Meyer E. *Rep.Prog.Phys.* **48**, 375 (1985)
- Hickman A.P., Huestis D.L. and Saxon R.P. *J.Chem.Phys.* **98**, 5419 (1993)
- Hishikawa A., Fujimoto T. and Erman P. *Phys. Rev. A* **52**, 189 (1995)
- Hoogerland M.D., Wijnands M.N.J.H., Senhorst H.A.J., Beijerinck H.C.W. et van Leeuwen K.A.H., *Phys.Rev.Lett.* **65**, 1559 (1990)
- Hoogerland M.D., Beijerinck H.C.W., van Leeuwen K.A.H., van der Straten P. et Metcalf H.J. *Europhys. Lett.* **19**, 669 (1992)
- Inatsugu S. et Holmes J.R. *Phys.Rev.A* **11**, 26 (1975)
- Ishitani Y., Ishida H., Kitagawa T., Hishikawa A. et Fujimoto T. *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **26**, L671 (1993)
- Johnson B.R. *J.Comput.Phys.* **13**, 445 (1973)
- Kucal H., Hennecart D. et Masnou-Seeuws F. *Z. Phys. D: Atoms, Molecules and Clusters* **13**, 241 (1989)
- Kucal H., Hennecart D. et Masnou-Seeuws F. *Chem. Phys.* **145**, 163 (1990)
- Larson M. *Physica Scripta* **23**, 835 (1981)

- Laughlin C. et Victor G.A. *Advances in Atomic and Molecular Physics* **25**, 163 (1988)
- Launay J.-M. and Roueff E. *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **10**, 879 (1977)
- Lerminaux C., Dumont M., Saoudi S., Féron P., Girard Ph., Robert J., Reinhardt J., “*Colloque collisions et rayonnement*”, Orléans, France, 1987
- Manders M.P.I., Driessen J.P.J., Beijerinck H.C.W. et Verhaar B.J. *Phys.Rev.Lett.* **57**,1577(1986)
- Manders M.P.I., Driessen J.P.J., Beijerinck H.C.W. et Verhaar B.J. *Phys.Rev.A* **37**, 3237 (1988a)
- Manders M.P.I., Ruyten W.M., Beucken F.v.D., Driessen J.P.J., Veugelers W.J.T., Kramer P.H., Vredembregt E.J.D., van Hoek W.B.M., Sandker G.J., Beijerinck H.C.W. et Verhaar B.J. *J.Chem.Phys.* **89**, 4777 (1988b)
- Manders M.P.I., Boom W., Beijerinck H.C.W. et Verhaar B.J. *Phys.Rev.A* **39**, 5021(1989)
- Margenau H. *Phys.Rev.* **56**, 1000 (1939)
- Marinescu M. et Dalgarno A. *Phys.Rev.A* **52**, 311 (1995)
- Masnou-Seeuws F., Philippe M. et Valiron P. *Phys.Rev.Lett.* **41**, 95 (1978)
- Matsumoto S., Shiozawa K., Ishitani Y., Hirabayashi A. et Fujimoto T. *Phys. Rev. A* **44**, 4316 (1991)
- Mies F.H. *Phys.Rev.A* **7**, 942 (1973)
- Nakajima T. et Chang T.N. *Z.Phys.D: Atoms, Molecules and Clusters* **36**, 41(1996)
- Nedelc O. *Journal de Physique* **27**, 660 (1966)
- Nikitin E.E. *Advances in Quantum Chemistry* **5**, 135 (1970)
- Peach G. *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **12**, 2107 (1978)
- Philippe M., Masnou-Seeuws F. et Valiron P. *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **12**, 2493 (1979)
- Pouilly B. et Alexander M.H. *J.Chem.Phys.* **86**, 4790 (1987)
- Pouilly B., Robbe J.M. et Alexander M.H. *J.Chem.Phys.* **91**, 1658 (1989)
- Reid R.H.G. *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **6**, 2018 (1973)
- Reid R.H.G. and Dalgarno A. *Phys.Rev.Lett.* **22**, 1029 (1969)
- Singer S.J., Freed K.F. and Band Yehuda B. *J.Chem.Phys.* **79**, 6060 (1983)
- Siska P.E. *J.Chem.Phys.* **71**, 3942 (1979)
- Siska P.E. *J.Chem.Phys.* **73**, 2372 (1980)
- Stern B. et Baudon J. *Z.Phys.D: Atoms, Molecules and Clusters* **8**, 359 (1988)

Thorson W.R. *J.Chem.Phys.* **34**, 1744 (1961)

Valiron P., Gayet R., McCarroll R., Masnou-Seeuws F. et Philippe M. *J.Phys.B:*

At.Mol.Opt.Phys. **12**, 53 (1979)

Zagrebin A.L. et Lednev M.G. *Sov.J.Chem.Phys.* **8**, 501 (1991)

Zygelman B., Dalgarno A. and Sharma R.D. *Phys.Rev.A* **49**, 2587 (1994)

Wakabayashi T., Yamamoto A., Yaneda T., Furutani T., Hishikawa A. et Fujimoto T.

(1997, *communication privée*)

Webster M.J. et Shaw M.J. *J.Phys.B* **12**, 3521 (1979)

THÈSES DE DOCTORAT:

Duhoo T. *thèse à l'Université de Lille*, 1994

Féron P. *thèse à l'Université Paris 13, Villetaneuse*, 1988

Gauyacq J.P. *thèse d'état à l'Université Paris-Sud XI, Orsay*, 1977

Hennecart D. *thèse d'état à l'Université de Caen*, 1982

Luc-Koenig E. *thèse d'état à l'Université Paris-Sud XI, Orsay*, 1975

Henriet-Scavennec A. *thèse à l'Université Paris-Sud XI, Orsay*, 1983

Klapisch M. *thèse d'état à l'Université Paris-sud XI, Orsay*, 1969

Spielfiedel A. *thèse à l'Université Paris-Sud XI, Orsay*, 1988



Title: Quantal treatment of intermultiplet transitions during $\text{Ne}^*(2p^53p) + \text{He}$ collisions at thermal energy. Polarization effects, interpretation of experiments.

Abstract: In this work, we present a theoretical analysis of the polarization effects induced by collisions between $\text{Ne}^*(2p^53p)$ and He, with the aim of explaining recent experiments in crossed-beams and cell. We describe the electrostatic interactions between atoms using the model potential method and we propose to build the core-core potentials for the short internuclear distances, by a fit method of the spectroscopic data of the HeNe^+ molecular ion. We treat the $\text{Ne}^* + \text{He}$ collision using a molecular model and we solve the time independent Schrödinger equation, using a diabatic representation. The electrostatic interaction is described in the atomic base of the $2p^53p$ Ne configuration. The collision **S** matrix is extracted in the space-fixed frame, after the switch of representation. The sensitivity of the phase of **S** matrix elements, regarding the choice of the partial wavenumber is also discussed. We make the calculation of the polarized and non-polarized cross sections, by comparing our results with the absolute measurements obtained in atomic crossed-beams. A very good agreement between theory and experiments was found in the energy range $60 \text{ meV} < E < 150 \text{ meV}$. A systematic disagreement was put in evidence for collisions at higher energies ($170 \text{ meV} < E < 1200 \text{ meV}$). Our conclusion is that the calibration of the experiments must be reconsidered. A second kind of analysis involves the study of the alignment relaxation and alignment transfer, in a cell of $\text{Ne}^*(2p^53p)$ and He. Our calculations of the desalignment cross sections are in very good agreement with the experimental results and we give a physical explanation of the variation of this cross section with the temperature.

Key words:

Thermal energy collisions
Coupled equations
Fine structure transitions
Switch of representation

Quantum treatment
Collision matrix
Depolarization



Nom: BHRIM
Prénom: Cristian
Titre: Traitement quantique des transitions intermultiplet lors de collisions $\text{Ne}^*(2p^53p) + \text{He}$ à énergie thermique. Effets de polarisation. Interprétation des expériences.

Résumé: Dans ce travail, nous présentons l'analyse théorique des effets de polarisation dans les collisions $\text{Ne}^*(2p^53p) + \text{He}$, en vue d'expliquer des expériences récentes en jets atomiques croisés et en cellule. Nous décrivons les interactions électrostatiques entre les atomes par une méthode de potentiel modèle et nous proposons pour la région à courte portée de construire les potentiels coeur-coeur, par une méthode d'ajustement des données de spectroscopie moléculaire pour l'ion HeNe^+ . Nous traitons la collision $\text{Ne}^* + \text{He}$ dans le cadre d'un modèle moléculaire et nous résolvons l'équation de Schrödinger indépendant du temps, en adoptant une représentation diabatique. L'interaction électrostatique est décrite dans la base des états atomiques de la configuration $2p^53p$ de néon. On extrait la matrice S de collision, dans le référentiel fixe, après un changement de représentation. La sensibilité de la phase des éléments de la matrice S , vis à vis de numéro de l'onde partielle qu'on choisi est aussi discutée. Nous calculons les sections efficaces polarisées et non-polarisées en comparant nos résultats avec des mesures absolues effectuées en jets atomiques croisés. Un très bon accord théorie-expérience est trouvé dans le domaine d'énergie $60 \text{ meV} < E < 150 \text{ meV}$. Un désaccord systématique est mis en évidence pour des collisions à plus grandes énergies ($170 \text{ meV} < E < 1200 \text{ meV}$). Notre conclusion est que la calibration des expériences doit être remise en cause. Une deuxième type d'analyse comporte l'étude de la relaxation et du transfert d'alignement dans une cellule de mélange de $\text{Ne}^*(2p^53p)$ et He . Nos calculs de sections efficaces de désalignement sont en très bon accord avec l'expérience et nous donnons une interprétation physique à la variation de cette section avec la température.

Mots clés:

Collisions aux énergies thermiques
Equations couplées
Transition de structure fine
Changement de représentation

Traitement quantique
Matrice de collision
Dépolarisation