

THESE

présentée à la

FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

UNIVERSITE PARIS VII

pour l'obtention du titre

DE DOCTEUR ES-SCIENCES

(Mention Physique)

par

Françoise MASNOU-SEEUWS

Sujet de la Thèse : " Transitions de structure fine par collisions atome-atome et ion-atome - Application à l'étude de la dépolarisation des raies D du sodium par collisions avec de l'hélium " .

Soutenue le 27 février 1973 devant la Commission d'Examen composée de :

MM. J. BROSEL

Président

J. DURUP

Examineurs

R. MC CARROLL

A. OMONT

T H E S E

présentée à la

**FACULTE DES SCIENCES DE PARIS
UNIVERSITE PARIS VII**

pour l'obtention du titre

**DE DOCTEUR ES-SCIENCES
(Mention Physique)**

par

Françoise MASNOU-SEEUWS

Sujet de la Thèse : " Transitions de structure fine par collisions atome-atome et ion-atome - Application à l'étude de la dépolarisation des raies D du sodium par collisions avec de l'hélium ".

Soutenu le 27 février 1973 devant la Commission d'Examen composée de :

MM. J. BROSEL	<i>Président</i>
J. DURUP	<i>Examineurs</i>
R. MC CARROLL	
A. OMONT	

REMERCIEMENTS

En présentant ce travail, je voudrais remercier tous ceux qui m'ont aidé à le réaliser.

Tout d'abord, je remercie R. Mc Carroll de m'avoir accueillie dans son équipe et de m'avoir proposé ce sujet de recherches. Je pense avoir eu beaucoup de chance de pouvoir travailler sous sa direction et dans son équipe où j'ai rencontré une atmosphère de travail extrêmement exigeante et enrichissante. Je lui suis tout particulièrement reconnaissante d'avoir continué à m'aider l'an passé, malgré les difficultés dues à l'éloignement entre Meudon et Bordeaux.

Je remercie également tous les membres de notre équipe, C. Gaussorgues, R. Gayet, Hoang Binh Dy, F. Joly, C. Lesech et A. Salin pour les nombreuses idées échangées au cours des diverses discussions (et pour tout le travail collectif qui a été fait sur la théorie des collisions entre atomes). Je tiens à dire à Christine Gaussorgues combien il m'a été précieux de la trouver toujours disponible chaque fois qu'une difficulté se présentait, et à F. Joly combien les conseils qu'il m'a donnés pour traiter la partie angulaire du problème m'ont été utiles.

Mr. A. Omont a porté beaucoup d'intérêt à notre travail, et m'a plusieurs fois donné des indications extrêmement utiles : qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

La partie la plus difficile et la plus ingrate de ce travail a été la mise au point de la méthode numérique : je voudrais remercier Madame Michèle Prud'homme pour son aide efficace, et lui redire combien il m'a été agréable de travailler avec elle.

Je tiens à remercier le professeur Elbel, de l'Université de Marburg, de m'avoir suggéré le calcul des sections de dépolarisation.

Je le remercie aussi, ainsi que le Dr. Schneider, pour la collaboration extrêmement stimulante que nous avons eue à propos de ce travail.

Le calcul des sections de dépolarisation a été fait en commun avec E. Roueff : je lui exprime toute ma reconnaissance, ainsi qu'à A. Suzor, qui m'a aidée à rédiger le chapitre sur les sections de relaxation.

Nicole Allard a eu la gentillesse de relire en détail les premiers chapitres, et de refaire les calculs : je lui en suis extrêmement reconnaissante.

J'ai utilisé, pour traiter le potentiel interatomique, un travail non publié de A. Riera : je le remercie beaucoup de me l'avoir communiqué.

Je voudrais également remercier le Dr Baylis, ainsi que le Dr Bottcher et le professeur Dalgarno qui m'ont envoyé avant publication des résultats de leurs calculs sur les potentiels interatomiques.

La frappe de ce texte, souvent difficile à cause des formules, a été faite avec beaucoup de soin et de diligence par Mesdames G. Guerchonovitch, C. Lecouturier et M.P. Cotten : je les remercie vivement, ainsi que Madame Jouvenel qui s'est chargée du tirage, Madame Lasareff qui a dessiné les figures, Madame Brebinaud qui a fait la reliure. Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à mes collègues du laboratoire d'astrophysique de Bordeaux pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée au moment du tirage et de l'assemblage.

Il m'est particulièrement agréable de remercier N. Tran Minh et Michèle Loulergue pour leur aide amicale. Je remercie aussi mes collègues du groupe de physique théorique de l'Observatoire de Meudon, avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.

J'ai trouvé à l'Observatoire de Meudon de très bonnes conditions de travail. Je voudrais donc remercier collectivement tous mes collègues de l'Observatoire, et plus particulièrement ceux du Centre de Calcul, de la Bibliothèque et du Département d'Astrophysique Fondamentale et leur dire combien j'ai été heureuse de travailler au milieu d'eux.

- TABLE DES MATIERES -

PRINCIPALES NOTATIONS UTILISEES	p 4
INTRODUCTION	p 5
CHAPITRE I	p 10
A - <i>Traitement moléculaire du problème de collisions</i>	p 10
B - <i>Application à l'étude des transitions de structure fine.</i>	p 19
CHAPITRE II - LE PROBLEME ANGULAIRE, CHOIX D'UNE REPRESENTATION, CAS DE HUND	p 21
A - <i>Généralités</i>	p 21
B - <i>Propriétés de symétrie des différents termes du hamiltonien</i>	p 26
C - <i>Ecriture du système d'équations couplées</i>	p 34
D - <i>Choix d'une représentation - Cas de Hund</i>	p 35
CHAPITRE III - MECANISME DE LA COLLISION - APPLICATION AU CAS DU SYSTEME ALCALIN-GAZ RARE - CAS ADIABATIQUE - DIAGRAMMES DE CORRELATION.	p 45
A - <i>Utilisation des cas de Hund</i>	p 45
B - <i>Importance des effets dynamiques</i>	p 53
CHAPITRE IV - POTENTIEL INTERATOMIQUE ET CHOIX D'UNE TRAJECTOIRE DANS LE CAS DU SYSTEME ALCALIN- GAZ RARE.	p 57
A - <i>Potentiel interatomique</i>	p 57
B - <i>Couplage spin-orbite</i>	p 63
C - <i>Choix d'un potentiel dans le cas du système sodium-hélium</i>	p 63
D - <i>Choix d'une trajectoire</i>	p 64

CHAPITRE V - METHODES NUMERIQUES	p 66
A - <i>Résolution numérique du système de 6 équations couplées</i>	p 67
B - <i>Intégration sur le paramètre d'impact</i>	p 72
CHAPITRE VI - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX RESULTATS DES CALCULS	p 76
A - <i>Passage de l'étude d'une collision binaire à l'étude de l'évolution d'un ensemble d'atomes</i>	p 76
B - <i>Evolution de la matrice densité moyenne des atomes de la vapeur</i>	p 78
C - <i>Comparaison avec les résultats expérimentaux</i>	p 83
D - <i>Résultats des calculs dans le cas des transitions</i> $Na P_{Jm}^2 + He \rightarrow Na^2P_{J'm'} + He$	p 84
CHAPITRE VII - DISCUSSION DES RESULTATS - MECANISME DE LA REACTION, INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES	p 92
A - <i>Mécanisme de la réaction</i>	p 92
B - <i>Influence du paramètre $\Delta V = V_{\Sigma} - V_{\pi}$ - Conclusions sur le potentiel</i>	p 95
C - <i>Effets de trajectoire</i>	p 98
D - <i>Comparaison avec une méthode quantique</i>	p 100
E - <i>Prévisions pour d'autres systèmes</i>	p 101
CONCLUSION	p 105
2ème partie - EXCITATION PAR IMPACT PROTONIQUE DES NIVEAUX DE STRUCTURE FINE AU FONDAMENTAL DE QUELQUES IONS D'INTERET ASTROPHYSIQUE	p 107
APPENDICES	
Appendice I - <i>Différentes bases possibles et changements de couplage - Cas du système alcalin 2P - gaz rare</i>	p 112

Appendice II - <i>Propriétés de transformation des fonctions de spin</i>	p 118
Appendice III - <i>Anisotropie</i>	p 119
Appendice IV - <i>Tiré à part d'un article sur les transitions de structure fine par collisions sodium gaz rare - Comparaison avec le cas adiabatique</i>	p 121
Appendice V - <i>Liste du programme numérique</i>	p 122
REFERENCES	p 123

TABLEAU DES ILLUSTRATIONS.

Tableau 1-1 NIVEAUX D'ENERGIE DES ATOMES SEPARES	p 18
Fig. 2-1 LES DEUX TRIEDRES DE REFERENCE	p 21
Fig. 3-1 CHANGEMENT DE COUPLAGE	p 47
Fig. 3-2 VARIATIONS DE $A = \int_{t_1}^{t_2} \frac{V_{\Sigma} - V_{\Pi}}{\hbar} dt$ EN FONCTION DU PARAMETRE D'IMPACT ρ .	p 49
Fig. 3-3 VARIATIONS DES ENERGIES DES ETATS ADIABATIQUES EN FONCTION DU PARAMETRE $X = \Delta V / \hbar v_0$	p 54
Fig. 3-4 ALLURE DES DIAGRAMMES DE CORRELATION POUR $\Delta V > 0$ et $\Delta V < 0$	p 55
Fig. 4-1 VARIATIONS DE $V_{\Sigma} - V_{\Pi}$ EN FONCTION DE R ; COMPARAISON DES RESULTATS DE DIFFERENTS AUTEURS	p 62
Fig. 4-2 DIAGRAMME DE CORRELATION (détail) en utilisant le potentiel de Nikitin	p 63
Fig. 4-3 DIAGRAMME DE CORRELATION	p 64
Fig. 6-1 VARIATION DES DIFFERENTS PARAMETRES EXPERIMENTAUX EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	p 91
Fig. 7-1 COMPARAISON AUX CALCULS QUANTIQUES DE REID ET DALGARNO POUR LA SECTION $1/2 \rightarrow 3/2$	p 100
Fig. 7-2 COURBE DE POTENTIEL POUR LE SYSTEME Li-He	p 101
Fig. 7-3 COURBES DE POTENTIEL POUR DIFFERENTS COUPLES sodium-gaz rare.	p 102

- PRINCIPALES NOTATIONS UTILISEES -

\vec{L}	moment orbital total des électrons du système		
\vec{S}	moment de spin total		$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$
R	distance internucléaire - La trajectoire est rectiligne		$\vec{R} = \rho + v\vec{t}$
Oxyz	trièdre fixe	O_z perpendiculaire au plan de collision O_x parallèle à $-\vec{v}$	[Voir Fig. 2-1 page 21]
OXYZ	trièdre mobile lié à l'axe internucléaire $O\vec{Y}$ confondu avec O_z angle $(O_x, O\vec{Z})$ mesure la rotation de $O\vec{Z}$ par rapport à sa position à $t = -\infty$		
$\dot{\psi}$	vitesse angulaire de rotation		
E_0	énergie électrostatique des atomes séparés (par exemple alcalin 2P et gaz rare 1S , c'est à dire en prenant comme origine des énergies pour le gaz rare le centre de gravité du doublet).		
$\vec{A}\vec{L}\vec{S}$	opérateur de couplage spin-orbite. $\hbar\omega = 3A/2$.		
$V(R)$	opérateur d'interaction électrostatique entre les deux atomes		
$\Delta V(R)$	écart d'énergie typique entre deux états propres de $V(R)$. Dans le cas du système alcalin-gaz rare, $\Delta V = V_\Sigma - V_\pi$, $u = \int_{-\infty}^t \Delta V dt$		
R_1	distance internucléaire telle que $\Delta V(R_1) = \hbar\omega$ ($R_1 = 13.8$ u.a.)		
$ J_m\rangle$	états propres de J_z	$ JM\rangle$	états propres de J_7
$ L_m\rangle$	états propres de L_z	$ LM_L\rangle$	états propres de L_7
$ S_m\rangle$	états propres de S_z	$ SM_S\rangle$	états propres de S_7
$ ip_X\rangle, p_Y\rangle, p_Z\rangle$	combinaisons linéaires d'états $ LM_L\rangle$, pour $L = 1$ qui se transforment dans une rotation comme les coordonnées X, Y, Z.		
modèle 1	pour $R > R_1$	l'état angulaire du système est représenté par le cas c de Hund (les états de base sont états propres de J_7)	
	$R < R_1$	cas a de Hund (états propres de L_7 et S_7)	
modèle 3	pour $R > R_1$	cas e de Hund (états propres de J_z , c'est-à-dire états atomiques du sodium).	
	pour $R < R_1$	cas b de Hund (états propres de L_7 et de S_z)	

Sections de dépolarisation

$$\sigma_{\text{sens}} \quad \text{section de transition} \quad \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$$

$$\sigma_{\text{relax}}^{(1)} \left(\frac{3}{2} \right) \quad \text{section de relaxation d'orientation du niveau} \quad J = \frac{3}{2}$$

$$\sigma_{\text{relax}}^{(2)} \left(\frac{3}{2} \right) \quad \text{section de relaxation d'alignement du niveau} \quad J = \frac{3}{2}$$

$$\sigma_{\text{depol}} \left(\frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} \sigma_{\text{relax}}^{(1)} \left(\frac{1}{2} \right) = \sigma \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right)$$

$$\sigma_{\text{poltrans}} \left(\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \right) \quad \text{transfert d'orientation du niveau} \quad J = \frac{1}{2} \text{ au} \\ \text{niveau} \quad J = \frac{3}{2}$$

Unités

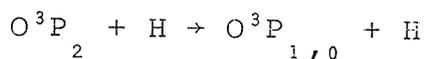
Lorsque les unités ne sont pas précisées, c'est qu'il s'agit d'unités atomiques.

INTRODUCTION

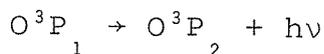
Le présent travail a pour objet l'étude de la relaxation des niveaux de structure fine (appartenant au même terme spectral) d'un atome sous l'effet des collisions avec un autre atome. L'étude de ce type de collisions présente de l'intérêt pour de nombreux domaines de la physique. Citons en particulier :

- en physique atomique, les expériences utilisant la technique du pompage optique. En effet, pour améliorer l'efficacité du pompage des alcalins, Brossel, Margerie et Kastler (1955) et Bender (1956) ont eu l'idée d'opérer en présence de gaz rare. Mais, sous l'effet des collisions, une raie optique s'élargit, se déplace et se dépolarise : l'étude de ce dernier effet, dans le cas du pompage optique du mercure en présence de gaz rare, a été faite par Omont (1965) et par Faroux (1969)*.

- en astrophysique, l'étude des transitions de structure fine revêt de l'importance pour l'interprétation de nombreux phénomènes. Ainsi le refroidissement des régions d'hydrogène neutre est dû principalement (Spitzer, 1968, Dalgarno et Mc Cray, 1972), à l'excitation par collision avec un atome d'hydrogène d'un niveau de structure fine d'un atome tel que O, (ou d'un ion tel que C⁺, Si⁺, Fe⁺), existant à l'état d'impurétés dans le milieu, selon la réaction :



suivie de l'émission d'un photon infra-rouge :



L'observation de la couronne solaire montre des raies interdites d'éléments très ionisés tels que FeXIII (raies infra-rouge $\lambda=10747$ et $\lambda 10798$), FeXIV (raie verte $\lambda=5303$). Ces raies sont produites par la désexcitation d'un niveau de structure fine du fondamental de ces ions, qui a été excité par collisions avec des protons.

* ainsi que par Dyakhonov et Perel, Byron et Foley, Piketty, Crossetête ; les références de ces derniers travaux sont indiquées par Faroux (1969).

"mixing" (transition entre $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$) et dépolarisation des alcalins. Une excellente revue sur le sujet a été faite par Lijnse (1972). Nous citerons simplement les travaux de Krause et de son équipe pour les transitions $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ (voir par exemple Pitre et Krause (1972) pour le sodium) et les travaux d'Elbel et Schneider (1971) sur la relaxation d'orientation du sodium par collision avec des gaz rares. La mesure des sections de dépolarisation permet d'atteindre plus de paramètres indépendants, et donne donc plus d'informations sur la collision. Remarquons cependant que ce type d'expériences donne moins d'informations sur la collision que, par exemple, les expériences de spectroscopie des collisions. En effet, comme il s'agit d'atomes excités et de raie de résonance, la durée de vie des niveaux est trop faible pour que l'on puisse réaliser des jets atomiques, et on ne peut donc pas mesurer de sections différentielles. Les sections mesurées sont des sections totales, moyennées sur toutes les orientations possibles de la vitesse relative \vec{v} des deux atomes et sur toutes les valeurs possibles de $|\vec{v}|$. Nous verrons que l'information qu'on peut tirer de ces mesures concerne essentiellement la valeur du potentiel atomique à moyenne portée et le mécanisme de la réaction.

Les travaux théoriques déjà faits sur les transitions de structure fine du sodium par collisions avec des gaz rares diffèrent sur les trois hypothèses suivantes :

- le mouvement relatif des deux atomes est traité tantôt par une méthode quantique (Thorson (1961), Reid et Dalgarno (1969), (1970)), tantôt à l'aide d'une approximation semi-classique (Callaway et Bauer (1965), Nikitin (1965), Masnou-Seeuws (1970)).

- on sait (voir par exemple Hirschfelder et Meath (1967)) que l'interaction électrostatique entre deux atomes peut être décomposée en différents termes, dont l'importance relative varie en fonction de la distance internucléaire R . Certains auteurs ont considéré que le terme prédominant était dû aux forces dipôle induit-dipôle induit, de type Van der Waals (voir Callaway et Bauer (1965), Reid et Dalgarno (1969)). D'autres n'ont gardé que le terme répulsif à moyenne portée, dit "terme d'échange" (Nikitin, 1965, Masnou-Seeuws, 1970). Enfin, Reid et Dalgarno (1970) et Lewis et Mc Namara (1972) utilisent des courbes de potentiel semi-empiriques déterminées par Baylis (1969).

- Pour éviter la résolution numérique du système d'équations couplées qui intervient dans le calcul de la matrice S , diverses approximations ont été proposées, qui consistent en l'utilisation d'un modèle pour la collision.

Les seuls travaux concernant le calcul des sections de dépolarisation du sodium sont ceux d'Elbel (1971) et de Lewis et Mc Namara (1972), qui utilisent un modèle pour le système en collision et négligent la structure fine, et le nôtre (Masnou-Seeuws et Roueff (1972)) où la résolution numérique du système d'équations couplées a été faite exactement.

Le but du présent travail est de revenir sur ces différentes hypothèses et, en comparant les résultats expérimentaux aux résultats théoriques et à ceux de différents modèles, de comprendre le mécanisme de la réaction.

Toute la première partie est consacrée à l'étude générale de la collision entre deux atomes lorsque le couplage spin-orbite n'est pas négligeable, et à l'application au système sodium-hélium.

Dans le premier chapitre, nous rappelons en quoi consiste le traitement moléculaire du problème de collision, et ce qu'est le couplage non-adiabatique.

Le second chapitre est consacré aux propriétés de symétrie de la fonction d'onde électronique, et aux différentes bases possibles. Nous redéfinissons les différents cas de Hund et montrons, sur l'exemple du système alcalin-gaz rare, les termes du hamiltonien que l'on néglige dans chaque cas.

Le chapitre III explique trois mécanismes possibles pour la réaction dans le cas du système sodium-hélium.

Le chapitre IV est consacré au choix des hypothèses sur la trajectoire et le potentiel.

Le chapitre V traite des méthodes numériques pour la résolution du système d'équations couplées.

Le chapitre VI présente les résultats de nos calculs, ainsi qu'une comparaison avec les résultats expérimentaux.

Dans le chapitre VII, nous interprétons ces résultats et discutons du mécanisme de la réaction.

Dans une deuxième partie, nous montrons comment les méthodes mises au point pour l'étude du système alcalin-gaz rare ont pu être utilisées pour le calcul des sections d'excitation par des protons des niveaux de structure fine du fondamental de quelques ions d'intérêt astrophysique. Nous avons fait le calcul pour des ions de configuration $p(\text{FeXIV})$ et $p^2(\text{NII}, \text{OIII}, \text{SiIX}, \text{FeXIII})$.

CHAPITRE IA - TRAITEMENT MOLECULAIRE DU PROBLEME DE COLLISIONS

Les méthodes adoptées pour le traitement de collisions entre particules lourdes (ions ou atomes) dépendent de la *vitesse* relative des deux particules. En effet, chaque fois que la vitesse relative des noyaux est très petite devant la "vitesse" v_e de rotation d'un électron quelconque* du système sur son orbite, ou plus exactement chaque fois que le temps d'interaction τ des deux atomes est très long par rapport à la période τ_0 de cette rotation, on a intérêt à considérer les états de la molécule formée par les deux atomes en interaction (Mott et Massey 1965, voir aussi, Pascale, 1969), les noyaux étant immobiles à la distance R . Le mouvement relatif des deux noyaux est alors traité comme une perturbation. La raison intuitive en est simple : si les noyaux se déplacent suffisamment lentement, les électrons du système ont le temps de s'adapter à ce mouvement, et l'état électronique du système au cours de la collision est une suite d'états d'équilibre. L'approximation qui consiste à négliger l'effet du mouvement des noyaux est l'approximation de Born-Oppenheimer (Born et Oppenheimer, 1927, voir aussi Firschfelder et Meath, 1965).

A1 - L'approximation de Born Oppenheimer - Etats adiabatiques

Il nous a paru indispensable pour la clarté de l'exposé de revenir ici sur l'approximation de Born-Oppenheimer, dans la présentation donnée par Nikitin, (1968).

Un système de deux noyaux et d'électrons peut être décrit, dans le référentiel du centre de masse des deux noyaux, par l'équation d'onde

$$(1.1) \quad i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = [\mathbb{T}_N + H_{el}] \Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

où \vec{r} représente l'ensemble des coordonnées électroniques

\vec{R} est la distance des noyaux

\mathbb{T}_N est l'opérateur énergie cinétique des noyaux

* En fait, il suffit de comparer la vitesse des noyaux à celle de ceux des électrons qui sont susceptibles de subir une transition. La condition sera moins restrictive dans le cas, par exemple, de l'excitation des couches internes.

Le hamiltonien H_{el} décrit le mouvement des électrons lorsque les noyaux sont fixes à la distance \vec{R} .

$$H_{el} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \left[\frac{Z_A}{r_{Ai}} + \frac{Z_B}{r_{Bi}} \right] + \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B}{R} + W + \dots$$

$-\frac{\hbar^2}{2} \nabla_i^2$ est l'opérateur énergie cinétique de l'électron i de masse m

$\frac{1}{r_{ij}}$ est l'interaction électrostatique entre l'électron i et l'électron j .

$-\frac{Z_A}{r_{Ai}}$ (resp $-\frac{Z_B}{r_{Bi}}$) est l'interaction entre l'électron i et le noyau A (resp. B).

Z_A et Z_B sont les charges des noyaux A et B. Remarquons que l'interaction électrostatique entre les noyaux est incluse dans le hamiltonien H_{el} .

W est l'interaction spin-orbite qui peut s'écrire pour un atome léger $AL\vec{S}$, où \vec{L} est le moment orbital total et \vec{S} le moment de spin total des électrons du système.

Les pointillés désignent les autres termes du hamiltonien (interaction spin-spin et spin-autre orbite que nous négligerons dans la suite du traitement*).

Nous pouvons également écrire le hamiltonien H_{el} en attribuant une partie des électrons au noyau A (atome A), l'autre partie au noyau B (atome B),

$$H_{el} = H_A + H_B + V + W + \dots$$

H_A (resp H_B) est le hamiltonien *électrostatique* de l'atome A (resp B) *isolé*.

V est l'interaction électrostatique entre les deux systèmes.

* Nous considérerons en effet des atomes pour lesquels ces termes sont négligeables et supposerons l'interaction entre ces deux atomes suffisamment faible pour ne pas modifier ces conclusions.

L'équation (1.1) étant difficile à résoudre en général, on commence souvent par la résolution d'une équation *plus simple*. La recherche des états moléculaires adiabatiques est la recherche des solutions de l'équation dite "électronique" (1.2) :

$$(1.2) \quad H_{el} \phi_l(\vec{r}, \vec{R}) = E_l^e(\vec{R}) \phi_l(\vec{r}, \vec{R})$$

qui décrit l'état des électrons lorsque les noyaux sont fixés à la distance \vec{R} .

On développe alors la fonction d'onde totale $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ sur le système complet des solutions de (1.2) (en fait, sur la base formée par p de ces solutions).

$$(1.3) \quad \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{l=1}^p \phi_l(\vec{r}, \vec{R}) F_l(\vec{R}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_l t\right)$$

Les F_l sont alors solution du système (1.4) de p équations couplées :

$$(1.4) \quad \left[\bar{T}_N + E_l^e - E_l \right] F_l(R) = \sum_{l'} \langle \phi_{l'} | \hbar \frac{d}{dt} - T_N | \phi_l \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} (E_{l'} - E_l) t} F_{l'}$$

où nous avons noté $|\phi_l\rangle$ l'état propre de H_{el} qui a pour fonction d'onde $\phi_l(\vec{r}, \vec{R})$.

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à négliger dans (1.4) le deuxième membre, et donc à remplacer les solutions exactes $F_l(R)$ par des solutions $G_l(R)$ qui sont solutions d'équations non couplées (1.5)

$$(1.5) \quad \left[\bar{T}_N + E_l^e \right] G_l(R) = E_l G_l(R)$$

L'équation (1.5) s'interprète physiquement comme la description du mouvement relatif des noyaux dans le potentiel moyen des électrons, le nuage électronique étant équivalent à une répartition de charges électrostatiques. L'état électronique du système reste l'état l tout au cours de la collision* $\phi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = \phi_l(\vec{r}, \vec{R}) \vec{R}$

* Hirschfelder et Meath (op.cit.) font la distinction entre approximation de Born-Oppenheimer et approximation adiabatique, cette dernière consistant à inclure dans les équations non couplées (1.5) les éléments de matrice diagonaux $\langle \phi_{l'} | T_N | \phi_l \rangle$. Ces éléments étant négligeables dans les problèmes de collisions aux énergies thermiques, les deux approximations sont équivalentes, et nous utiliserons indifféremment l'une ou l'autre dénomination.

A2 - Approximation semi-classique

Supposons maintenant que ce traitement à un état est valable même à des énergies suffisamment grandes pour que la longueur d'onde de Broglie associée au mouvement relatif des noyaux soit petite et donc qu'une description classique du mouvement décrit en (1.5) soit valable.

Plus précisément, la solution sera voisine de la solution classique lorsqu'est vérifiée la condition (voir Landau et Lifchitz, p.193)

$$(1.6) \quad \frac{\mu \hbar \left| \frac{dV}{dR} \right|}{[2\mu(E-V)]^{3/2}} \ll 1 \quad \text{où } \mu \text{ est la masse réduite, } E-V \text{ l'énergie}$$

cinétique de la particule relative et V le potentiel.

Nous supposons que E est grand devant V . Si d'autre part nous introduisons un paramètre a tel que $\left| \frac{dV}{dR} \right| = \frac{1}{a} |V|$ (a est souvent appelé portée du potentiel) nous pouvons remplacer (1.6) par la condition (1.7) :

$$(1.7) \quad \frac{\lambda_0}{8\pi a} \ll 1, \quad \text{où } \lambda_0 = \frac{h}{\mu v} \text{ est la longueur d'onde de}$$

Broglie de la particule libre de vitesse v . Dans le cas du couple sodium hélium à 400K, $v = 7,210^{-4}$ ua, $\mu = 3,4 \times 1836$ ua, $\frac{\lambda_0}{8\pi} = 5,610^{-2}$. La portée des potentiels étant de quelques unités atomiques, nous voyons que la condition (1.7) est largement satisfaite. *Donc, dans toute région, où le potentiel est très petit devant l'énergie cinétique des particules, le mouvement relatif des noyaux peut être décrit classiquement.* Nous renonçons donc à décrire quantiquement le mouvement relatif des noyaux. A chaque état l correspondant un potentiel E_l^e différent, nous aurons en principe pour chaque état l une trajectoire différente, avec l'équation horaire $\vec{R} = \vec{R}_l(t)$. Dans une telle approximation, l'équation de Schrödinger du système s'écrira :

$$(1.8) \quad i\hbar \frac{\partial \Psi^i(\vec{r}, t)}{\partial t} = H_{el}(\vec{r}, R) \Psi^i(\vec{r}, \vec{R})$$

Notons tout de suite que la fonction Ψ^i est différente de la fonction Ψ . Ψ^i donne la probabilité de trouver les différents électrons i à la position \vec{r}_i , la distance \vec{R} des noyaux étant connue avec certitude. Le hamiltonien H_{el} et la fonction Ψ^i dépendent maintenant du temps t par l'intermédiaire de la relation $\vec{R} = \vec{R}_l(t)$. A chaque instant t , la fonction d'onde électronique correspondant

à l'état l sera définie par l'équation (1.9) :

$$(1.9) \quad H_{e_l}(\vec{r}, \vec{R}_l(t)) \phi_l + E_l(\vec{R}_l(t)) \phi_l(\vec{r}, \vec{R}_l(t))$$

qui n'est autre que l'équation (1.2) où la dépendance de \vec{R} par rapport à t a été explicitée.

Nous pouvons maintenant développer la fonction d'onde ψ^1 sur les états propres de H_{e_l} . Le développement analogue à (1.3) sera :

$$(1.10) \quad \psi^1(\vec{r}, t) = \sum_{l=1}^p a_l(t) \phi_l(\vec{r}, \vec{R}_l(t)) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t E_l(\vec{R}) dt \right]$$

et en reportant dans (1.8) nous obtenons un système de p équations couplées :

$$(1.11) \quad i\hbar \dot{a}_l = \sum_{l'=1}^p a_{l'} \langle \phi_l | -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \phi_{l'} \rangle \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t (E_{l'}(\vec{R}) - E_l(\vec{R})) dt \right]$$

qui n'a de sens (voir paragraphe suivant) que si toutes les trajectoires $\vec{R}_l(t)$ sont identiques ou si les termes de couplage sont négligeables.

A3 - Critère d'adiabaticité - Unicité de la trajectoire

Le traitement semi-classique tel que nous venons de le présenter suppose que l'approximation de Born-Oppenheimer est justifiée. En effet, pour tout état électronique l , nous avons défini une trajectoire, qui décrit le mouvement classique des noyaux dans le potentiel E_l^e : ceci n'a de sens que si ce potentiel est défini de manière unique, donc si le système reste dans l'état l tout au cours de la collision, donc si les coefficients $a_l(t)$ définis en (1.10) sont constants au cours du temps. Nous devons donc vérifier a posteriori que les termes de couplage dans (1.11) appelés couplage non-adiabatique, sont négligeables. Comme l'a montré Nikitin (1968) en utilisant la théorie des perturbations dépendant du temps ce couplage sera faible si la condition (1.12) est réalisée :

$$(1.12) \quad \left| \langle \phi_l | -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \phi_{l'} \rangle \right| \ll |E_{l'}(\vec{R}) - E_l(\vec{R})|$$

En définissant la trajectoire \vec{R}_l par ses coordonnées polaires R et ψ , on trouve la condition :

$$(1.13) \quad \left| \frac{dR}{dt} \langle \phi_l | -i\hbar \frac{\partial}{\partial R} | \phi_{l'} \rangle + \frac{d\psi}{dt} \langle \phi_l | -i\hbar \frac{\partial}{\partial \psi} | \phi_{l'} \rangle \right| \ll |E_l - E_{l'}|$$

Le premier terme de la somme s'appelle *couplage radial*, le deuxième *couplage rotationnel*. Ou encore, gardant l'expression $\vec{R} = \vec{R}(t)$, posant $\vec{v} = \frac{d\vec{R}}{dt}$

$$v \left| \langle \phi_l | -i\hbar \frac{\vec{v}}{R} | \phi_{l'} \rangle \right| \ll |E_l - E_{l'}|$$

En introduisant une longueur caractéristique a_l^* , qui est telle que $\frac{1}{a_l^*} = \left| \langle \phi_l | -i\hbar \frac{\vec{v}}{R} | \phi_{l'} \rangle \right|$, on retrouve le critère de Massey (cf. Mott et Massey p. 665)

$$(1.14) \quad \frac{|E_l - E_{l'}| a_l^*}{\hbar v} \gg 1$$

La condition (1.14) n'est pas vérifiée lorsque la vitesse relative des particules est trop grande, ou lorsque pour une distance R_0 des deux noyaux deux courbes de potentiel $E_l(R)$ et $E_{l'}(R)$ sont trop voisines, ou lorsque le couplage est fort. L'approximation de Born-Oppenheimer n'est alors pas valable, ni donc le traitement semi-classique tel que nous l'avons présenté. Nous allons voir cependant que dans certaines conditions le traitement semi-classique peut être valable alors que l'approximation de Born-Oppenheimer ne l'est pas.

A4 - Extension de la méthode semi-classique au cas où plusieurs courbes de potentiel sont voisines

Supposons maintenant qu'un ensemble B d'états adiabatiques l aient une énergie électronique E_l^e voisine. Si l'énergie cinétique des noyaux est très grande devant la différence d'énergie $E_l^e - E_{l'}^e$, nous pourrions considérer que pour tous les états l du sous-ensemble B les trajectoires $\vec{R}_l(t)$ sont identiques. Ceci nous permettra une extension de la méthode à des systèmes pour lesquels on peut définir un ensemble d'états adiabatiques B tels que si l'état i appartient à B :

* Lorsqu'on déplace les noyaux de dR , le transformé de l'état $|\phi_l\rangle$ a une projection égale à $\frac{dR}{a_l^*}$ sur l'état $|\phi_{l'}\rangle$.

$$(1.15) \quad \forall |j\rangle \in B : E_C > |E_j(R) - E_i(R)|$$

$$\forall R \left\{ \begin{array}{l} \text{donc on peut définir une trajectoire} \\ \text{unique } \vec{R}_B(t) = \vec{R}_i(t) = \vec{R}_j(t) \end{array} \right.$$

$$(1.16) \quad \forall |k\rangle \in B : \frac{\hbar v}{(E_i - E_k) a_{ik}} \ll 1$$

$$(1.17) \quad \text{avec } \frac{1}{a_{ik}} = |\langle \phi_i | -i\hbar \nabla_{\vec{R}} | \phi_k \rangle|$$

La condition (1.16) signifie que le couplage avec les états moléculaires n'appartenant pas à l'ensemble B est négligeable, et donc qu'il suffit, pour étudier le problème de collision, de limiter le développement (1.10) aux états appartenant à B.

Lorsque le système est initialement dans un état moléculaire appartenant au sous-ensemble B, l'étude du problème de collision se ramène à la résolution du système (1.18), où les états de B sont numérotés de 1 à m.

$$(1.18) \quad i \hbar \dot{a}_l = \sum_{l'=1}^m a_{l'} \langle \phi_l | -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \phi_{l'} \rangle (\vec{r}, \vec{R}_B(t) >$$

$$\times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t (E_l[\vec{R}_B(t)] - E_{l'}[\vec{R}_B(t)]) dt \right]$$

(Une autre extension de la méthode semi-classique peut être faite (Nikitin, 1968) dans le cas où le couplage non adiabatique n'est important que dans une région très localisée autour du point de croisement R_0 de deux courbes de potentiel E_l^e et $E_{l'}^e$. Si F_l et $F_{l'}$ sont les forces effectives agissant sur les noyaux dans les deux cas, il est alors possible de considérer au voisinage de R_0 la trajectoire classique définie par la force $\sqrt{F_l F_{l'}}$. (Ce résultat a été démontré en prenant la transformée de Laplace des équations quantiques). Une application de cette méthode a été faite dans le cas du système H^+H par Thorson (1972), en prenant une trajectoire moyenne pour les états moléculaires $1s\sigma_u$ et $2p\pi_u$, qui se croisent pour $R=0$. Les résultats obtenus ne semblent pas différer substantiellement des résultats obtenus en prenant pour les deux états la trajectoire correspondant à $1s\sigma_u$).

A5 - Autres formulations possibles du problème - Etats adiabatiques

L'idée fondamentale de la méthode que nous venons d'exposer était de remplacer la recherche des états propres du hamiltonien total du système par le problème plus simple de la recherche des états propres du hamiltonien électronique $H_{el}(\vec{R})$, ou états adiabatiques. Si ces états sont une bonne représentation du système en collision, l'étude de la collision se ramène à la résolution du système (1.18), c'est-à-dire la résolution d'un nombre restreint d'équations couplées, les termes de couplage, dus à l'opérateur $-i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ étant faibles.

Il peut être plus intéressant de développer la fonction d'onde du système sur une autre base, qui sera celle des états propres d'un "hamiltonien apparent" $H'_{el} = H_{el} - H_1$, H_1 étant un opérateur dépendant du problème considéré. On appelle souvent *adiabatiques* les états propres $|\phi_m\rangle$ de H'_{el} . On obtient alors un système d'équations couplées de la forme

$$(1.19) \quad i\hbar \dot{a}_m = \sum_{m'=1}^p a_{m'} \langle m | -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + H_1 | m' \rangle \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int (E_{m'} - E_m) dt \right]$$

qui peut être plus simple à résoudre que le système (1.17)

. soit qu'il ait une solution analytique, comme dans la méthode de Landau-Zener, où l'on considère deux états $|m\rangle$ et $|m'\rangle$ tels que $\langle m | -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + H_1 | m' \rangle$ soit constant au voisinage d'un point de croisement R.

. soit que les termes de couplage $\langle m | -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + H_1 | m' \rangle$ aient une valeur plus faible que $\langle \phi_\lambda | -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \phi_\lambda \rangle$, comme dans la définition de Smith (1969) où les états $|m\rangle$ diagonalisent $\vec{v}_{\vec{R}}$ pour tout \vec{R} . Ainsi, nous serons conduits dans le présent travail à prendre comme Hamiltonien H_1 le terme de couplage rotationnel défini en (1.13). (Voir aussi Piacentini (1971) et Gaussorgues (1973)).

. soit encore que l'on considère la recherche des états propres de H'_{el} plus simple que celle des états de H_{el} : par exemple, dans l'étude des transitions de structure fine, il est parfois intéressant de prendre H_1 égal à l'opérateur de couplage spin-orbite, de manière à définir des états $|m\rangle$ qui soient dans un état de spin constant au cours de la collision (nous y reviendrons dans le chapitre II).

B - APPLICATION A L'ETUDE DES TRANSITIONS DE STRUCTURE FINE - CHOIX D'UNE

BASE

Nous avons principalement étudié les collisions entre un atome de sodium dans le premier niveau excité et un atome d'hélium. La vitesse des électrons est de l'ordre de grandeur de la vitesse sur la première orbite de Bohr, soit $v_0 = \frac{c}{137}$. A 400 K, la vitesse relative moyenne pour un couple tel que Na-He est $v = 7 \times 10^{-4} v_0$, ce qui suggère un *traitement moléculaire* du problème de collision.

L'étape suivante devrait être l'examen du diagramme de corrélation pour le couple Na-He. Ce diagramme est mal connu (voir chapitre IV) mais nous pouvons tirer un certain nombre d'indications du tableau 1.1 qui donne les niveaux d'énergie des atomes séparés. On voit en effet que les niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ de Na sont très proches, et bien séparés des autres niveaux. En particulier, l'excitation d'un électron des couches internes du sodium ou d'un électron de l'hélium requiert une énergie très supérieure à 10^5cm^{-1} . Nous supposons que ces caractéristiques ne sont pas radicalement modifiées lorsque les deux atomes s'approchent, donc que :

1) L'écart ΔE_l entre les énergies des niveaux moléculaires corrélés à $\text{Na}^2p_{1/2} + \text{He}$ et $\text{Na}^2p_{3/2} + \text{He}$ reste suffisamment petit devant l'énergie cinétique E_c des noyaux pour que l'on puisse prendre la même trajectoire pour tous ces niveaux, et une trajectoire rectiligne. A 400K, si $E_c = \frac{3}{2} kT$, $E_c \sim 400 \text{cm}^{-1}$. La condition $\Delta E \ll E_c$ ne pourra sûrement pas être vérifiée dans le cas des alcalins lourds (K, Rb, Cs, dont la structure fine $h\omega$ est respectivement 57.7cm^{-1} , 236.6cm^{-1} , 554.11cm^{-1}). Elle peut être vérifiée dans le cas de Li ($h\omega = 0.34 \text{cm}^{-1}$) et de Na ($h\omega = 17.19 \text{cm}^{-1}$).

2) Nous supposons que nous pouvons négliger le couplage adiabatique avec les niveaux corrélés à d'autres états atomiques. La condition (1.16), en estimant $a_1 > 1 \text{ u.a}$ pour tous les couples considérés devient, à 400 K, $E_i - E_k \gg 171 \text{cm}^{-1} \text{ VR}$. Cette hypothèse est sûrement justifiée pour les états corrélés à un état excité de l'hélium ou du cœur du sodium. Nous la précisons au chapitre IV en ce qui concerne les états corrélés au fondamental et au deuxième niveau excité du sodium.

Donc l'étude du système se ramène à l'étude d'un problème à un électron, puisque nous pouvons supposer que l'état des électrons internes du sodium et des électrons de l'hélium n'est pas modifié au cours de la collision. En outre, si le couplage avec d'autres états est négligeable, nous pourrions limiter les états de base au sous-espace des produits de fonctions atomiques $\Psi(\text{Na}^2p) \times \Psi(\text{He}^1s)$, donc, puisque $\Psi(\text{He}^1s)$ ne varie pas au cours de la collision, les six états de base seront les 6 états atomiques $\text{Na}^2P |jm\rangle$ de l'électron périphérique de l'atome de sodium. Le traitement de la collision consistera alors en la résolution des six équations couplées :

$$(1.20) \quad i \hbar \frac{d}{dt} a_l = \sum_{l'=1}^6 a_{l'} \langle \phi_l | \phi_{l'} \rangle \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t (E_{l'} - E_l) dt \right]$$

où les ϕ_l sont des combinaisons linéaires des fonctions d'onde des 6 états $|jm\rangle$ de l'atome de sodium qui sont états propres de l'opérateur $H'_{el} = H_{el} - H_1$

$$(1.21) \quad H'_{el} \phi_l = E_l \phi_l$$

Remarquons qu'avec les hypothèses choisies l'électron reste un électron p au cours de la collision.

CHAPITRE IILE PROBLEME ANGULAIRE : CHOIX D'UNE REPRESENTATION, CAS DE HUND

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés de symétrie de l'opérateur $H'_e = H_e - H_1$, où H_e est le hamiltonien électronique du système formé par les deux atomes à la distance \vec{R} (\vec{R} étant une fonction du temps t) et H_1 un terme de couplage non adiabatique qui sera défini plus précisément au paragraphe B. Nous chercherons ensuite la représentation la mieux adaptée à l'étude du système et montrerons comment les cas de Hund peuvent être utilisés aux différentes étapes de la collision. Nous formulerons le problème de manière très générale et ferons à chaque étape du raisonnement une application au cas du système alcalin-gaz rare, explicitant le contenu d'un article de Nikitin (1965). Nous considérons deux atomes (ou ions) : un atome A susceptible de subir une transition de structure fine au cours de la collision, et un atome B qui reste dans l'état 1S . Nous nous intéressons à la partie angulaire de la fonction d'onde. Dans le cas du système alcalin-gaz rare, la partie radiale a été supposée constante quand R varie, mais notre raisonnement sera indépendant de cette hypothèse.

Nous commencerons par définir certaines notations. Le plan de collision, qui contient la trajectoire, est défini par la vitesse initiale \vec{v} des noyaux et le paramètre d'impact $\vec{\rho}$ (dans le cas d'une trajectoire rectiligne, la distance internucléaire $\vec{R} = \vec{\rho} + \vec{v}t$). Nous introduisons alors deux trièdres de référence, centrés au centre de l'atome A (Voir figure 2.1).

1) Un référentiel fixe, $Oxyz$. L'axe de quantification Oz est perpendiculaire au plan de collision, Ox est parallèle à $-\vec{v}$

2) Un référentiel tournant $OXYZ$, lié à l'axe internucléaire. OY est identique à Oz , OZ est l'axe internucléaire, nous appelons Ψ l'angle (Ox, OZ) . Ψ mesure donc, à un instant t donné, l'angle dont a tourné l'axe internucléaire par rapport à sa position initiale. La rotation qui amène le trièdre $Oxyz$ sur $OXYZ$ est la rotation d'angles d'Euler $\Psi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}$ (nous prenons la même définition des angles d'Euler que dans Messiah). Très généralement, nous désignerons par des lettres minuscules ce qui est relatif au référentiel fixe, et par des lettres majuscules ce qui est relatif au référentiel mobile.

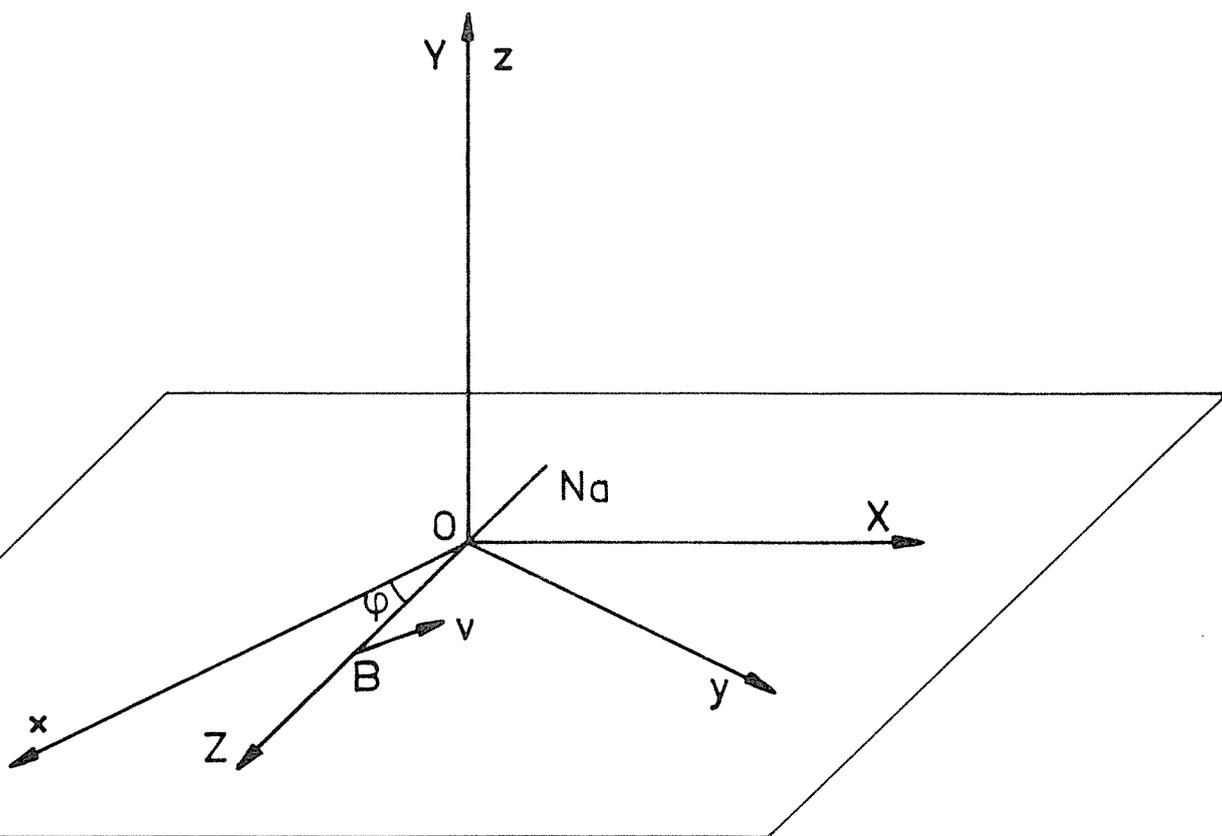


Fig.2-1 LES DEUX TRIEDRES DE REFERENCE

OXYZ trièdre mobile - OZ axe Na-B, où B est le gaz rare
 Oxyz trièdre fixe

Nous appellerons \vec{J} l'opérateur moment cinétique total des électrons du système, \vec{L} le moment orbital total et \vec{S} le moment de spin total. Nous noterons :

$ JM\rangle$	les états propres communs à J^2 et J_z
$ Jm\rangle$	J^2 et J_z
$ LM_L\rangle$	L^2 et L_z
$ Lm_L\rangle$	L^2 et L_z
$ SM_S\rangle$	S^2 et S_z
$ Sm_S\rangle$	S^2 et S_z

A1 - Différentes opérations de symétrie - Opérateurs associés -

Etats propres.

Pour étudier les propriétés de symétrie du hamiltonien, nous allons tout d'abord définir un certain nombre d'opérations de symétrie. Nous effectuerons ces opérations sur l'ensemble des coordonnées des électrons, la distance \vec{R} des noyaux restant fixe. Nous considérerons trois opérations :

$R_z(\alpha)$ rotation d'un angle α autour de l'axe fixe Oz .

$R_z(\alpha)$ rotation d'un angle α autour de l'axe mobile Oz .

σ_V opération de réflexion par rapport au plan de collision xOy ou ZOX . Cette opération associe au point M , de coordonnées xyz , son image M' , de coordonnées $x y -z$, dans un miroir situé dans le plan xOy ou ZOX .

σ_V peut également être défini comme le produit d'une inversion I de centre O (dans une inversion $x \rightarrow -x, y \rightarrow -y, z \rightarrow -z$), par une rotation :

$$\sigma_V = I \times R_Y(\pi) = I \times R_z(\pi) = I \times R_z(-\pi)$$

Les opérations $R_z(\alpha)$, et σ_V constituent avec l'opération identité le groupe $C_{\infty V}$, qui est le groupe de symétrie d'une molécule diatomique ^{*hétéronucléaire}. L'inversion I commute avec toutes les rotations. Deux rotations ne commutent en général entre elles que si elles ont le même axe, on voit immédiatement que σ_V ne commute pas avec $R_z(\alpha)$ mais commute avec $R_z(\alpha)$.

* dans les traités de théories des groupes, on prend en général le plan ZOX vertical et YOX horizontal, d'où le nom de σ_V . L'opération σ_V vue dans le trièdre $Oxyz$ s'appelle σ_H dans les traités de théories des groupes. Nous avons gardé la notation σ_V dans les deux trièdres, bien qu'en théorie des collisions on prenne le plan de collision horizontal.

A chacune de ces opérations de symétrie, nous ferons correspondre un opérateur : à $R_z(\alpha)$ sera associé $\exp(-i\alpha L_z)$ dans l'espace des fonctions de variables de position, $\exp(-i\alpha S_z)$ dans l'espace des fonctions de spin, $\exp(-i\alpha J_z)$ dans l'espace total. Il n'y a pas d'expression analytique générale pour les opérateurs associés à I et à σ_V : nous noterons ces opérateurs par la même notation que l'opérateur de symétrie associée. L'inversion I n'agit que sur les fonctions de coordonnées orbitales. *Dans tout ce qui suit, nous ne considérerons que des états propres de l'inversion I , c'est à dire des combinaisons linéaires de fonctions orbitales de parité $(-)^P$ donnée.* Dans le cas du système formé par deux atomes en collision, nous limiterons le sous-espace de fonctions de base à des configurations de parité $(-)^P$ pour l'atome A.

dans le cas du système alcalin (2P)-gaz rare (1S), la fonction d'onde est impaire. En outre, comme il s'agit d'un système équivalent à un système à un électron, on a $(-)^P = (-)^L$, ce qui n'est pas vrai dans le cas général où $(-)^P = (-)^{\sum l_i}$, les l_i étant les moments orbitaux des électrons individuels.

L'action de ces opérateurs sur les états propres du moment orbital est bien connue (Messiah, p 421 et 456 - Appendice C p 920)

$$(2.2) \quad R_z(\alpha) |l m_L\rangle = e^{-i\alpha m_L} |l m_L\rangle$$

$$(2.3) \quad R_z(\alpha) |l M_L\rangle = e^{-i\alpha M_L} |l M_L\rangle$$

$$(2.4) \quad \sigma_V |l M_L\rangle = (-)^P R_Y(\pi) |l M_L\rangle = (-)^P (-)^{L-M_L} |l -M_L\rangle$$

$$(2.5) \quad \sigma_V |l m_L\rangle = (-)^P R_z(\pi) |l m_L\rangle = (-)^P (-)^{m_L} |l m_L\rangle$$

Si maintenant on introduit le spin de l'électron, il faut prendre un certain nombre de précautions : en effet, à chaque opérateur agissant sur les fonctions des coordonnées de position d'une particule, on peut faire correspondre deux opérateurs, l'un étant l'opposé de l'autre, agissant sur les fonctions de spin, puisqu'un spineur change de signe dans une rotation de 2π .

Nous montrons dans l'appendice II comment se généralisent les formules (2.2) + (2.5) à des états de spin S . La généralisation à un état de moment angulaire total J quelconque ne pourra se faire que si les états $|Jm\rangle$ et $|JM\rangle$ sont construits respectivement à partir d'états $|l m_L\rangle |S m_S\rangle$ et $|l m_L\rangle |S m_S\rangle$ de parité $(-)^P$ donnée. Nous nous limiterons donc à ce cas et nous pourrons alors écrire :

$$(2.6) \quad \sigma_V |JM\rangle = (-)^P (-)^{J-M} |J-M\rangle \quad (2.8) \quad e^{-i\alpha J_z} |JM\rangle = e^{-i\alpha M} |JM\rangle$$

$$(2.7) \quad \sigma_V |JM\rangle = (-)^P e^{-i\pi m} |Jm\rangle \quad (2.9) \quad e^{-i\alpha J_z} |Jm\rangle = e^{-i\alpha m} |Jm\rangle$$

(Ces propriétés de symétrie, dans le cas du système de deux atomes en collision et de la méthode du paramètre d'impact, ont été étudiées par Shakeshaft, 1972, et Shakeshaft et Macek, 1972).

Les propriétés de symétrie de la fonction d'onde électronique dans l'opération σ_V étant, comme nous le verrons plus loin, conservées au cours de la collision, il nous sera très utile de connaître les états propres de l'opérateur associé à σ_V . Nous définirons ainsi des états $|l m_L; \pm\rangle$, $|S m_S; \pm\rangle$, $|JM; \pm\rangle$ par les relations :

$$(2.10) \quad |l m_L; \pm\rangle = \left[|l m_L; \pm (-)^{m_L} |L - m_L\rangle \right] \times \begin{cases} 1/\sqrt{2} & \text{si } m_L \neq 0 \\ 1/2 & \text{si } m_L = 0 \end{cases}$$

$$\text{avec } \sigma_V |l m_L; \pm\rangle = \pm (-)^{P+L} |l m_L; \pm\rangle$$

Nous définirons de même les états $|S m_S; \pm\rangle$ et $|JM; \pm\rangle$ qui seront tels que :

$$(2.11) \quad \sigma_V |S m_S; \pm\rangle = \pm (-)^{S+2m_S} |S m_S; \pm\rangle$$

$$(2.12) \quad \sigma_V |JM; \pm\rangle = \pm (-)^{P+J+2M} |JM; \pm\rangle$$

Nous appellerons γ la valeur propre associée à σ_V . Les fonctions d'ondes électroniques seront dites de caractère $\{+\}$ ou $\{-\}$ si $\gamma = +1$ ou -1 , de caractère $\{+i\}$ ou $\{-i\}$ si $\gamma = +i$ ou $-i$.

Nous utiliserons comme états propres de σ_V :

$$\begin{aligned}
 \text{soit les combinaisons } & |IM_L; \pm\rangle |SM_S; \pm\rangle \text{ de caractère } \{\gamma\}=(-)^{P+L+S+2M_S} \\
 & |IM_L; \pm\rangle |SM_S; \mp\rangle \text{ de caractère } \{\gamma\}=(-)^{P+L+S+2M_S+1} \\
 \text{soit } & |JM; \pm\rangle \text{ de caractère } \{\gamma\}=(-)^{P+J+2M} \\
 \text{soit } & |Jm\rangle \text{ de caractère } \{\gamma\}=(-)^{P} e^{-im\pi} \\
 \text{soit } & |IM_L; \pm\rangle |Sm_S\rangle \text{ de caractère } \{\gamma\}=(-)^{P+L} e^{-im\pi}
 \end{aligned}$$

Remarquons que pour ces derniers états le moment orbital est quantifié selon l'axe tournant $O\vec{Z}$ et le moment de spin selon l'axe fixe $O\vec{z}$. Par exemple, dans le cas du système Na^2P+He , en prenant pour fonctions de base les états atomiques du sodium, nous aurons 3 états de caractère $\{+i\}$ qui sont $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$ et $|\frac{3}{2} -\frac{3}{2}\rangle$, et trois états de caractère $\{-i\}$ qui sont :

$$|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2} -\frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$$

Alternativement, en définissant, pour un moment angulaire $L=1$ les états :

$$\begin{aligned}
 (2.13) \quad i|11; +\rangle &= |ip_X\rangle = \frac{-i}{\sqrt{2}} \{ |11\rangle - |1-1\rangle \} \\
 -i|11; -\rangle &= |p_Y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} \{ |11\rangle + |1-1\rangle \} \quad (\text{voir appendice I}) \\
 |10; +\rangle &= |p_Z\rangle = |10\rangle
 \end{aligned}$$

(où les dénominations $|ip_X\rangle, |p_Y\rangle, |p_Z\rangle$ viennent de ce que dans le cas particulier $L=1$ les trois fonctions d'ondes sont proportionnelles aux coordonnées X, Y, Z), nous pouvons utiliser des états de base $|IM_L; \pm\rangle |Sm_S\rangle$. Les six états se répartissent en trois états $\{+i\}$ qui sont $|\bar{ip}_X^+\rangle, |\bar{p}_Y^+\rangle, |\bar{p}_Z^+\rangle$ et trois états $\{-i\}$ qui sont $|\bar{ip}_X^-\rangle, |\bar{p}_Y^-\rangle, |\bar{p}_Z^-\rangle$ (que nous avons notés en surmontant les états propres du moment angulaire du signe + ou - selon que $m_S = +\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$). Les formules de passage d'une représentation à l'autre sont données dans l'appendice I.

A2 - Résumé

En résumé, nous donnons ici un rappel des principales opérations de symétrie et des représentations adaptées à ces opérations.

Opération A	$R_Z(\alpha)$	$R_z(\alpha)$	σ_V
Opération commutant avec A		σ_V	$R_z(\alpha)$
Base possible	$ L, M_L, S, M_S\rangle$ $ JM\rangle$	$ L, m_L, S, m_S\rangle$ $ Jm\rangle$	$ L, m_L, S, m_S\rangle$ $ LM_L; \pm\rangle SM_S; \pm\rangle$ $ LM_L; \pm\rangle S, m_S\rangle$

B - PROPRIETES DE SYMETRIE DES DIFFERENTS TERMES DU HAMILTONIEN

Le hamiltonien électronique du système des deux atomes A et B à la distance \vec{R} peut s'écrire (voir 1.1 et 1.2)

$$(2.14) \quad H_e = H_A + H_B + V + W$$

Les hamiltoniens H_A et H_B sont invariants par rotation autour des centres des atomes A et B : donc les propriétés de symétrie seront déterminées par les termes V, W, et (voir plus loin) le terme de rotation.

B1 - L'opérateur d'interaction électrique V - Représentation moléculaire

V peut s'écrire :

$$(2.15) \quad V = \sum_{ij} \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{Z_A}{r_{jA}} - \frac{Z_B}{r_{iB}} + \frac{Z_A Z_B}{R} \right) \quad \text{en désignant par l'indice}$$

i un électron de l'atome A, par l'indice j un électron de l'atome B. V n'agit que sur les coordonnées de position des électrons, laissant invariantes les fonctions de spin. Il est invariant par rotation $R_Z(\alpha)$ et par symétrie σ_V .

Donc $[\bar{V}, L_z] = 0$, $[\bar{V}, S_z] = 0$, $[\bar{V}, S_z^2] = 0$, $[\bar{V}, S^2] = 0$. En revanche, $[\bar{V}, L_z^2] \neq 0^*$, $[\bar{V}, L^2] \neq 0$, $[\bar{V}, J^2] \neq 0$. Il est aisé de voir que $H_A + H_B$ commutent également avec L_z , S_z et S^2 . Donc $H_A + H_B + V$ commute avec les mêmes opérateurs que V .

On appelle *représentation moléculaire* une représentation dont les états de base sont liés au référentiel OXYZ. Les représentations qui diagonalisent $H_A + H_B + V$ sont des représentations moléculaires. Comme V commute avec L_z , on peut considérer comme états de base possibles les états $|IM_L\rangle$ V étant invariant par réflexion σ_V , $\langle IM_L | V | IM_L \rangle = \langle L-M_L | V | L-M_L \rangle$, les éléments de matrice ne dépendent que de $\lambda = |M_L|$. V ne commutant pas avec L_x et L_y , les éléments de matrice correspondant à un λ différent ne sont en général pas identiques ; en outre, dans le cas le plus général, les états propres $|IM_L\rangle$ du moment orbital ne diagonalisent pas V . En notant $|\lambda M_L\rangle$ les états propres de $H_A + H_B + V$, nous pouvons développer ces états sur la base des $|L_i M_L\rangle$:

$$(2.16) \quad |\lambda M_L\rangle = \sum_i a_i^\lambda(R) |L_i M_L\rangle$$

Cependant, si on restreint les états de base à un sous-ensemble d'états de L donné (par exemple, $L=1$ dans le cas des collisions d'un alcalin avec un gaz rare, ou d'un ion dans l'état 3P avec un proton), la sous matrice V sera diagonale dans la base $|IM_L\rangle$. Cela revient à dire que nous négligeons les éléments non diagonaux de V entre un état $|IM_L\rangle$ et un état $|L'M_L\rangle$.

Dans le cas le plus général, $H_A + H_B + V$ sera diagonal

. soit dans la représentation $|\lambda M_L\rangle |SM_S\rangle$, si l'on tient compte de l'invariance de V par rotation $R_z(\alpha)$

. soit dans une représentation choisie en tenant compte de l'invariance de V par réflexion σ_V . Définissant, par analogie avec (2.10) les états $|\lambda M_L, \pm\rangle = \sum_i a_i^\lambda \left[|L_i M_L, \pm\rangle + (-)^{M_L} |L_i -M_L, \pm\rangle \right]$, nous voyons qu'une représentation possible est la représentation $|\lambda M_L, \pm\rangle |SM_S\rangle$.

V étant indépendant du spin et invariant par σ_V , les valeurs propres seront $2 \times (2S+1)$ fois dégénérées.

* Il suffit pour s'en convaincre de remarquer que si on fait une rotation d'angle α de tous les électrons du système autour de l'axe Oz en laissant les noyaux fixes, les distances telles que r_{jA} et r_{iB} dans (2.15) sont modifiées.

Dans le cas du système Na-He, nous avons limité la représentation moléculaire $|\lambda M_L\rangle |S M_S\rangle$ à des états de $L=1$. Les six états de base pour la partie angulaire de la fonction d'onde seront : $|10\rangle |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$, $|10\rangle |\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle$, $|11\rangle |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$, $|11\rangle |\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle$, $|1-1\rangle |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$, $|1-1\rangle |\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle$.

(2.17) Dans cette représentation, nous poserons $V_\Sigma = \langle 10 | V | 10 \rangle |a_1^0|^2$ (état moléculaire $\lambda=0$)

(2.18) $V_\pi = \langle 1\pm 1 | V | 1\pm 1 \rangle |a_1^1|^2$ (état moléculaire $\lambda=1$)

(2.19) et V s'écrira $\text{Diag}(V_\Sigma, V_\Sigma, V_\pi, V_\pi, V_\pi, V_\pi)$ (c'est une matrice diagonale dont nous n'écrivons que les éléments diagonaux).

La représentation $|\lambda M_L, \pm\rangle |S m_S\rangle$ consistera en les six états de base $|i p_X^+\rangle, |p_Y^+\rangle, |p_Z^+\rangle$ d'une part, $|i p_X^-\rangle, |p_Y^-\rangle, |p_Z^-\rangle$ d'autre part (voir (2.13))

Dans cette représentation, V s'écrit $\text{Diag}(V_\pi, V_\pi, V_\Sigma, V_\pi, V_\pi, V_\Sigma)$.

B2 - Le couplage spin-orbite $W = A \vec{L} \cdot \vec{S}$

L'opérateur de couplage spin-orbite $A \vec{L} \cdot \vec{S}$ est invariant par rotation et par symétrie σ_V . Il agit à la fois sur les variables orbitales et les variables de spin. Donc il commute avec le moment angulaire total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ des électrons du système, et également avec J_z et J_z . Il est donc diagonal.

- . soit dans la base $|Jm\rangle$ des états propres communs à J^2 et J_z
- . soit dans la base $|JM\rangle$ des états propres communs à J^2 et J_z

Chaque valeur propre est $(2J+1)$ fois dégénérée.

Rappelons enfin que des états $|Jm\rangle$ sont des états propres de σ_V , mais non les états $|JM\rangle$, qu'il faut remplacer, si on considère cette opération, par les états $|JM; \pm\rangle$. La dégénérescence σ_V n'est pas levée par $A \vec{L} \cdot \vec{S}$.

Dans l'exemple choisi du système Na-He, le terme de couplage spin-orbite s'écrit, dans la base $|Jm\rangle$

$$\left(\left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2} -\frac{3}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle \right) :$$

(2.20) $\text{Diag} \left(\frac{1}{3} \hbar\omega, \frac{1}{3} \hbar\omega, \frac{1}{3} \hbar\omega, \frac{1}{3} \hbar\omega, -\frac{2}{3} \hbar\omega, -\frac{2}{3} \hbar\omega \right)$

(2.21) En posant $\hbar\omega = \frac{3A}{2}$

B3 - Terme de rotationa) Définition du terme de rotation

Comme nous l'avons vu au chapitre I, il peut être commode de considérer les états propres du "hamiltonien apparent" $H_{eL}^{\prime} = H_{eL} - H_1$. Dans le problème que nous considérons, $-H_1$ sera l'opérateur de couplage rotationnel $-i\hbar \dot{\varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ défini en (1.13). Il interviendra chaque fois que nous prendrons des états de base liés au référentiel mobile OXYZ, et donc une représentation moléculaire. En effet, à un instant donné, l'axe \vec{OZ} est repéré par l'angle φ par rapport à sa position \vec{Ox} à $t = -\infty$. Donc les états propres $|LM_L\rangle$ de L_Z , par exemple, se déduisent par rotation $R_Y(\varphi)$ des états propres $|LM_L^0\rangle$ de L_x .

$$|LM_L\rangle = e^{-i\varphi} L_Y |LM_L^0\rangle$$

Si nous développons la fonction d'onde électronique ψ sur une base de type $|LM_L\rangle |Sm_S\rangle$ par exemple,

$$(2.22) \quad \psi = \sum_{LM_L Sm_S} b_{ML} |LM_L\rangle |Sm_S\rangle, \quad \text{sa dérivée } \dot{\psi} \text{ par rapport au}$$

temps sera :

$$(2.23) \quad \dot{\psi} = \sum_{LM_L Sm_S} \dot{b}_{ML} |LM_L\rangle |Sm_S\rangle - i \dot{\varphi} L_Y |LM_L\rangle |Sm_S\rangle$$

Le deuxième terme provient de ce que les états de base dépendent du temps par l'intermédiaire de l'angle φ . L'équation de Schrödinger peut alors s'écrire :

$$(2.24) \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial^1 \psi}{\partial t} = (H_e - \hbar \dot{\varphi} L_Y) \psi$$

la notation $\frac{\partial^1}{\partial t}$ indiquant que dans l'expression (2.23) on ne garde que les termes en \dot{b} . Nous voyons alors que si l'on développe sur des états $|LM_L\rangle$, $\hbar \dot{\varphi} L_Y$ est l'opérateur de couplage non adiabatique défini en (1.11). C'est un couplage rotationnel, le couplage radial n'agissant pas sur la partie angulaire de la fonction d'onde.

Très généralement, lorsque les états de base sont liés à un référentiel tournant, l'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$(2.25) \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial^1 \psi}{\partial t} = (H_e - i\hbar \dot{\varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi}) \psi$$

Cela veut dire que les équations couplées peuvent être mises sous leur forme habituelle à condition d'ajouter au hamiltonien H_e un terme supplémentaire, dit terme de rotation ou de Coriolis, qui représente le couplage non adiabatique. Ce terme est l'analogie, en mécanique quantique, de l'accélération de Coriolis en mécanique classique :

- de même que pour un observateur lié à un référentiel tournant la loi de Newton peut s'écrire $\vec{F} = m\vec{\gamma}$ à condition de rajouter à l'accélération réelle du système une accélération apparente, traduisant le fait que l'observation est faite dans un référentiel mobile.

- de même, pour un observateur "lié à l'axe moléculaire" le hamiltonien réel est augmenté d'un "hamiltonien de Coriolis" qui indique à quelle vitesse le référentiel tourne. Notons que ce terme "de Coriolis" dépend du référentiel choisi, mais aussi de la représentation choisie. Il s'écrira :

- $\dot{\varphi} L_Y$ si on choisit des états de base $|LM_L\rangle |SM_S\rangle$.
- $\dot{\varphi} (L_Y + S_Y)$ si on choisit des états $|LM_L\rangle |SM_S\rangle$.
- $\dot{\varphi} J_Y$ si on choisit des états $|JM\rangle$.

(Nous insistons sur le fait qu'il ne s'agit pas d'un terme du hamiltonien au sens propre, puisque son expression dépend du référentiel et de la représentation choisis, alors que nécessairement l'expression du hamiltonien est indépendante de ces choix).

Remarque : Si nous comparons ce résultat à l'expression (1.13), nous voyons que dans le cas d'une représentation $|LM_L\rangle |SM_S\rangle$, la longueur caractéristique $a_1 = \langle \phi_L | L_Y | \phi_L \rangle^{-1} \sim \frac{1}{\hbar \sqrt{L(L+1)}}$. Dans le cas où le développement (2.16) de $|\lambda M_L\rangle$ ne contient que des états de L voisin, la condition d'adiabaticité (1.14) s'écrira :

$$(2.26) \quad \dot{\varphi} \sqrt{L(L+1)} \ll E_L - E_L,$$

Notons enfin que ce terme de correction à l'approximation adiabatique a été introduit après avoir fait l'hypothèse d'une trajectoire classique pour les noyaux. Nous aurions pu, comme dans de nombreux travaux de physique moléculaire (Hougen, 1970, Van Vleck, 1951) traiter quantiquement le mouvement des noyaux et chercher a priori les états propres de $H_e + H_r$, où H_r est l'opérateur énergie de rotation du hamiltonien décrivant le mouvement des noyaux .

Il est alors possible de traiter exactement comme il est d'usage en théorie moléculaire, le couplage entre le moment électronique total et le moment angulaire de rotation des noyaux.

b) Propriétés de symétrie du terme de rotation

- Les opérateurs L_Y , S_Y , J_Y commutent avec l'opérateur σ_V (en effet, l'opération σ_V commute avec $R_Y(\alpha)$). Si donc nous avons pris une base "moléculaire", la matrice du terme de rotation se décomposera en deux sous matrices entre états de caractère $\{+\}$ (ou $\{+i\}$) d'une part, et états de caractère $\{-\}$ (ou $\{-i\}$) d'autre part. Les éléments diagonaux de ces deux matrices sont tous nuls.

$$(2.27) \quad L_Y |LM_L; \pm\rangle = -\frac{i}{2} \left\{ \sqrt{L(L+1) - M_L(M_L+1)} |L(M_L+1); \pm\rangle - \sqrt{L(L+1) - M_L(M_L-1)} |L(M_L-1); \pm\rangle \right\}$$

Ainsi, dans le cas du système alcalin excité gaz rare, la matrice de $-\dot{\varphi} L_Y$ s'écrit en représentation $|LM_L\rangle_0 \langle_0$

$$(2.28) \quad \begin{array}{ccc} ip_X & p_Y & p_Z \\ 0 & 0 & -\dot{\varphi} \\ 0 & 0 & 0 \\ -\dot{\varphi} & 0 & 0 \end{array}$$

Remarquons l'effet dit de "dédoublément λ ". La dégénérescence entre états π est levée par le terme de rotation. En effet, en introduisant un sens de rotation nous introduisons un pseudo-vecteur, donc un phénomène de type magnétique : si on change le sens du trièdre, V est invariant, $-\dot{\varphi} L_Y$ change de signe (voir Landau et Lifschitz, Ch. XI).

En représentation $|JM\rangle$, \hat{J}_Y s'écrit

$$\begin{array}{cccccc} \frac{3}{2} \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \frac{1}{2} & \frac{3}{2} - \frac{1}{2} & \frac{3}{2} - \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \end{array}$$

(2.29)

$\frac{3}{2} \frac{3}{2}$	0	$-i\sqrt{3}/2$	0	0	0	0
$\frac{3}{2} \frac{1}{2}$	$i\sqrt{3}/2$	0	-i	0	0	0
$\frac{3}{2} - \frac{1}{2}$	0	i	0	$-i\sqrt{3}/2$	0	0
$\frac{3}{2} - \frac{3}{2}$	0	0	$i\sqrt{3}/2$	0	0	0
$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	$-i/2$
$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	0	0	0	0	$i/2$	0

- Les opérateurs L_Y , S_Y , J_Y commutent également avec $R_z(\alpha)$. Mais dans une représentation $|L m_L\rangle |S m_S\rangle$ ou $|Jm\rangle$, liée au référentiel fixe, nous avons vu que le terme de rotation est nul.

B4 - Anisotropie

Que devient alors la rotation dans une base liée au référentiel fixe ? Il n'y a plus de terme de rotation. Mais, pour exprimer l'interaction électrostatique V , qui est diagonale dans une représentation $|M_L\rangle$ liée au référentiel mobile, il faut faire un changement de base tenant compte de la rotation d'angles d'Euler $\Psi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}$, qui transforme le trièdre $Oxyz$ en $OXYZ$. Donc les éléments de matrice non diagonaux de V vont contenir explicitement l'angle Ψ . Dans une base $|Jm\rangle$, l'élément de matrice de V s'obtient en découplant d'abord \vec{L} et \vec{S} , puis en effectuant une rotation. Le détail des calculs a été donné par Faroux (1969) en faisant un développement sur des opérateurs tensoriels irréductibles, et, dans le même formalisme que nous, par E. Roueff (1972), p 13 et sq. On trouve pour les éléments de matrice de V l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
 (2.30) \quad \langle J'm' | V | Jm \rangle &= \sum_{\substack{m'_S m'_L m'_L \\ m_S m_L m_L}} \langle J'm' | L m'_L S m'_S \rangle \langle L m'_L | L M'_L \rangle \langle L M'_L | V | L M_L \rangle \\
 &\quad \langle L M_L | L m_L \rangle \langle L m_L S m_S | Jm \rangle \\
 &= \sum \langle J'm' | L m'_L S m'_S \rangle \langle L m'_L S m'_S | Jm \rangle \langle L M'_L | V | L M_L \rangle \\
 &\quad D_{m'_L M'_L}^L D_{M'_L m'_L}^{-L} \left(\varphi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right)
 \end{aligned}$$

On voit immédiatement que les éléments non diagonaux de V vont contenir des termes dépendant de φ . On peut montrer (voir appendice II) que les éléments non diagonaux $\langle J'm' | V | Jm \rangle$ sont proportionnels aux quantités de type $\Delta V = \langle L M'_L | V | L M_L \rangle - \langle L M'_L | V | L M'_L \rangle$. D'où le nom d'anisotropie : en effet un potentiel isotrope aurait des éléments de matrice indépendants de M_L .

Il est bien évident que ces éléments non diagonaux sont, dans le référentiel fixe, l'équivalent des termes de rotation dans le référentiel mobile. On démontre aisément que V n'a pas d'élément de matrice entre un état $\{+\}$ et un état $\{-\}$.

B5 - Résumé

Nous avons montré que le hamiltonien électronique apparent H_e' était composé d'une part de $H_A + H_B$, qui commutent avec les autres termes, d'autre part de trois termes qui n'ont pas les mêmes propriétés de symétrie

Terme du hamiltonien	Structure fine A L-S			Interaction électrostatique V		Terme de rotation dépend de la représentation choisie	
	L_Y	J_Y				L_Y	J_Y
Symétrie	$R_Z(\alpha)$	$R_Z(\alpha)$	σ_V	$R_Z(\alpha)$	σ_V		σ_V
Opérateurs qui commutent avec ce terme	$J^2 J_Z$	$J^2 J_z$	$J^2 J_z^*$	$L_Z S^2 S_Z$	$S^2 S_z$	$L^2 L_z$	$J^2 J_z$
Représentation qui diagonalise ce terme **	$ JM\rangle$	$ Jm\rangle$	$ Jm\rangle$	$ \lambda M_L\rangle SM_S\rangle$	$ \lambda M_L; \pm\rangle SM_S\rangle$ $ \lambda M_L; \pm\rangle SM_S; \pm\rangle$	$ L m_L\rangle SM_S\rangle$	$ Jm\rangle$
Dégénérescence	2J+1	2J+1	2J+1	2 si $ M_L \neq 0$ même énergie pour états $+M_L$ et $-M_L$		Ce terme est nul dans les représentations qui le diagonalisent	

* en notant par une lettre minuscule la projection d'un moment angulaire sur l'axe fixe Oz , par une lettre majuscule la projection sur l'axe tournant OZ

** Les états de base ont été choisis dans des sous-espaces de parité $(-)$ P donnée.

C - ECRITURE DU SYSTEME D'EQUATIONS COUPLEES

Il s'agit maintenant d'écrire l'équation (2.25) $-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H'_e \Psi$ en développant Ψ sur une base du sous-espace B que nous avons défini dans le chapitre 1.

A un instant t donné, pour une distance R des deux atomes et une orientation φ de l'axe internucléaire, le hamiltonien apparent H'_e est composé de trois termes qui n'ont pas les mêmes propriétés de symétrie. Cela veut dire que les états propres de H'_e n'ont aucune propriété de symétrie particulière : en utilisant l'image du modèle vectoriel, on pourrait dire que le moment angulaire total des électrons du système a une direction quelconque, et que cette direction varie au cours du temps. Mathématiquement, si on développe Ψ sur la base des états propres d'opérateurs tels que J_z, J_z^2, L_z, S_z , la résolution de (2.25) se traduit par la résolution d'un système d'équations couplées. *Pour faciliter la résolution numérique, il sera très utile de chercher une représentation où le nombre d'équations couplées soit minimum.* La seule propriété de symétrie commune à tous les termes du hamiltonien étant l'invariance par réflexion σ_V , nous aurons intérêt à choisir une représentation adaptée à σ_V . En ce cas, le système d'équations couplées se décomposera en deux : un système dans le sous-espace des états (+) (ou $\{+i\}$) et un système dans le sous-espace des états (-) (ou $\{-i\}$).

On peut alors se demander s'il est possible de diminuer encore le nombre d'équations couplées.

Ce n'est pas possible en général :

. à l'intérieur d'un sous-espace de L et S donnés, les états de type $|L M_L; \pm\rangle |S M_S; \pm\rangle$ et $|L M_L; \pm\rangle |S M_S; \mp\rangle$ constituent une représentation irréductible du sous groupe des rotations $R_z(\alpha)$. Donc la matrice de L_y ne se décompose pas en sous-matrices : il est facile de retrouver cette propriété à l'aide des relations de type (2.27)

. d'autre part, nous avons vu que V a des éléments de matrice $\langle L M_L | V | L' M_L \rangle$ non nuls entre états de L et L' différents. Il en est de même pour $\vec{L} \cdot \vec{S}$.

. enfin, dans le cas où le nombre total d'équations est pair, les deux systèmes ne sont en général pas identiques (voir par exemple E. ROUEFF (thèse 1972, p 15)).

Ainsi, dans le cas du système alcalin-gaz rare, la résolution de l'équation de Schrödinger se ramène à la résolution de deux systèmes de 3 équations couplées.

En revanche, nous allons voir dans le paragraphe suivant que certaines simplifications peuvent intervenir lorsque l'un des trois termes $V, A \vec{L} \cdot \vec{S}, -\hbar \dot{\varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ est négligeable par rapport aux autres.

D - CHOIX D'UNE REPRÉSENTATION : CAS DE HUND

On sait que la résolution d'un système d'équations couplées est d'autant plus facile que les termes de couplage sont faibles, et donc qu'on se trouve plus près d'une représentation diagonale. Nous nous poserons alors la question suivante : à un instant t donné, donc pour une distance internucléaire $\vec{R}(t)$, parmi les différentes représentations possibles, quelle est celle dont les états de base sont les plus voisins des états propres de H_e ? On pourra répondre à cette question chaque fois que l'un des trois termes $V, A \vec{L} \cdot \vec{S}$ ou couplage de Coriolis sera prépondérant par rapport aux deux autres : on fera alors un traitement de perturbations au 1^e ordre, choisissant la représentation qui diagonalise ce terme et rend au mieux compte du terme suivant. Les différents cas limites sont appelés cas de Hund.

Dans le cas le plus général, le hamiltonien H'_e n'ayant pas de propriété de symétrie particulière, nous avons vu qu'en utilisant le modèle vectoriel on peut dire que les moments angulaires $\vec{J}, \vec{L}, \vec{S}$ ont une direction quelconque dans les trièdres $Oxyz$ ou $OXYZ$; cette direction varie au cours du temps.

Au contraire, si le système est bien représenté par un cas de Hund, la projection de certains moments angulaires sur \vec{Oz} ou sur \vec{OZ} est conservée quand R varie. L'utilisation des cas de Hund présente un intérêt pédagogique certain, puisqu'elle permet de bien se représenter le système en collision.

Une définition très satisfaisante des cas de Hund, en physique moléculaire, est donnée par Hougen (1970). Il n'utilise pas le modèle vectoriel, contrairement à la plupart des traités de physique moléculaire (comme par exemple Herzberg). Nous reprendrons sa démarche, dans le cas du problème de collisions.

Pour comparer l'importance relative des trois termes V , $A\vec{L}\cdot\vec{S}$ et $\hbar \dot{\phi} \frac{\partial}{\partial \phi}$, nous comparerons les paramètres suivants (cf Nikitin 1965).

. $\Delta V(R)$, écart typique entre deux valeurs propres de V , pour une distance internucléaire R , dans une représentation $|\lambda M_L\rangle$ ou $|\lambda M_L; \pm\rangle$

Par exemple, dans le cas du couple $\text{Na}(^2P)+\text{He}$, $\Delta V(R)=V_\Sigma - V_\pi$, écart entre les courbes Σ et π lorsque les atomes sont à la distance R .

. $\hbar\omega$, écart typique entre deux valeurs propres du terme de structure fine $A\vec{L}\cdot\vec{S}$.

Dans le cas du système Na-He , nous avons supposé (voir ch V) que $\hbar\omega$ est indépendant de R : $\hbar\omega=17.19 \text{ cm}^{-1}$

. $\hbar\dot{\phi}$ vitesse angulaire de rotation ou, plus exactement $\hbar\sqrt{L(L+1)} \dot{\phi}$ ou $\hbar\sqrt{J(J+1)} \dot{\phi}$, qui est l'ordre de grandeur des éléments de matrice du terme de rotation.

Dans le cas de Na-He , en supposant une trajectoire rectiligne de paramètre d'impact ρ , $\hbar \dot{\phi} = \hbar\sqrt{2} \frac{V\rho}{R^2}$

C1 - Cas a de Hund $\Delta V \gg \hbar\omega \gg \hbar\dot{\phi} \times (\sqrt{L(L+1)} + \sqrt{S(S+1)})$ - Représentation $|\lambda M_L\rangle |S M_S\rangle$

- L'interaction électrostatique V étant le terme prépondérant du hamiltonien, nous choisirons une représentation moléculaire $|\lambda M_L\rangle |S M_S\rangle$ ou $|\lambda M_L; \pm\rangle |S M_S; \pm\rangle$ ou $|\lambda M_L; \pm\rangle |S M_S\rangle$

- Nous ne garderons que la partie diagonale du terme de structure fine $A\vec{L}\cdot\vec{S}$, soit $A L_Z S_Z$. Nous négligerons le terme de Coriolis.

- Donc la représentation adaptée à la perturbation de structure fine est $|\lambda M_L\rangle |S M_S\rangle$.

- Le système est alors dans un état propre où la projection du moment angulaire \vec{L} et celle du moment de spin \vec{S} sur l'axe tournant \vec{OZ} sont quantifiées. L'énergie des niveaux dépend alors du nombre quantique $\Omega = |M_L + M_S|$. La dégénérescence entre états de même $|M_L|$ et de M_S différent est levée par la perturbation de structure fine. Les niveaux sont notés $2s+1 \Lambda_\Omega$

Par exemple, dans le cas du système alcalin excité-gaz rare, en posant

$$\Psi = \exp\left\{-\frac{iE_0 t}{\hbar} - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t V_{\pi} dt\right\} \left[A_1 |11\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + A_2 |10\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \exp(-iu) \right. \\ \left. + A_3 |11\rangle \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + A_4 |10\rangle \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \exp(-iu) + A_5 |1-1\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \right. \\ \left. + A_6 |1-1\rangle \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \right]$$

avec $u = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^t (V_{\Sigma} - V_{\pi}) dt$, on obtient le système (2.31),

(où E_0 est l'énergie des atomes isolés alcalin 2P (centre de gravité) et gaz rare 1S).

+	+	-	-	+	-
1	0	1	0	-1	-1

\prod	A_1	=	$A/2$	0	0	0	0	0	0	A_1
Σ	A_2		0	0	$\frac{A\sqrt{2}}{2} \exp(iu)$	0	0	0	0	A_2
(2.31) $i\hbar \frac{d}{dt}$	A_3		0	$\frac{A\sqrt{2}}{2} \exp(-iu)$	$-A/2$	0	0	0	0	A_3
	A_4		0	0	0	0	$\frac{A\sqrt{2}}{2} \exp(iu)$	0	0	A_4
	A_5		0	0	0	$\frac{A\sqrt{2}}{2} \exp(-iu)$	$-A/2$	0	0	A_5
	A_6		0	0	0	0	0	0	$A/2$	A_6

+ (voir page suivante la fin de l'équation).

	+	+	-	-	+	-	
	1	0	1	0	-1	-1	
+ 1	0	$-\frac{\sqrt{2}}{2}\exp(-iu)$	-1/2	0	0	0	A ₁
+ 0	$\frac{\sqrt{2}}{2}\exp(iu)$	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}\exp(iu)$	0	A ₂
- 1	1/2	0	0	$-\frac{\sqrt{2}}{2}\exp(-iu)$	0	0	A ₃
- 0	0	1/2	$\sqrt{2}/2\exp(iu)$	0	0	$-\sqrt{2}/2\exp(iu)$	A ₄
+ -1	0	$\sqrt{2}/2\exp(-iu)$	0	0	0	-1/2	A ₅
+ -1	0	0	0	$\frac{\sqrt{2}}{2}\exp(-iu)$	1/2	0	A ₆

$-iK \dot{\Psi}$

(voir détails dans l'appendice 1)

Le terme de couplage rotationnel ne se décompose pas en deux sous-matrices, puisque les états de base ne sont pas des états propres de l'opérateur σ_V .

Dans le cas de Hund, les termes en e^{iu} étant rapidement oscillants et les termes en $\dot{\Psi}$ petits, on néglige les termes non diagonaux de (2.31). Les états propres du système sont alors π_{3_2} , π_{1_2} , Σ , qui sont doublement dégénérés.

état	$M_L + M_S$	Ω	nom de l'état	énergie $E_0 + V + AL_Z S_Z$
$ 11\rangle \left \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$2\pi 3/2$	$E_0 + V_\pi + \frac{\hbar\omega}{3}$
$ 1-1\rangle \left \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$2\pi 1/2$	$E_0 + V_\pi - \frac{\hbar\omega}{3}$
$ 11\rangle \left \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$2\pi 1/2$	$E_0 + V_\pi - \frac{\hbar\omega}{3}$
$ 1-1\rangle \left \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle$	$-\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$2\pi 3/2$	$E_0 + V_\pi + \frac{\hbar\omega}{3}$
$ 10\rangle \left \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$2\Sigma 1/2$	$E_0 + V_\Sigma$
$ 10\rangle \left \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$2\Sigma 1/2$	$E_0 + V_\Sigma$

(2.32)

Comme l'a fait remarquer Nikitin (1965) l'écart de structure fine est $\frac{2\hbar\omega}{3}$ au lieu de $\hbar\omega$ dans le cas de l'atome isolé. Cela provient de ce que dans l'énergie de structure fine $A\vec{L}\cdot\vec{S} = A \left[L_Z S_Z + \frac{1}{2}(L_+ S_- + L_- S_+) \right]$ nous avons négligé le second terme puisque nous n'avons gardé que les éléments diagonaux de $A\vec{L}\cdot\vec{S}$.

C2 - Cas b de Hund $\Delta V \gg \hbar\sqrt{L(L+1)}\dot{\varphi} \gg \hbar\omega$ - Représentation $|\lambda M_L\rangle |S m_S\rangle$

Dans ce cas, il faut prendre une représentation moléculaire adaptée à la perturbation de rotation, donc prendre des états de base qui soient des états propres de σ_V . On négligera la structure fine. Le système est alors dans un état propre où le moment orbital \vec{L} est quantifié par rapport à l'axe tournant \vec{OZ} et le moment de spin \vec{S} par rapport à l'axe fixe \vec{Oz} .

Dans l'exemple choisi, si nous développons la fonction d'onde du système sur les états de base définis en (2.21)

$$\psi = \exp\left[-i \frac{E_0}{\hbar} t\right] \exp\left[-i \int_{-\infty}^t v_{\pi} dt \left\{ A |i\bar{p}_X^-\rangle + B |p_Y^-\rangle \right. \right. \\ \left. \left. + C |\bar{p}_Z^-\rangle \exp\left(\frac{-i}{\hbar} \int_{-\infty}^t (v_{\Sigma} - v_{\pi}) dt \right) \right. \right. \\ \left. \left. + |D |i\bar{p}_X^+\rangle + E |\bar{p}_Y^+\rangle \right. \right. \\ \left. \left. + F |p_Z^+\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t (v_{\Sigma} - v_{\pi}) dt \right) \right\} \right]$$

nous obtenons deux systèmes de trois équations couplées entre les états de caractère + d'une part, - d'autre part.

$$-i \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \end{bmatrix} = -\frac{E}{3} \begin{bmatrix} 0 & -e^{i\phi} & -e^{-iu} \\ -e^{-i\phi} & 0 & -e^{i\phi} e^{-iu} \\ -e^{iu} & -e^{i\phi} e^{-iu} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \end{bmatrix} + \dot{\phi} \begin{bmatrix} 0 & 0 & e^{-iu} \\ 0 & 0 & 0 \\ e^{iu} & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(2.33)

$$-i \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} D \\ E \\ F \end{bmatrix} = -\frac{E}{3} \begin{bmatrix} 0 & -e^{-i\phi} & e^{-iu} \\ -e^{i\phi} & 0 & e^{i\phi} e^{-iu} \\ e^{iu} & e^{-i\phi} e^{iu} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D \\ E \\ F \end{bmatrix} + \dot{\phi} \begin{bmatrix} 0 & 0 & e^{-iu} \\ 0 & 0 & 0 \\ e^{iu} & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Si les conditions de validité du cas b de Hund sont réalisées, les termes en $\exp(iu)$ oscillent rapidement et sont nuls en moyenne, les termes en ω sont négligeables, A, B, C, D, E, F, sont constants et les énergies des niveaux sont :

$(E_0 + V_{\pi})$ pour les quatre niveaux $|i\bar{p}_X^-\rangle, |p_Y^-\rangle, |i\bar{p}_X^+\rangle, |p_Y^+\rangle,$
 $(E_0 + V_{\Sigma})$ pour $|\bar{p}_Z^-\rangle$ et $|p_Z^+\rangle.$

C3 - Cas c de Hund $\hbar\omega \gg \Delta V \gg \hbar\dot{\psi}$. Représentation $|JM\rangle$

Le terme de structure fine étant prépondérant il faut choisir une représentation parmi les états propres de J^2 . Ceux qui sont adaptés à la perturbation V sont les états propres de J_z . V lève la dégénérescence entre états de $|M|$ différent mais non entre états $|JM\rangle$ et $|J-M\rangle$. Comme nous négligerons le couplage de Coriolis, il n'est pas nécessaire de prendre les combinaisons $|JM; \pm\rangle$ invariantes par σ_V . Notons enfin que l'énergie des états dépend de $\Omega = |M|$ comme dans le cas a, mais qu'il ne s'agit pas des mêmes états que dans le cas a. Dans le langage du modèle vectoriel, on peut dire que le moment angulaire total \vec{J} des électrons est quantifié selon l'axe mobile \vec{OZ} .

$$\text{Posant } \Psi = \exp\left[-i\left(\frac{E_0}{\hbar} - \frac{2\omega}{3}\right)t\right] \left\{ c_1 \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + c_4 \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \right. \\ \left. + \exp(-i\omega t) \left[c_2 \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + c_3 \left| \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \right\rangle + c_5 \left| \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + c_6 \left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle \right] \right\}$$

nous obtenons le système

$$(2.34) \quad i\hbar \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{V} & \frac{\sqrt{2}}{3} \Delta V e^{-i\omega t} & 0 & \frac{i\hbar\dot{\psi}}{2} & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{3} \Delta V e^{i\omega t} & \bar{V} + \frac{\Delta V}{3} + \hbar\omega & 0 & 0 & i\hbar\dot{\psi} & -i\hbar\dot{\psi} \sqrt{3}/2 \\ 0 & 0 & \bar{V} - \frac{\Delta V}{3} + \hbar\omega & 0 & -i\hbar\dot{\psi} \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\frac{i\hbar\dot{\psi}}{2} & 0 & 0 & \bar{V} & \frac{\sqrt{2}}{3} \Delta V e^{-i\omega t} & 0 \\ 0 & -i\hbar\dot{\psi} & i\hbar\dot{\psi} \sqrt{3}/2 & \frac{\sqrt{2}}{3} \Delta V e^{i\omega t} & \bar{V} + \frac{\Delta V}{3} + \hbar\omega & 0 \\ 0 & \frac{i\hbar\dot{\psi} \sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & \bar{V} - \frac{\Delta V}{3} + \hbar\omega \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{bmatrix}$$

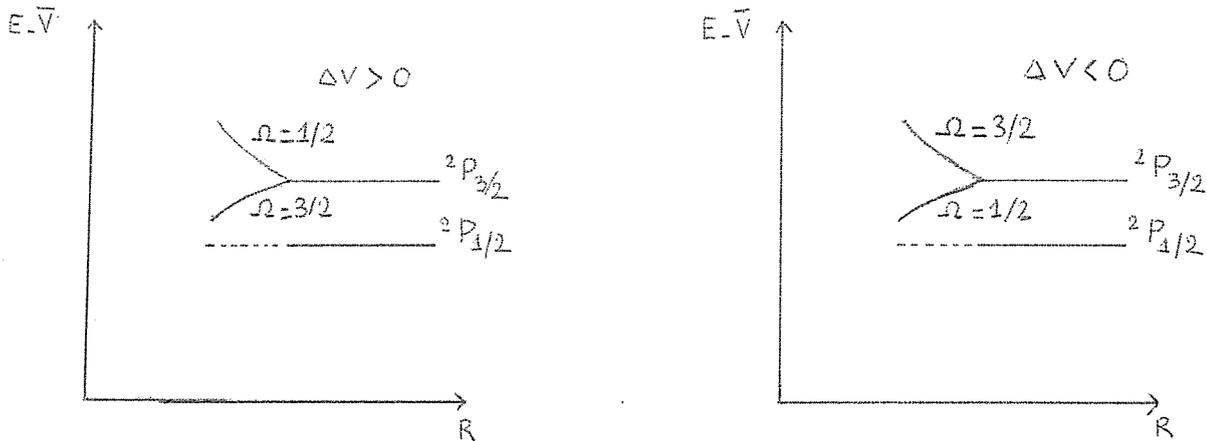
où l'on a posé $\bar{V} = \frac{1}{3}V_{\Sigma} + \frac{2}{3}V_{\Pi}$

Si nous négligeons le terme en $\dot{\psi}$, qui est faible, (2.34) se réduit à deux systèmes identiques de deux équations couplées.

Si, dans les conditions du cas c de Hund, nous négligeons les termes en $\exp(i\omega t)$, qui sont rapidement oscillants, seuls restent les termes diagonaux.

Les énergies des niveaux sont $E_0 + \bar{V} - \frac{2\hbar\omega}{3}$ pour $|\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$, $E_0 + \bar{V} + \frac{\Delta V}{3} + \frac{\hbar\omega}{3}$ pour $|\frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$, $E_0 + \bar{V} - \frac{\Delta V}{3} + \frac{\hbar\omega}{3}$ pour $|\frac{3}{2} \pm \frac{3}{2}\rangle$:

La figure (2.3) donne un diagramme d'énergie des niveaux dans une région où $|\Delta V|$ est une fonction décroissante de R , ce qui est toujours vrai pour R grand.



fig(2.3) Diagramme d'énergie des niveaux pour un couple alcalin-gaz rare dans l'hypothèse du cas c de Hund.

C4 - Cas d de Hund $\dot{\Psi} \gg \Delta V \gg \dot{\Psi} \omega$. Représentation $|Im_L\rangle |Sm_S\rangle$

Le terme de rotation étant prépondérant, il faut prendre une représentation liée à un référentiel fixe. L'interaction électrostatique V étant plus importante que le couplage spin-orbite, il faut prendre une représentation où \vec{L} et \vec{S} sont découplés, donc la représentation $|Im_L\rangle |Sm_S\rangle$. \vec{L} et \vec{S} sont alors quantifiés séparément selon l'axe fixe, \vec{Oz} .

Nous n'aurons pas à considérer ce cas, qui ne se produit à aucune étape de la collision entre alcalin et gaz rare aux énergies thermiques.

C5 - Cas e de Hund $\omega \gg \dot{\Psi} \gg \frac{\Delta V}{K}$ - Représentation $|Jm\rangle$

Le terme de structure fine étant prépondérant, on prendra une représentation J . Les effets de rotation étant importants, il faut prendre des états de base liés au référentiel fixe.

Dans le cas e, le moment angulaire total des électrons est quantifié selon l'axe fixe \vec{Oz} . Pour le système alcalin-gaz rare, les états de base sont alors les états atomiques de l'atome alcalin isolé.

Dans le cas du système alcalin gaz rare, nous poserons

$$\psi = \exp -i \left[\frac{E_0}{V} - \frac{2\omega}{3} t \right] \left\{ a_1 \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + a_4 \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + a_2 \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \right. \\ \left. + a_3 \left| \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \right\rangle + a_5 \left| \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + a_6 \left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle \exp(-i\omega t) \right\}$$

et retrouverons ainsi les équations données par Nikitin (1965) et en partie par moi-même (Masnou 1970)*

$$(2.35) \quad i\hbar \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{v} & \frac{\Delta V}{3\sqrt{2}} \exp(-i\omega t) & -\frac{\Delta V}{\sqrt{6}} \exp(-2i\psi) \exp(-i\omega t) \\ \frac{\Delta V}{3\sqrt{2}} \exp(i\omega t) & \bar{v} - \frac{\Delta V}{6} & -\frac{\Delta V}{2\sqrt{3}} \exp(-2i\psi) \\ -\frac{\Delta V}{\sqrt{6}} \exp(2i\psi) \exp(i\omega t) & -\frac{\Delta V}{2\sqrt{3}} \exp(2i\psi) & \bar{v} + \frac{\Delta V}{6} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix}$$

$$(2.36) \quad i\hbar \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} a_4 \\ a_5 \\ a_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{v} & -\frac{\Delta V}{3\sqrt{2}} \exp(-i\omega t) & \frac{\Delta V}{\sqrt{6}} \exp(2i\psi) \exp(-i\omega t) \\ -\frac{\Delta V}{3\sqrt{2}} \exp(i\omega t) & \bar{v} - \frac{\Delta V}{6} & -\frac{\Delta V}{2\sqrt{3}} \exp(2i\psi) \\ \frac{\Delta V}{\sqrt{6}} \exp(-2i\psi) \exp(i\omega t) & -\frac{\Delta V}{2\sqrt{3}} \exp(-2i\psi) & \bar{v} + \frac{\Delta V}{6} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_4 \\ a_5 \\ a_6 \end{bmatrix}$$

Comme nous l'avons indiqué en B5, et contrairement à ce qui est implicite dans de nombreux articles (Nikitin, 1965, Masnou-Seeuws, 1970) la résolution des deux systèmes (2.35) et (2.36) n'est pas équivalente.

Lorsque la rotation de l'axe est rapide et la constante de structure fine grande, les termes non diagonaux sont nuls en moyenne et le système est dans un état propre correspondant au cas e de Hund. Les énergies des différents niveaux sont \bar{v} pour $|\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$, $\bar{v} - \frac{\Delta V}{6} + \hbar\omega$ pour $|\frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$, $\bar{v} + \frac{\Delta V}{6} + \hbar\omega$ pour $|\frac{3}{2} \pm \frac{3}{2}\rangle$. Remarquons que l'écart entre les niveaux $\Omega = \frac{1}{2}$ et $\Omega = \frac{3}{2}$ est $\frac{\Delta V}{3}$ au lieu de $\frac{2\Delta V}{3}$ dans le cas c.

* dans ces deux articles, la convention de phase pour l'écart $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$ et $|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$ est le contraire de la convention habituelle (Messiah). Nous reprenons ici la convention habituelle.

C6 - Résumé et Conclusion

Nous donnons ici les conditions de validité des différents cas de Hund, et les représentations adaptées.

Cas de Hund	Conditions de validité	Représentation	Constantes du mouvement
a	$\frac{\Delta V}{h} \gg \omega \gg \dot{\Psi}$	$ \lambda^M_L \rangle S^M_S \rangle$	$ M_L \rangle M_S \rangle$
b	$\frac{\Delta V}{h} \gg \dot{\Psi} \gg \omega$	$ \lambda^M_L; \pm \rangle S^m_S \rangle$	$ M_L \rangle m_S \rangle$
c	$\omega \gg \frac{\Delta V}{h} \gg \dot{\Psi}$	$ JM \rangle$	$ M \rangle$
e	$\omega \gg \dot{\Psi} \gg \frac{\Delta V}{h}$	$ Jm \rangle$	$ m \rangle$

ΔV et $\dot{\Psi}$ étant des fonctions de P , le système pourra passer par différents cas de Hund au cours de la collision. Nous allons voir dans le prochain chapitre comment on peut utiliser les cas de Hund pour interpréter le mécanisme de la réaction.

CHAPITRE IIIMECANISME DE LA COLLISION. APPLICATION AU CAS DU SYSTEME ALCALIN.
GAZ RARE. CAS ADIABATIQUE. DIAGRAMMES DE CORRELATION.

Nous avons jusqu'à présent cherché les états propres du hamiltonien électronique apparent $H'_{e\lambda}(R)$ (en incluant les forces de Coriolis) lorsque les deux noyaux sont à une distance R . Il s'agit maintenant de traiter le problème de collision : supposant que nous connaissons l'état du système pour $t = -\infty$, lorsque les deux atomes sont infiniment éloignés, nous allons suivre l'évolution de la fonction d'onde électronique lorsque les noyaux se rapprochent selon la trajectoire $\vec{R} = \vec{R}(t)$ (définie par un paramètre d'impact ρ et une vitesse \vec{v} donnés). Il faut donc calculer l'opérateur d'évolution $U(t', t)$ du système entre deux instants t et t' , pour en déduire la matrice $S = U(+\infty, -\infty)$.

A - UTILISATION DES CAS DE HUND

Si, dans une région donnée le système peut être correctement représenté par un cas de Hund, cela veut dire que dans la représentation adaptée à ce cas l'opérateur d'évolution du système sera diagonal, puisque nous pourrons négliger les éléments non diagonaux du hamiltonien.

$$\langle i | U(t', t) | j \rangle = \delta_{ij} \exp\left\{-i \int_t^{t'} E_i(R) dt\right\} \quad \text{avec } H'_{e\lambda}(R) | i \rangle = E_i | i \rangle$$

Nous chercherons alors à diviser la trajectoire en différentes régions, où le système pourra être représenté par un cas de Hund. Ainsi, aux grandes valeurs de la distance internucléaire R , ω est une fonction constante de R , $|\frac{\Delta V}{\hbar}|$ décroît rapidement quand R croît (comme $\frac{1}{R}$ dans le cas des atomes neutres, $\frac{1}{R^3}$ dans le cas de deux ions), ψ varie R^6 comme $\frac{1}{R^2}$: donc, pour R suffisamment grand, la condition $\omega \gg \psi \gg \frac{\Delta V}{\hbar}$ est réalisée, et le système peut être représenté par le cas e de Hund. Lorsque les deux atomes se rapprochent, on passe soit au cas c puis

au cas a si la vitesse angulaire de rotation est lente, soit au cas b si la vitesse de rotation est rapide.

Dans le cas où la région intermédiaire entre deux cas de Hund est de faible extension (c'est le cas par exemple lorsque l'un des trois paramètres ΔV , $\dot{\Psi}$ ou ω , varie très rapidement en fonction de R) on peut en outre supposer que le passage d'un cas de Hund à un autre se fait de manière soudaine à une distance angulaire R_1 . Si cette approximation soudaine est valable, nous allons montrer que la matrice S peut être calculée sous forme analytique. Nous ferons la démonstration, qui est très générale, dans le cas du système alcalin-gaz rare.

A1 - Les différents mécanismes possibles

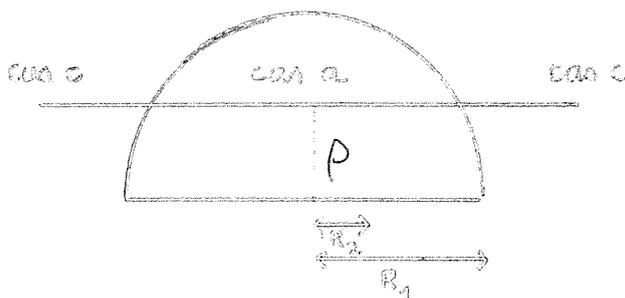
A grande distance, le système est représenté par le cas e de Hund, c'est-à-dire les niveaux atomiques de l'alcalin isolé. Nikitin (1965) a montré que les sections efficaces pour les transitions de structure fine d'un alcalin lors de collisions avec un gaz rare dépendent de manière critique de la valeur R_1 de la distance internucléaire telle que :

$$\text{si } R > R_1 \quad \hbar\omega > \Delta V$$

$$\text{si } R < R_1 \quad \hbar\omega < \Delta V$$

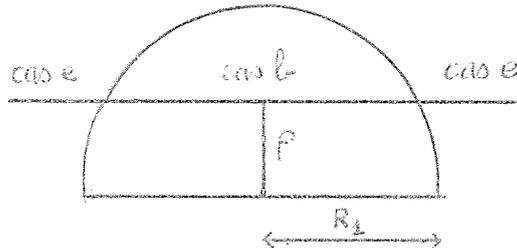
On peut en effet supposer (voir chapitre IV) que ΔV varie beaucoup plus rapidement en fonction de R que $\dot{\Psi}$ et ω , et que dans la région importante pour l'interprétation de la collision, ΔV est monotone. Diverses possibilités se présentent alors, selon l'importance relative de $\dot{\Psi}$ et de ω :

1°) Si les effets dynamiques sont faibles ($\dot{\Psi} \ll \omega$) la fonction d'onde du système électronique sera bien représentée par les états propres de H_{el} , c'est-à-dire les états adiabatiques. Aux grandes distances internucléaires, l'état angulaire du système sera bien représenté par le cas c de Hund puis le cas e aux très grandes distances, aux petites distances par le cas a. Le spin \vec{S} et le moment orbital \vec{L} suivent la rotation de l'axe moléculaire \vec{OZ} : ils sont couplés selon \vec{J} pour $R \gg R_1$, découplés pour $R \ll R_1$.



2°) Il se peut que le schéma précédent soit valable sauf pour de très petites valeurs de R ($R < R_2$), où $\dot{\psi}$ devient de l'ordre de grandeur de ω .

3°) Si au contraire les effets dynamiques sont toujours importants ($\dot{\psi} \gg \omega$) l'évolution du système sera décrite par le cas e pour $R \gg R_1$ (la projection de \vec{J} sur l'axe fixe \vec{Oz} est constante), par le cas b pour $R \gg R_1$ (la projection du spin sur \vec{Oz} est constante, \vec{L} est couplé à l'axe tournant \vec{OZ})



Il est alors possible d'interpréter la modification du vecteur d'état d'un alcalin lors de collisions avec un gaz rare à l'aide de trois mécanismes principaux (Nikitin, 1965, Daskevskaya et al., 1970) :

Mécanisme 1 : passage du cas c au cas a à la distance R_1 .

Modèle 1 : ce passage se fait de manière soudaine pour $R = R_1$.

Mécanisme 2 : faible perturbation d'un cas de Hund.

Modèle 2 : on calcule cette perturbation par la théorie des perturbations dépendant du temps.

Mécanisme 3 : Passage du cas e au cas b pour $R = R_1$.

Modèle 3 : ce passage se fait de manière soudaine.

C'est ce mécanisme que nous utiliserons pour traiter les collisions sodium-hélium.

A2 - Mécanisme 1 : passage du cas c au cas a pour la distance inter-nucléaire R_1

Traçons maintenant une sphère de rayon R_1 autour de l'un des atomes. Soit t_1 l'instant où le perturbateur pénètre dans la sphère, t_2 l'instant où il en sort (voir figure 3.1).

Supposons tout d'abord que ΔV varie rapidement autour de $R = R_1$ de telle sorte que l'approximation soudaine soit valable. Pour $t < t_1$ }
 $t > t_2$ }

l'opérateur d'évolution est diagonal dans la représentation $|JM\rangle$.

Pour $t_1 < t < t_2$, l'opérateur d'évolution est diagonal dans la représentation $|L^M_L\rangle |S^M_S\rangle$, et nous pourrons alors écrire :

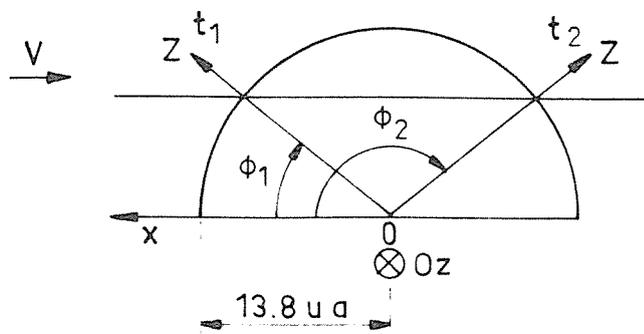


Fig.3-1 CHANGEMENT DE COUPLAGE

à l'extérieur de la sphère $\Delta V < \chi_{\omega}$

à l'intérieur de la sphère $\Delta V > \chi_{\omega}$

$$(3.1) \quad U_1(t_2, t_1) = \text{Diag} \left\{ \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} (V_{\Pi} + \frac{\hbar\omega}{3}) dt \right], \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} (V_{\Pi} - \frac{\hbar\omega}{3}) dt \right], \right. \\ \left. \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int V_{\Sigma} dt \right] \right\}$$

Si donc M est la matrice de passage* de la représentation J à la représentation moléculaire, la matrice S s'écrira

$$(3.2) \quad S = U(+\infty, t_2) M(t_2) U_1(t_2, t_1) M^{-1}(t_1) U'(t_1, -\infty)$$

ou en représentation d'interaction :

$\tilde{S} = M(t_2) U_1(t_2, t_1) M^{-1}(t_1) = M U_1(t_2, t_1) M^{-1}$ puisque les éléments de M ne dépendent pas du temps. Donc (voir appendice III) les éléments non diagonaux de S vont dépendre des différences de phase entre états moléculaires entre les instants t_1 et t_2 telles que $\int_{t_1}^{t_2} (V_{\Sigma} - V_{\Pi}) dt$.

Dans l'exemple du système alcalin-gaz rare, la matrice \tilde{S} en représentation $|JM\rangle$ dans l'hypothèse d'un passage soudain de la représentation $|JM\rangle$ à la représentation $|LM_L\rangle |SM_S\rangle$ s'écrit (voir détail des calculs dans l'appendice I)

$$\langle \frac{3}{2} \pm \frac{3}{2} | \tilde{S} | \frac{3}{2} \pm \frac{3}{2} \rangle = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} V_{\Pi} dt \right\}, \langle \frac{3}{2} M | \tilde{S} | \frac{3}{2} M' \rangle = 0 \text{ si } M \neq \pm \frac{3}{2} \text{ et } M' \neq \pm \frac{3}{2}$$

$$\langle \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} | \tilde{S} | \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \rangle = \exp \left\{ +\frac{2i\omega}{3} (t_1 - t_2) \right\} \left[\frac{1}{3} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} V_{\Sigma} dt \right\} \right. \\ (3.4) \quad \left. + \frac{2}{3} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} (V_{\Pi} - \frac{\hbar\omega}{3}) dt \right\} \right]$$

* M a pour vecteurs colonnes les composantes des états $|LM_L\rangle |SM_S\rangle$ exprimés dans la représentation $|JM\rangle$, soit les coefficients de Clebsch-Gordan.

$$\begin{aligned} \langle \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2} | \tilde{S} | \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2} \rangle &= \exp \left\{ -i \frac{\omega}{3} (t_1 - t_2) \right\} \left[\frac{2}{3} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} V_{\Sigma} dt \right\} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} \left(V_{\Pi} - \frac{\hbar\omega}{3} \right) dt \right\} \right] \\ \langle \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2} | \tilde{S} | \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \rangle &= \pm \frac{\sqrt{2}}{3} \exp \left\{ +i \frac{\omega}{3} (2t_1 + t_2) \right\} \left[-\exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} V_{\Sigma} dt \right\} \right. \\ &\quad \left. + \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} \left(V_{\Pi} - \frac{\hbar\omega}{3} \right) dt \right\} \right] \end{aligned}$$

Les autres éléments de matrice se déduisent aisément des précédents [~] puisqu'on sait (E. Roueff, thèse) que la matrice \tilde{S} est symétrique.

Nous voyons donc que pour un paramètre d'impact ρ donné, la probabilité de transition entre niveaux $1/2$ et $3/2$ sera maximum si les intégrales d'action $\frac{1}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} V_{\Sigma} dt$ et $\frac{1}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} \left(V_{\Pi} - \frac{\hbar\omega}{3} \right) dt$ diffèrent d'un multiple impair de π , nulle si elles diffèrent d'un multiple pair de π . Le paramètre physique important est alors l'intégrale :

$$A = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{V_{\Sigma} - V_{\Pi}}{\hbar} \right) dt$$

La valeur de cette intégrale dépend du paramètre d'impact, de l'équation horaire $\vec{R} = \vec{R}(t)$, et de l'écart entre les courbes $V_{\Sigma}(R)$ et $V_{\Pi}(R)$ lorsque R varie de R_1 à la distance minimum d'approche R_{\min} . Pour une trajectoire rectiligne,

$$R_{\min} = \rho, \quad A = \frac{2}{\hbar v} \int_{R_1}^{\rho} (V_{\Sigma} - V_{\Pi}) \frac{R dR}{R^2 - \rho^2}.$$

La figure 3.2 donne en coordonnées semi-logarithmiques les variations de A en fonction de ρ dans l'hypothèse d'un écart d'énergie $V_{\Sigma}(R) - V_{\Pi}(R)$ donné, en unités atomiques, par l'expression $0,1xR^{2,2} \exp(-0,94R)$ (voir chapitre IV). Nous voyons que $\Delta V(R)$ étant grand pour R petit, l'intégrale A varie rapidement en fonction de ρ pour les petits paramètres d'impact, donc la probabilité de

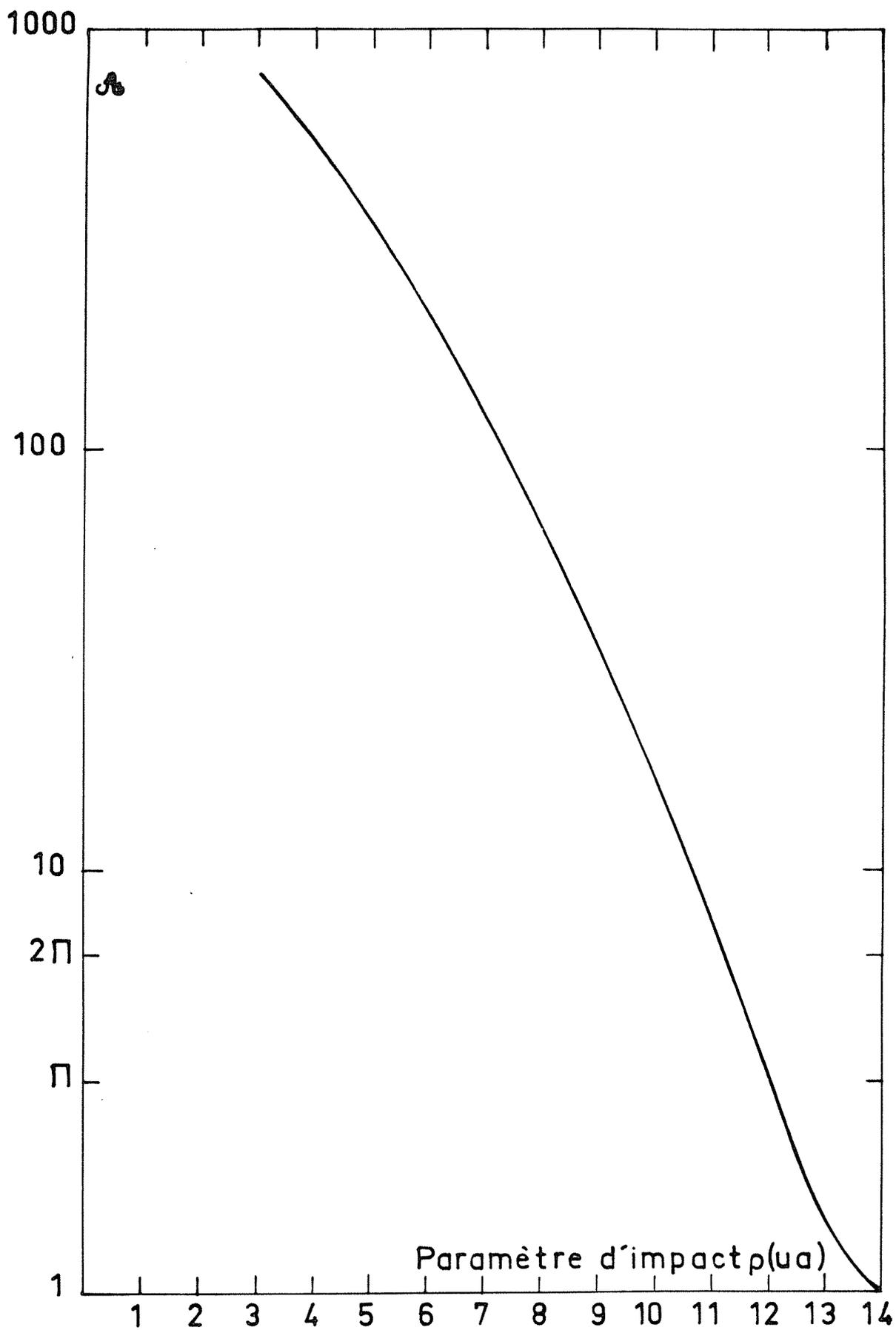


Fig.3-2 VARIATIONS DE $A = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{V_{\Sigma} - V_{\pi}}{H} \right) dt$ en fonction de ρ

coordonnées semi-logarithmiques

transition est une fonction rapidement oscillante de ρ . Un ordre de grandeur pour la section efficace pour la transition $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$ sera alors donné, en prenant une moyenne sur les oscillations, par $\sigma = \frac{4}{9} \pi R_1^2$, soit, avec les valeurs choisies pour ΔV et ω , $\sigma = 265 \text{ a}_0^2$ ou $\sigma = 74 \text{ \AA}^2$.

Dans le cas général, l'approximation soudaine n'est pas valable et il faut résoudre numériquement le système de 2 équations couplées qui décrit l'évolution de la fonction d'onde électronique dans le cas adiabatique, et que nous donnerons plus loin au paragraphe B. Mais les conclusions que nous venons de donner restent qualitativement valables.

A3 - Mécanisme de type 2 : faible perturbation d'un cas de Hund ;
couplage spin-rotation

Il peut arriver que, dans une région donnée, le système soit assez bien représenté par un cas de Hund, sans pour autant que les éléments de matrice non diagonaux du hamiltonien soient tous entièrement négligeables. Il est alors possible de calculer la probabilité de transition d'un état à un autre en utilisant la théorie des perturbations dépendant du temps. Ainsi, dans l'étude des collisions entre alcalins lourds et gaz rares, Dashevskaya, Nikitin, Reznikov (1970) montrent qu'aux faibles distances internucléaires le système est bien représenté par le cas a de Hund. Toutefois, les niveaux $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$ étant très proches, on ne peut pas négliger les termes de couplage non adiabatique, dus à l'opérateur $\dot{\Psi} S_y$ entre ces deux états (voir appendice I). Au contraire, la différence d'énergie entre états moléculaires Σ et Π étant grande, on peut négliger les termes de couplage dus à l'opérateur L_y entre états Σ et Π . Ce qui signifie que le critère (1.14) $\frac{|E_\Sigma - E_\Pi| a_1}{\hbar |\dot{\Psi}|} \gg 1$ est vérifié lorsque les états $|\phi_\Sigma\rangle$ et $|\phi_{\Sigma'}\rangle$ sont des états Σ et Π .

Au contraire, le produit $\langle \Pi_{1/2} | S_y | \Pi_{3/2} \rangle \frac{\dot{\Psi}}{\omega}$ n'est pas très petit devant 1, et on est dans une situation intermédiaire entre le cas b et le cas a de Hund. La théorie des perturbations dépendant du temps permet alors de calculer la probabilité de transition due à ce mécanisme qui est

$$(3.5) \quad |\langle \Pi_{1/2} | S_y | \Pi_{3/2} \rangle|^2 \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \dot{\Psi} \exp\left(\frac{2}{3} i\omega t\right) dt \right|^2 = \frac{1}{4} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \dot{\Psi} \exp\left(\frac{2}{3} i\omega t\right) dt \right|^2$$

Nikitin et Reznikov (1971) et Zembekov et al. (1971) ont fait un calcul analogue, dans le cas du niveau 8P du césium lors de collisions avec un gaz rare X, calculant le couplage non adiabatique dû à l'opérateur L_y entre l'état $^2\Sigma$ corrélié à Cs ($7^2P_{3/2}$) + X (1S_0) et l'état $^2\Pi_{1/2}$ corrélié à Cs ($8^2P_{1/2}$) + X (1S_0). Cependant leurs résultats ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux de Pimbert et al. (1970-1971).

Il va de soi que ce type de traitement n'est valable que si la probabilité de transition reste faible, sinon l'utilisation d'un cas de Hund n'est pas justifiée. Dans le cas où le couplage non adiabatique dû à $\hat{\Psi} S_y$ devient important, le cas de Hund b est mieux adapté à l'étude du système.

A4 - Mécanisme 3 : passage du cas e de Hund au cas b à la distance $R = R_1$

Lorsque le couplage non adiabatique est important, le système est bien représenté par le cas e de Hund pour $R \gg R_1$ (c'est à dire par les états atomiques non perturbés), par le cas b pour $R \ll R_1$. Définissant la matrice P comme matrice de passage de la représentation $|Jm\rangle$ à la représentation $|LM_L\rangle |Sm_S\rangle$

$$P = M D^L(\phi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}) \text{ voir appendice I}$$

et considérant $U_3(t_2, t_1)$, opérateur d'évolution du système entre t_2 et t_1 en représentation $|LM_L\rangle |Sm_S\rangle$, nous obtenons une expression analogue à (3.3)

$$(3.6) \quad \tilde{S} = M D^L(\phi_2, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}) U_3(t_2, t_1) D^{L^{-1}}(\phi_1, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}) M^{-1}$$

$$\text{avec } U_3(t_2, t_1) = \text{Diag} \left[\left(\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} V_{\Pi} dt\right), \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} V_{\Pi} dt\right), \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} V_{\Sigma} dt\right) \right] \right.$$

Les éléments de matrice de \tilde{S} dépendent alors explicitement de l'angle $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1$ dont a tourné l'axe internucléaire \vec{OZ} entre les instants t_1 et t_2 : le spin restant fixe nous permet de "mesurer" l'angle dont a tourné le vecteur \vec{L} lié à \vec{OZ} . (Dans le cas d'une trajectoire rectiligne, $\Delta\psi = \pi - 2\psi_1$. Les formules que nous donnons sont également valables pour une trajectoire non rectiligne.)

La matrice P est donnée dans l'appendice I, \tilde{S} s'écrit alors

$$(3.7) \quad \tilde{S} = \frac{1}{3} \exp\left\{ \frac{2i}{3} \omega (t_1 - t_2) - i \int_{t_1}^{t_2} V_{II} dt \right\} S_1$$

où les éléments de S_1 sont donnés par (3.8)

$$(3.8) \quad \begin{aligned} \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | S_1 | \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle &= 1 + \exp\{i(\phi_1 - \phi_2)\} (1 + \exp\{-iu\}) \\ \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | S_1 | \frac{3}{2} \frac{1}{2} \rangle &= \lambda_1^* \left[\sqrt{2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\{i(\phi_1 - \phi_2)\} (1 + \exp\{-iu\}) \right] \\ \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | S_1 | \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \rangle &= \lambda_1^* \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \exp\{-i(\phi_1 + \phi_2)\} (\exp\{-iu\} - 1) \\ \langle \frac{3}{2} \frac{1}{2} | S_1 | \frac{3}{2} \frac{1}{2} \rangle &= \lambda_1^* \lambda_2 \left[2 + \frac{1}{2} \exp\{i(\phi_1 - \phi_2)\} (1 + \exp\{-iu\}) \right] \\ \langle \frac{3}{2} \frac{1}{2} | S_1 | \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \rangle &= \lambda_1^* \lambda_2 \frac{\sqrt{3}}{2} \exp\{i(\phi_1 + \phi_2)\} (1 - \exp\{-iu\}) \\ \langle \frac{3}{2} - \frac{3}{2} | S_1 | \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \rangle &= \lambda_1^* \lambda_2 \times \frac{3}{2} \exp\{+i(\phi_2 - \phi_1)\} (1 + \exp\{-iu\}) \\ \langle \frac{1}{2} - \frac{1}{2} | S_1 | \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \rangle &= 1 + \exp\{i(\phi_2 - \phi_1)\} (1 + \exp\{-iu\}) \\ \langle \frac{1}{2} - \frac{1}{2} | S_1 | \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \rangle &= \lambda_1^* \left[-\sqrt{2} + \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\{i(\phi_2 - \phi_1)\} (1 + \exp\{-iu\}) \right] \\ \langle \frac{1}{2} - \frac{1}{2} | S_1 | \frac{3}{2} \frac{3}{2} \rangle &= \lambda_1^* \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \exp\{i(\phi_1 + \phi_2)\} (1 - \exp\{-iu\}) \\ \langle \frac{3}{2} - \frac{1}{2} | S_1 | \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \rangle &= \lambda_1^* \lambda_2 \left[2 + \frac{1}{2} \exp\{i(\phi_2 - \phi_1)\} (1 + \exp\{-iu\}) \right] \\ \langle \frac{3}{2} - \frac{1}{2} | S_1 | \frac{3}{2} \frac{3}{2} \rangle &= \lambda_1^* \lambda_2 \frac{\sqrt{3}}{2} \exp\{i(\phi_1 + \phi_2)\} (1 - \exp\{-iu\}) \\ \langle \frac{3}{2} \frac{3}{2} | S_1 | \frac{3}{2} \frac{3}{2} \rangle &= \lambda_1^* \lambda_2 \times \frac{3}{2} \exp\{-i(\phi_1 - \phi_2)\} (1 + \exp\{-iu\}) \end{aligned}$$

avec les notations suivantes

$$\lambda_1 = \exp(i\omega t_1) \quad \phi_1 = \psi_1$$

$$\lambda_2 = \exp(i\omega t_2) \quad \phi_2 = \psi_2$$

$$u = \int_{t_1}^{t_2} (V_{\Sigma} - V_{\Pi}) dt$$

Des expressions analytiques pour la matrice S ont également été données par Elbel (1971) et par Lewis et McNamara (1972). Cependant, dans ces deux articles, il semble que le terme de couplage non adiabatique soit calculé à l'aide des éléments de matrice de $\dot{\psi} L_y$ entre états Σ et Π , qui sont négligeables dans notre traitement.

En résumé, nous voyons intervenir deux effets principaux dans l'interprétation d'une collision entre un alcalin et un gaz rare

- 1°) Mécanisme de type 1 : le découplage du moment angulaire \vec{J} en \vec{L} et \vec{S} lorsque l'atome perturbateur pénètre dans la sphère de rayon R_1 , suivi d'un déphasage entre états moléculaires Σ et Π .
- 2°) Le couplage spin-rotation aux petites distances internucléaires, donc pour les petits paramètres d'impact, lorsque la vitesse angulaire de rotation de l'axe moléculaire $O\vec{Z}$ est grande.

Cependant nous allons voir que le deuxième mécanisme n'est pas toujours susceptible de provoquer des transitions entre niveaux $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$.

B - IMPORTANCE DES EFFETS DYNAMIQUES

Nous allons voir maintenant à quelles conditions un traitement adiabatique du problème est valable.

B1 - Cas adiabatique : diagramme de corrélation

Dans le cas particulier où la condition $\dot{\psi} \ll \omega$ est réalisée pendant toute la durée de la collision, il est intéressant de tracer le diagramme de corrélation qui donne les énergies des états adiabatiques en fonction de la distance internucléaire R, et montre comment on peut passer par continuité du cas c aux grandes distances internucléaires au cas a aux petites distances.

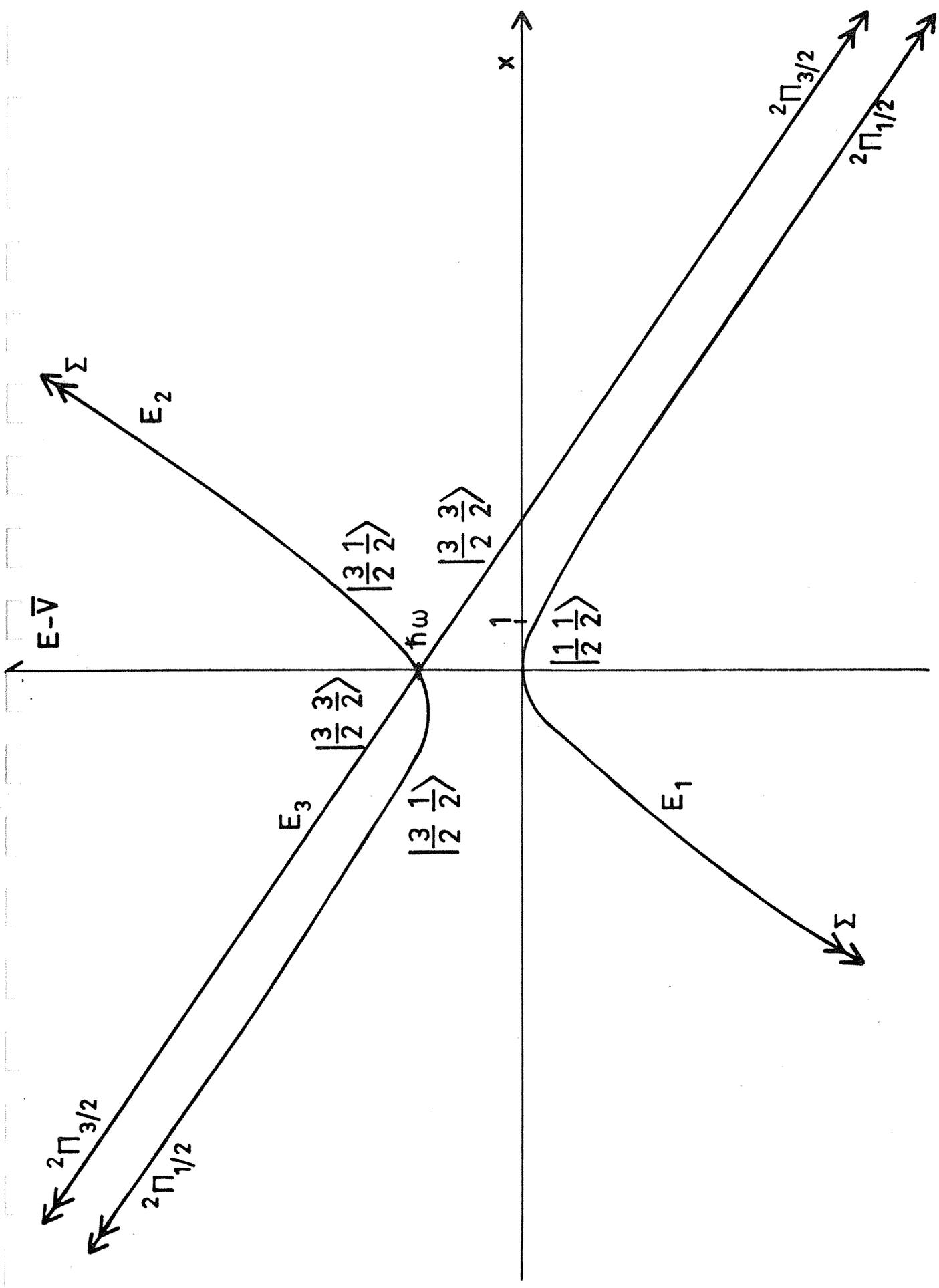


Fig. 3-3 VARIATION DES ENERGIES DES ETATS ADIABATIQUES EN FONCTION

DU PARAMETRE $x = \Delta V/\hbar\omega$

Dans le cas adiabatique, le hamiltonien est le même pour les deux sous-groupes d'états $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle$ d'une part, $|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$ d'autre part (c'est normal, puisque en l'absence de perturbation due à la rotation la dégénérescence σ_V n'est pas levée). H'_{el} s'écrit alors

$$(3.9) \quad \begin{array}{c} |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle \quad |\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle \quad |\frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle \\ \begin{array}{|c|c|c|} \hline \bar{V} & -\frac{\sqrt{2}}{3} \Delta V & 0 \\ \hline -\frac{\sqrt{2}}{3} \Delta V & \bar{V} + \frac{1}{3} V + \hbar\omega & 0 \\ \hline 0 & 0 & \bar{V} - \frac{1}{3} \Delta V + \hbar\omega \\ \hline \end{array} \end{array}$$

Si nous diagonalisons ce hamiltonien, nous trouvons trois valeurs propres qui sont :

$$(3.10) \quad \begin{aligned} E_1 &= \bar{V} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{3} \Delta V + \hbar\omega - \sqrt{(\Delta V)^2 + \frac{2}{3} \hbar\omega (\Delta V) + \hbar^2 \omega^2} \right) = \bar{V} + \frac{\hbar\omega}{2} \left(1 + \frac{x}{3} - \sqrt{1 + \frac{2x}{3} + x^2} \right) \\ E_2 &= \bar{V} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{3} \Delta V + \hbar\omega + \sqrt{(\Delta V)^2 + \frac{2}{3} \hbar\omega (\Delta V) + \hbar^2 \omega^2} \right) = \bar{V} + \frac{\hbar\omega}{2} \left(1 + \frac{x}{3} + \sqrt{1 + \frac{2x}{3} + x^2} \right) \\ E_3 &= \bar{V} - \frac{1}{3} \Delta V + \hbar\omega = V_{II} + \hbar\omega = \bar{V} + \hbar\omega \left(1 - \frac{x}{3} \right) \end{aligned}$$

en posant $x = \frac{\Delta V}{\hbar\omega}$.

Nous avons tracé, sur la figure (3.3) les variations de $E_1 - \bar{V}$, $E_2 - \bar{V}$, $E_3 - \bar{V}$ en fonction du paramètre x . On vérifie que pour les petites valeurs de x ($x < 0.1$) on retrouve les énergies du cas c, et, pour les grandes valeurs de x ($x > 4$) on retrouve le cas a de Hund.

Les figures (3.4a) et (3.4b) donnent l'allure des diagrammes de corrélation dans l'hypothèse où $\Delta V > 0$ et $\Delta V < 0$. On voit immédiatement que dans le cas $\Delta V < 0$ les états ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$ sont tous deux corrélés à ${}^2P_{3/2}$ et donc que dans le cas $\Delta V < 0$ le couplage spin rotation ne peut provoquer de transition entre ${}^2P_{1/2}$ et ${}^2P_{3/2}$.

Lorsque l'approximation soudaine n'est pas valable, on doit résoudre le système de deux équations couplées obtenu à partir de $i\hbar \frac{d\psi}{dt} = H_{el} \psi$, où H_{el} est donné par (3.9). La résolution peut se faire analytiquement par une méthode de type

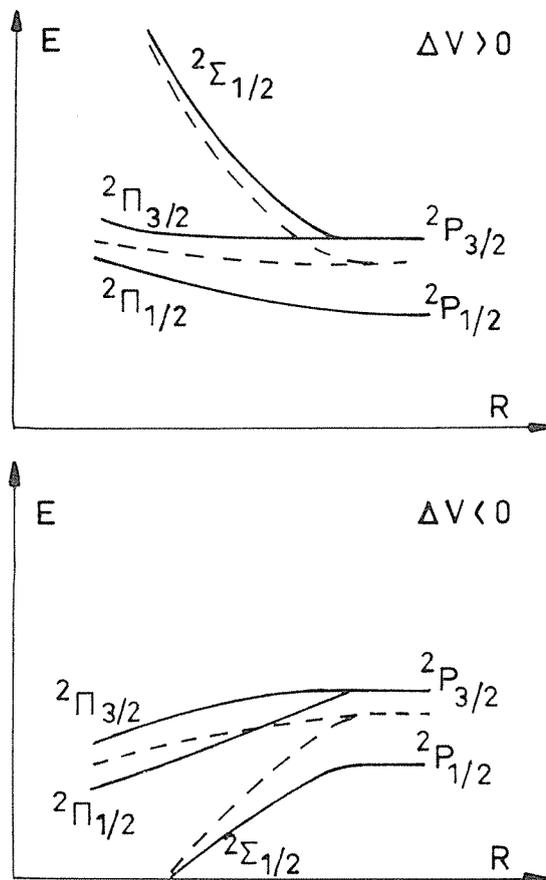


Fig.3-4 ALLURE DES DIAGRAMMES DE CORRELATION POUR $\Delta V > 0$ et $\Delta V < 0$
 Les courbes en pointillé indiquent V_{Σ} et V_{Π} (états adiabatiques à structure fine nulle).

Landau-Zener (Nikitin, 1965) ou numériquement (Masnou-Seeuws, 1970).

B2 - Cas où les effets dynamiques sont importants

Le traitement adiabatique n'est plus valable si la condition (3.11) n'est pas réalisée :

$$(3.11) \quad \hbar \dot{\Psi} [\sqrt{L(L+1)} + \sqrt{S(S+1)}] \ll |E_1 - E_2|, |E_2 - E_3|, |E_3 - E_1|$$

Ceci justifie a posteriori le fait que nous ayons comparé $\dot{\Psi}$ séparément à $\frac{\Delta V}{\hbar}$ et à ω .

La diagonalisation du hamiltonien donné en (2.33) (ou en (2.35) et (2.36) nous conduirait à 6 valeurs propres qui cette fois seraient des fonctions de $\dot{\Psi}$ en même temps que de R.

C - CONCLUSION

Nous avons donc montré que dans le cas où $\Delta V > 0$ deux mécanismes principaux peuvent expliquer la réaction, selon l'importance du facteur $\frac{\dot{\Psi}}{\omega}$. Mais alors se pose la question : quand peut-on dire que $\frac{\dot{\Psi}}{\omega}$ est petit (ou grand) devant 1 ? En effet, dans les deux systèmes donnés en (2.33) les coefficients $\dot{\Psi}$ et ω sont en facteur devant des termes de couplage qui sont *différents*. Dans le cas du couple sodium-hélium, dans l'hypothèse d'une trajectoire rectiligne, le rapport $\frac{\dot{\Psi}}{\omega}$ est voisin de 1 à 400 ° K : Nous donnons dans le tableau ci-dessous la valeur de ce rapport pour $R = R_1$ (en ce cas $\frac{\dot{\Psi}}{\omega} = \frac{v\rho}{\omega R_1^2}$) et pour $R = \rho$ (en ce cas $\frac{\dot{\Psi}}{\omega} = \frac{v}{\omega\rho}$). Nous avons pris $R_1 = 13.8$ (voir chapitre IV).

Le choix entre les mécanismes possibles, pour interpréter la réaction, devra alors se faire en comparant les résultats obtenus par la résolution numérique exacte du système de 3 équations couplées aux résultats du modèle 3 et du modèle 1. Nous ferons cette comparaison dans le chapitre VII.

$$v = 7.2 \cdot 10^{-4} \text{ u.a.}$$

$$T = 400^\circ\text{K}$$

$$T = 2000^\circ\text{K}$$

$\rho \text{ (u.a)}$	$\frac{v\rho}{\omega R_1^2}$	$\frac{v}{\omega\rho}$	$\frac{v\rho}{\omega R_1^2}$	$\frac{v}{\omega\rho}$
12	0.58	0.76	1.29	1.7
10	0.48	0.92	1.07	2.
8	0.38	1.1	0.85	2.5
6	0.29	1.5	0.65	3.4

CHAPITRE IV

POTENTIEL INTERATOMIQUE ET CHOIX D'UNE TRAJECTOIRE DANS LE CAS DU SYSTEME ALCALIN-GAZ RARE.

Nous avons vu, dans les chapitres précédents, que l'étude du système alcalin excité-gaz rare en collision nécessite la connaissance, pour chaque valeur de la distance internucléaire R , de trois paramètres :

- l'écart $\Delta V(R)$ entre courbes moléculaires Σ et Π
- la constante de structure fine A
- la loi de mouvement sur la trajectoire $\vec{R} = \vec{R}(t)$.

En choisissant ces paramètres, nous ferons l'hypothèse (cf. Nikitin, 1965), qui sera justifiée *a posteriori*, que le changement de l'état électronique du système se produit pour des distances internucléaires R grandes devant les dimensions atomiques. Donc ces paramètres n'ont pas besoin d'être connus avec précision pour de petites valeurs de R .

A - POTENTIEL INTERATOMIQUE

Nous cherchons les états propres du hamiltonien électrostatique $H_A + H_B + V$ (voir 1.2) où H_A et H_B sont les hamiltoniens électrostatiques de l'atome alcalin et du gaz rare, et V l'interaction électrostatique entre les deux atomes.

A1 - Forces de Coulomb

(Pour un exposé détaillé, voir Hirschfelder et Meath (1967), et un rapport interne de A. Riera que nous résumons ici).



r_A distance d'un électron de A au noyau A

r_B distance d'un électron de B au noyau B

1. Développement multipolaire du potentiel

Dans le cas où $R > r_A + r_B$, on peut développer le potentiel V en puissances de $\frac{1}{R}$.

$$(4.1) \quad V = \sum_{m=1}^{\infty} V_m R^{-m}$$

Les différents termes du développement s'interprètent alors comme dûs à l'interaction des moments multipolaires de différents ordres de deux atomes ; le terme en $\frac{1}{R}$, nul dans le cas considéré, serait dû à l'interaction entre les charges de A et B si A et B étaient des ions, le terme en $1/R^2$ est dû à l'interaction charge-dipôle, le terme en $\frac{1}{R^3}$ à l'interaction charge quadrupôle ou dipôle-dipôle etc.

2. Théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger

Si ϕ_A et ϕ_B sont des fonctions propres de H_A et H_B , on peut faire une théorie de perturbations en prenant comme fonction propre d'ordre 0 le produit $\phi_A \phi_B$ et en traitant V comme une perturbation. Les énergies des différents ordres sont alors

$$(4.2) \quad E^{(0)} = E_A + E_B \quad \text{avec} \quad H_A \phi_A = E_A \phi_A$$

$$H_B \phi_B = E_B \phi_B$$

$$(4.3) \quad E^{(1)} = \langle \phi_A \phi_B | V | \phi_A \phi_B \rangle \quad H_A \phi_{An} = E_{An} \phi_{An}$$

$$(4.4) \quad E^{(1)} = - \sum_n \frac{|\langle \phi_A \phi_B | V | \phi_{An} \phi_{Bn} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E^{(0)}} \quad H_B \phi_{Bn} = E_{Bn} \phi_{Bn}$$

3. Introduction de la série multipolaire du potentiel dans ce traitement de perturbation

Si maintenant nous introduisons le développement (4.1) dans le traitement de perturbations, on remarque que, dans le cas du système alcalin-gaz rare, l'énergie $E^{(1)}$ sera nulle car le gaz rare étant dans l'état 1S n'a pas de moment multipolaire permanent (cf. Callaway et Bauer, 1965). Le premier terme non nul du développement en puissances de $\frac{1}{R}$ de $E^{(2)}$ sera le terme de dispersion, en $\frac{1}{R^6}$, qui s'interprète physiquement comme dû à l'interaction dipôle induit - dipôle induit. L'expression de ce terme est donnée par Callaway et Bauer

et conduit (Nikitin, 1965) à l'expression (4.5) pour la valeur $\Delta V^{\text{disp}} = V_{\Sigma}^{\text{disp}} - V_{\Pi}^{\text{disp}}$ de la différence des termes de dispersion entre états moléculaires Σ et Π :

$$(4.5) \quad \Delta V^{\text{disp}} = - \frac{3}{5} \frac{e^2}{R^6} \alpha \langle r_A^2 \rangle_p$$

où α est la polarisabilité du gaz rare, $\langle r_A^2 \rangle$ est calculé pour l'orbitale p de Na. Soit encore (E. Roueff, 1972, d'après les valeurs de Mahan, 1969), pour le système $\text{Na}(^2P) + \text{He}$:

$$(4.6) \quad \Delta V^{\text{disp}} = - \frac{27.7}{R^6} \quad E^{(2)} = E^{\text{disp}} + O\left(\frac{1}{R^8}\right) + \dots$$

Notons que lorsque le terme de dispersion est prépondérant, $V_{\Sigma} - V_{\Pi}$ est négatif.

A2 - Forces d'échange (d'après A. Riera, 1972)

La théorie que nous venons de faire ne tient pas compte de l'indiscernabilité d'un électron de l'atome A et d'un électron de l'atome B. Le postulat d'antisymétrisation constituera *une hypothèse supplémentaire au traitement du problème*. Dans le traitement précédent, nous devons prendre comme fonction propre d'ordre 0 non plus le produit $\phi_A \phi_B$, mais la fonction $A_{AB} \phi_A \phi_B$, où A_{AB}^* est l'opérateur d'antisymétrisation entre les deux systèmes A et B.

- aux termes d'ordre 0 et 1, $E^{(0)}$ et $E^{(1)}$, calculés précédemment, il faudra ajouter un terme d'échange E_{01}^{ech} qui, asymptotiquement, a pour ordre de grandeur le carré S d'une intégrale de recouvrement entre une fonction propre ϕ_A de H_A et une fonction propre ϕ_B de H_B soit

* En toute rigueur, $A_{AB} \phi_A \phi_B$ n'est plus une fonction propre de $H_A + H_B$ et le traitement de perturbations vu précédemment n'est pas valable. Mais (cf. A. Riera) les conclusions données constituent des ordres de grandeur des résultats.

si $\phi_A \sim e^{-\alpha r_A}$, $\phi_B \sim e^{-\beta r_B}$, avec $\alpha \ll \beta$, $S \sim e^{-2\alpha R}$.

- au terme $E^{(2)}$, il faudrait ajouter un terme d'échange dont l'ordre de grandeur serait S^2 . Dans la mesure où l'on néglige les termes qui décroissent exponentiellement comme S^2 , on peut écrire (A. Riera, 1972)

$$E \approx E^{(0)} + E^{(1)} + E_{\text{ech}}^{(0)} + E^{(2)} + \dots$$

Donc le "terme d'échange" et le terme de dispersion peuvent être considérés comme *additifs* si l'on néglige les termes de l'ordre de S^2 .

A3 - Méthode de Smirnov pour le calcul du terme d'échange

A notre connaissance, le terme d'échange tel que nous venons de le définir n'a jamais été calculé *ab initio*. Reprenant, dans le cas d'un système analogue au système alcalin-gaz rare, les calculs de Herring et Flicker (1964) et Gorkov et Pitaevski (1963) dans le cas des systèmes $H^+ - H$ et $H - H$, Smirnov (1966) a proposé une méthode semi-empirique pour le calcul de ce terme. Ses calculs ont été repris et précisés par E. Roueff (1970). L'idée de la méthode consiste, en considérant que l'électron périphérique de l'alcalin est faiblement lié (et qu'au contraire les électrons du gaz rare sont confinés dans un petit volume autour du noyau), à calculer la perturbation de la fonction d'onde de cet électron par un gaz rare. La démarche du raisonnement est l'inverse de celle utilisée, en théorie des collisions, dans la méthode du défaut quantique (Seaton, 1958) : en utilisant les propriétés analytiques des solutions de l'équation de Schrödinger, on se sert de l'information, donnée par *les expériences de collisions* électron libre - gaz rare à basse énergie, sur la perturbation par un gaz rare d'un *état du continu* de l'alcalin pour déterminer la perturbation d'un *état faiblement lié*. La fonction d'onde de l'électron périphérique de Na 2P étant $\phi(r_A) \sim r_A^{-1.1} \exp(-0.47R)$,* on peut montrer que la perturbation $E - E_A$ de l'énergie de l'alcalin est donnée par

$$(4.7) \quad E - E_A = 2\pi \phi^2(R) \left[L + O\left(\frac{\alpha}{2}\right) + \dots \right]$$

où $\frac{\alpha}{2}$ est l'énergie de liaison pour l'électron de l'alcalin, et L la longueur de diffusion d'un électron par le gaz rare considéré (Smir-

* d'après Nikitin (1965).

nov, 1966 ; Ovchinnikova, 1966 ; Roueff, 1970). E. Roueff a montré qu'on peut alors écrire, l'état moléculaire Π n'étant pas perturbé par le gaz rare,

$V_{\Sigma} - V_{\Pi} = 2\pi \phi^2(R) \left[L + \dots \right]$ soit, en tenant compte des termes correctifs :

$$(4.8) \quad \Delta V^{\text{ech}} = V_{\Sigma} - V_{\Pi} = 0.01558 R^{2.2} \exp(-0.94R) \text{ pour le système } \text{Na}^2\text{P} + \text{He} \text{ (voir figure 4.1)}$$

Nikitin (1965) a donné un facteur préexponentiel de l'ordre de 0.1 pour tous les gaz rares.

Notons que L est *positif* dans le cas des gaz rares *légers* (He-Ne), ce qui donne un potentiel *répulsif*, et négatif dans le cas des gaz rares *lourds* (Ar, Kr, Xe), ce qui donne un potentiel *attractif*.

Remarque : Il n'est pas exact que le potentiel calculé par la méthode de Smirnov soit équivalent au terme d'échange tel que nous l'avons défini précédemment. Le potentiel de Smirnov peut inclure également la partie exponentielle des forces de Coulomb, telle qu'on la calculerait si on ne faisait pas un développement en puissances de $1/R$. Ce point devra être précisé ultérieurement. Mais la dénomination *potentiel exponentiel* pour le résultat de ce type de calculs serait meilleure.

A4 - Méthode de Baylis

Des courbes de potentiel pour tous les systèmes alcalin-gaz rare ont été calculées par Baylis (1969). Il s'agit également d'une méthode semi-empirique : le potentiel V est mis sous la forme :

$$(4.9) \quad V(\vec{r}_A, \vec{R}) = F(\vec{r}_A, \vec{R}) + G(\vec{r}_A, \vec{R}) + W(R)$$

où \vec{r}_A est la distance de l'électron périphérique de l'alcalin au noyau.

On appelle r_0 un paramètre qui peut être interprété physiquement comme le rayon de l'atome de gaz rare. Lorsque $|\vec{R} - \vec{r}_A| > r_0$, l'électron de l'alcalin se trouve en dehors du nuage électronique du gaz rare et l'interaction entre les deux atomes est représentée par $F = \frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \dots$ c'est-à-dire par le développement multipolaire défini en A1. Lorsque $|\vec{R} - \vec{r}_A| < r_0$, des pseudopotentiels G et W s'ajoutent à F pour tenir compte de la répulsion entre les nuages électroniques des deux atomes, par suite des forces de Pauli, lorsqu'il y a recouvrement des orbitales

atomiques. C'est donc apparemment un terme analogue à ce que nous avons appelé précédemment "terme d'échange". Mais il est calculé ici par une méthode statistique, de type Thomas-Fermi, développée par Gombas (1967), et souvent utilisée en physique atomique (Eissner et Nussbaumer, 1969).

On trouve alors le potentiel $V(R)$ en intégrant sur \vec{r}_A ; le résultat dépend du paramètre r_0 . Ce paramètre r_0 est déterminé *empiriquement*, en ajustant les potentiels de manière à obtenir pour le creux de potentiel du fondamental $X^2\Sigma_{1/2}$ une position et une profondeur en accord avec les résultats des expériences de diffusion alcalin-gaz rare dans le cas de Ar, Kr, Xe. Pour He et Ne, ce paramètre est déterminé arbitrairement. On vérifie que r_0 est voisin du "rayon" $\langle r_B^2 \rangle^{1/2}$ du gaz rare donné par les calculs de physique atomique. Un résultat surprenant, cependant, est que r_0 , pour un gaz rare donné, dépend de l'alcalin considéré : ainsi, pour Ar, r_0 varie de 1.27 u.a à 1 u.a quand on passe de Li à Cs. Or, pour le système Cs-Ar, la position et la profondeur du puits sont très sensibles à r_0 (Baylis, rapport cité, Fig 9 et 10). On ne voit pas bien, en revanche, si les résultats concernant l'état excité sont ou non sensibles au choix du paramètre r_0 .

Nous donnons pour $V_\Sigma - V_\Pi$ sur la figure 4.1 une courbe tracée d'après des valeurs numériques qui nous ont été envoyées par Baylis, pour le système Na-He. Ces résultats sont différents des résultats publiés initialement*. Les auteurs qui ont utilisé les potentiels de Baylis ne précisent pas s'il s'agit des valeurs initiales ou de valeurs corrigées.

Dans le cas du système sodium-gaz rare, Baylis trouve toujours des courbes Σ répulsives pour $R < 13 a_0$, même pour les gaz rares lourds. Donc pour Na-Ar, Na-Kr, Na-Xe, ses résultats sont en complète contradiction avec les résultats de la méthode de Smirnov. Dans le cas du système hélium au contraire, la courbe trouvée par Baylis est remarquablement proche de la courbe tracée en utilisant la formule de Nikitin (voir 4.1).

A5 - Méthode de Bottcher et Dalgarno

Bottcher et Dalgarno ont fait pour le système Na-He des calculs à l'aide d'une méthode testée auparavant dans le cas du système Li-Li⁺ (Dalgarno, Bottcher, Victor, 1970). Il s'agit d'une méthode variation-

* à 12u.a, l'écart entre courbes $\Pi_{1/2}$ et $\Pi_{3/2}$ passe de 13cm^{-1} à 12.6cm^{-1} l'écart entre $\Pi_{1/2}$ et Σ passe de 43cm^{-1} à 57cm^{-1} quand on prend les nouveaux résultats.

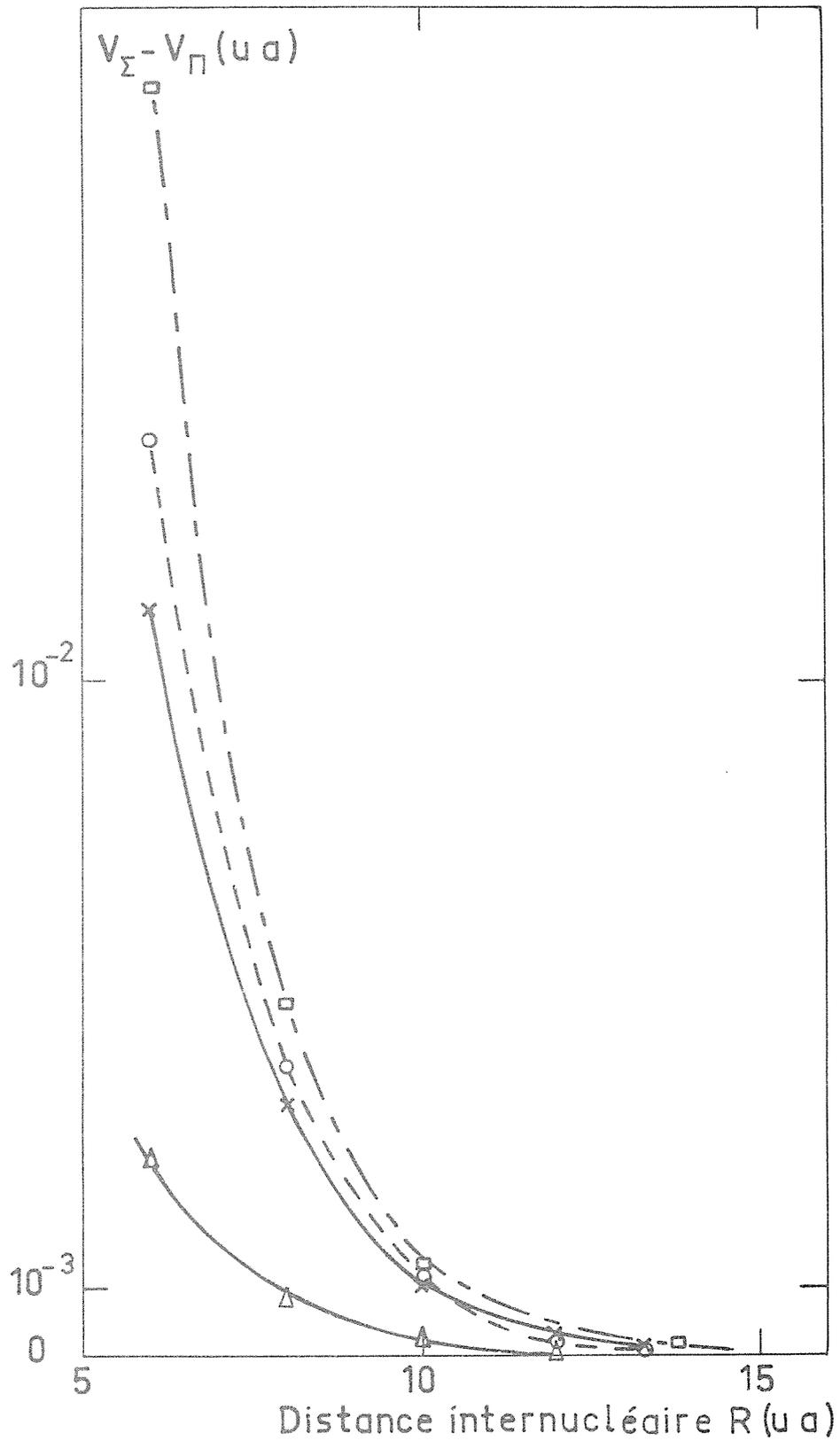


Fig.4-1 VARIATION DE $(V_{\Sigma} - V_{\Pi})$ EN FONCTION DE R.

□ Nikitin (1965) ○ Baylis (communication privée)

X Bottcher et Dalgarno (communication privée)

△ E. Roueff (1972)

nelle, où un potentiel modèle est choisi pour l'interaction coeur-coeur entre les deux atomes.

Les résultats de leurs calculs donnent pour $V_{\Sigma} - V_{\Pi}$ des valeurs qui ont été portées sur la figure (4.1). On voit qu'entre 10 et 15 u.a, les résultats sont très voisins de ceux de Nikitin ou de Baylis. Entre 6 et 14 u.a, nous avons pu représenter leurs résultats par la formule analytique $V = 0.0215 R^{2.802} \exp(-0.947 R)$.

B - COUPLAGE SPIN-ORBITE

L'opérateur de couplage spin-orbite peut se mettre sous la forme $\xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S}$. Il dépend donc de la distance r entre l'électron périphérique du sodium et le noyau. L'orbitale p du sodium étant modifiée du fait de la présence du gaz rare, en toute rigueur nous devrions écrire l'opérateur de couplage spin-orbite $A(R) \vec{L} \cdot \vec{S}^*$. Mais aux grandes distances internucléaires $\hbar\omega = \frac{3A}{2} = 7.8 \times 10^{-5}$ u.a, ce qui donne, en prenant pour $V_{\Sigma} - V_{\Pi}$ les valeurs données sur la figure (4.1), $R_1 \sim 14$ u.a. Si la région importante pour la collision se situe autour de 14 u.a, il paraît raisonnable de considérer que la constante de structure fine A n'est pas modifiée par la présence du gaz rare.

C - CHOIX D'UN POTENTIEL DANS LE CAS DU SYSTEME SODIUM HELIUM

-Nous avons vu que, *qualitativement*, $\Delta V = V_{\Sigma} - V_{\Pi}$ pouvait s'écrire comme la somme d'un terme d'échange ΔV_{ech} et d'un terme $E^{(2)}$ du traitement de perturbation.

Ce point devra être précisé, et l'additivité des potentiels calculés par la méthode de Smirnov et du terme de dispersion devra être prouvée avec plus de rigueur.

-D'autre part, nous avons indiqué au chapitre III, et nous vérifierons a posteriori, que la région importante pour la collision est celle où $\Delta V \sim \hbar\omega$. Que l'on prenne les valeurs données par Baylis et par Bottcher et Dalgarno, en tenant compte du terme de dispersion, ou la formule de Nikitin $\Delta V = 0.1 R^{2.2} e^{-0.94R}$, cette région se situe autour de 14 u.a.

* à la limite de l'atome uni, l'écart entre états $^3p_{1/2}$ et $^3p_{3/2}$ de 13Al est 112.04 cm^{-1}

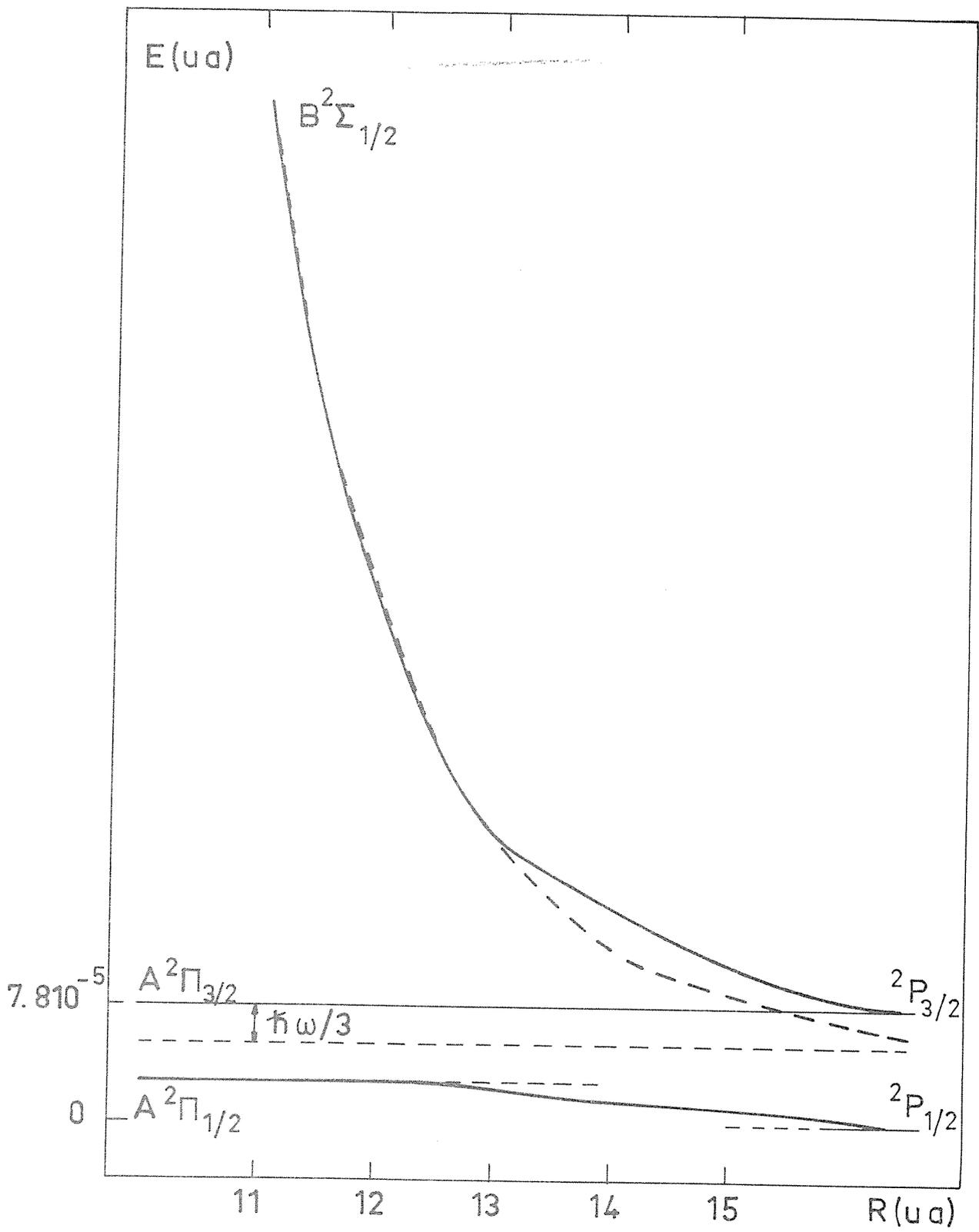


Fig.4-2 DIAGRAMME DE CORRELATION (détail) en utilisant le potentiel de Nikitin $V_1 - V_2 = 0.1 R^{2.2} \exp(-0.94R)$

(Avec la formule de E. Roueff, le point de croisement se situerait à 11.25 u.a).

A 14 u.a, $\Delta V^{\text{disp}} = 0.36 \cdot 10^{-5}$ u.a, et les autres termes du développement en $\frac{1}{R}$ de $E^{(2)}$ sont négligeables (E. Roueff, 1972). Ceci montre que le terme dû à l'échange est la partie prépondérante du potentiel. Un autre argument en faveur de cette conclusion est que tous les calculs faits en utilisant pour ΔV le terme de dispersion (en particulier, Callaway et Bauer, 1965, Reid et Dalgarno, 1969,) donnent pour la transition $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$ des sections très au-dessous des résultats expérimentaux.

Trois des courbes données sur la figure 4.1 étant voisines autour de 14 u.a, nous avons gardé pour nos calculs la formule analytique $\Delta V = 0.1 R^{-2} \exp(-0.94 R)$, ce qui nous a permis de comparer nos résultats à ceux d'un calcul antérieur (Masnou-Seeuws, 1970) utilisant la même formule. Nous verrons au chapitre VII que les résultats varient très peu quand on prend pour ΔV la formule représentant les résultats de Bottcher et Dalgarno.

D - CHOIX D'UNE TRAJECTOIRE

La figure 4.2 donne le diagramme de corrélation obtenu avec les hypothèses faites sur ΔV et $\hbar\omega \cdot \Delta V$ variant très rapidement en fonction de R , le système est bien représenté, dans le cas adiabatique, par le cas c pour $R > 16$ u.a et par le cas a pour $R < 12$ u.a. Nous vérifions ainsi que la région intermédiaire est de faible extension.

La figure 4.3 donne le même diagramme, mais à plus petite échelle. Nous avons porté l'énergie cinétique du mouvement relatif pour une température de 400K. On voit que l'hypothèse d'une trajectoire rectiligne est bien justifiée pour $R > 12$ u.a. Aux petites distances internucléaires, la trajectoire rectiligne est bien justifiée pour l'état Π , mais il n'est pas possible de prendre une trajectoire rectiligne sur la voie Σ car la condition (1.15) n'est pas vérifiée.

Mais aux petites distances internucléaires l'écart entre états Σ et Π est suffisamment grand pour que l'on puisse négliger le couplage entre ces états : nous avons porté sur la figure 4.3 la distance R_c telle que pour $R < R_c$, les termes de couplage dus aux opérateurs $-\dot{\psi} L_y$ * et $A \vec{L} \cdot \vec{S}$

* ce calcul a été fait dans l'hypothèse $\dot{\psi} = \frac{v \rho}{R^2} < \frac{v}{10}$

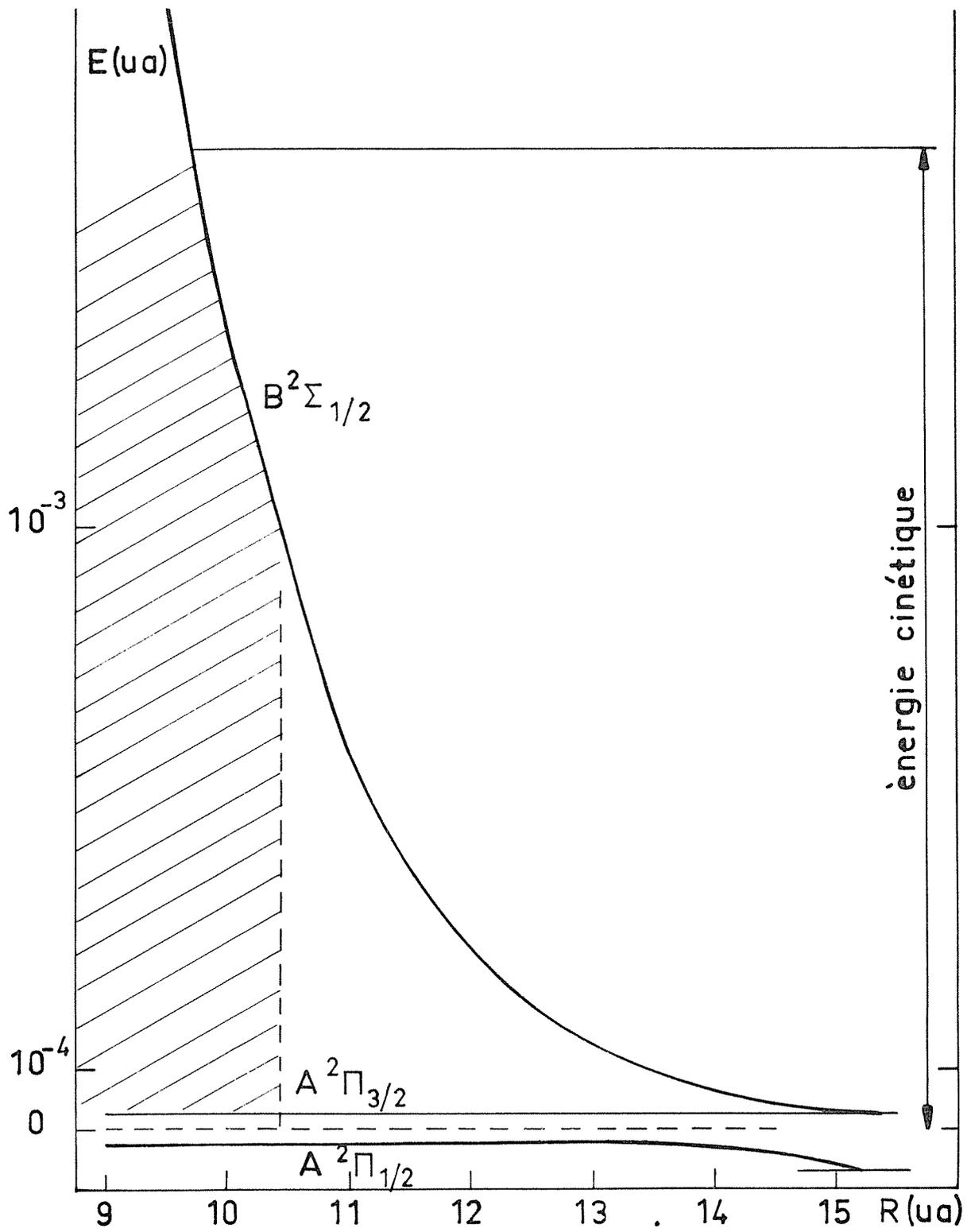


Fig.4-3 DIAGRAMME DE CORRELATION

La région hachurée est celle où le couplage entre états Σ et π est négligeable.

dans les équations (2.33) sont moins de 10% de la différence d'énergie entre états Σ et Π : on voit que R_c est supérieur à 10 u.a.

Nous prendrons donc une trajectoire rectiligne à la fois pour l'état Σ et l'état Π ; dans la région où cette hypothèse n'est pas réaliste pour l'état Σ , le couplage Σ - Π est négligeable. Nous introduisons ainsi une erreur systématique dans le calcul des intégrales de type $\int_{t_1}^{t_2} V_{\Sigma} dt$ (voir formules 3.4). Nous vérifierons a posteriori que lors du calcul d'une section totale ces erreurs se compensent. Cependant, nous avons donné, sur la figure 3.2, les variations de l'intégrale $A = \frac{1}{N} \int_{t_1}^t 2(V_{\Sigma} - V_{\Pi}) dt$ en fonction du paramètre d'impact ρ . Nous voyons que, puisque V_{Σ} varie très rapidement en fonction de R pour les petites valeurs de R , A varie très rapidement en fonction du paramètre d'impact ρ , et donc les quantités de type $\exp(iA)$, qui interviennent dans les solutions des équations couplées, sont des fonctions rapidement oscillantes de ρ : l'hypothèse d'une trajectoire rectiligne va donc introduire artificiellement, dans la solution de nos équations, des oscillations qui compliquent énormément les calculs, comme nous allons le voir au chapitre suivant.

CHAPITRE V

METHODES NUMERIQUES

Nous avons entrepris la résolution du système de 6 équations couplées déjà donné en (2.35) et (2.36) et que nous réécrivons ici en introduisant la variable $x = vt$ ($\vec{R} = \vec{\rho} + \vec{v}t$), $\phi = \psi$

$$(5.1) \quad \begin{aligned} i\hbar \frac{da_1}{dx} &= \frac{1}{v} \left[\bar{V}a_1 + \frac{\Delta V}{3\sqrt{2}} \exp(-i\omega \frac{x}{v})a_2 - \frac{\Delta V}{\sqrt{6}} \exp(-i\{\omega \frac{x}{v} + 2\phi\})a_3 \right] \\ i\hbar \frac{da_2}{dx} &= \frac{1}{v} \left[\frac{\Delta V}{3\sqrt{2}} \exp(i\omega \frac{x}{v})a_1 + (\bar{V} - \frac{\Delta V}{6})a_2 - \frac{\Delta V}{2\sqrt{3}} \exp(-2i\phi)a_3 \right] \\ i\hbar \frac{da_3}{dx} &= \frac{1}{v} \left[-\frac{\Delta V}{\sqrt{6}} \exp(i\{\omega \frac{x}{v} + 2\phi\}) - \frac{\Delta V}{2\sqrt{3}} \exp(2i\phi)a_2 + (\bar{V} + \frac{\Delta V}{6})a_3 \right] \\ i\hbar \frac{da_4}{dx} &= \frac{1}{v} \left[\bar{V}a_4 - \frac{\Delta V}{3\sqrt{2}} \exp(-i\omega \frac{x}{v})a_5 + \frac{\Delta V}{\sqrt{6}} \exp(-i\{\omega \frac{x}{v} - 2\phi\})a_6 \right] \\ i\hbar \frac{da_5}{dx} &= \frac{1}{v} \left[-\frac{\Delta V}{3\sqrt{2}} \exp(i\omega \frac{x}{v})a_4 + (\bar{V} - \frac{\Delta V}{6})a_5 - \frac{\Delta V}{2\sqrt{3}} \exp(2i\phi)a_6 \right] \\ i\hbar \frac{da_6}{dx} &= \frac{1}{v} \left[\frac{\Delta V}{\sqrt{6}} \exp(i\{\omega \frac{x}{v} - 2\phi\})a_4 - \frac{\Delta V}{2\sqrt{3}} \exp(-2i\phi)a_5 + (\bar{V} + \frac{\Delta V}{6})a_6 \right] \end{aligned}$$

\bar{V} , ΔV , et ϕ sont des fonctions de R , qui ont été définies au chapitre précédent. Pour une vitesse v et un paramètre d'impact ρ donné, nous devons intégrer ce système d'équations couplées lorsque t varie de $-\infty$ à $+\infty$, c'est-à-dire pratiquement lorsque x varie de $-x_0$ à $+x_0$, x_0 étant choisi suffisamment grand pour que $R_0 = \sqrt{\rho^2 + x_0^2}$ soit grand, donc que le couplage soit nul. Dans la pratique, la valeur $x_0 = 20$ u.a. suffit largement. Il est facile de voir que les deux systèmes de trois équations couplées sont différents. Pour calculer l'opérateur d'évolution, il faut donc intégrer le système six fois avec les six conditions initiales

$$1) \quad a_1(-x_0) = 1 \quad a_i(-x_0) = 0 \quad \forall i \neq 1$$

$$2) \quad a_2(-x_0) = 1 \quad a_i(-x_0) = 0 \quad \forall i \neq 2$$

$$3) \quad a_3(-x_0) = 1 \quad a_i(-x_0) = 0 \quad \forall i \neq 3$$

$$4) a_4(-x_0) = 1 \quad a_i(-x_0) = 0 \quad \forall i \neq 4$$

$$5) a_5(-x_0) = 1 \quad a_i(-x_0) = 0 \quad \forall i \neq 5$$

$$6) a_6(-x_0) = 1 \quad a_i(-x_0) = 0 \quad \forall i \neq 6$$

Les quantités $a_i(+x_0)$ obtenues à chaque étape sont les vecteurs colonnes de l'opérateur $U(t_0, -t_0)$ dans la représentation $|Jm\rangle$. On en déduit facilement la matrice S et la matrice $T = 1-S$.

Nous verrons au chapitre VI que pour calculer les sections de dépolarisation il faut ensuite calculer huit paramètres qui sont des combinaisons linéaires d'intégrales sur le paramètre d'impact de type :

$$(5.2) \quad 2\pi \int_0^\infty T_{Jm}^{J'm'} T_{J_1 m_1}^{*J_1 m_1} \rho d\rho$$

La difficulté de la résolution numérique de ce type de problème réside dans la longueur des calculs. Il nous a donc fallu chercher à réduire au maximum les temps de calcul. Cela peut se faire à deux étapes

1°) dans la résolution numérique du système (5.1), pour ρ donné.

2°) dans l'intégration sur le paramètre d'impact de formules de type (5.2)

A - RESOLUTION NUMERIQUE DU SYSTEME DE SIX EQUATIONS COUPLEES

Le problème numérique est ici que les solutions de (5.1), pour de petites valeurs de x , sont des solutions très rapidement oscillantes de x : en effet, les solutions oscillent approximativement comme $\exp(-ipu)$, où p est une constante, $u = \int_{-\infty}^x \frac{\Delta V}{\hbar v} dx$, et $\frac{\Delta V}{v}$ une fonction rapidement variable de R , donc de x . Ainsi, pour un paramètre d'impact $\rho=8$ et une vitesse $v=7.2 \cdot 10^{-4}$ correspondant à une température de 400K, $\frac{\Delta V}{v}$ passe de 1.8 pour $x=6$ ($R=10$) à 7 pour $x=0$ ($R=8$).

La solution étant déterminée pas à pas imposera de faire le calcul pour un très grand nombre de valeurs de x , ce qui demande un très long temps d'ordinateur. Nous parlerons ici de trois améliorations possibles de la méthode.

A1 - Utilisation des propriétés de symétrie par renversement du temps de l'opérateur $U(+\infty, +\infty)$

On peut remarquer que si l'on pose $b_i(x) = a_i^*(-x)$ (c'est-à-dire $b_i(t) = a_i^*(-t)$) les b_i vérifient le même système d'équations couplées que les a_i (cette propriété est liée à l'hypothèse de trajectoire rectiligne, ϕ étant changé en $\pi - \phi$ quand x est changé en $-x$)

Si A est un vecteur de composantes (a_1, \dots, a_6) , B le vecteur de composantes (b_1, \dots, b_6) ,

$$A(0) = U(0, -\infty) A(-\infty)$$

$$B(0) = U(0, -\infty) B(-\infty)$$

$$\text{donc } A(0) = U^*(0, -\infty) A(+\infty) \quad U_{ij}^* = (U_{ij})^*$$

$$\text{Donc } U(+\infty, 0) = U^*(0, -\infty)^{-1}$$

Mais (voir E. Roueff, thèse p. 17) l'opérateur U est unitaire donc :

$$U^{*-1} = U^t$$

$$(5.3) \text{ donc } U(+\infty, -\infty) = U^t(0, -\infty) U(0, -\infty)$$

Cette propriété, qui nous a été signalée par A. Omont, permet de diviser les temps de calcul par 2, en ne résolvant le système d'équations couplées que jusqu'à $x=0$.

Nous ne l'avons pas utilisée quand nous avons fait nos calculs : il faudra pour l'utiliser vérifier que la méthode de calcul ne nécessite pas une symétrie entre le point de départ et le point d'arrivée de l'intégration sur x .

A2 - Choix d'une représentation adaptée

Nous avons vu que les solutions oscillaient comme $\exp(-ipu)$; une méthode tout indiquée pour ce type de problème est alors la méthode de la variation des constantes : nous pouvons chercher des solutions de la forme $a_i = \alpha_i A \exp(-ip_1 u) + \beta_i B \exp(-ip_2 u) + \gamma_i C \exp(-ip_3 u)$, où A , B et C seront les fonctions lentement variables de x , et α_i , β_i , γ_i , p_1 , p_2 , p_3 des constantes. Cette méthode nous conduit à une équation aux valeurs propres pour p qui n'est autre que l'équation aux valeurs propres de l'opérateur V : ce procédé revient alors à changer de représentation et à passer en représentation moléculaire. On pouvait le deviner a priori,

puisque la représentation choisie n'est pas adaptée à l'étude du système aux petites valeurs de R , ce qui se traduit numériquement par des oscillations rapides dans les solutions.

On simplifiera donc notablement le problème numérique en écrivant, à chaque étape de la collision, le système d'équations couplées dans la représentation adaptée au cas de Hund qui représente le mieux l'état angulaire du système.

Ainsi, aux petites distances internucléaires, nous aurons intérêt à changer de représentation à la distance $R=R_1$ et à résoudre :

pour $R > R_1 \sim 14$ soit pour $|x| > \sqrt{R_1^2 - \rho^2}$ le système (5.1)

pour $R < R_1$ soit pour $|x| < \sqrt{R_1^2 - \rho^2}$ le système (5.4), déjà

donné en (2.33).

$$(5.4) \quad -i\hbar \frac{d}{dx} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = -\frac{\omega}{3v} \begin{pmatrix} 0 & -e^{i\phi} & -e^{-iu} \\ -e^{-i\phi} & 0 & -e^{-i\phi}e^{-iu} \\ -e^{iu} & -e^{i(\phi+u)} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} + \frac{\dot{\phi}}{v} \begin{pmatrix} 0 & 0 & e^{-iu} \\ 0 & 0 & 0 \\ e^{iu} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix}$$

$$-i\hbar \frac{d}{dx} \begin{pmatrix} D \\ E \\ F \end{pmatrix} = -\frac{\omega}{3v} \begin{pmatrix} 0 & -e^{-i\phi} & e^{-iu} \\ -e^{i\phi} & 0 & e^{i(\phi-u)} \\ e^{iu} & e^{-i(\phi-u)} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} + \frac{\dot{\phi}}{v} \begin{pmatrix} 0 & 0 & e^{-iu} \\ 0 & 0 & 0 \\ e^{iu} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix}$$

En effet, reprenant l'exemple précédent de l'intégration pour un paramètre d'impact $\rho=8$, nous voyons que les termes de couplage dans (5.4) sont en module très inférieurs à 1 ($\frac{\omega}{3v} \sim \frac{1}{3}$, $|\frac{\dot{\phi}}{v}| \sim \frac{1}{8}$), alors qu'ils atteignaient une valeur de 7 pour le système (5.1).

Le problème numérique consistera alors à trouver une méthode d'intégration qui n'oblige pas à suivre toutes les oscillations des coefficients en $\exp(iu)$.

A3 - Choix d'une méthode d'intégrationa) Méthode simple

Nous avons utilisé l'idée précédente pour mettre au point une méthode (F. Masnou-Seeuws, 1970, voir appendice IV) qui revient, dans la région $R < R_1$, à approcher les termes de couplage de (5.4) par une fonction en escalier, procédé similaire à celui développé par Chapuisat et Bergeron (1972). Rappelons que la fonction d'onde du système peut s'écrire (voir chapitre 2 parag.C2).

$$(5.5) \quad \Psi(x) = \exp\{-i \frac{E_0 x}{\hbar v}\} \exp\{-i \int_{-\infty}^x \frac{t_V}{\hbar v} dx\} \left[A |i\bar{p}_x\rangle + B |p_Y^+\rangle + C |\bar{p}_z\rangle \exp(-iu) \right. \\ \left. + D |ip_x^+\rangle + E |\bar{p}_y\rangle + F |p_z^+\rangle \exp(-iu) \right]$$

en représentation moléculaire, et, en représentation atomique (cas e)

$$(5.6) \quad \Psi(x) = \exp\{-i(\frac{E_0}{\hbar} - \frac{2\omega}{3})\frac{x}{v}\} \left[a_1 |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle + a_4 |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle + \exp\{-i\omega\frac{x}{v}\} (a_2 |\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle + a_3 \right. \\ \left. |\frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle + a_5 |\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle + a_6 |\frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle) \right]$$

- pendant l'intervalle de temps dt , soit entre x et $x+dx$, on néglige la variation des termes en $\exp\{i\phi\}$ et $\exp\{i\omega t\}$. Donc les termes de couplage sont nuls dans (5.4), et les quantités A, B, C, D, E, F sont constantes. On en déduit facilement $\Psi(x+dx)$ à l'aide de (5.5) et donc, en identifiant à (5.6) et en changeant de représentation à l'aide de la matrice $P_1(x)$ (voir appendice 1) les coefficients $a_1 \dots a_6(x+dx)$.

- A partir de ces coefficients $a_i(x+dx)$, on calcule une nouvelle valeur des $A, B, C, D, E, F(x+dx)$ à l'aide de la matrice de passage $P_1^{-1}(x+dx)$ (voir appendice I). Ce procédé revient à faire varier soudainement, en $x+dx$, les termes en $\exp\{i\phi\}$ et $\exp\{i\omega\frac{x}{v}\}^*$.

Dans la région $R < R_1$, nous utilisons le procédé inverse, laissant $a_1 \dots a_6$ constants pendant l'intervalle Δx , et réajustant ensuite la solution en faisant varier brusquement les termes en $\exp(-iu)$.

L'intégration peut alors se faire en utilisant un pas constant pour x .

* entre x et $x+dx$, on approche les fonctions $\exp\{i\phi\}$ et $\exp\{i\omega t\}$ par des constantes. Ensuite, à la limite de l'intervalle, on écrit la condition de continuité pour la fonction d'onde.

b) Utilisation de programmes plus sophistiqués

Nous avons essayé de résoudre le système (5.1) à l'aide du sous-programme "difsys" (Burlisch et Stoer 1966) qui est une méthode très performante de résolution d'équations couplées, avec calcul automatique du pas d'intégration, et qui a été utilisée avec succès dans de nombreux problèmes similaires (cf. R. Piacentini, thèse, C. Gaussorgues, 1973). Nous avons trouvé des temps de calculs beaucoup plus longs (facteur 10) qu'avec la méthode précédente, dûs au fait que des solutions divergentes parasites s'introduisaient si on n'imposait pas un pas d'intégration très petit. Nous avons donc renoncé à utiliser "difsys" en le jugeant trop peu performant. Cependant, cette conclusion est à revoir pour deux raisons

- nous n'avons jamais essayé "difsys" que sur le système (5.1). Il est vraisemblable qu'il serait plus performant si on changeait de représentation pour $R = R_1$, en résolvant le système (5.4) dans la région $R < R_1$.

- d'autre part, un très récent travail de C. Gaussorgues a montré que sur l'I.B.M. 360-65 de Meudon, les solutions parasites qui s'introduisent viennent d'erreurs d'arrondi lorsqu'on utilise la version "difsys" simple précision, et qu'il faut prendre la version double précision.

Par ailleurs, E. Roueff (thèse, 1972) a résolu le système (5.1) en utilisant la méthode de Merson, qui est voisine de la précédente. Une comparaison approfondie avec notre méthode nous conduit aux conclusions suivantes :

1) la méthode simple est incontestablement plus rapide. L'intégration du système (5.1), à 450°K demande 6s pour $\rho=9$, 1.5s pour $\rho=12$, contre 30 et 17s avec la méthode de Merson.

2) la méthode simple conserve la norme du vecteur d'état avec une excellente précision (10^{-6}) mais, si l'on prend un point de départ x_0 , pour l'intégration sur x , trop faible, introduit un défaut de symétrie (de l'ordre de 2%) dans la matrice S qui provient de ce qu'on introduit brusquement la condition initiale pour $x=x_0$.

Ce défaut est lié au fait que nous utilisons un pas d'intégration constant, alors que les programmes plus sophistiqués calculent un pas d'intégration extrêmement petit autour de x_0 , qu'ils augmentent ensuite progressivement. On peut remédier à ce défaut :

B1 - Recherche d'une moyenne

Une première idée consiste à chercher une valeur moyenne pour les expressions telles que $T_{Jm}^{*J'm'}$ $T_{J_1 m_1}^{J_1' m_1'}$. Nous verrons au chapitre VI que nous devons calculer huit paramètres qui sont des combinaisons linéaires d'intégrales $\int_0^\infty T_{Jm}^{*J'm'} T_{J_1 m_1}^{J_1' m_1'} \rho d\rho$. Nous donnons dans le tableau suivant la contribution de différents paramètres d'impact à ces quantités dans le cas où les éléments de T sont calculés analytiquement à l'aide du modèle 3 (formules 3-8). Nous verrons au chapitre VII que les résultats sont proches des résultats du calcul exact.

	a	b	c	d	e	f	g	h
0 → 5	- 82	88	32	7.6	112	87	- 63.9	94.23
5 → 10	-200	260	71.8	26.3	281	236	-206	311
10 → 15	-224	271	64	22.3	347	305	-275	364

La contribution des petits paramètres d'impact (0 → 5) est faible. Nous avons pu, dans le cas où les éléments de T sont calculés exactement, estimer cette contribution

- soit en prenant la valeur donnée par le modèle 3.

- soit en extrapolant les résultats de l'intégration entre $\rho=5$ et $\rho=6$, à l'aide d'une formule de type $\int_0^{\rho_1} T_{Jm}^{*J'm'} \rho d\rho \approx \alpha \rho^2$, ce qui revient à remplacer les éléments de la matrice T par une valeur moyenne. Nous avons pu alors estimer que l'erreur sur le résultat final introduite par l'un ou l'autre de ces procédés était très inférieure à 1%.

Au contraire, à partir de $\rho=5$, nous n'avons pas trouvé de formule de moyenne satisfaisante. En effet, les éléments de matrice de T sont assez voisins de ceux du modèle 3, et, par exemple (voir formules 3-8)

$$\left\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} |T| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \sim \left[\sqrt{2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\{i(\phi_1 - \phi_2)\} (1 + \exp\{-iA\}) \right]$$

Une telle quantité oscille entre $\sqrt{2}$ et une fonction lentement variable de ρ . On conçoit bien que des produits de quantités de ce type soient difficiles à moyenner. La solution semble être plutôt de se débarrasser de l'hypothèse de trajectoire rectiligne.

B2 - Comparaison avec une méthode quasi-classique

Nous avons vu que l'existence d'oscillations venait de ce que nous calculons l'intégrale d'action $\int V_{\Sigma} dt$ dans une région classiquement interdite. Il serait extrêmement intéressant de reprendre le problème à l'aide d'un traitement quasi-classique (cf Landau, ch V) du type de celui introduit par Berson (1969). En effet, dans un tel traitement, on obtient des équations couplées voisines de (5.1) et l'intégration sur le paramètre d'impact est remplacée par une sommation sur les ondes partielles. Si μ est la masse réduite des deux particules on a la relation, pour les grandes valeurs du moment angulaire l , $\hbar l \sim \hbar \sqrt{l(l+1)} = \mu v \rho$. Donc la sommation sur l revient à prendre comme pas d'intégration sur ρ la quantité $\Delta \rho = \frac{1}{\mu v} = 0.22$ à 400K. Nous donnons à titre de comparaison

$$\text{les oscillations de la quantité } P(\rho) = \left| T_{\begin{smallmatrix} 3/2, 1/2 \\ 1/2, 1/2 \end{smallmatrix}} \right|^2 + \left| T_{\begin{smallmatrix} 3/2-3/2 \\ 1/2, 1/2 \end{smallmatrix}} \right|^2 + \left| T_{\begin{smallmatrix} 3/2, -1/2 \\ 1/2, -1/2 \end{smallmatrix}} \right|^2$$

$$+ \left| T_{\begin{smallmatrix} 3/2, 3/2 \\ 1/2, -1/2 \end{smallmatrix}} \right|^2 \quad \text{qui est telle que la section de transition } \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} = \pi \int_0^{\infty} P(\rho) \rho d\rho$$

ρ	$P(\rho)$	ρ	$P(\rho)$
10	0.899	6.2	1.51
10.1	1.26	6.21	1.68
10.2	1.42	6.22	1.70
10.3	1.22	6.23	1.56
10.4	0.87	6.24	1.39
10.5	0.35	6.25	1.37
10.6	0.253	6.26	1.51
10.7	0.18	6.27	1.67

Nous voyons qu'autour de $\rho=10$ la pseudo période d'oscillation de la solution est à peu près quatre fois plus grande que 0.22, alors qu'autour de $\rho=6$ elle est à peu près quatre fois plus petite. Comme pour intégrer les expressions de type (5.2) il faut plus d'un point par pseudo-période, on peut espérer, pour $\rho < 10$, un gain de 4 au moins sur le temps de calcul en utilisant la méthode de Berson.

C - CONCLUSION

Nous avons montré les difficultés numériques qu'on rencontre en traitant ce type de problèmes. Avec le programme actuel (qui est donné dans l'appendice V), nous avons utilisé 1h45mn de l'I.B.M. 360-65 de Meudon pour le calcul des sections de dépolarisation des raies D du sodium, à 400K, sans compter, bien sûr, le temps de mise au point.

A l'avenir, il semble qu'il faut faire porter les efforts sur deux points :

- pour la résolution du système d'équations couplées, utiliser des sous programmes tout faits en écrivant, à chaque étape de la collision, les équations couplées dans la représentation adaptée au cas de Hund qui décrit le mieux le système,

- pour l'intégration sur le paramètre d'impact ρ , s'affranchir de l'hypothèse de trajectoire rectiligne et essayer d'adapter la méthode de Berson à notre problème.

CHAPITRE VI

RESULTATS DES CALCULS : COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - PASSAGE DE L'ETUDE D'UNE COLLISION BINAIRE A L'ETUDE DE L'EVOLUTION D'UN ENSEMBLE D'ATOMES

Dans ce qui précède, nous avons fait le calcul théorique de la matrice $T_{Jm}^{J'm'}$ de collisions dans le cas d'une collision binaire de deux atomes isolés, de vitesse relative \vec{v} donnée, l'axe de quantification étant perpendiculaire au plan de collision. Dans la plupart des expériences, les atomes se trouvent au sein d'une vapeur : le plan de collision peut prendre une orientation quelconque par rapport à un axe fixe \vec{Oz}_1 (par exemple, la direction du champ magnétique \vec{H}_0). Nous supposons que les conditions expérimentales sont telles que les seuls processus de collisions importants sont les collisions binaires. Pour étudier l'évolution globale des populations des différents sous-niveaux Zeeman, nous devons prendre une moyenne

- sur toutes les orientations possibles du plan de collision
- sur toutes les valeurs possibles de la vitesse relative v pour une distribution de vitesse $f(v)$ donnée.

A1 - Moyenne angulaire

Appelons $|Jm_1\rangle$ les états de base dans un repère fixe $Ox_1y_1z_1$ (par exemple lié à la direction du champ magnétique). Si l'orientation du repère $Oxyz$ lié au plan de collision est donnée par les trois angles d'Euler $\alpha \beta \gamma$, la matrice T , pour un paramètre d'impact donné, s'écrira, dans la base $|Jm_1\rangle$:

$$(6.1) \quad T_{Jm_1}^{J'm'_1}(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{mm'} D_{m'm_1}^{J'}(\alpha, \beta, \gamma) T_{Jm}^{J'm'} D_{m_1m}^{-1J}(\alpha, \beta, \gamma)$$

Les sections efficaces de transition entre deux sous-niveaux Zeeman se calculent alors par :

$$(6.2) \quad d\sigma_{Jm_1}^{J'm'_1}(\alpha, \beta, \gamma) = 2\pi \int_0^\infty |T_{Jm_1}^{J'm'_1}|^2 \rho d\rho \, d\Omega$$

lorsque la normale au plan de collision est contenue dans l'angle solide $d\Omega$. La distribution de vitesse des atomes dans la vapeur étant isotrope, nous pouvons prendre la moyenne des quantités de type $|T_{Jm_1}^{J'm'_1}(\alpha, \beta, \gamma)|^2$ sur toutes les orientations possibles du plan de collision. En utilisant les propriétés de contraction des matrices D (voir Messiah, p.920), on obtient

$$(6.3) \quad \sigma_{Jm_1}^{J'm'_1} = \sum_{K=|J-J'|}^{J+J'} (2K+1) \left[\begin{matrix} J & J' & K \\ m_1 & m'_1 & -(m_1+m'_1) \end{matrix} \right]^2 A_{JJ'}^K$$

avec

$$(6.4) \quad A_{JJ'}^K = 2\pi \int_0^\infty \sum_{\substack{\mu\mu' \\ \nu\nu'}} \left[\begin{matrix} J & J' & K \\ \mu & \nu' & \lambda \end{matrix} \right] \left[\begin{matrix} J & J' & K \\ \nu & \mu' & \lambda \end{matrix} \right] T_{J\mu}^{J'\mu'} T_{J\nu}^{*J'\nu'} \rho d\rho$$

Nous avons adopté ce faisant la méthode de Gordeev et al. (1969). Les quantités $A_{JJ'}^K$ sont calculées numériquement, les quantités $\sigma_{Jm}^{J'm'}$ s'en déduisent aisément à l'aide des relations (6.5).

$$\sigma_1 = \sigma_{3/2, 1/2}^{3/2, 1/2} = \frac{g+h}{2}$$

$$\sigma_5 = \sigma_{3/2, 3/2}^{3/2, 3/2} = d$$

$$\sigma_2 = \sigma_{3/2, -1/2}^{3/2, -1/2} = \frac{3f+5g+2h}{10}$$

$$\sigma_6 = \sigma_{1/2, 1/2}^{3/2, 1/2} = \frac{c+3d}{4}$$

$$(6.5) \quad \sigma_3 = \sigma_{3/2, -3/2}^{3/2, -3/2} = \frac{5e+9f+5g+h}{20}$$

$$\sigma_7 = \sigma_{1/2, 1/2}^{3/2, -1/2} = \frac{c+d}{2}$$

$$\sigma_4 = \sigma_{3/2, 1/2}^{3/2, -1/2} = \frac{5e+f+5g+9h}{20}$$

$$\sigma_8 = \sigma_{1/2, 1/2}^{3/2, -3/2} = \frac{3c+d}{4}$$

$$\sigma_9 = \sigma_{\begin{smallmatrix} 1/2, -1/2 \\ 1/2, 1/2 \end{smallmatrix}} = \frac{a+b}{2}$$

où nous avons posé :

$$\begin{aligned} a &= A^0_{\begin{smallmatrix} 1/2, 1/2 \\ 1/2, 1/2 \end{smallmatrix}}, & b &= A^1_{\begin{smallmatrix} 1/2, 1/2 \\ 1/2, 1/2 \end{smallmatrix}}, & c &= A^1_{\begin{smallmatrix} 1/2, 1/2 \\ 1/2, 1/2 \end{smallmatrix}}, & d &= A^2_{\begin{smallmatrix} 1/2, 3/2 \\ 1/2, 3/2 \end{smallmatrix}}, & e &= A^0_{\begin{smallmatrix} 3/2, 3/2 \\ 3/2, 3/2 \end{smallmatrix}}, \\ f &= A^1_{\begin{smallmatrix} 3/2, 3/2 \\ 3/2, 3/2 \end{smallmatrix}}, & g &= A^2_{\begin{smallmatrix} 3/2, 3/2 \\ 3/2, 3/2 \end{smallmatrix}}, & h &= A^3_{\begin{smallmatrix} 3/2, 3/2 \\ 3/2, 3/2 \end{smallmatrix}} \end{aligned}$$

On peut montrer que $\sigma_5 + \sigma_8 = \sigma_7 + \sigma_6$. Donc dans les équations (6.5) 8 paramètres seulement sont indépendants. Les autres valeurs des $\sigma_{Jm_1}^{J'm'_1}$ sont :

- soit des $\sigma_{Jm_1}^{Jm_1}$ qui, nous le verrons plus loin, n'interviennent pas dans l'équation d'évolution et donc n'ont pas besoin d'être calculées.

- soit des quantités égales à l'une des 9 valeurs de (6.5) par suite des relations $\sigma_{Jm_1}^{J'm'_1} = \sigma_{J'm'_1}^{Jm_1}$ et $\sigma_{Jm_1}^{J'm'_1} = \sigma_{J-m_1}^{J'-m'_1}$, qui se déduisent immédiatement de (6.3) et traduisent la microréversibilité et l'isotropie des processus de collisions dans la vapeur.

A2 - Moyenne sur la distribution de vitesse

Il faudrait maintenant, en supposant une température T et une distribution de vitesse $f(v)$ pour les atomes de la vapeur, définir des sections efficaces moyennes par des relations de type $\bar{\sigma} = \int v \sigma(v) f(v) dv$. Ceci suppose que les calculs pour les σ soient faits pour un grand nombre de valeurs de la vitesse v , et en particulier pour des valeurs très faibles. Nous ne l'avons pas fait dans le cas général pour éviter d'utiliser trop d'heures de calcul. Nous avons, pour chaque valeur de la température T , fait le calcul pour la valeur $v = \sqrt{\frac{3kT}{\pi\mu}}$. Nous indiquerons plus loin l'ordre de grandeur des corrections qu'une moyenne sur la vitesse conduirait à faire.

B - EVOLUTION DE LA MATRICE DENSITE MOYENNE DES ATOMES DE LA VAPEUR

B1 - Evolution des populations des sous-niveaux Zeeman

Grawert (1969) a montré que par raison de symétrie l'évolution des populations des 6 sous-niveaux Zeeman pouvait être décrite à l'aide de huit paramètres seulement. Nous retrouvons ici le même résultat : l'équation d'évolution des populations sous le seul effet des collisions peut en effet s'écrire :

$$(6.6) \quad \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} n_{3/2, 3/2} \\ n_{3/2, 1/2} \\ n_{3/2, -1/2} \\ n_{3/2, -3/2} \\ n_{1/2, 1/2} \\ n_{1/2, -1/2} \end{bmatrix} = -N\bar{v} \begin{bmatrix} \sigma_a & \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 & \sigma_5 & \sigma_8 \\ \sigma_1 & \sigma_b & \sigma_4 & \sigma_2 & \sigma_6 & \sigma_7 \\ \sigma_2 & \sigma_4 & \sigma_b & \sigma_1 & \sigma_7 & \sigma_6 \\ \sigma_3 & \sigma_2 & \sigma_1 & \sigma_a & \sigma_8 & \sigma_5 \\ \sigma_5 & \sigma_6 & \sigma_7 & \sigma_8 & \sigma_c & \sigma_9 \\ \sigma_8 & \sigma_7 & \sigma_6 & \sigma_5 & \sigma_9 & \sigma_c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_{3/2, 3/2} \\ n_{3/2, 1/2} \\ n_{3/2, -1/2} \\ n_{3/2, -3/2} \\ n_{1/2, 1/2} \\ n_{1/2, -1/2} \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned} \text{avec } \sigma_a &= -(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_5 + \sigma_8) \\ \sigma_b &= -(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_4 + \sigma_6 + \sigma_7) \\ \sigma_c &= -(\sigma_5 + \sigma_6 + \sigma_7 + \sigma_8 + \sigma_9) \\ \sigma_8 &= \sigma_6 + \sigma_7 - \sigma_5 \end{aligned}$$

Les n_{Jm} sont les populations des différents sous-niveaux Zeeman, N est le nombre d'atomes de gaz rare par unité de volume, et \bar{v} la vitesse relative moyenne des couples alcalin-gaz rare

(Remarquons ici que bien que la matrice de relaxation Σ ait des propriétés particulières et ne dépende que de huit paramètres, le calcul numérique de la matrice $T_{Jm}^{J'm'}$ a été fait en cherchant six solutions indépendantes du système de six équations couplées (2.35) et (2.36) donc en calculant trente six paramètres complexes. Il existe des relations entre ces paramètres, qui peuvent être utilisées à titre de vérification, mais nous n'avons pas trouvé de méthode pour réduire le nombre de solutions indépendantes des équations couplées. Ce point devra être précisé ultérieurement).

Connaissant les expressions des différentes observables en fonction de populations, il est aisé de déduire de (6.6) l'équation d'évolution des valeurs moyennes de ces observables. Ce calcul a été fait par Elbel et Schneider (communication privée).

Mais on peut remarquer aussi qu'en diagonalisant la matrice Σ

(matrice dont les éléments sont les σ), on peut trouver six combinaisons linéaires des populations, qui relaxent avec une seule constante de temps, et qui sont des paramètres mesurables expérimentalement. Une méthode plus élégante pour traiter le problème a été proposée par Omont (1965) et par Dyakhonov et Perel (1965), en utilisant le formalisme de la matrice densité : elle permet d'obtenir directement ces six constantes de relaxation.

B2 - Développement de la matrice densité en opérateurs tensoriels irréductibles

Nous définissons la matrice densité moyenne $\bar{\rho} = \sum_{m,m'} \rho_{Jm}^{J'm'} |Jm\rangle \langle J'm'|$, qui est diagonale dans notre problème (puisque le processus de collision est isotrope et qu'on peut négliger les éléments non diagonaux de ρ entre niveaux 1/2 et 3/2 (approximation séculaire)) et dont les éléments diagonaux sont les populations qui interviennent dans (6.6). Dans l'équation d'évolution de $\bar{\rho}$, le terme dû aux collisions commute avec toutes les rotations, donc il ne couple que des combinaisons linéaires des populations qui ont les mêmes propriétés de transformation dans une rotation du référentiel $Ox_1y_1z_1$. Nous trouverons ces sous-espaces invariants par rotation en développant $\bar{\rho}$ non plus sur la base des $|Jm\rangle \langle J'm'|$ mais sur celle des opérateurs tensoriels irréductibles T_q^k . Le détail des calculs sera donné dans la thèse de troisième cycle d'Annick SUZOR. Les sous-matrices ${}^{3/2}\rho$ ${}^{1/2}\rho$ relatives à l'état $\frac{3}{2}$ et à l'état $\frac{1}{2}$ s'écrivent alors :

$${}^{3/2}\rho = {}^{3/2}\rho_0 T_0^0 + {}^{3/2}\rho_1 T_0^1 + {}^{3/2}\rho_2 T_0^2 + {}^{3/2}\rho_3 T_0^3$$

$${}^{1/2}\rho = {}^{1/2}\rho_0 T_0^0 + {}^{1/2}\rho_1 T_0^1, \text{ où les } J\rho_k \text{ sont des scalaires.}$$

Si $A^{3/2}$ (resp $A^{1/2}$) est la matrice de passage donnant $\rho_{Jm}^{J'm'}$ en fonction des $J\rho_k$ dans le sous-espace 3/2 (resp dans le sous-espace 1/2) nous trouverons, en nommant A la matrice bloc-diagonale $\begin{pmatrix} A^{3/2} & 0 \\ 0 & A^{1/2} \end{pmatrix}$, la transformée de l'équation (6.6)

* Les T_q^k sont définis par Omont (1965) et normés de telle sorte que

$$\text{Tr}(T_q^k T_q^{k+}) = 1$$

$$(6.7) \quad \frac{1}{Nv} \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \frac{3}{2} \rho_0 \\ \frac{3}{2} \rho_1 \\ \frac{3}{2} \rho_2 \\ \frac{3}{2} \rho_3 \\ \frac{1}{2} \rho_0 \\ \frac{1}{2} \rho_1 \end{bmatrix} = A^{-1} \Sigma A \begin{bmatrix} \frac{3}{2} \rho_0 \\ \frac{3}{2} \rho_1 \\ \frac{3}{2} \rho_2 \\ \frac{3}{2} \rho_3 \\ \frac{1}{2} \rho_0 \\ \frac{1}{2} \rho_1 \end{bmatrix}$$

Les deux sous-matrices de $A^{-1} \Sigma A$ dans le sous-espace 3/2 et dans le sous-espace 1/2 sont diagonales, et les éléments diagonaux sont :

$$(6.8) \quad \begin{aligned} \alpha_0 &= -\frac{1}{2} (\sigma_5 + \sigma_6 + \sigma_7 + \sigma_8) \\ \alpha_1 &= -\left(\frac{2}{5} \sigma_1 + \frac{8}{5} \sigma_2 + \frac{9}{5} \sigma_3 + \frac{1}{5} \sigma_4\right) - (\sigma_5 + \sigma_8) \\ \alpha_2 &= -2(\sigma_1 + \sigma_2) - \frac{1}{2} (\sigma_5 + \sigma_6 + \sigma_7 + \sigma_8) \\ \alpha_3 &= -\left(\frac{12}{5} \sigma_1 + \frac{3}{5} \sigma_3 + \frac{9}{5} \sigma_4\right) - \frac{12}{10} (\sigma_5 + \sigma_8) \\ \beta_0 &= -(\sigma_5 + \sigma_6 + \sigma_7 + \sigma_8) \\ \beta_1 &= -2 \sigma_9 - (\sigma_5 + \sigma_6 + \sigma_7 + \sigma_8) \end{aligned}$$

Nous retrouvons ainsi, pour l'expression des α et β en fonction des σ , les expressions calculées par Elbel et Schneider à l'aide de la première méthode.

Lorsque l'on ne tient pas compte des transitions entre niveaux 1/2 et 3/2, c'est-à-dire lorsque $\sigma_5 = \sigma_6 = \sigma_7 = \sigma_8 = 0$, on trouve une matrice complètement diagonale, dont les éléments sont :

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{NV} \times \frac{3}{2} \gamma_0 &= 0 \\
 \frac{1}{NV} \times \frac{3}{2} \gamma_1 &= - \left(\frac{2}{5} \sigma_1 + \frac{8}{5} \sigma_2 + \frac{9}{5} \sigma_3 + \frac{1}{5} \sigma_4 \right) \\
 \frac{1}{NV} \times \frac{3}{2} \gamma_2 &= - 2(\sigma_1 + \sigma_2) \\
 (6.9) \quad \frac{1}{NV} \times \frac{3}{2} \gamma_3 &= - \left(\frac{12}{5} \sigma_1 + \frac{3}{5} \sigma_3 + \frac{9}{5} \sigma_4 \right) \\
 \frac{1}{NV} \times \frac{1}{2} \gamma_1 &= - 2 \sigma_3, \quad \frac{1}{NV} \times \frac{1}{2} \gamma_0 = 0
 \end{aligned}$$

Nous retrouvons alors les expressions données par Berdowski et al. (1971) et par Cordeev et al. (1971)* pour les γ qui sont les constantes de relaxation à l'intérieur d'un niveau de J donné. Au contraire, les termes contenant $\sigma_5, \sigma_6, \sigma_7, \sigma_8$, traduisent comme nous allons le voir au paragraphe suivant, les transferts de population, d'orientation, etc. entre le niveau $1/2$ et le niveau $3/2$.

B3 - Signification physique des ρ_k^J

L'intérêt de ce formalisme vient de ce que les paramètres que nous venons de définir sont directement accessibles à l'expérience. On peut en effet montrer (Cf. Omont (1965), A. Suzor (thèse de 3^o cycle)) que :

$\rho_0^{3/2} = \frac{1}{2} \sum_m \rho_{mm}^{3/2}$ est la population totale du niveau $3/2$. Son évolution en fonction du temps peut alors être mise en évidence en mesurant le rapport I_2/I_1 , où I_2 est l'intensité de la lumière de fluorescence D_2 émise par la vapeur lorsqu'on l'éclaire avec la raie D_1 d'intensité I_1 .

$\rho_1^{3/2} \neq \langle J_z \rangle$ mesure l'orientation de la vapeur dans l'état $3/2$, c'est-à-dire la valeur moyenne du moment dipolaire magnétique. Son évolution peut être déterminée, à condition que le spin nucléaire soit correctement découplé, par la mesure des rapports d'intensité

$\frac{I_{D_2\sigma+} - I_{D_2\sigma-}}{I_{D_2}}$ et $\frac{I_{D_1\sigma+} - I_{D_1\sigma-}}{I_{D_1\sigma+} + I_{D_1\sigma-}}$ où $I_{D_2\sigma+}$ et $I_{D_2\sigma-}$ sont les intensités des deux composantes droite et gauche de la lumière de fluorescence lorsque la vapeur est éclairée avec la raie D_2 (1er cas) ou D_1 (2ème cas)

* Voir aussi Papp et Franz (1972)

(Cf. Elbel et al. 1970 et 1972).

$\rho_2^{3/2} \neq \langle J_z^2 \rangle - \frac{5}{4}$ mesure l'alignement de la vapeur, et s'interprète physiquement comme la valeur moyenne du moment quadrupolaire électrique. On détermine son évolution par la mesure du taux de polarisation rectiligne $I_\sigma - I_\Pi$.

B4 - Comparaison des deux formalismes

Le formalisme de la matrice densité est plus élégant car on peut obtenir directement les constantes de relaxation d'orientation et d'alignement à partir des éléments de la matrice S , sans passer par l'intermédiaire des $\sigma_{Jm}^{J'm'}$, qui ne sont pas mesurables expérimentalement. Ainsi, Gordeev et al. (1971) montrent que

$$(6.10) \quad J_{YK} = \sum_{\substack{\mu\mu' \\ \nu\nu'}} (-)^{\mu\mu'} \begin{pmatrix} J & J & K \\ \mu & -\nu & \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & J & K \\ \mu' & -\nu' & \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_{\mu\mu'} & \delta_{\nu\nu'} & S_{J\mu}^{J\mu'} & S_{J\nu}^{*J\nu'} \end{pmatrix}$$

Mais nous verrons plus loin que les paramètres $\sigma_{Jm}^{J'm'}$ peuvent donner des indications sur *le mécanisme de la réaction* : c'est pourquoi nous avons jugé bon de publier nos résultats dans les deux formalismes.

C - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Deux sources principales d'erreur systématique peuvent entacher les résultats expérimentaux dans ce domaine :

1°) Comme l'a montré Gallagher (1968) il est nécessaire d'avoir, pour isoler les raies D_1 et D_2 , des filtres à bandes passantes suffisamment étroites et des raies suffisamment fines pour que dans une longueur d'onde donnée le récepteur ne reçoive pas à la fois des photons D_1 et D_2 . Si cette précaution n'est pas prise, on obtient pour les sections de transition entre états $1/2$ et $3/2$ un rapport

$$\frac{\sigma_{1/2 \rightarrow 3/2}}{\sigma_{3/2 \rightarrow 1/2}} \neq 2.$$

2°) Pour pouvoir mesurer effectivement la relaxation de l'observable $\langle J_z \rangle$ il faut, à l'aide d'un montage expérimental en champ magnétique fort, avoir découplé le spin nucléaire \vec{I} . Ce problème a été discuté par M.A. Bouchiat (1963) dans le cas de la relaxation de l'état fondamental des alcalins, et, récemment, par Elbel et al. (1972) dans le cas de l'état excité : les résultats peuvent être fortement modifiés si cette précaution n'est pas prise.

Une fois ces erreurs systématiques éliminées, dans le cas des collisions sodium-hélium, les erreurs expérimentales sont estimées à 10% dans les deux expériences que nous citons. Nous avons gardé les notations d'Elbel et Schneider, et définissons les paramètres suivants :

$$\text{Dépolarisation du niveau } 1/2 : \sigma_{\text{depol}}^{(1)} \left(\frac{1}{2} \right) = - \frac{1}{2} \frac{^{1/2}\gamma_1}{Nv} = \sigma_9 = \frac{a+b}{2}$$

$$\text{Transition } \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \quad \sigma_{\text{sens}} = - \beta_0 = - (\sigma_5 + \sigma_6 + \sigma_7 + \sigma_8) = \frac{3c+5d}{5}$$

$$\text{Transfert de polarisation } \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \quad \sigma_{\text{poltrans}}^{(1)} \left(\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \right) = \sigma_6 - \sigma_7 = \frac{5}{2} (d - c)$$

Relaxation d'orientation du niveau $\frac{3}{2}$

$$\sigma_{\text{relax}}^{(1)} \left(\frac{3}{2} \right) = \alpha_1 = \frac{^{3/2}\gamma_1}{Nv} - (\sigma_5 + \sigma_8) = \frac{3}{4} c + \frac{5}{4} d + \frac{e}{2} + \frac{13f+15g+7h}{10}$$

Relaxation d'alignement du niveau $\frac{3}{2}$

$$\sigma_{\text{relax}}^{(2)} \left(\frac{3}{2} \right) = \frac{^{3/2}\gamma_2}{Nv} = \frac{3}{4} c + \frac{5}{4} d + \frac{3f+10g+7h}{5}$$

D - RESULTATS DES CALCULS DANS LE CAS DES TRANSITIONS Na $^2P_{Jm} + \text{He} \rightarrow$ Na $^2P_{J'm'} + \text{He}$ - MOYENNE SUR LA DISTRIBUTION DE MAXWELL

Dans les pages qui suivent, nous donnons les résultats de nos calculs. Nous avons pris les données suivantes :

- masse réduite pour le couple Na-He 6210 u.a.
- structure fine du sodium 17,19 cm^{-1}
- vitesse relative des noyaux dans le référentiel du centre de masse :
 $v = 7.20 \times 10^{-4} v_0, 1.139 \times 10^{-3} v_0, 1.61 \times 10^{-3} v_0, 1.97 \times 10^{-3} v_0$,
 où v_0 est la vitesse de l'électron sur la première orbite de Bohr de l'hydrogène ; si v est définie comme une vitesse par $v = \sqrt{\frac{8kT}{\text{Im}}}$,

ces vitesses correspondent à des températures de 400K, 1000K, 2000K et 3000K respectivement.

La section $\sigma_{\text{sens}} (\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2})$ peut être calculée, à partir des systèmes d'équations (2.35) et (2.36) par $\sigma_{\text{sens}} = \frac{1}{2}(\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta})$ avec les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} a_1(-\infty) &= 1 & \sigma_{\alpha} &= 2\pi \int_0^{\infty} (|a_2(+\infty)|^2 + |a_3(+\infty)|^2) \rho d\rho \\ a_2(-\infty) &= a_3(-\infty) = 0 \\ a_4(-\infty) &= 1 & \sigma_{\beta} &= 2\pi \int_0^{\infty} (|a_5(+\infty)|^2 + |a_6(+\infty)|^2) \rho d\rho \\ a_5(-\infty) &= a_6(-\infty) = 0 \end{aligned}$$

Nous donnons ci-dessous les valeurs de σ_{α} et σ_{β} pour différentes valeurs de la température.

	400K	1000K	2000K	3000K
$\sigma_{\alpha} (\text{Å}^2)$	82	80	76	73,6
$\sigma_{\beta} (\text{Å}^2)$	118	109	100	96

Nous voyons que σ_{α} est différent de σ_{β} , contrairement à ce qui est implicite dans de nombreuses publications (dont la mienne, Masnou (1970), où j'avais posé $\sigma_{\text{sens}} = \sigma_{\alpha}$). Mais la variation de ces deux paramètres en fonction de la température est sensiblement la même. Or σ_{α} a été calculé pour de nombreuses valeurs de la vitesse (voir appendice 4) et la moyenne sur la distribution de Maxwell effectuée. A 400K, $\bar{\sigma}_{\alpha} = 78 \text{ Å}^2$. Donc la valeur moyennée est 5% plus faible que la valeur calculée en prenant la vitesse moyenne. Comme nous venons de voir que les courbes de variation de σ_{α} et σ_{β} en fonction de la température se déduisent l'une de l'autre par affinité, il paraît raisonnable d'appliquer le même facteur correctif à σ_{β} , donc à σ_{sens} , ce qui donne 95 Å^2 pour la valeur de la section de transition à 400K après avoir fait la moyenne sur la distribution de vitesse. La courbe Vl 1 donne les variations des différents paramètres en fonction de la température. Les courbes ont toutes la même allure, ce qui semble indiquer également qu'en moyennant sur la distribution de Maxwell on aurait une correction de 5% environ sur les résultats.

Dans ces conditions, l'accord avec les résultats expérimentaux paraît très satisfaisant. Nous allons voir, dans le chapitre suivant, les conclusions que nous pouvons tirer quant à la validité de notre modèle.

TABLE VI 1

Résultats des calculs pour les collisions sodium-helium pour
T = 400K

Sections en $\overset{\circ}{\text{Å}}^2$. Les valeurs données en italique sont celles du modèle
 3 (cas e \rightarrow cas b \rightarrow cas e)

a	b	c	d	e	f	g	h
-152	181	39.1	16.5	-177	164	-138	202
-142	173	47.1	15.7	-207	176	-153	215

Transition	Valeur théorique ($\overset{\circ}{\text{Å}}^2$)	Modèle 3 ($\overset{\circ}{\text{Å}}^2$)
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	14.5	15.8
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	16.5	15.7
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \frac{1}{2}$	22.2	23.6
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} - \frac{1}{2}$	27.8	31.4
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} - \frac{3}{2}$	33.5	39.3
$\frac{3}{2} \frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \frac{1}{2}$	32.0	32.
$\frac{3}{2} \frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2} - \frac{1}{2}$	20.6	19.6
$\frac{3}{2} \frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2} - \frac{3}{2}$	5.15	0
$\frac{3}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} - \frac{1}{2}$	20.3	15.8

TABLE VI 2

Comparaison avec les résultats expérimentaux à 400K

Sections (10^{-16} cm ²)	Modèle élaboré	Modèle (3)	Exp(1) (10%)	Exp(2) (10%)	Theor (1)	Theor (2)	Theor (3)
$\sigma_{\text{depol}}(\frac{1}{2})$	14.5	15.8	16.7				
Transition $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	100 (95)*	110	90	86±4.3	54	a 22 b 78.4	90
$\sigma_{\text{relax}}^{(1)}(\frac{3}{2})$	110	103	128				126
$\sigma_{\text{poltrans}}(\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2})$	58	78.4	64-71**				
$\sigma_{\text{relax}}^{(2)}(\frac{3}{2})$	157	155					

Exp(1) Elbel et Schneider (1970), Schneider (1971), Elbel, Koch et Schneider (1972)

Exp(2) Pitre et Krause (1967)

Theor(1) Formule de Nikitin (1965) - potentiel $0.1 R^{2.2} \exp(-0.94R)$
- méthode Landau Zener

Theor(2) Traitement quantique

- a) Reid et Dalgarno (1969) potentiel en C_6/R_6 et C_{12}/R_{12}
- b) Reid et Dalgarno (1970) potentiel de Baylis

Theor(3) Lewis et McNamara (1972) : modèle pour la collision ; potentiel de Baylis

* Résultat moyenné sur la distribution de Maxwell

** Les deux valeurs correspondent à deux déterminations différentes.

TABLE VI 3

Résultats des calculs pour différentes températures

Paramètre A_{JJ}^K , (10^{-16} cm^2)

T (K)	a	b	c	d	e	f	g	h
400	-152	181	39.1	16.5	-177	164	-138	202
1000	-136.3	164	38	15.1	-163.1	144	-126	184
2000	-123.6	150.7	35.9	14	-151.6	131.5	-116	170
3000	-119.5	146	34.7	13.3	147	126.5	111.6	163

Section (10^{-16} cm^2)

Transition	T = 400K	T = 1000K	T = 2000K	T = 3000K
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	14.5	13.8	13.6	13.3
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	16.5	15.1	14.	13.3
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \frac{1}{2}$	22.2	20.8	19.5	18.7
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} - \frac{1}{2}$	27.8	26.5	25.	24.
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} - \frac{3}{2}$	33.5	32.3	30.4	29.4
$\frac{3}{2} \frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \frac{1}{2}$	32.	29.	27.2	26.
$\frac{3}{2} \frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2} - \frac{1}{2}$	20.6	17.1	15.5	14.9
$\frac{3}{2} \frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2} - \frac{3}{2}$	5.15	1.8	0.81	0
$\frac{3}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} - \frac{1}{2}$	20.3	17.7	16.4	15.3

TABLE VI 4

Paramètres expérimentaux pour différentes températures

(voir aussi figure VI.1)

	Sections (10^{-16} cm^2)	T = 400K	T=1000K	T=2000K	T=3000K
Dépolarisation du niveau 1/2	$\sigma_{\text{depol}}^{(1/2)}$	14.5	13.8	13.6	13.3
Transition $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	$\sigma_{\text{sens}}^{\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}}$	100	94.8	88.9	53.5
Transfert de polarisation $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	σ_{poltrans}	78.4	57.1	54.8	85.3
Relaxation d'orientation du niveau 3/2	$\sigma_{\text{relax}}^{(1) (3/2)}$	103	93.1	85	80.8
Relaxation d'alignement du niveau 3/2	$\sigma_{\text{relax}}^{(2) (3/2)}$	155	140	130	124.5

TABLE VI 5

Résultats des calculs pour T = 2000K : comparaison avec les résultats
du modèle 3

	a	b	c	d	e	f	g	h
a_0^2	-123.6	150.7	35.9	14	-151.6	131.53	-116	170.4
Modèle I	-118.4	148.6	44.3	14.9	-177.3	147.9	-126	185

Transition	Section (\AA^2) Calcul exact	Modèle 3 (\AA^2)
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	13.6	15.1
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	14	14.9
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \frac{1}{2}$	19.5	22
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} - \frac{1}{2}$	25	29
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} - \frac{3}{2}$	30.4	37
$\frac{3}{2} \frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \frac{1}{2}$	27.2	29.8
$\frac{3}{2} \frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2} - \frac{1}{2}$	15.5	18.8
$\frac{3}{2} \frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2} - \frac{3}{2}$	0.81	0
$\frac{3}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} - \frac{1}{2}$	16.4	15.1

TABLE VI 6

Paramètres mesurables pour T = 2000K

Sections (10^{-16} cm^2)	Modèle élaboré	Modèle 3	Modèle 3 bis modèle 3 pour $\rho < 10$ modèle élaboré pour $\rho > 10$
$\sigma_{\text{depol}} \left(\frac{1}{2}\right)$	13.6	15.1	12.6
Transition $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	88.9	104	98
$\sigma_{\text{relax}}^{(1)} \left(\frac{3}{2}\right)$	85.	96.	
$\sigma_{\text{poltrans}} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	54.8	73.7	69
$\sigma_{\text{relax}}^{(2)} \left(\frac{3}{2}\right)$	130.	148.	

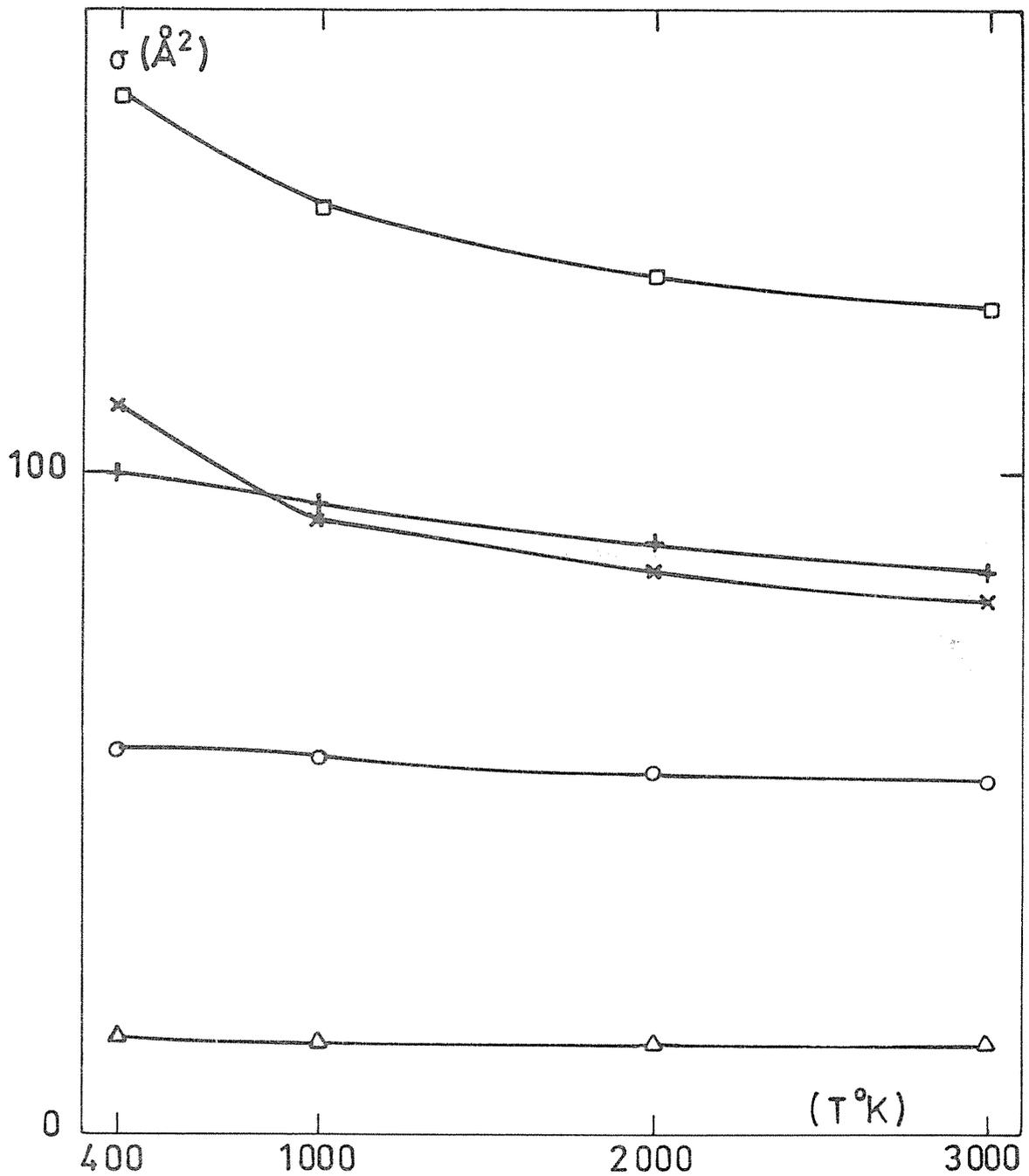


Fig.6-1 VARIATION DES DIFFERENTS PARAMETRES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

- $\sigma_{\text{relax}}^{(2)}(3/2)$ section de relaxation d'alignement du niveau 3/2
- X $\sigma_{\text{relax}}^{(1)}(3/2)$ section de relaxation d'orientation du niveau 3/2
- + σ_{sens} section de transition $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$
- σ_{poltrans} transfer d'orientation $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$
- Δ $\sigma_{\text{depol}}^{(1/2)} = \sigma(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2} - \frac{1}{2})$

CHAPITRE VIIDISCUSSION DES RESULTATS : MECANISME DE LA REACTION, INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES

Nous avons donné au chapitre précédent le résultat de nos calculs pour les sections de dépolarisation du sodium par l'hélium. Nous avons vu que ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Nous allons voir maintenant ce que nous pouvons en déduire,

- d'une part, sur le mécanisme de la réaction ;
- d'autre part, sur la validité des différentes hypothèses que nous avons faites.

A - MECANISME DE LA REACTION

Si nous examinons les résultats du tableau VI 1, nous voyons que

1°) les sections telles que $\sigma_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$ et $\sigma_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}$ ont à peu près le même ordre de grandeur : Une section $\sigma_{J_m \rightarrow J'_m}$ dépend de $m-m'$ et non de $J-J'$. Ceci suggère que *la structure fine est peu importante.*

2°) la section $\sigma_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}}$ est nettement plus faible que les autres à 400K, et pratiquement nulle à partir de 2000K : or cette section n'est importante que si un retournement du spin est possible au cours de la collision. Ceci suggère que la projection du spin sur un axe fixe est conservée au cours de la collision, donc que *le mécanisme de la réaction peut être interprété à l'aide du mécanisme 3* (voir chapitre III) où l'état angulaire du système électronique est représenté par le cas de Hund e pour $R > R_1$, par le cas de Hund b pour $R < R_1$. Le passage soudain d'un cas de Hund à l'autre à la distance $R = R_1$ est bien justifié puisque $\Delta V = 0.1 R^{2.2} e^{-0.94R}$ varie rapidement autour de la distance $R = R_1$. Nous avons donc fait le calcul des sections de dépolarisation en utilisant les expressions (3.8) qui donnent sous forme analytique les éléments de la matrice S dans le cas du modèle 3. Les intégrales telles que $\int_{t_1}^{t_2} (V_{\Sigma} - V_{\Pi}) dt$ et $\int_0^{\infty} \sigma(\rho) d\rho$ (voir (6.4)) ont été calculées numériquement par le même programme que dans le cas du calcul exact.

Les résultats ont été donnés dans les tableaux VI 1 et VI 2 pour $T = 400K$, VI 5 et VI 6 pour $T = 2000K$.

TABLEAU VII 1

.. MECANISME DE LA REACTION : COMPARAISON DE DIFFERENTS MODELES POUR

$$\underline{v = 7.2 \cdot 10^{-4}}$$

Même à 400K, l'accord avec les résultats du calcul exact est bon, suggérant que le mécanisme de la collision s'interprète bien à l'aide du modèle 3, donc que le couplage spin-rotation aux petites distances internucléaires est un phénomène important.

Pour confirmer cette hypothèse, et montrer la sensibilité des résultats au mécanisme nous avons comparé ces résultats à ceux qu'on obtiendrait

- soit en utilisant le modèle 1 (cas c \rightarrow cas a \rightarrow cas c)
- soit en résolvant numériquement le système (3.9) de deux équations couplées qui permet de calculer la matrice S dans le cas adiabatique. (Masnou-Seeuws, 1970, voir appendice IV).

Les différents résultats sont donnés dans le tableau VII 1, ainsi que les résultats expérimentaux et ceux du modèle élaboré.

- Nous voyons que le modèle 3 explique incontestablement mieux la réaction que les deux autres modèles.

- Nous voyons que certains paramètres expérimentaux sont plus sensibles que d'autres au mécanisme.

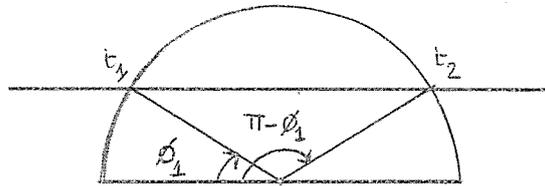
Ainsi, la section de transition $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ est nulle dans le cas où l'on néglige les termes de rotation. La mesure de ce paramètre donne donc une indication sur l'importance des effets non adiabatiques : le fait qu'il soit non nul est en effet (Elbel, 1971) une violation de la règle de sélection sur m_J , édictée par Franz et al (1967) et qui n'est valable que si l'on néglige le couplage non adiabatique.

- Nous voyons que l'approximation soudaine est valable, sauf peut-être pour le calcul du transfert d'orientation $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$. Si nous comparons ces résultats à ceux de la formule donnée par Nikitin (1965) qui construit le même type de modèle mais résout les équations couplées dans la région $R = R_1$ à l'aide d'approximations analytiques, nous voyons que les résultats sont peu différents. Ceci indique que le moyen terme entre une résolution numérique complète et une approximation soudaine ne présente pas grand intérêt dans ce cas (il n'en serait pas de même si ΔV variait lentement autour du point de croisement $R = R_1$).

Comment comprendre, maintenant, que le cas b de Hund représente mieux que le cas a le système en collision pour $R < R_1$?

Nous avons vu en effet, au chapitre III, que pour $T = 400\text{K}$ le rapport $\frac{\dot{\Psi}}{\omega}$ était peu différent de 1, ce qui ne nous permettait pas de choisir entre le cas b et le cas a de Hund.

Mais nous avons pu montrer (Masnou et Mc Carroll, 1973) que, si l'on résoud le système (2.33), adapté au cas b de Hund, en négligeant les termes en e^{iu} , qui sont rapidement oscillants, avec les conditions initiales $A=B=D=E=1/\sqrt{3}$ pour $\Psi = \phi_1$, et en ne gardant dans la solution que les termes au le ordre en $\frac{\omega\rho}{v}$, on trouve, pour $\Psi = \pi - \phi_1$



$$A = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(1 + \frac{2\omega\rho}{3v} g \right)$$

$$D = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2\omega\rho}{3v} g \right)$$

$$B = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2\omega\rho}{3v} g \right)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(1 + \frac{2\omega\rho}{3v} g \right)$$

où $g = \text{Log cotg} \frac{\phi_1}{2}$. Or $\frac{2\omega\rho}{3v}$, à 400K, est inférieur à 1 pour $\rho = 15 a_0$, et l'expression $\frac{2\omega\rho}{3v} g$ vaut 0.61 pour $\rho = 10 a_0$, 0.58 pour $\rho = 5 a_0$, ce qui justifie en partie les bons résultats obtenus en utilisant le cas b de Hund.

B - INFLUENCE DU PARAMETRE $\Delta V = V_{\Sigma} - V_{\Pi}$ CONCLUSION SUR LE POTENTIEL

Dans le cadre du modèle 3, nous avons étudié la sensibilité des résultats à l'expression choisie pour ΔV . Dans le tableau VII 2, nous présentons les résultats obtenus en utilisant les courbes de potentiel de Bottcher et Dalgarno (1972). Pour des distances internucléaires entre 5 et 14 unités atomiques, il est possible de représenter les résultats numériques par l'expression analytique :

$$(7.1) \quad V_{\Sigma} - V_{\Pi} = 0.02 R^{2.8} \exp(-0.947 R)$$

Le point de croisement se produit alors pour une distance $R'_1 = 13.7 \text{ u.a.}$, donc très voisine de $R_1 = 13.8$.

TABLEAU VII 2INFLUENCE DU PARAMETRE $\Delta V = V_{\Sigma} - V_{\Pi}$

Le tableau (VII 2) montre que les résultats sont très voisins de ceux obtenus en utilisant l'expression de Nikitin $\Delta V = 0.1 R^{2.2} \exp(-0.94 R)$. Or le potentiel de Bottcher et Dalgarno est très voisin de celui de Nikitin autour de $R=R_1$, et beaucoup plus faible aux petites distances internucléaires (voir figure 4.1). Ceci confirme que les résultats sont sensibles à la valeur du potentiel au point de croisement, mais non à sa valeur aux petites distances internucléaires. La raison en est simple : dans l'expression (3.8) pour la matrice S interviennent des termes en $\exp[-i \int_t^2 (V_\Sigma - V_\Pi) dt]$ qui sont des fonctions rapidement oscillantes de ρ pour $\rho \leq 10$ u.a (voir figure 3.2). Donc la contribution de ces termes s'annule en moyenne lorsqu'on intègre sur le paramètre d'impact : pour les petits paramètres d'impact, les effets d'interférence entre les voies Σ et Π sont nuls. Nous pouvons étayer cette affirmation en regardant la troisième colonne du tableau (VII.2), où les sections ont été calculées à l'aide du modèle 3 en négligeant les effets d'interférence entre états Σ et Π pour $\rho < 10 a_0$ (modèle 3A).

Les résultats ne sont pas différents de ceux du modèle 3. (En revanche, si l'on néglige les effets d'interférence pour toutes les valeurs de ρ (modèle 3B), on obtient, pour $\sigma_{\text{depol}}(\frac{1}{2})$, 12 au lieu de 15 pour le modèle 3, ce qui prouve que certains effets d'interférence existent pour $\rho > 10^*$.

Donc, pourvu que la différence $V_\Sigma - V_\Pi$ soit suffisamment grande pour que les effets d'interférence entre voie Σ et voie Π soient nuls, les résultats sont insensibles aux forces à courte portée.

Au contraire, ils sont très sensibles à la valeur du point de croisement, donc aux forces à moyenne portée :

a) des calculs que nous avons faits en faisant varier la valeur du point de croisement montrent que les résultats varient approximativement comme πR_1^2 .

b) il y a longtemps eu un désaccord entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux concernant la section de transition $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$, dû au fait que les auteurs utilisaient un potentiel de dispersion

* Une autre explication à ces résultats pourrait être que la contribution de l'état Σ est négligeable : elle n'est pas valable puisque, comme le montre la sixième colonne du tableau III 2, les résultats obtenus en négligeant la contribution de l'état Σ sont sensiblement différents.

en $-\frac{C}{R^6}$ ou un potentiel $-\frac{C}{R^6} + \frac{C}{R^{12}}$.

Les résultats théoriques étaient systématiquement plus faibles que les résultats expérimentaux. Reid et Dalgarno (1970) indiquent que même en faisant varier le creux de potentiel ils ne sont jamais arrivés à retrouver les résultats expérimentaux. Les raisons de ce désaccord paraissent claires :

- d'une part, un potentiel en $\frac{C}{R^6}$ donnera une valeur R'_1 pour le point de croisement beaucoup plus faible que R_1 (nous avons vu au chapitre IV que $\Delta V^{\text{disp}} < \Delta V^{\text{ech}}$) : or les sections varient approximativement comme πR_1^2 .

- d'autre part, nous avons vu au chapitre III que le couplage spin-rotation ne peut provoquer de transition $1/2 \rightarrow 3/2$ dans le cas $\Delta V < 0$.

Ainsi, en utilisant un potentiel en $-\frac{C}{R^6} + \frac{C}{R^{12}}$ Reid et Dalgarno (1969) obtiennent à 400K une section de $22 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, alors qu'en utilisant le potentiel de Baylis (voir figure 4.1) ils obtiennent (Reid et Dalgarno, 1970) une section de $78.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ (voir tableau VI.1).

Nous concluons donc que les résultats ne peuvent être interprétés que par les forces répulsives à moyenne portée.

C) EFFETS DE TRAJECTOIRE

Nous avons vu au chapitre IV qu'avec le choix qui a été fait pour l'énergie V_Σ , l'hypothèse d'une trajectoire rectiligne n'est pas justifiée à 400K, la région $R < 10 a_0$ étant classiquement interdite. Mais nous venons de montrer que pour $\rho < 10 a_0$ les effets d'interférence entre voies Σ et Π sont négligeables, ce qui prouve que le critère (1.14) est vérifié aux petites distances internucléaires : les états Σ et Π n'appartiennent plus alors au même sous ensemble B, tel que nous l'avons défini en (1.16), et il est possible de définir une trajectoire différente pour la voie Σ et la voie Π .

Nous avons fait le calcul, à l'aide du modèle 3, en prenant sur la voie Σ une trajectoire déterminée par une sphère dure de rayon $10 a_0$.

TABLEAU VII 3

EFFETS D'INTERFERENCE - EFFETS DE TRAJECTOIRE

Les résultats sont donnés dans la quatrième colonne du tableau VII 3 et diffèrent peu des précédentes *ce qui montre que les résultats ne sont pas sensibles à l'hypothèse faite pour la trajectoire Σ .*

Ce résultat justifie a posteriori l'utilisation d'une trajectoire rectiligne : l'erreur introduite en calculant le facteur de phase $\exp\{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} V_{\Sigma} dt\}$ le long d'une trajectoire rectiligne ne modifie pas le résultat. Mais cette conclusion n'est valable que parce que nous calculons des sections totales, et que les termes d'interférence en $\exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} (V_{\Sigma} - V_{\Pi}) dt\right]$ s'annulent en moyenne lorsqu'on somme sur le paramètre d'impact. Un calcul de section différentielle, au contraire, serait sensible à la forme de la trajectoire, donc aux forces à courte portée.

Rappelons enfin ce que nous avons dit dans les deux chapitres précédents sur les difficultés numériques qu'introduit cette hypothèse de trajectoire rectiligne : si notre méthode n'est pas fautive, elle n'est pas très élégante puisqu'elle oblige à faire les calculs pour un très grand nombre de paramètres d'impact ρ .

D - COMPARAISON AVEC UNE METHODE QUANTIQUE

La figure 7.1 montre une comparaison de nos premiers résultats (voir appendice IV) pour la section $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$ aux calculs quantiques de Reid et Dalgarno (1970). Nous avons résolu seulement le premier des deux systèmes (2.35) et (2.36). Nous avons vu au chapitre VI que cela conduit à sous-estimer de 15% la section. Les résultats exacts sont portés également sur la figure. Dans l'hypothèse où Reid et Dalgarno ont également considéré uniquement le système (2.35) (hypothèse vraisemblable car ils n'ont pas contesté les publications antérieures qui en faisaient autant) *l'accord avec les résultats d'un calcul quantique est excellent.* Ce n'est pas étonnant puisque, comme nous venons de le montrer, la région importante pour la collision se situe autour de $R_1 = 13.8 a_0$, et que dans cette région l'interaction entre les deux atomes est très petite devant l'énergie cinétique du mouvement relatif (longueur d'onde de Broglie $\lambda = 0.22$).

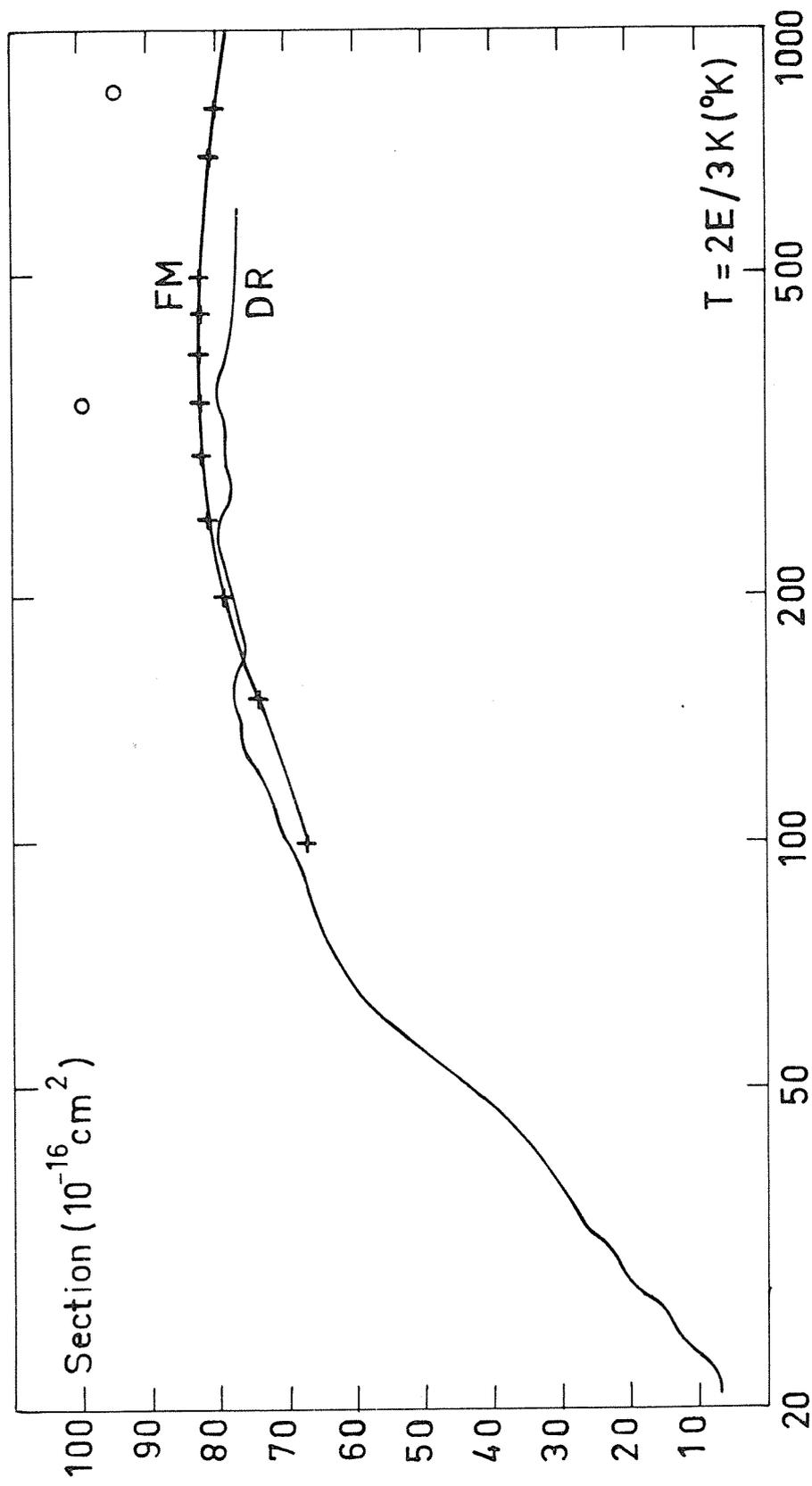


Fig.7-1 COMPARAISON AUX CALCULS QUANTIQUES DE REID ET DALGARNO POUR LA SECTION

DE TRANSITION $1/2 \rightarrow 3/2$

DR résultats de Reid et Dalgarno (1970)

FM nos résultats (1970) en ne considérant que 3 équations couplées

O résultats du présent travail.

E - PREVISIONS POUR D'AUTRES SYSTEMES

Nous venons de voir que l'accord entre résultats théoriques et résultats expérimentaux, dans le cas du système sodium-hélium, prouve que la transition est due aux forces répulsives à moyenne portée. D'autre part, nous avons vu que le mécanisme de la réaction est le mécanisme 3, c'est-à-dire que le système en collision est bien représenté par le cas b de Hund aux petites distances internucléaires. Nous allons voir les indications que nous pouvons en tirer pour d'autres systèmes.

E1 - Cas du système Li-He

A 400K, la vitesse relative moyenne du système Li-He sera 10^{-3} au lieu de $7.2 \cdot 10^{-4}$ pour le système Na-He. La structure fine est de 0.34 cm^{-1} . Les valeurs du potentiel calculé par Bottcher et Dalgarno ont été portées sur la figure 7-2, ce qui donne un point de croisement à $14 a_0$. Le rapport $\frac{\dot{\psi}}{\omega}$ étant alors très supérieur à 1, on peut conclure immédiatement que le mécanisme de la collision sera le mécanisme 3 (voir chapitre III). D'autre part, la pente de la courbe $\Delta V(R)$ permet de penser qu'une approximation soudaine est aussi bien justifiée que dans le cas du sodium : *donc le modèle 3 sera parfaitement adapté à l'étude du système Li-He, et il sera inutile de faire la résolution numérique du système de 6 équations couplées.*

E2 - Cas des systèmes Na-He, Na-Ar, Na-Kr, Na-Xe

Nous donnons les valeurs de deux paramètres expérimentaux dans le cas de différents gaz rares

Système	Sections (10^{-16} cm^2)		
	σ_{sens} Pitre-Krause (1967)	$\sigma_{\text{poltrans}} \left(\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}\right)$ Elbel Schneider	$\sigma_{\text{relax}}^{(1)} \left(\frac{3}{2}\right)$ Elbel, Koch, Schneider
Na-He	86	22	128
Na-Ne	67	24	107
Na-Ar	56	26	205
Na-Kr	85	20	243
Na-Xe	89	23	281

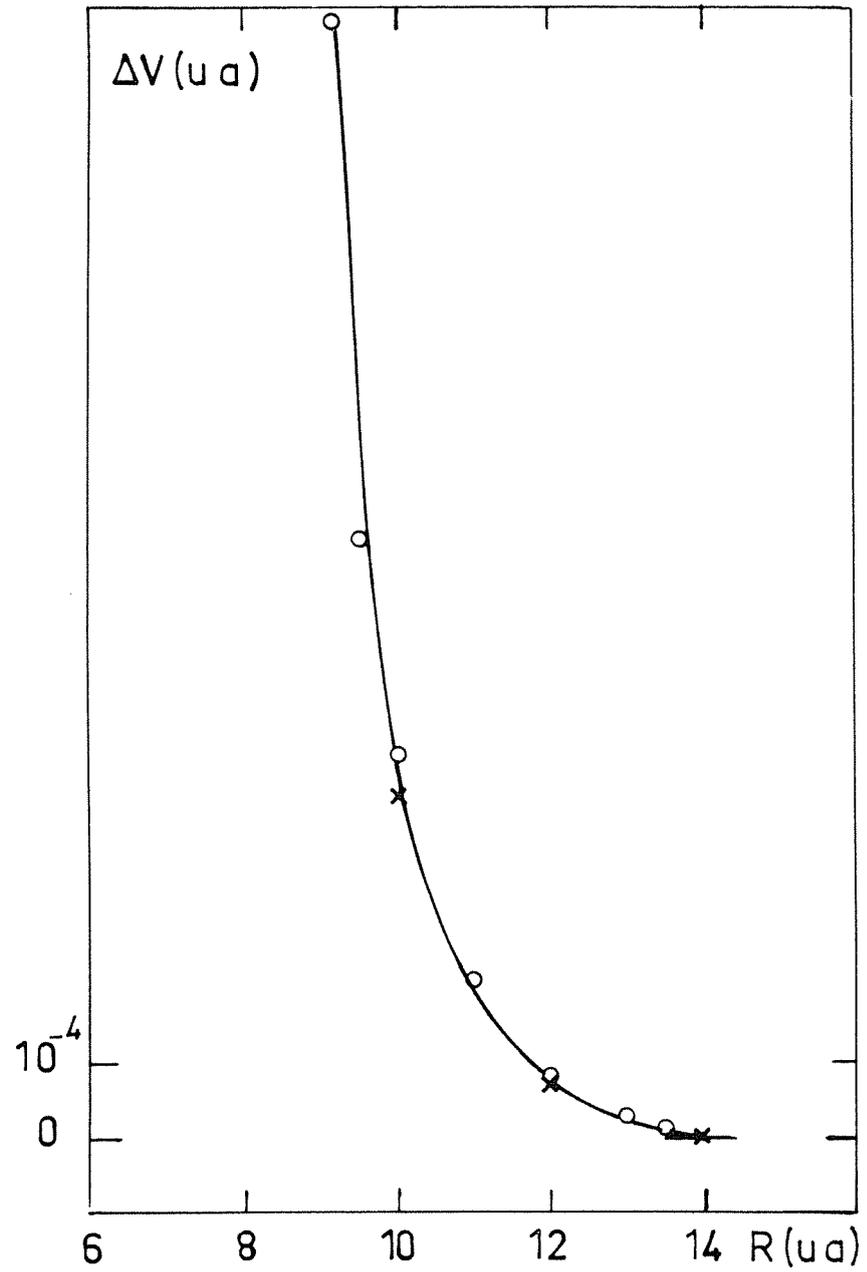


Fig. 7.2 VARIATIONS DE ΔV EN FONCTION DE R DANS LE CAS DU SYSTEME Li-He.
 X Pottcher et Dalgarno
 o Paylis

Pour deux de ces paramètres, σ_{sens} et $\sigma_{\text{relax}}^{(1)}$ on observe une baisse quand on passe de Na-He à Na-Ne, suivie d'une remontée pour les gaz rares lourds. Les variations de σ_{poltrans} ne sont pas significatives les résultats étant donnés à 20%. Nous pouvons essayer d'expliquer qualitativement ces résultats.

Lorsque l'on remplace l'hélium par un gaz rare plus lourd, la masse μ du système Na-X augmente, donc la vitesse relative moyenne v pour une température de 400K diminue, le rapport $\frac{\dot{\Psi}}{\omega}$ devient très petit devant 1 : donc le système en collision est mieux représenté par le cas a de Hund pour $R < R_1$. Un traitement adiabatique du problème paraît alors justifié. En ce cas, le mécanisme 1 (découplage de \vec{J} en \vec{L} et \vec{S} pour $R \sim R_1$) explique seul la collision, le couplage non adiabatique que nous avons appelé couplage spin-rotation n'est pas important. Donc, toutes choses égales d'ailleurs, on doit observer une baisse des sections (cf. Chapitre III).

Mais la masse n'est pas le seul facteur qui varie : la forme de la courbe $\Delta V(R)$ varie quand on passe d'un système à l'autre. Nous avons tracé, sur la figure (7.3) les variations de ΔV en fonction de R pour différents couples sodium gaz rare. Pour le système Na-Ne, le point de croisement R_1 est à $14.5 a_0$, la courbe ΔV est peu différente de celle du système Na-He, et l'explication que nous venons de donner paraît correcte.

Au contraire, les gaz rares plus lourds sont fortement polarisables et les forces de dispersion sont importantes : la courbe $\Delta V(R)$ comporte alors un creux important, et il y a trois valeurs de R telles que $|\Delta V| = \hbar\omega$, deux valeurs pour $\Delta V < 0$ et une valeur pour $\Delta V > 0$. Le mécanisme de la collision est alors plus difficile à expliquer que dans le cas du système Na-He. Toutefois, si l'on admet que le système reste dans un état moléculaire pour $R < R'_1$, où R'_1 est la plus grande des trois valeurs précédentes, l'augmentation des sections s'explique par le fait que $\Pi R_1'^2$ augmente par un facteur 1.4 quand on passe du système Na-Ne au système Na-Xe et que, comme nous l'avons vu au chapitre III, les sections varient qualitativement comme $\Pi R_1'^2$.

Cette explication paraîtrait plus justifiée dans le cas où la partie exponentielle de ΔV est calculée avec le modèle d'E. Roueff (1970) puisqu'en ce cas, pour les systèmes NaYe, NaKr, le terme dit "d'échange"

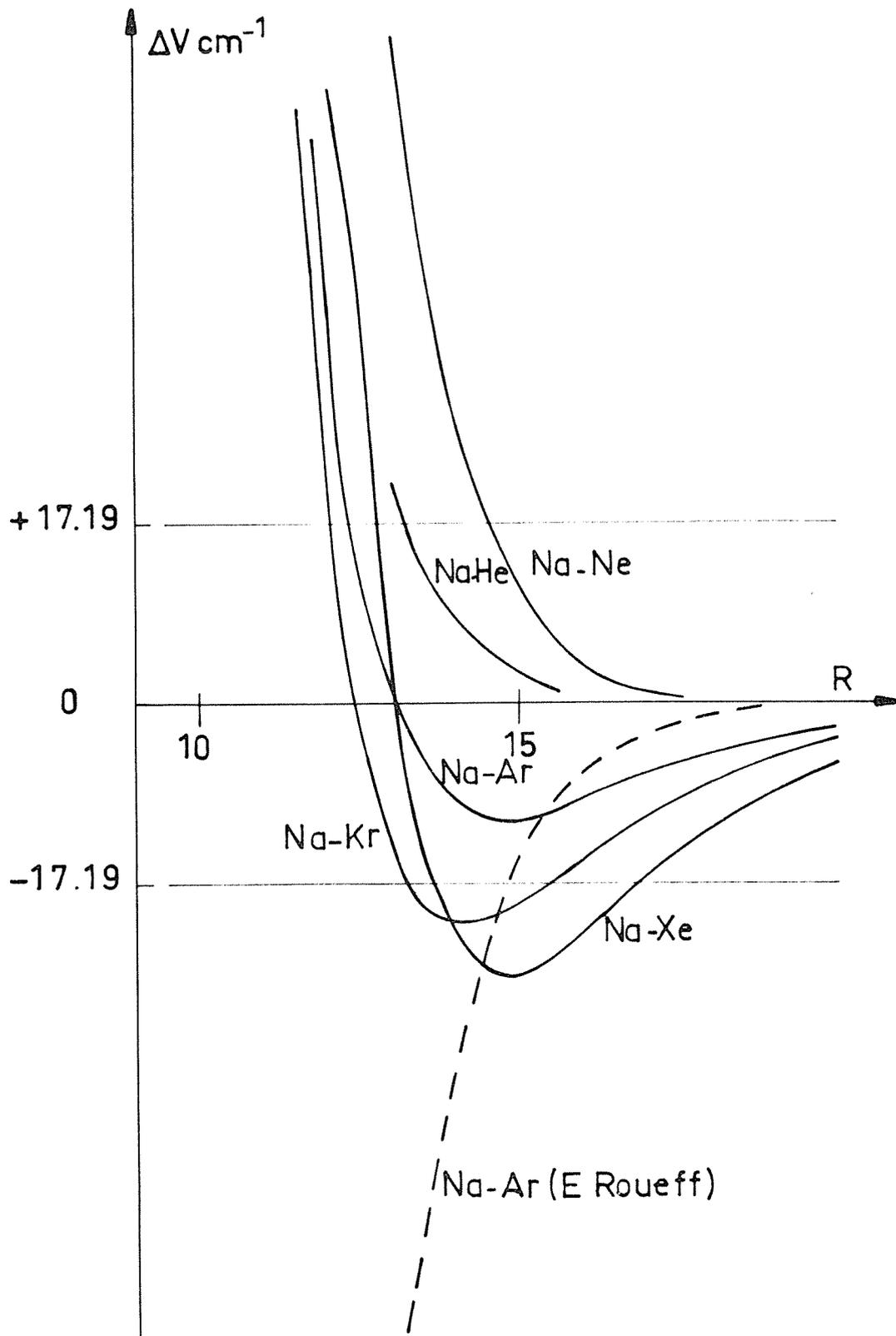


Fig. 7.3 VARIATIONS DE ΔV EN FONCTION DE R POUR DIFFERENTS COUPLES SODIUM-GAZ RARE

—— résultats de Baylis

----- résultats de E. Roueff (1970) : potentiel exponentiel, sans tenir compte des forces de Van der Waals.

et le terme de dispersion dans ΔV sont tous deux négatifs et que ΔV reste négatif jusqu'à de très petites valeurs de R . D'ailleurs, E. Roueff (1970) a trouvé, avec son modèle en calculant le déplacement des raies D du sodium par collisions avec des gaz rares, des résultats qui sont en assez bon accord avec les résultats expérimentaux : elle retrouve en particulier le changement de signe du déplacement quand on passe de l'hélium aux gaz rares lourds.

Cependant, le désaccord entre les deux modèles pour le potentiel est tel qu'il paraît indispensable d'étudier cette question à fond avant d'aborder des calculs de sections de dépolarisation du sodium par les gaz rares lourds.

CONCLUSION

En conclusion à ce travail sur la dépolarisation des raies D_1 et D_2 du sodium par collisions avec de l'hélium, nous pouvons dire que l'accord avec les résultats expérimentaux justifie nos hypothèses.

1) Nous avons confirmé, en calculant d'autres paramètres expérimentaux, que la *partie prépondérante de l'interaction entre les deux atomes est l'interaction répulsive à moyenne portée*. Comme l'avait prévu Nikitin (1965), nous avons montré que les résultats sont surtout sensibles à la valeur de la distance R_1 pour laquelle l'interaction électrostatique entre les deux atomes est du même ordre de grandeur que l'interaction spin-orbite, les sections variant à peu près comme πR_1^2 . En revanche, nous avons vérifié que les résultats ne sont pas du tout sensibles aux valeurs du potentiel pour des distances internucléaires très inférieures à R_1 , donc aux forces à courte portée.

2) La comparaison de nos résultats à ceux d'un calcul quantique de Reid et Dalgarno nous a permis de vérifier qu'un *traitement semi-classique du problème est parfaitement justifié*. En outre, nous avons pu montrer que, bien que l'hypothèse d'une trajectoire rectiligne ne soit absolument pas justifiée sur la voie moléculaire Σ , les erreurs introduites s'annulent en moyenne lorsqu'on somme sur le paramètre d'impact pour calculer des sections totales.

Enfin, nous avons montré que la résolution numérique complète du système de six équations couplées, réputée difficile (Faroux, 1970) était possible.

Nous nous sommes servis des résultats des calculs numériques "exacts" pour tester la validité de différents modèles, et comprendre le mécanisme de la collision. Nous avons montré que la collision entre un atome de sodium et un atome d'hélium pouvait être décrite de la manière suivante :

- tant que l'atome perturbateur est à une distance $R > R_1$, l'atome de sodium n'est pas perturbé.

- pour $R < R_1$, on peut négliger le couplage spin-orbite et l'état électronique du système est bien représenté par un état moléculaire où le couplage angulaire correspond au cas b de Hund : *le moment orbital*

\vec{L} des électrons est couplé à l'axe internucléaire \vec{OZ} , qui tourne au cours de la collision ; la projection du spin sur un axe fixe perpendiculaire au plan de collision (axe de rotation) reste constante.

Le mécanisme de la collision est alors dû à deux effets :

a) le changement de couplage dans la région $R \sim R_1$, où l'on passe d'une représentation atomique à une représentation moléculaire, et la différence d'énergie entre les états moléculaires Σ et π .

b) le couplage spin-rotation aux petites distances internucléaires, qui est un terme de couplage non adiabatique.

Ces résultats prouvent que les idées introduites par Nikitin (1965) et qui consistent à représenter l'état du système en collision par différents cas de Hund sont extrêmement fécondes :

. d'une part, parce qu'elles permettent une bonne interprétation du mécanisme de la collision et expliquent certains résultats expérimentaux, comme par exemple la section de dépolarisation du niveau $1/2$.

. d'autre part, parce que l'utilisation de ces modèles peut conduire à une simplification notable des calculs, et à une prévision des résultats pour d'autres cas : ainsi, nous avons pu prédire que le traitement d'une collision Li-He pouvait se faire à l'aide du modèle valable pour Na-He.

Les idées utilisées dans ce travail, et les méthodes numériques mises au point, peuvent être appliquées au traitement de beaucoup de problèmes analogues. Ainsi, E. Roueff (1972) a pu adapter notre programme pour le calcul de l'élargissement des raies du sodium par des gaz rares. Nous donnons dans une deuxième partie une application au traitement des transitions de structure fine dans le fondamental d'ions positifs d'intérêt astrophysique (F. Masnou-Seeuws, R. Mc Carroll, 1972).

Cependant, en ce qui concerne le traitement des collisions alcalins-gaz rares, un certain nombre de points doivent être améliorés, pour permettre d'élargir le champ d'application de la méthode :

- d'une part, le type de potentiel que nous avons utilisé, qui ne tient compte que des forces répulsives à moyenne portée, ne permet pas de traiter les collisions avec les gaz rares lourds, lorsque les forces de dispersion sont importantes. Nous avons vu que dans ce cas, il y a un désaccord total entre deux modèles : le problème du traitement de

\vec{L} des électrons est couplé à l'axe internucléaire \vec{OZ} , qui tourne au cours de la collision ; la projection du spin sur un axe fixe perpendiculaire au plan de collision (axe de rotation) reste constante.

Le mécanisme de la collision est alors dû à deux effets :

a) le changement de couplage dans la région $R \sim R_1$, où l'on passe d'une représentation atomique à une représentation moléculaire, et la différence d'énergie entre les états moléculaires Σ et π .

b) le couplage spin-rotation aux petites distances internucléaires, qui est un terme de couplage non adiabatique.

Ces résultats prouvent que les idées introduites par Nikitin (1965) et qui consistent à représenter l'état du système en collision par différents cas de Hund sont extrêmement fécondes :

. d'une part, parce qu'elles permettent une bonne interprétation du mécanisme de la collision et expliquent certains résultats expérimentaux, comme par exemple la section de dépolarisation du niveau $1/2$.

. d'autre part, parce que l'utilisation de ces modèles peut conduire à une simplification notable des calculs, et à une prévision des résultats pour d'autres cas : ainsi, nous avons pu prédire que le traitement d'une collision Li-He pouvait se faire à l'aide du modèle valable pour Na-He.

Les idées utilisées dans ce travail, et les méthodes numériques mises au point, peuvent être appliquées au traitement de beaucoup de problèmes analogues. Ainsi, E. Roueff (1972) a pu adapter notre programme pour le calcul de l'élargissement des raies du sodium par des gaz rares. Nous donnons dans une deuxième partie une application au traitement des transitions de structure fine dans le fondamental d'ions positifs d'intérêt astrophysique (F. Masnou-Seeuws, R. Mc Carroll, 1972).

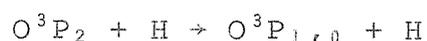
Cependant, en ce qui concerne le traitement des collisions alcalins-gaz rares, un certain nombre de points doivent être améliorés, pour permettre d'élargir le champ d'application de la méthode :

- d'une part, le type de potentiel que nous avons utilisé, qui ne tient compte que des forces répulsives à moyenne portée, ne permet pas de traiter les collisions avec les gaz rares lourds, lorsque les forces de dispersion sont importantes. Nous avons vu que dans ce cas, il y a un désaccord total entre deux modèles : le problème du traitement de

l'interaction entre sodium et gaz rares lourds doit certainement être approfondi.

- d'autre part, nous avons vu que certaines améliorations peuvent être apportées à la méthode numérique, par une utilisation plus systématique des propriétés de symétrie du hamiltonien.

- enfin et surtout, nous avons montré que l'emploi d'une trajectoire rectiligne, s'il n'introduit pas d'erreur dans les résultats, alourdit considérablement les calculs en introduisant artificiellement dans la solution des oscillations qui compliquent l'intégration numérique. Il semble indispensable de reprendre le problème en traitant le mouvement des noyaux de manière plus réaliste, par exemple à l'aide du traitement quasi-classique développé par Berson (1971). Une telle méthode revient à traiter quantiquement le mouvement des noyaux et à faire certaines approximations dans la solution pour tenir compte du fait que la longueur d'onde de Broglie du mouvement relatif est très petite devant les autres dimensions du problème. La possession d'un tel outil de travail nous permettrait de simplifier le traitement du problème dans le cas des alcalins légers, et d'aborder d'autres problèmes intéressants, par exemple l'étude de systèmes où l'énergie de structure fine est du même ordre de grandeur que l'énergie cinétique des particules : nous pourrions ainsi traiter les transitions de structure fine pour les alcalins lourds (Rb, Cs), où la réaction



qui, nous l'avons vu, est très importante pour l'étude de la matière interstellaire.

DEUXIEME PARTIEEXCITATION PAR IMPACT PROTONIQUE DE TRANSITIONS DE STRUCTURE FINEPOUR DES IONS POSITIFS DE CONFIGURATION p et p^2

Nous donnons ici un tiré à part d'un article où la méthode mise au point pour le système Na-He a été appliquée au calcul de transitions de structure fine au fondamental d'ions positifs d'intérêt astrophysique.

Excitation by Proton Impact of Fine Structure Transitions in Positive Ions of p^2 Configuration

F. MASNOU-SEEUWS and R. MCCARROLL

Observatoire de Meudon-Laboratoire d'Astrophysique de l'Université de Bordeaux I

Received December 3, 1971

Proton induced transitions among the fine structure states of positive ions are investigated, using semi-classical theory. The corresponding cross sections are calculated for a number of ions with the configuration p^2 . Results are presented for the $^3P_0 - ^3P_1$, $^3P_0 - ^3P_2$ and $^3P_1 - ^3P_2$ transitions in N II, O III, Si IX and Fe XIII. Also given are cross sections for the $^2P_{1/2} - ^2P_{3/2}$ transition in Fe XIV.

Key words: atomic physics — cross sections — H II regions — solar corona

Introduction

Proton excitation of the fine structure levels within the ground state multiplet of atoms and ions with open p -shell configurations has been the subject of much recent investigations (Baheall and Wolf, 1968; Reid and Schwartz, 1969; Bely and Faucher, 1970). The problem is of interest in H II regions and in the solar corona, since at sufficiently high temperatures, protons are more efficient than electrons in exciting the upper fine structure levels. Thus the formation of the visible and infra-red spectrum of the solar corona and the cooling mechanisms of H II regions may be considerably influenced by proton excitation.

However, most of the published results are concerned with transitions of the type $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ for ions of configurations p or p^2 . The only work on the p^2 configuration is that of Baheall and Wolf for N II and S III. The present work is chiefly concerned with proton excitation of the fine structure transitions $^3P_0 - ^3P_1$, $^3P_0 - ^3P_2$, $^3P_1 - ^3P_2$ of the coronal ions Si IX and Fe XIII, and of the less highly ionized ions N II and O III. For comparison purposes, results for the $^2P_{1/2} - ^2P_{3/2}$ transition in Fe XIV are also included. Atomic units are used except when otherwise stated.

Theory

The total hamiltonian of the colliding system may be written as

$$H = T + H_A + V_1 \quad (1)$$

where T is the kinetic energy operator for the relative motion of the proton and the atomic ion core,

H_A the electronic hamiltonian of the isolated atom, and V_1 the interaction potential of the proton with the ion. It is then convenient to express V_1 in the form

$$V_1 = V + Z/R \quad (2)$$

where R is the internuclear separation and Z is the excess positive charge on the ion.

Since the Coulomb repulsion Z/R is common to all reaction channels and since the fine structure transitions occur at large internuclear distances where the potential V_1 is dominated by the Coulomb term, *semi-classical theory may be used to describe the relative motion of the colliding system*. In addition, the Coulomb repulsion is so strong that at low energies close to threshold where quantal effects might intervene, the colliding systems are kept sufficiently far apart to prevent the occurrence of inelastic transitions.

The evolution of the electronic state is then described by

$$(H_A + V) \Psi(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (3)$$

where \mathbf{r} represents the coordinates of the atomic electrons. The time t is related to R by the assumption that the nuclei move along classical trajectories determined by Z/R , the impact parameter ϱ and the relative energy of the colliding particles.¹⁾

¹⁾ In certain applications of semi-classical theory, first perturbation theory is used to solve the time-dependent Schrödinger equation (3) (cf. Bely and Faucher, 1970). This procedure is invalid when the transition probability is not small, as is often the case for fine structure transitions. It should be stressed, however, that the failure of perturbation methods does not invalidate the use of semi-classical theory for the relative motion.

$$\alpha = \frac{V_{\Sigma} + V_{\Pi}}{2} = -\frac{1}{10} \frac{\langle \pi_i^2 \rangle}{R^3}$$

$$\beta = e^{2i\phi} \left(\frac{V_{\Pi} - V_{\Sigma}}{2} \right) = e^{2i\phi} \frac{3}{10} \frac{\langle \pi_i^2 \rangle}{R^3}$$

$$\gamma + \alpha = \frac{V_{\Pi} + V_{\Sigma}}{2} + \frac{V_{\Pi}}{2} = \frac{V_{\Sigma} + 3V_{\Pi}}{2} = \frac{1}{10} \frac{\langle \pi_i^2 \rangle}{R^3}$$

$$\begin{aligned} \chi + 2\gamma &= \frac{V_{\Sigma} + V_{\Pi}}{2} + \frac{4V_{\Pi}}{2} \\ &= \frac{V_{\Sigma} + 5V_{\Pi}}{2} = \frac{(-2 + 5) \langle \pi_i^2 \rangle}{10} = \frac{3}{10} \frac{\langle \pi_i^2 \rangle}{R^3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi - \gamma &= \frac{V_{\Sigma} + V_{\Pi}}{2} + \frac{V_{\Pi}}{2} - \frac{2V_{\Pi}}{2} = \frac{V_{\Sigma} - 3V_{\Pi}}{2} = -\frac{1}{20} \frac{\langle \pi_i^2 \rangle}{R^3} \\ &= \frac{V_{\Sigma} - V_{\Pi}}{2} = -\frac{3}{10} \frac{\langle \pi_i^2 \rangle}{R^3} \end{aligned}$$

The physical processes in fine structure transitions as a result of atom-atom collisions are most simply investigated from consideration of the evolution of the electronic states of the quasi-molecule formed by the colliding system. Not only does this give greater physical insight into the problem but it enables us to use existing molecular structure calculations. It is therefore convenient to expand $\Psi(\mathbf{r}, t)$ using a basis set consisting of *all* molecular states, which on dissociation yield a proton and an ion in the 3P state.

Let us write H_A in the form

$$H_A = H_e + W \quad (4)$$

where H_e is the hamiltonian of the isolated atom, neglecting spin-orbit interaction, and W the spin-orbit interaction. For sufficiently large R , the spin-orbit interaction exceeds the electrostatic interaction and the hamiltonian H_A is then diagonal in the $|JM_J\rangle$ representation with a fixed axis. On the other hand, for moderate and small R , the electrostatic interaction becomes large and the hamiltonian ($H_e + V$) is diagonal in the $|AM_L\rangle$ representation with a rotating axis (cf. Nikitin, 1965).

In the collision problem, we may of course use any representation we please, but in order to impose the appropriate boundary conditions, it is simplest to formulate the problem using the $|JM_J\rangle$ representation. Thus we may write

$$\begin{aligned} \Psi = & a_1 |2,2\rangle + a_2 |2,1\rangle + a_3 |2,0\rangle + a_4 |2,-1\rangle + a_5 |2,-2\rangle \\ & + \exp(-i\omega_1 t) [a_6 |1,1\rangle + a_7 |1,0\rangle + a_8 |1,-1\rangle] \\ & + \exp(-i\omega_2 t) a_9 |0,0\rangle \end{aligned} \quad (5)$$

where ω_1, ω_2 are respectively the energies (in atomic units) of levels 3P_1 and 3P_0 referred to 3P_2 .

Using (5), the Eq. (3) reduces to a system of coupled equations of the form

$$i \dot{a}_j = \sum_k a_k \langle j | V | k \rangle \exp[-i(\omega_k - \omega_j)t] \quad (6)$$

where $\omega_j = 0$ for $j \leq 5$, $\omega_j = \omega_1$ for $j = 6, 7, 8$, $\omega_j = \omega_2$ for $j = 9$.

The matrix elements of V , on the other hand, are most simply calculated in the $|AM_L\rangle$ representation. In this representation the colliding system gives rise to a $^3\Sigma$ and a $^3\Pi$ state. Thus assuming that the molecular energy curves V_Σ and V_Π corresponding to the Σ and Π states are known, the matrix elements occurring in (6) may be determined (details will be given elsewhere). The 9 coupled equations of (6) separate into a system of 5 equations (j odd)

and a system of 4 equations (j even). Setting

$$\alpha = (V_\Sigma + V_\Pi)/2 \quad (7)$$

$$\beta = \exp(2i\phi)(V_\Pi - V_\Sigma)/2 \quad (9)$$

$$\gamma = V_\Pi \quad (10)$$

$$\lambda_1 = \exp(-i\omega_1 t) \quad \lambda_2 = \exp(-i\omega_2 t) \quad (11)$$

where ϕ is the angle between the molecular axis OZ at time t and the molecular axis at $t = -\infty$, we obtain

$$i \dot{a}_j = \sum_{k=1}^9 V'_{jk} a_k \quad j, k \text{ odd} \quad (12)$$

$$i \dot{a}_j = \sum_{k=2}^8 \frac{1}{2} V''_{jk} a_k \quad j, k \text{ even} \quad (13)$$

where the elements of V'_{jk} and V''_{jk} are as follow

$j \backslash k$	1	3	5	7	9
1	α	$\beta^* \lambda_1^2 / 6$	0	$-\beta^* \lambda_1^* \lambda_2 / 2$	$\beta^* \lambda_2^* \lambda_1 / 3$
3	$\beta^* \lambda_1^2 / 6$	$(\alpha + 2\gamma) / 3$	$\beta^* \lambda_1^* \lambda_2 / 6$	0	$2(\alpha - \gamma) \lambda_2^* \lambda_1 / 3$
5	0	$\beta^* \lambda_1^2 / 6$	α	$\beta \lambda_1^* \lambda_2 / 2$	$\beta \lambda_2^* \lambda_1 / 3$
7	$-\beta \lambda_1^* \lambda_2 / 2$	0	$\beta^* \lambda_1^* \lambda_2 / 2$	α	0
9	$\beta \lambda_2^* \lambda_1 / 3$	$2(\alpha - \gamma) \lambda_2^* \lambda_1 / 3$	$\beta^* \lambda_2^* \lambda_1 / 3$	0	$(2\alpha + \gamma) / 3$

$j \backslash k$	2	4	6	8
2	$(\gamma + \alpha)$	β^*	$(\alpha - \gamma) \lambda_1^*$	$-\beta^* \lambda_1^*$
4	β	$(\alpha + \gamma)$	$\beta \lambda_1^*$	$(\gamma - \alpha) \lambda_1^*$
6	$(\alpha - \gamma) \lambda_1$	$\beta^* \lambda_1$	$(\alpha + \gamma)$	$-\beta^*$
8	$-\beta \lambda_1$	$(\gamma - \alpha) \lambda_1$	$-\beta$	$\alpha + \gamma$

The cross sections of interest may be obtained by the usual methods from solutions of (12) and (13) corresponding to the following boundary conditions

- i) $a_9 = 1 \quad a_1 = a_3 = a_5 = a_7 = 0$
- ii) $a_7 = 1 \quad a_1 = a_3 = a_5 = a_9 = 0$
- iii) $a_6 = 1 \quad a_2 = a_4 = a_8 = 0$
- iv) $a_8 = 1 \quad a_2 = a_4 = a_6 = 0$. (16)

Since in this work, we are primarily concerned with low energy collisions, the cross sections are determined by the long-range behaviour of V_Σ and V_Π . Using the multipole expansion of V in inverse powers of R , the first non-zero term is the quadrupole term, which yields

$$V_\Sigma = -\frac{2}{5} \frac{\langle r_i^2 \rangle}{R^3}, \quad (17)$$

$$V_\Pi = \frac{1}{5} \frac{\langle r_i^2 \rangle}{R^3}, \quad (18)$$

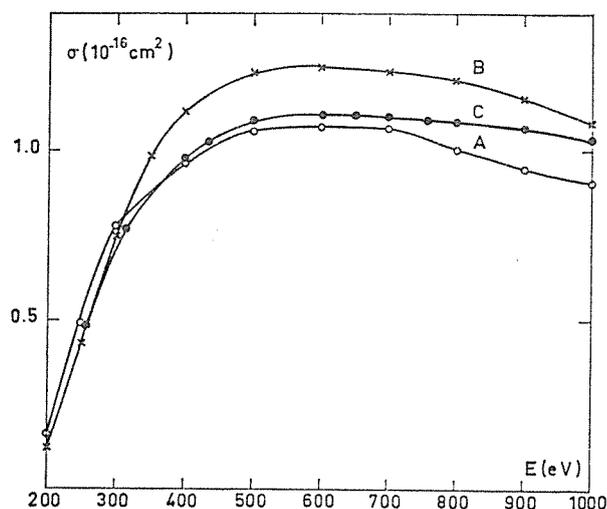


Fig. 5. Cross sections σ , for ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ transitions in Fe XIV due to proton collisions, as a function of the barycentric energy E . Curve A, our results, curve B, results of Bely and Faucher (1970), curve C results of Seaton (1964)

where $\langle r_i^2 \rangle$ is the average value of the square of the radius of a p electron in the $(p^2) {}^3P$ level. If the quadrupole term (17), (18) is the only term retained, then Eqs. (12) and (13) reduce to those of Bahcall and Wolf, who expanded $\Psi(r, t)$ using a purely atomic basis. However, the use of the molecular expansion is to be preferred, since it is a trivial matter to incorporate improved potential energy curves in subsequent calculations. In particular, it is not evident how otherwise we can take account of exchange forces.

In similar way, in case of p configuration, the colliding system gives rise to a ${}^2\Sigma$ and a ${}^2\Pi$ molecular state. We obtain two sets of three coupled equations that have been given by Nikitin (1965). The asymptotic values of V_Σ and V_Π are given by Eqs. (17) and (18).

Calculations and Results

The values of $\langle r_i^2 \rangle$ for O III, N II, Si IX have been taken from Nussbaumer (1971) while those for Fe XIII, Fe XIV were computed using the program of Eissner and Nussbaumer (1969). The fine structure energies are taken from Eriksson (1958) for N II and from Moore (1952) for all other ions. The coupled equations were solved by numerical techniques developed by Masnou-Seeuws (1970). The accuracy of the computed cross sections is better than 1%. Typical

computing time on the IBM 360-65 of the Centre de Calcul de l'I.N.A.G. Meudon is 1 minute per cross section at a given energy.

The results are presented in Figs. 1–4. The general features are the same for all ions investigated, a sharp threshold and a flat maximum. The three points calculated by Bahcall and Wolf in the case of N II agree with our results to within 30%.

The energy range chosen in these calculations is such as to ensure the validity of the physical assumptions made. For example, as the energy increases, the colliding systems for small impact parameters approach so closely that the use of (17) and (18) becomes invalid.

For comparison purposes, we have computed excitation cross sections of the ${}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$ transitions in Si IV and Fe XIV. In the case of Si IV our results agree with those of Reid and Schwartz, 1969, to within 1%. As for Fe XIV, it is interesting to compare our exact numerical results with those of Seaton (1963) and Bely and Faucher, 1970, obtained using modified perturbation treatments. Fig. 5 shows that Seaton's procedure to ensure that the transition probability for a given impact parameter never exceeds unity, is quite successful.

Details of the calculations as well as results for other ions will be given elsewhere.

Acknowledgements. The authors wish to thank R. Gayet, F. Joly, H. Nussbaumer and S. Sahal-Bréchet for helpful discussions. They also wish to express their gratitude to P. Faucher and O. Bely for sending detailed results of their calculations on Fe XIV and other ions of p configuration.

References

- Bahcall, J.N., Wolf, R.A. 1968, *Ap. J.* **152**, 701.
- Bely, O., Faucher, P. 1970, *Astr. Astrophys.* **6**, 88.
- Eissner, W., Nussbaumer, H. 1969, *J. Phys. B*, **2**, 1028.
- Eriksson, K.B.S. 1958, *Ark. Fys.* **13**, 322.
- Masnou-Seeuws, F. 1970, *J. Phys. B*, **3**, 1437.
- Moore, C.E. 1952, *N. B. S. Circ.* N° 467.
- Nikitin, E.E. 1965, *J. chem. Phys.* **43**, 744.
- Nussbaumer, H. 1971, *Ap. J.* **166**, 411.
- Reid, R.H., Schwartz, J.H. 1969, VI ICPEAC, The MIT Press, p. 236.
- Seaton, M.J. 1964, *Mon. Not. R. astr. Soc.* **127**, 191.

F. Masnou-Seeuws
Département d'Astrophysique Fondamentale
Observatoire de Paris
F-92 Meudon, France

R. McCarroll
Laboratoire d'Astrophysique
Université de Bordeaux I
F-33 Talence, France

A P P E N D I C E I

Différentes bases possibles et changements de couplage - Cas du système alcalin 2P - gaz rareA) Découplage du moment orbital et du spin

$$|JM\rangle = \sum_{\substack{LM_L \\ SM_S}} \langle LSM_L M_S | JM \rangle |LM_L\rangle |SM_S\rangle$$

Nous avons pris les conventions de Messiah pour la phase des coefficients de Clebsch-Gordan ($\langle j_1 j_2 j_1 j_2 | j_1 + j_2 j_1 + j_2 \rangle = 1$), ce qui revient à définir les états $|\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$ et $|\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$ avec un signe opposé à celui de Nikitin (1965). Nous notons les états $|1M_L\rangle | \frac{1}{2} M_S \rangle$ en surmontant la valeur de M_L du signe + ou - selon que $M_S = + \frac{1}{2}$ ou $- \frac{1}{2}$.

$$\begin{aligned}
 (A1) \quad & |\frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle = |1^+\rangle \\
 & |\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |0^+\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |\bar{1}\rangle \\
 & |\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |\bar{0}\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} |-\bar{1}^+\rangle \\
 & |\frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle = |-\bar{1}\rangle \\
 & |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle = -\sqrt{\frac{1}{3}} |0^+\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |\bar{1}\rangle \\
 & |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} |\bar{0}\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |-\bar{1}^+\rangle
 \end{aligned}$$

Donc la matrice de passage entre la représentation $|JM\rangle$ et la représentation $|LM_L\rangle |SM_S\rangle$ s'écrit :

(A2)

$$M =$$

	\dagger	\dagger_0	$\bar{1}$	$\bar{0}$	$-\dagger$	$-\bar{1}$
$\frac{3}{2} \frac{3}{2}$	1	0	0	0	0	0
$\frac{3}{2} \frac{1}{2}$	0	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	0	0
$\frac{3}{2} - \frac{1}{2}$	0	0	0	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0
$\frac{3}{2} - \frac{3}{2}$	0	0	0	0	0	1
$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	0	0	0
$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	0	0	0	$+\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	0

Il est alors possible d'en déduire la matrice représentative de $\vec{A}_L \vec{S}$ dans la base $|LM_L\rangle |SM_S\rangle$

(A3)

	$\Pi_{3/2}$	Σ	$\Pi_{1/2}$	Σ	$\Pi_{1/2}$	$\Pi_{3/2}$
	\dagger	\dagger_0	$\bar{1}$	$\bar{0}$	$-\dagger$	$-\bar{1}$
\dagger	$\frac{A}{2}$	0	0	0	0	0
\dagger_0	0	0	$+\frac{A\sqrt{2}}{2}$	0	0	0
$\bar{1}$	0	$+\frac{A\sqrt{2}}{2}$	$-\frac{A}{2}$	0	0	0
$\bar{0}$	0	0	0	0	$\frac{A\sqrt{2}}{2}$	0
$-\dagger$	0	0	0	$\frac{A\sqrt{2}}{2}$	$-\frac{A}{2}$	0
$-\bar{1}$	0	0	0	0	0	$\frac{A}{2}$

Les éléments de matrice de L_Y entre états $|1 M_L\rangle$ sont alors faciles à calculer

$$\begin{aligned}
 \langle 1 | L_Y | 0 \rangle &= -\frac{i}{2} \langle 1 | L^+ | 0 \rangle = -\frac{i}{2} \sqrt{2} \\
 \langle 0 | L_Y | -1 \rangle &= -\frac{i}{2} \sqrt{2} \\
 \langle 0 | L_Y | 1 \rangle &= +\frac{i}{2} \langle 0 | L^- | 1 \rangle = +\frac{i}{2} \sqrt{2} \\
 \langle -1 | L_Y | 0 \rangle &= +\frac{i}{2} \sqrt{2}
 \end{aligned}
 \tag{A4}$$

Pour un spin $\frac{1}{2}$, la matrice de $S_Y = \frac{1}{2}\sigma_Y$ (voir Messiah p. 466)

$$\begin{aligned}
 \langle + | S_Y | - \rangle &= -\frac{i}{2} \\
 \langle - | S_Y | + \rangle &= +\frac{i}{2}
 \end{aligned}
 \tag{A5}$$

Il est alors facile de calculer la matrice \hat{S} dans le cas du mécanisme 1 : si $U_1(t_2, t_1)$ est l'opérateur d'évolution en représentation $|LM_L\rangle |SM_S\rangle$ et $U(t_2, t_1)$ l'opérateur en représentation $|JM\rangle$,

$$U(t_2, t_1) = M U_1(t_2, t_1) M^{-1}$$

B) Changements du système de référence

Nous avons été conduits à utiliser des états de base liés aux deux trièdres $Oxyz$ et $OXYZ$ (voir figure 2.1). La rotation qui amène le trièdre $Oxyz$ sur $OXYZ$ est définie par les angles d'Euler $\psi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}$ (pour la définition des angles d'Euler, voir Messiah ch. XIII).

Un point M ayant pour coordonnées x_1, y_1, z_1 dans le trièdre $Oxyz$ aura pour coordonnées X_1, Y_1, Z_1 dans $OXYZ$. On a la relation

$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -\sin\psi & 0 & \cos\psi \\ \cos\psi & 0 & \sin\psi \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ Y_1 \\ Z_1 \end{pmatrix} = R_1 \begin{pmatrix} X_1 \\ Y_1 \\ Z_1 \end{pmatrix}
 \end{aligned}
 \tag{A6}$$

B1 - Cas d'un moment angulaire $L = 1$

Les harmoniques sphériques que nous utilisons étant d'ordre 1 ($L = 1$) se transforment dans une rotation comme les composantes d'un vecteur, et il est aisé de définir des combinaisons linéaires des Y_{1M_L} qui se transforment comme les coordonnées $X Y Z$.

Définissant les états :

$$\begin{aligned}
 |ip_X\rangle &= -\frac{i}{\sqrt{2}} \left(|1\ 1\rangle - |1\ -1\rangle \right) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} iX \\
 (A7) \quad |p_Y\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} \left(|1\ 1\rangle + |1\ -1\rangle \right) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} Y \\
 |p_Z\rangle &= |10\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} Z
 \end{aligned}$$

nous aurons pour les états $|ip_X\rangle$, $|p_Y\rangle$, $|p_Z\rangle$ la même loi de transformation que pour X, Y, Z , ce qui, en utilisant les relations (A6) et (A7) nous donne la définition des états $|Lm_L\rangle$ en fonction des $|ip_X\rangle$, $|p_Y\rangle$, $|p_Z\rangle$

$$\begin{aligned}
 |1\rangle &= -\frac{e^{i\varphi}}{\sqrt{2}} \left(|p_Z\rangle + |ip_X\rangle \right) \\
 (A8) \quad |0\rangle &= |p_Y\rangle \\
 |-1\rangle &= \frac{e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} \left(|p_Z\rangle - |ip_X\rangle \right)
 \end{aligned}$$

Il est alors aisé, en utilisant les relations A2, de définir la matrice P de passage de la représentation $|Jm\rangle$ à la représentation $|i\bar{p}_X\rangle$, $|p_Y^+\rangle$, $|\bar{p}_Z\rangle$, $|ip_X^+\rangle$, $|\bar{p}_Y\rangle$, $|p_Z^+\rangle$ (le signe + ou - indique que $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$).

(A9) $P_1 =$

	$i\bar{p}_X$	^+p_Y	\bar{p}_Z	i^+p_X	\bar{p}_Y	^+p_Z
$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$-\frac{e^{-i\psi}}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{e^{-i\psi}}{\sqrt{3}}$	0	0	0
$\frac{3}{2} \frac{1}{2}$	$-\frac{e^{-i\psi}}{\sqrt{6}}$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	$-\frac{e^{-i\psi}}{\sqrt{6}}$	0	0	0
$\frac{3}{2} - \frac{3}{2}$	$-\frac{e^{i\psi}}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{e^{i\psi}}{\sqrt{2}}$	0	0	0
$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	0	0	0	$\frac{e^{i\psi}}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{e^{i\psi}}{\sqrt{3}}$
$\frac{3}{2} - \frac{1}{2}$	0	0	0	$-\frac{e^{i\psi}}{\sqrt{6}}$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	$\frac{e^{i\psi}}{\sqrt{6}}$
$\frac{3}{2} \frac{3}{2}$	0	0	0	$-\frac{e^{-i\psi}}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{e^{-i\psi}}{\sqrt{2}}$

B2 - Cas général

Dans le cas où le moment angulaire n'est pas égal à 1, on utilise les matrices D pour calculer la transformation des états $|Lm_L\rangle$ (ou $|Sm_S\rangle$) dans la rotation considérée

$$(A10) \quad |LM_L\rangle = \sum_{m_L} D_{m_L M_L}^L(\psi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}) |Lm_L\rangle$$

(Cf. de Shalit-Talmi, p. 512).

Dans l'exemple que nous avons choisi, si N est la matrice de passage de $|LM_L\rangle$ à $|ip_X\rangle, |p_Y\rangle, |p_Z\rangle$

$$(A11) \quad N = \begin{matrix} & & ip_Y & p_Y & p_Z \\ \begin{matrix} 1 \ 1 \\ 1 \ 0 \\ 1 \ -1 \end{matrix} & = & \begin{matrix} -\frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \end{matrix} \end{matrix}$$

$$(A12) \quad P_1 = M D^1 \left(\psi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right) N$$

Très généralement, si N est la matrice de passage de la représentation $|LM_L\rangle |Sm_S\rangle$ à $|LM_L; \pm\rangle |Sm_S\rangle$, et si $U_3(t_2, t_1)$ est la matrice représentant l'opérateur d'évolution dans cette dernière représentation, on a en représentation $|Jm\rangle$

$$U(t_2, t_1) = M D^L \left(\psi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right) N U_3(t_2, t_1) N^{-1} D^{L^{-1}} \left(\psi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right) M^{-1}$$

Mais comme dans le cas b de Hund* $N U_3(t_2, t_1) N^{-1} = U_3(t_2, t_1)$ (à cause de la dégénérescence entre états $+M_L$ et $-M_L$) on peut également écrire

$$U(t_2, t_1) = M D^L \left(\psi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right) U_3(t_2, t_1) D^L \left(\psi, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right) M^{-1} = P U_3(t_2, t_1) P^{-1}$$

où P est défini comme au chapitre III §A4.

Remarque : La définition que nous donnons pour les matrices D est identique à celle de Messiah. Le point de vue est différent. Il revient en effet au même de considérer une rotation du système de référence ou la rotation inverse du vecteur d'état.

- si nous passons du système de référence $Oxyz$ au système $OXYZ$ par rotation d'angles d'Euler $\psi, \pi/2, \pi/2$, nous définissons de nouveaux états de base $|LM_L\rangle$ qui s'expriment en fonction des anciens (référentiel $Oxyz$) par la relation A8

- au contraire, Messiah considère un vecteur d'état $|LM_L\rangle$ dans le référentiel $OXYZ$ et lui fait subir la rotation d'angles d'Euler α, β, γ . Cela revient donc à faire subir la rotation inverse au référentiel, donc à transformer $OXYZ$ en $Oxyz$. Le transformé du vecteur $|LM_L\rangle$ est alors $e^{-i\alpha L_Z} e^{-i\beta L_Y} e^{-i\gamma L_Z} |LM_L\rangle$, ce qui redonne la relation A10.

* C'est-à-dire lorsqu'on néglige les éléments non diagonaux du hamiltonien, et donc que $U_3(t_2, t_1)$ est diagonal.

A P P E N D I C E III

Anisotropie

Soit un opérateur s'écrivant $Q = aI + bJ$ dans une représentation donnée, où I est la matrice unité et J une matrice dont tous les éléments sont nuls sauf un élément diagonal

$$J_{ij} = 0 \quad \forall i \neq k \quad \forall j \neq k \quad J_{kk} = 1$$

a et b sont des scalaires. Q est donc diagonal dans la représentation considérée. Si on change de représentation à l'aide d'une matrice unitaire M , la matrice représentative de Q s'écrira :

$$\begin{aligned} M Q M^{-1} &= a M I M^{-1} + b M J M^{-1} \\ &= aI + bK \end{aligned}$$

La matrice aI est diagonale ; la matrice K n'est pas diagonale en général

$$K_{ij} = M_{ik} M_{kj}^{-1} \neq 0 \text{ en général}$$

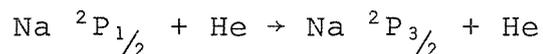
L'opérateur V en représentation moléculaire peut s'écrire, dans le sous-ensemble de 3 états $|\bar{p}_X\rangle, |\bar{p}_Y\rangle, |\bar{p}_Z\rangle$ par exemple, $V_{II}I + (V_{\Sigma} - V_{II})J$. La matrice de V en représentation moléculaire est diagonale. Si $V_{\Sigma} - V_{II} = 0$, l'opérateur V sera diagonal dans les autres représentations : on dit que le potentiel est *isotrope*. Au contraire, si $V_{\Sigma} - V_{II} \neq 0$, V ne sera pas diagonal dans les autres représentations et les éléments non diagonaux seront proportionnels à $V_{\Sigma} - V_{II}$. On dit alors que le potentiel est *anisotrope*.

De même si entre les instants t_1 et t_2 l'opérateur d'évolution dans une représentation $|LM_L\rangle|SM_S\rangle$ (cas a) ou $|LM_L\rangle|Sm_S\rangle$ (cas b) est diagonal, et de la forme

$$\exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} V_{II} dt\right\} I + \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} (V_{\Sigma} - V_{II}) dt\right\} J$$

A P P E N D I C E IV

Nous donnons un tiré à part de notre article de 1970. L'étude de la transition de structure fine



a été faite en considérant

$$\sigma_{\text{sens}}\left(\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}\right) = \sigma\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \frac{1}{2}\right) + \sigma\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\right)$$

alors que, nous l'avons vu

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{sens}}\left(\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} & \left[\sigma\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \frac{1}{2}\right) + \sigma\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\right) + \sigma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\right) \right. \\ & \left. + \sigma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2} \frac{3}{2}\right) \right] \end{aligned}$$

La variation en fonction de la température a été donnée, les résultats sont comparés à ceux du cas adiabatique et la méthode numérique est exposée en détail.

- Pascale, J., 1969, Rapport interne du CEA, PA. PIEL/RT 315
- Piacentini, R., 1972, Thèse, Université de Paris VI
- Pimbert, M., 1972, Thèse, Orsay
- Pimbert, M., Rocchiccioli, J.L., Cuvelier, J., 1970, C.R. Acad. Sc. 270,
B 684
- Pitre, J., Krause, L., 1967, Can. J. Phys. 45, 2671
- Reid, R.H.G., Dalgarno, A., 1969, Phys. Rev. Let. 22, 1029
- Reid, R.H.G., Dalgarno, A., 1970, Chem. Phys. Let. 6, 85
- Roueff, E., 1970, Astron. & Astrophys. 7, 4
- Roueff, E., 1972, J. Phys. B, L 79
- Seaton, M.J., 1958, Month. Not. Roy. Ast. Soc. 118, 504
- Shakeshaft, R., Macek, J., 1972, J. Phys. B, L 63-L 66
- Shakeshaft, R., 1972, J. Phys. B : Atom. molec. Phys. 5, 559-70
- Smirnov, B.M., 1967, J. Exp. Theoret Phys. (USSR) 51, 466, Sov. Phys.
JETP 24, 314
- Smith, F.T., 1969, Phys. Rev. 179, 111
- Spitzer, L., 1968, Diffuse matter in space, New-York, Interscience
- Wood, R.W., 1914, Phil. Mag. 27, 1018
- Zembekov, A.A., Nikitin, E.E., 1971, Chem. Phys. Let. 9, 213

Fine-structure transitions in sodium-rare-gas collisions

F. MASNOU-SEEUWS

Département de Physique, Observatoire de Paris, 92-Meudon, France

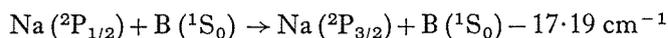
MS. received 5th June, 1970

Abstract. An impact-parameter treatment is used to obtain cross sections for reactions such as $\text{Na } ^2\text{P}_{1/2} + \text{He} \rightarrow \text{Na } ^2\text{P}_{3/2} + \text{He}$. The coupled equations with and without rotational coupling are numerically solved. The relation between this work and the Landau Zener formula is discussed. It is shown that rotational coupling cannot be neglected even at low velocities.

The effect of repulsive exchange interaction is shown to be much more important, at temperatures exceeding 400 K, than Van der Waals interaction for Na-He collisions. At 400 K, the cross sections are 78 \AA^2 for Na-He, 68 \AA^2 for Na-Ne and 62 \AA^2 for Na-Ar.

1. Introduction

In this work, we shall consider transitions between fine-structure levels of alkali atoms in collision with rare gases. A typical reaction is



where B is the rare gas. We shall restrict our study to those temperatures for which the mean kinetic energy of the particles is much larger than the fine-structure splitting.

At low velocity ($T \ll 400 \text{ K}$) the reaction rate is controlled by distant encounters where the main part of the interaction between the two atoms is the long range Van der Waals attraction; see for example the works of Callaway and Bauer (1965), Kumar and Callaway (1968), and more recently Reid and Dalgarno (1969). On the other hand, at greater velocities, Nikitin (1965) has shown that the reaction is governed by the repulsive exchange interaction, varying as $\exp(-\alpha R)$, the collisions at intermediate distances ($10a_0 < R < 15a_0$) becoming more efficient.

However, Nikitin's analytical treatment of the problem is developed at the expense of many additional approximations and it is therefore of interest to obtain a numerical solution of his equations.

We shall adopt the physical model of Nikitin, in which we consider an alkali atom composed of a core and an excited p electron. The presence of a rare-gas atom at a distance R is equivalent to an induced electric dipole at distance R . The problem then reduces to a one-electron problem. The total Hamiltonian is

$$H = H_A + H_B + V_{AB} + W$$

where H_A and H_B are respectively the electrostatic Hamiltonians of the alkali and of the rare gas, V_{AB} is the electric interaction between them and W is the spin-orbital coupling of the alkali.

For sufficiently large R , $W \gg V_{AB}$, and the orbital momentum L of the electron is coupled with the spin S . The Hamiltonian is diagonal in the $|J, M_J\rangle$ representation and we may define the fine-structure splitting $\hbar\omega$ by the relation

$$\hbar\omega = \langle ^2\text{P}_{3/2} | W | ^2\text{P}_{3/2} \rangle - \langle ^2\text{P}_{1/2} | W | ^2\text{P}_{1/2} \rangle. \quad (1)$$

At smaller values of R , $V_{AB} \gg W$, and L becomes coupled with the electric field along the internuclear axis. The eigenstates are then the molecular $|\Sigma\rangle$ and $|\Pi\rangle$

states, the splitting between them being $\hbar f(R)$ according to the relation

$$f(R) = \frac{1}{\hbar} (\langle \Sigma | V_{AB} | \Sigma \rangle - \langle \Pi | V_{AB} | \Pi \rangle) = \frac{1}{\hbar} (H_{\Sigma} - H_{\Pi}) \quad (2)$$

where

$$H_{\Sigma} = \langle \Sigma | H_A + H_B + V_{AB} | \Sigma \rangle, \quad H_{\Pi} = \langle \Pi | H_A + H_B + V_{AB} | \Pi \rangle.$$

We have used the same expression for $f(R)$ as Nikitin (1965)

$$f(R) = 0.1 R^{2.2} \exp(-0.94 R).$$

We shall use, except when otherwise stated, atomic units, the velocity unit being the classical electron velocity in the first Bohr orbit, that is $v_0 = 2.18 \times 10^8 \text{ cm s}^{-1}$.

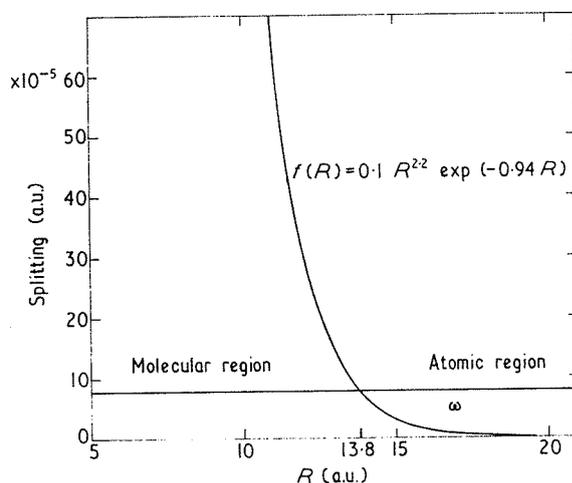


Figure 1. Variation of the splitting between $|\Sigma\rangle$ and $|\Pi\rangle$ states as a function of the internuclear distance R . For $R \gg 13.8$ the orbital momentum L is coupled to the spin S and we use a $|JM_J\rangle$ representation. For $R \ll 13.8$, L is coupled to the electric field along the internuclear axis and we use a molecular $|LM_L SM_S\rangle$ representation.

Figure 1 shows the change of coupling to take place in a very narrow region around $R = 14a_0$.

2. Three-state approximation

2.1. Coupled equations

Assuming rectilinear trajectories, the impact parameter ρ , the relative velocity v of the two atoms, the distance R between the alkali and the rare gas are related to time t by $R = \rho + vt$. We introduce two frames of references (see figure 2):

- (i) A fixed frame $0xyz$ for atomic representation $|JM_J\rangle$. The quantization axis $0z$ is perpendicular to the collision plane; $0x$ is parallel to $-v$.
- (ii) A rotating frame $0XYZ$ for molecular representation $|L, M_L, S, M_S\rangle$; $0Y$ is identical to $0z$; $0Z$ is the internuclear axis; $\phi = (0x, 0Z)$.

Because of its symmetry in a reflection through any plane containing the internuclear axis, the interaction V_{AB} leaves unchanged the subgroups

$$\begin{array}{lll} |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle, & |\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle, & |\frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle & \text{on the one hand,} \\ |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle, & |\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle, & |\frac{3}{2} + \frac{3}{2}\rangle, & \text{on the other hand.} \end{array}$$

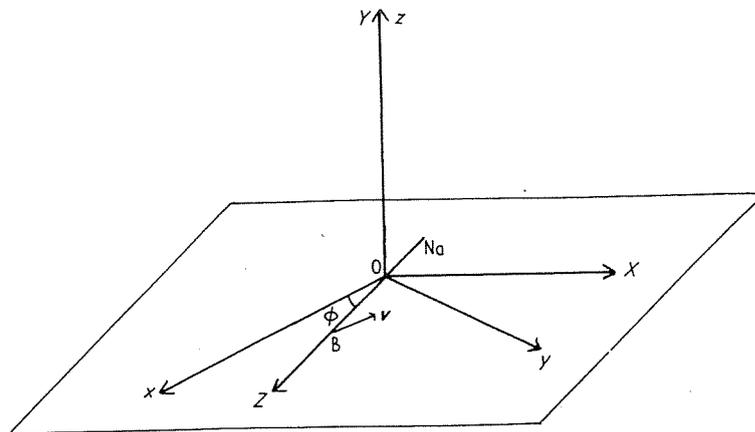


Figure 2. The two coordinate systems. OZ is the internuclear axis between atoms Na and B . $Oxyz$ is the fixed frame and $OXYZ$ is the rotating frame.

We change the representation with the aid of the following relations:

$$\begin{aligned} |\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \{ \exp(i\phi) |ip_x\rangle + |p_y\rangle + \exp(i\phi) |p_z\rangle \} \\ |\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ -\frac{1}{\sqrt{2}} \exp(i\phi) |ip_x\rangle + \sqrt{2} |p_y\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \exp(i\phi) |p_z\rangle \right\} \\ |\frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ -\exp(-i\phi) |ip_x\rangle + \exp(-i\phi) |p_z\rangle \} \end{aligned} \tag{3}$$

where $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$ and $|p_z\rangle$ are related to $|LM_L SM_S\rangle$ states by the relations

$$\begin{aligned} |ip_x\rangle &= -\frac{i}{\sqrt{2}} (|1 \ 1 \ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle - |1 - 1 \ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle) \\ |p_y\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} (|1 \ 1 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\rangle + |1 - 1 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\rangle) \\ |p_z\rangle &= |1 \ 0 \ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle \end{aligned} \tag{4}$$

the quantization axis being OZ for L and Oz for S . Thus, $|ip_x\rangle$ and $|p_y\rangle$ are Π states and $|p_z\rangle$ is a Σ state. The spin vector is parallel to the fixed axis Oz in the case of the state $|p_y\rangle$ and antiparallel in the case of the states $|ip_x\rangle$ and $|p_z\rangle$.

Then we may write the wave function, for a given impact parameter ρ , in the atomic representation as

$$\Psi = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \left(\frac{H_{\Sigma} + 2H_{\Pi}}{3} + W_0\right) dt\right\} \left\{b_1 \left|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right\rangle + b_2 \left|\frac{3}{2} \frac{1}{2}\right\rangle \exp(-i\omega t) + b_3 \left|\frac{3}{2} -\frac{3}{2}\right\rangle \exp(-i\omega t)\right\} \quad (5)$$

where

$$W_0 = \langle {}^2P_{1/2} | W | {}^2P_{1/2} \rangle$$

or, in the molecular representation as

$$\Psi = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t W_0 dt\right) \left\{ (A |ip_x\rangle + B |p_y\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t H_{\Pi} dt\right) + C |p_z\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t H_{\Sigma} dt\right) \right\}. \quad (6)$$

From the Schrödinger equation, we obtain three coupled equations

$$\begin{aligned} ib_1 &= -f \left\{ \frac{1}{3\sqrt{2}} \exp(-i\omega t) b_2 - \frac{1}{\sqrt{6}} \exp(-i\omega t - 2i\phi) b_3 \right\} \\ ib_2 &= -f \left\{ \frac{1}{3\sqrt{2}} \exp(i\omega t) b_1 + \frac{1}{6} b_2 + \frac{1}{2\sqrt{3}} \exp(-2i\phi) b_3 \right\} \\ ib_3 &= -f \left\{ -\frac{1}{\sqrt{6}} \exp(i\omega t + 2i\phi) b_1 + \frac{1}{2\sqrt{3}} \exp(2i\phi) b_2 - \frac{1}{6} b_3 \right\} \end{aligned} \quad (7)$$

with initial conditions

$$b_1(-\infty) = 1, \quad b_2(-\infty) = 0, \quad b_3(-\infty) = 0. \quad (8)$$

We also define

$$P(\rho) = |b_2|^2 + |b_3|^2 \quad \text{and} \quad \sigma = 2\Pi \int_0^{\infty} P(\rho) \rho d\rho.$$

2.2. Numerical method

At low velocities, system (7) is difficult to solve with straightforward numerical techniques, since the coupling term is a rapidly varying function of time, giving rise to rapidly oscillating terms in the solution, proportional to $\exp\left(\frac{1}{6}i \int_{-\infty}^t f dt\right)$. In order to avoid this difficulty, it is convenient to introduce a new variable u defined as

$$u = \frac{1}{6} \int_{-\infty}^t f dt = \frac{1}{6\hbar} \int_{-\infty}^t (H_{\Sigma} - H_{\Pi}) dt \quad (9)$$

which is the phase of the oscillating term.

Setting $\lambda = \exp(i\omega t)$ and $\mu = \exp(2i\phi)$, system (7) becomes

$$i \frac{d}{du} \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -\sqrt{2}\lambda^* & \sqrt{6}\lambda^*\mu^* \\ -\sqrt{2}\lambda & -1 & -\sqrt{3}\mu^* \\ \sqrt{6}\lambda\mu & -\sqrt{3}\mu & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{bmatrix}. \quad (10)$$

If the following condition is fulfilled

$$f \gg \omega \quad \text{and} \quad f \gg \frac{d\phi}{dt} \quad (11)$$

then λ and μ may be considered as constant and equation (9), to a first approximation, as a differential equation with constant coefficients. This consideration leads us to diagonalize the matrix, which is equivalent to changing representation and writing the equation in the molecular representation. The three eigenvalues are $A\exp(2iu)$, $B\exp(2iu)$, $C\exp(-4iu)$; A , B and C having been defined in equation (6) as the projections of the state vector on molecular $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$ and $|p_z\rangle$ states. Thus setting

$$\mathbf{V}_A = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{bmatrix} \quad \mathbf{M} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} \exp(-i\phi) & 1 & \exp(-i\phi) \\ -\frac{\lambda}{\sqrt{2}} \exp(-i\phi) & \sqrt{2}\lambda & -\frac{\lambda}{\sqrt{2}} \exp(-i\phi) \\ -\frac{\lambda\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \exp(i\phi) & 0 & \frac{\lambda\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \exp(i\phi) \end{bmatrix} \quad (12)$$

$$\mathbf{V}_M = \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \end{bmatrix} \quad \mathbf{T} = \begin{bmatrix} \exp(2iu) & 0 & 0 \\ 0 & \exp(2iu) & 0 \\ 0 & 0 & \exp(-4iu) \end{bmatrix}$$

we may write

$$\mathbf{V}_A = \mathbf{MTV}_M \quad (13)$$

We may then construct a step by step method:

(i) In a short time interval dt , we assume A , B and C to be constant as well as \mathbf{M} ; u increases by du

$$\mathbf{V}_A(t+dt) = \mathbf{M}(t)\mathbf{T}(t+dt)\mathbf{V}_M(t) \quad (14)$$

(ii) Then, at time $t+dt$, we readjust the values of A , B and C

$$\mathbf{V}_M(t+dt) = \mathbf{T}^{-1}(t+dt)\mathbf{M}^{-1}(t+dt)\mathbf{V}_A(t+dt) \quad (15)$$

The physical interpretation of our method is obvious. The molecular states are free to evolve during time dt , neglecting the coupling due to spin-orbit interaction and to the rotation of the axis. Then, we suddenly introduce the variation of angle ϕ and spin-orbital coupling, without changing the state of the system, which enables us to readjust the projections on to molecular states.

2.3. The two-state approximation

In the case of low velocities, if the rotation of the internuclear axis OZ is slow, Nikitin takes this axis as a quantization axis for the $|JM_J\rangle$ states. In this representation, only two states are coupled, $|\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$ and $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$. In fact, the two-state approximation can also be derived as a low-velocity approximation of equation (7). Writing equation (7) in molecular representation, we find

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \end{bmatrix} = i \frac{d\phi}{dt} \begin{bmatrix} 0 & 0 & \exp(-6iu) \\ 0 & 0 & 0 \\ \exp(6iu) & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \end{bmatrix} - \frac{i\omega}{3} \begin{bmatrix} 2 & -\exp(i\phi) & -\exp(-6iu) \\ -\exp(-i\phi) & 2 & -\exp(-i\phi)\exp(-6iu) \\ -\exp(6iu) & -\exp(i\phi)\exp(6iu) & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \end{bmatrix} \quad (16)$$

If $d\phi/dt \ll \omega$, we may neglect the first term in equation (16). Setting $D = \{A + \exp(i\phi)B\}/\sqrt{2}$ and $E = \{A - \exp(i\phi)B\}/\sqrt{2}$, system (16) breaks into two coupled equations (17) and a single equation for E , $|E|^2$ remaining constant:

$$\begin{aligned}\frac{dC}{dt} &= -\frac{i\omega}{3} \{-\sqrt{2} \exp(6iu)D + 2C\} \\ \frac{dD}{dt} &= -\frac{i\omega}{3} \{D - \sqrt{2} \exp(-6iu)C\}.\end{aligned}\quad (17)$$

Consequently, the Σ state $|p_z\rangle$ is coupled only to one Π state,

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{|ip_x\rangle + \exp(-i\phi)|p_y\rangle$$

it is then possible to show that the direction of the spin vector is parallel to the internuclear axis OZ .

In the atomic representation, setting

$$c_2 = \frac{1}{2}\{b_2 - \sqrt{3} \exp(-2i\phi)b_3\} \exp(2iu)$$

equations (17) and (8) become

$$\begin{aligned}ib_1 &= \frac{\sqrt{2}}{3} f \exp\left(-i\omega t - \frac{1}{3}i \int_{-\infty}^t f dt\right) c_2 \\ ic_2 &= \frac{\sqrt{2}}{3} f \exp\left(i\omega t + \frac{1}{3}i \int_{-\infty}^t f dt\right) b_1.\end{aligned}\quad (19)$$

If initial conditions (8) are fulfilled, $b_1(-\infty) = 0$, $c_2(-\infty) = 0$, $|c_2|^2 = |b_2|^2 + |b_3|^2$ and $P(\rho) = |c_2(+\infty)|^2$, so that equation (19) is equivalent to Nikitin's equation (9). We have solved equation (19) with the numerical method we already referred to. Note that with these initial conditions, if $d_2 = \frac{1}{2}\{\sqrt{3}b_2 - \exp(-2i\phi)b_3\}$, then $d_2(-\infty) = 0$ and $|d_2|^2$ stays very small throughout the collision which implies that

$$|b_2|^2 = \frac{1}{3}|b_3|^2. \quad (20)$$

On the other hand, in the high-velocity limit, if $d\phi/dt \gg \omega$, a straightforward calculation shows that the coupling of $|P_Y\rangle$ state with the other two molecular states is very weak: the spin vector remains parallel to the fixed axis Oz . The relations between $|b_2|^2$ and $|b_3|^2$ is then

$$|b_2|^2 = |b_3|^2.$$

2.4. Small impact parameters. Comparison with Nikitin's formula for $P(\rho)$.

The method we have been using explicitly assumes that the potential is known for any value of interatomic distance R . In fact, the expression we use for $f(R)$ is an asymptotic expression; but it may be shown that the results are not sensitive to the exact shape of the potential for low values of R , provided the potential is strong enough for the molecular representation to be valid. For instance, at the velocity, $v = 10^{-3} v_0$, the cross sections remain unchanged with a precision better than 5×10^{-3} if we increase the short-range potential setting $f(R) = 0.1 R^{2.2} \exp(-0.94R) + 3 \exp(-10R)$. It is interesting to explain this in more detail. The computed transition probability $P(\rho) = |b_2(+\infty)|^2 + |b_3(+\infty)|^2$ is a very rapidly oscillating function of ρ for $\rho < 8$ a.u.

(i) The maxima and minima occur on two curves $P_1(\rho)$ and $P_2(\rho)$ which are slowly varying functions of ρ , independent of the behaviour of $f(R)$ for small R . For a given ρ , $P_1(\rho)$ and $P_2(\rho)$ are determined by the molecular state of the system for small values of R . Looking at equation (16), we see that this molecular state depends only upon the asymptotic value of $f(R)$ since the coupling terms in $\exp(iu)$ are negligible as soon as $f(R) \gg \omega$, $d\phi/dt$.

(ii) On the other hand, the phase in the oscillations of $P(\rho)$ is strongly related to the phase difference $(1/\hbar) \int_{-\infty}^{+\infty} (H_{\Sigma} - H_{\Pi}) dt$ between molecular states, which is very sensitive to the shape of $f(R)$ for small R .

As in our calculations, the oscillations are rapid enough for $P(\rho)$ to be replaced by its average value $\frac{1}{2}\{P_1(\rho) + P_2(\rho)\}$ up to $\rho = 8$ to within a precision of 1% in the integral $\sigma = 2\Pi \int_0^8 P(\rho)\rho d\rho$; the total cross section shows itself to be completely independent of the exact value of the potential for $R < 8$ a.u.

In the two-state approximation the minimum value is $P_2(\rho) = 0$. Equation (17) is symmetrical with respect to time reversal provided $6u(0) = \int_{-\infty}^0 f dt = k\Pi$, k being an integer. As the initial condition in equation (19) is $c_2(-\infty) = 0$, it is obvious that $P(\rho) = |c_2(+\infty)|^2$ whenever this symmetry condition is fulfilled, which may be written

$$\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} (H_{\Sigma} - H_{\Pi}) dt = 2k\Pi. \tag{21}$$

On the other hand, if the two molecular states are out of phase, that is if the condition

$$\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} (H_{\Sigma} - H_{\Pi}) dt = (2k + 1)\Pi \tag{22}$$

is fulfilled, the transition probability is maximum and $P(\rho) = P_1(\rho)$.

We may thus compute the envelope $P_1(\rho)$ of the oscillations in the following way:

(a) We solve equation (19) with our step by step method with t varying from $-\infty$ to $t_0 = (1/v)(R_0^2 - \rho_0^2)^{1/2}$. The projections D and C on molecular states become stationary.

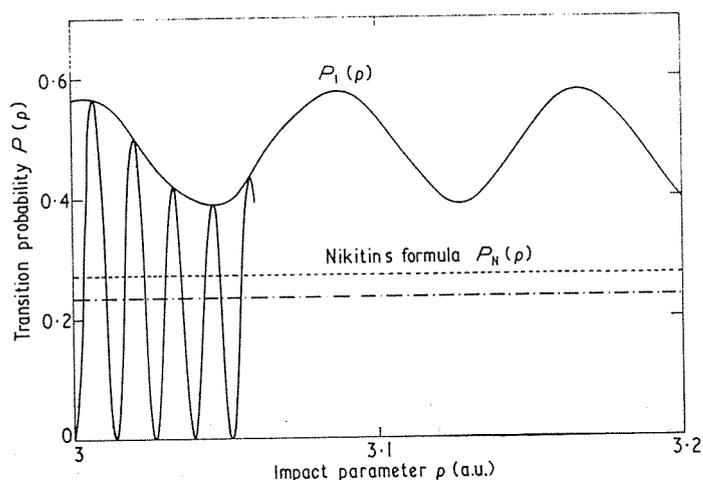


Figure 3. Variation of the transition probability $P(\rho)$ as a function of the impact parameter ρ .

(b) For $t = t_0$, we use the same value for D and C , and a phase difference such that condition (21) is fulfilled.

(c) We then solve equation (19) from $t = t_0$ to $t = +\infty$. Thus we avoid the central region.

Figure 3 shows, between $\rho = 3$ and $\rho = 3.2$, for a relative velocity of $3 \times 10^{-4} v_0$, in the two-state approximation, the oscillations of $P(\rho)$, the envelope P_1 , and the value of $P_N(\rho)$ determined by Nikitin with a Landau-Zener formula.

The most interesting point is that the formula of Nikitin is a good approximation for the mean value of the oscillations. If we neglect all rotational coupling, we verify that a Landau-Zener formula is valid if the oscillations of $P(\rho)$ are rapid enough to be averaged, that is if the action integral $\int_{-\infty}^{+\infty} (H_{\Sigma} - H_{\Pi}) dt$ is a rapidly varying function of impact parameter.

3. Results and discussion

We computed the cross section with a relative velocity varying from $3 \times 10^{-4} v_0$ to $10^{-2} v_0$, that is for a temperature varying from 100 K to 10 000 K in the case of Na-He collisions. At lower velocities, the computing is lengthy and the validity of the impact parameter method is uncertain. We computed $P(\rho)$ for ρ varying from 3 to 20 (the contribution being negligible for higher impact parameters). The accuracy of our numerical method may be estimated to be 10^{-3} for the integral $\int_3^{\infty} 2\Pi\rho P(\rho) d\rho$. We extrapolated the results from $\rho = 3$ to $\rho = 0$, and the accuracy of the cross sections may be estimated to be 1% for lower velocities and 0.5% for $v > 10^{-3} v_0$.

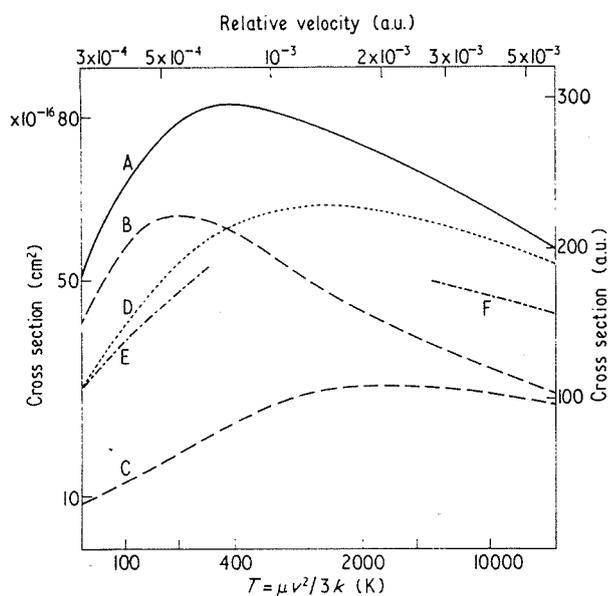


Figure 4. Computed cross sections as a function of the relative velocity of the two atoms: curve A, computed total cross section σ for the transition ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$, $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$; curve B, cross section σ_1 for excitation of sublevel $|{}^2\frac{3}{2}\frac{1}{2}\rangle$, $\sigma_1(|{}^2\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle \rightarrow |{}^2\frac{3}{2}\frac{1}{2}\rangle)$; curve C, cross section σ_2 for excitation of sublevel $|{}^2\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\rangle$, $\sigma_2(|{}^2\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle \rightarrow |{}^2\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\rangle)$; curve D, two-state approximation neglecting rotational coupling; curve E, Nikitin's formula of the Landau-Zener type, adiabatic approximation; curve F, Nikitin's formula for the sudden approximation.

Figure 4 curve A represents the cross section as a function of relative velocity. A maximum occurs for a temperature of 400 K in the case of Na-He collisions. For $T > 10^3$ K, there is an $\ln T$ decrease. The same curve may be used for other rare gases, the temperature indicated on the scale being then a reduced temperature

$$T_r = T \frac{\mu_{\text{Na-He}}}{\mu_{\text{Na-B}}}$$

where μ is the reduced mass for the alkali-rare-gas couple considered.

The cross sections for the excitation of magnetic sublevels $|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ and $|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$, σ_1 and σ_2 (curves B and C) behave differently with increasing temperature, suggesting that an experimental study with polarized D_2 light would be useful.

The two-state approximation (curve D) gives a good order of magnitude, but remains different from the three state calculations even at low velocities: at room temperature, the cross section computed neglecting rotational coupling is only 70% of the exact cross section. In fact, the behaviour of the ratio σ_1/σ_2 shows clearly that even at low temperatures condition (20) is not fulfilled and consequently that the rotational coupling cannot be neglected. On the other hand, for large velocities, the ratio σ_1/σ_2 tends to 1 as predicted.

We have compared our results with the formulas of Nikitin (1965) in the case of the adiabatic and the sudden approximation. We use formulae (21) and (32) in the quoted paper, only changing the value R_1 (R_1 is defined by $f(R_1) = \omega$) which has been calculated by Nikitin taking $\omega = 16 \text{ cm}^{-1}$ instead of 17.19 cm^{-1} . For the above-mentioned reasons, Nikitin's adiabatic approximation (curve E) stays close to the calculated two-state approximation. Curve F shows the results in case of sudden approximation. They are smaller than the calculated σ . Even at 10 000 K the velocity is not rapid enough for sudden approximation to be valid.

As for the comparison with the results of Reid and Dalgarno, who used a Van der Waals interaction with an R^{-12} repulsive term, figure 5 illustrates clearly that the

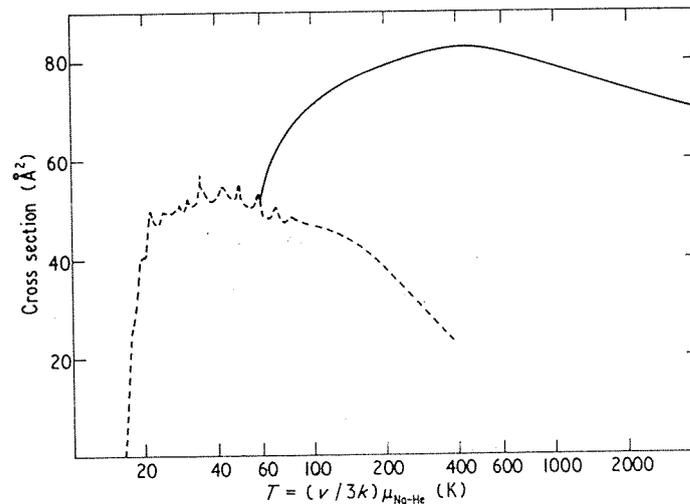


Figure 5. Cross section as a function of temperature: comparison of present results with results of Reid and Dalgarno 1969. Full curve, present results, assuming an exchange interaction; broken curve, results of Reid and Dalgarno 1969 with the hypothesis of a Van de Waals interaction.

cross section is dominated by long-range repulsive forces for $T \geq 400$ K. The two effects being uncorrelated and being important at different temperatures, suggest that the total cross section might be the sum of the two cross sections calculated by assuming a Van der Waals interaction and an exchange interaction: however, further detailed investigation is required.

To compare our calculations with experimental results, we extrapolated curve A on figure 4 towards low velocities and averaged over a Maxwell distribution for a temperature of 400 K. As was noticed by Gallagher (1968), around 400 K this

Table 1. Comparison of present results with experimental results at a temperature of 400 K

Colliding atoms	Experimental cross sections (\AA^2)	Calculated cross sections (\AA^2)
	(Pitre and Krause 1967) (Accuracy: 10%)	(After averaging over Maxwell distribution) (Accuracy: 5%)
Na-He	86	78
Na-Ne	67	68
Na-Ar	56	62
Na-Kr	85	57
Na-Xe	89	55

Table 2. Calculated cross sections σ in the case of Na-He collisions as a function of temperature T †

$T(\text{K})$	$\sigma(\text{\AA}^2)$
400	78
500	78
600	78
700	78
800	78
900	77.5
1000	77.5
2000	74
3000	72
4000	70
10000	63

† The results may be used for other rare gases B, T then being a reduced temperature related to the true temperature T_t by

$$T = T_t \frac{\mu_{\text{Na-He}}}{\mu_{\text{Na-B}}}$$

where $\mu_{\text{Na-He}}$ and $\mu_{\text{Na-B}}$ are the relative masses of Na-He and Na-B.

averaging somewhat lowers the cross section. Table 1 shows the comparison of our calculations with the experimental results of Pitre and Krause (1967). The agreement is good for Na-He, Na-Ne and Na-Ar collisions, but not for Na-Kr and Na-Xe, which may be interpreted as follows.

As was illustrated in figure 5, in the case of Na-He collisions, the effect of Van der Waals interaction at 400 K is negligible compared with exchange interaction. When we turn to heavier rare gases, the relative velocity corresponding to 400 K becomes lower and at the same time the polarizability increases and the Van der Waals interaction becomes stronger. In the case of Ne and Ar, the exchange interaction still governs the collision; on the other hand, turning to Kr and Xe, our calculated cross section is smaller than the experimental value: the effect of Van der Waals forces cannot be neglected any more.

Table 2 shows the calculated cross sections in case of Na-He collisions, after averaging over Maxwell distribution, for various temperatures.

4. Conclusions

As a conclusion, we may say that our calculations, assuming an exchange interaction, are in good agreement with experimental results at 400 K for Na-He, Na-Ne and Na-Ar collisions. An experimental study of the cross section as a function of temperature would be welcome.

The formula of Nikitin is in good agreement with the two-state approximation results. This is due to the fact that using a Landau-Zener formula is equivalent to averaging the oscillations of the transition probability due to the phase difference between molecular states.

Nevertheless, the rotational coupling is not negligible, even at low temperatures. The two-state approximation is not valid, and we must consider the coupling between all magnetic sublevels. A study of the excitation of the different magnetic sublevels is useful to illustrate the influence of rotational coupling (that is to investigate to what extent the spin vector follows the rotating molecular axis or remains 'frozen' during the collision).

A full quantal treatment of the problem at low velocities, taking account both of Van der Waals interaction and exchange interaction is necessary to interpret the results concerning the heavier rare gases and to check the limit of validity of our impact-parameter treatment.

Acknowledgments

The author wishes to thank Dr. R. McCarroll for suggesting this work, for many helpful discussions and for a careful critical reading of the manuscript. It is a pleasure to acknowledge the constant help provided by Madame M. Prud'homme in the preparation of the computer programs for the IBM 360-65 at Meudon. The author would also like to thank Dr. P. Feautrier for giving her the idea of the change of variable and M. J. Pascale for some helpful discussions.

References

- CALLAWAY, J., and BAUER, E., 1965, *Phys. Rev.*, **140**, A1072-84.
- GALLAGHER, A., 1968, *Phys. Rev.*, **172**, 88-96.
- KUMAR, L., and CALLAWAY, J., 1968, *Phys. Lett.*, **28A**, 385-6.
- NIKITIN, E. E., 1965, *J. chem. Phys.*, **43**, 744-50.
- PITRE, J., and KRAUSE, L., 1967, *Can. J. Phys.*, **45**, 2671-81.
- REID, R. H. G., and DALGARNO, A., 1969, *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 1029-30.

