

# Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6 Pierre et Marie Curie

présentée par

**Sophie Pellegrin**

pour obtenir le grade de  
Docteur en physique de l'Université Paris 6

sujet :

**Modèles de diffusion par des systèmes  
complexes, application aux agrégats**

soutenue le 16 décembre 2002 devant le jury composé de

Monsieur Vladimir Akulin	Directeur de thèse
Monsieur Gershon Kurizki	Rapporteur
Monsieur Alain Sarfati	
Monsieur Fernand Spiegelman	Rapporteur
Monsieur Jacques Treiner	



**Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6  
Pierre et Marie Curie**

présentée par

**Sophie Pellegrin**

pour obtenir le grade de  
Docteur en physique de l'Université Paris 6

sujet :

**Modèles de diffusion par des systèmes  
complexes, application aux agrégats**

soutenue le 16 décembre 2002 devant le jury composé de

Monsieur Vladimir Akulin	Directeur de thèse
Monsieur Gershon Kurizki	Rapporteur
Monsieur Alain Sarfati	
Monsieur Fernand Spiegelman	Rapporteur
Monsieur Jacques Treiner	



J'aimerais tout d'abord remercier Christian Colliex et Pierre Pillet qui se sont succédés à la direction du Laboratoire Aimé Cotton, de m'avoir offert les conditions propices à l'acquisition des connaissances scientifiques nécessaires au bon déroulement de ma thèse et de m'avoir permis de la terminer sereinement.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à l'ensemble des membres du jury, Jacques Treiner tout d'abord qui en a si gentiment accepté la présidence, Gershon Kurizki et Fernand Spiegelman pour leur rôle si contraignant de rapporteur et l'intérêt tout particulier qu'ils ont montré pour mon travail lors de nos discussions.

Trois ans, c'est une petite tranche de vie, suffisamment longue toutefois pour s'attacher à ceux que l'on côtoie quotidiennement et dont on s'aperçoit qu'on a beaucoup changé, mûri, évolué à leur contact.

Merci à Vladimir Akulin de m'avoir accueillie en thèse et transmis une partie de son savoir, de son savoir-faire et de sa si belle conception de la physique héritée de la culture russe.

Je souhaite remercier du fond du cœur Alain Sarfati pour m'avoir aidée et soutenue, pour sa qualité d'écoute dans les moments de découragement ou d'euphorie, pour les discussions qui m'ont éclairci l'esprit, pour sa disponibilité malgré ses nombreuses responsabilités, sa lecture attentive et la correction de ce manuscrit.

Merci infiniment à Nouari Kébaïli pour ses encouragements sans faille, son soutien, technique et moral, son humour et son énergie qu'il distille sans compter et qui rend le travail tellement plus facile.

Merci à tous les deux, Alain et Nouari, de m'avoir fait partager certaines de vos activités d'enseignement au sens large, enrichissement et ouverture d'esprit bénéfiques pour mon propre équilibre.

Je tiens également à remercier Frédéric Carlier, dont j'ai partagé le bureau pendant ces trois années, pour son accueil, sa confiance, ses réponses pratiques et pleines de bon sens à mes questions naïves, sa patience, la lecture et la correction de ce manuscrit et toutes ces petites choses indescriptibles qui font le quotidien.



Je voudrais vous exprimer, à tous les trois, Alain, Nouari et Frédéric, mon amitié la plus sincère tant vos qualités humaines ont rendu ces trois années riches et agréables.

Il fût important pour moi, apprentie théoricienne, de pouvoir travailler en lien avec l'équipe expérimentale *agrégats libres* du laboratoire Aimé Cotton. Je tiens à remercier Catherine Bréchnac, Philippe Cahuzac, Jérôme Leygnier, Isabelle Tignères et Bruno Concina pour l'intérêt constant qu'ils ont montré pour mon travail. C'est à mon tour maintenant d'être friande de nouvelles mesures ...

Un merci tout particulier à Philippe Cahuzac dont la patience et l'humour resteront des exemples pour moi.

J'ai une pensée pour les doctorants avec qui j'ai fait un bout de chemin, les *anciens* Isabelle, Jérôme, Bruno, Josselin, Olivier, Benoît ... merci pour les bons moments passés en congrès et les soirées restaurant ou barbecue, bon courage aux *petits derniers* Étienne, Aurélie et à tous ceux qui suivront, si vous en avez vraiment envie, n'hésitez pas, plongez, ça vaut vraiment le coup, mais sachez regarder loin autour de vous.

Je souhaite également remercier l'ensemble des membres du laboratoire Aimé Cotton pour leur accueil chaleureux si caractéristique de cette *grande famille*.

Enfin la physique et le travail ne sont rien si l'on n'est pas entouré de sa famille.

Je souhaite remercier profondément mes parents pour m'avoir permis de me réaliser et de devenir qui je suis aujourd'hui. Merci à vous, à Carole, à Thibaut et à l'ensemble de ma famille pour votre soutien et votre présence qui constitue toujours un bol d'air pur nécessaire à mon bonheur.

Merci enfin à tous ceux, famille de cœur, qui m'ont encouragée dans cette voie.





---

# Introduction générale

Cette thèse dont le thème est la *dynamique des systèmes complexes* dans le cadre de l'*application aux agrégats* présente l'étude de deux questions distinctes. Chacune est traitée dans une partie indépendante développant le contexte, les méthodes et les applications de la question abordée, cette introduction souligne ce qui réunit les deux sujets.

La première partie de cette thèse est consacrée à l'étude de la *diffusion* d'une onde électromagnétique par une *goutte* contenant des *impuretés*.

Le processus de diffusion par une goutte pure possède de fortes analogies avec la physique des agrégats. En effet, la section efficace de diffusion d'un objet sphérique homogène présente des *résonances* lorsque la longueur d'onde électromagnétique est telle qu'elle permet à la lumière de suivre des *trajectoires classiques périodiques*. Dans la théorie semi-classique des *orbites périodiques*, ces mêmes trajectoires, des électrons cette fois, permettent d'expliquer l'existence d'agrégats de plus grande stabilité contenant un *nombre magique* d'atomes.

La *perturbation* créée sur la diffusion par la présence d'*impuretés* est traitée grâce à la théorie des *matrices aléatoires* qui s'est révélée très efficace pour décrire l'effet de *perturbations* telles que la *température* ou l'*écart à la sphéricité* sur les propriétés des *agrégats*.

Dans la seconde partie, nous étudions le processus d'*échange de charge* lors d'une *collision* entre un *agrégat* et un *atome*. Il s'agit également d'un phénomène de *diffusion*, mais cette fois de deux édifices, *complexes* à des degrés différents. Cette différence dans la complexité des partenaires de la collision est importante puisque les méthodes développées pour décrire les collisions entre deux atomes s'avèrent inefficaces à reproduire les caractéristiques des résultats expérimentaux de collision atome-agrégat.

Les caractéristiques et le comportement des *systèmes complexes* sont, par nature, difficiles, voire impossibles, à décrire exactement. Dans l'hypothèse où nous en serions capables, les résultats seraient de toute façon eux-mêmes tellement compliqués qu'il nous serait difficile d'en extraire des informations exploitables.

La difficulté que nous éprouvons à décrire les systèmes complexes vient souvent des phénomènes de *couplage*. Les impuretés présentes dans la goutte

que nous étudions, ont pour effet de coupler entre eux les modes électromagnétiques à l'origine des résonances observées dans la section efficace de diffusion de la goutte homogène. Lors d'une collision, le couplage des mouvements électroniques et nucléaires est à l'origine de la possibilité pour les deux partenaires de réagir et représente la difficulté majeure de la résolution des équations.

Deux stratégies peuvent alors être adoptées.

Le système peut être décrit grâce à des *calculs numériques*, en incluant le plus de détails possibles. Les résultats obtenus reproduisent alors souvent les mesures expérimentales mais ne permettent pas de comprendre l'origine des phénomènes observés.

La seconde solution est de développer des *modèles* basés sur des *approximations* permettant de simplifier les équations. On est ainsi capable d'extraire les paramètres qui gouvernent le comportement du résultat, ce qui permet d'accéder à l'*origine physique* des processus lors de l'application de ces modèles à des systèmes concrets.

En particulier, depuis les travaux de Wigner dans les années 50, on ne cherche pas à connaître les comportements individuels des systèmes complexes mais plutôt les propriétés moyennes d'un ensemble de systèmes correctement choisis.

Dans cet esprit, les deux parties de cette thèse développent chacune un modèle dont les résultats présentent, du point de vue théorique, des caractéristiques originales. Ils sont ensuite appliqués à des systèmes concrets, permettant ainsi une comparaison de leurs résultats avec des données expérimentales.

# Table des matières

<b>I Diffusion de la lumière par une goutte diélectrique inhomogène</b>	<b>13</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>15</b>
<b>2 résonance dans une sphère - Description qualitative</b>	<b>19</b>
2.1 résonance dans une cavité cubique . . . . .	19
2.1.1 Propagation dans une direction particulière . . . . .	19
2.1.2 Propagation dans une direction quelconque . . . . .	23
2.2 résonance dans une cavité sphérique . . . . .	24
2.3 Analogie avec les agrégats métalliques et les noyaux . . . . .	27
<b>3 Théorie de Mie</b>	<b>31</b>
3.1 Le système et les équations qui le gouvernent . . . . .	32
3.2 Dérivation des champs de potentiels scalaires . . . . .	35
3.2.1 Onde transverse électrique . . . . .	35
3.2.2 Onde transverse magnétique . . . . .	36
3.2.3 Comportement des potentiels scalaires $\Pi_{TE}$ et $\Pi_{TM}$ . . . . .	37
3.3 Forme générale des potentiels scalaires . . . . .	37
3.4 Forme particulière des potentiels scalaires . . . . .	39
3.4.1 Potentiels scalaires incidents . . . . .	40
3.4.2 Potentiels scalaires diffusés et internes . . . . .	41
3.4.3 Continuité des potentiels scalaires . . . . .	43
3.5 Section efficace de diffusion et d'extinction . . . . .	44
<b>4 Théorie des matrices aléatoires</b>	<b>49</b>
4.1 Les fonctions de Green . . . . .	52
4.2 Fonction de Green des équations de Maxwell . . . . .	53
4.3 Moyenne d'ensemble . . . . .	55
4.4 Factorisation de la fonction de Green moyenne . . . . .	58
4.5 Couplage dans l'espace des modes . . . . .	60
4.6 Couplage des modes . . . . .	61

<b>5</b>	<b>Résultats, comparaison avec l'expérience</b>	<b>65</b>
5.1	Résultats: section efficace modifiée . . . . .	65
5.1.1	Transformations des coefficients . . . . .	65
5.1.2	Résultats . . . . .	68
5.2	Comparaison avec l'expérience . . . . .	72
5.2.1	Paramètres théoriques et expérimentaux . . . . .	72
5.2.2	Comparaison avec l'expérience . . . . .	73
<b>6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>77</b>
<b>7</b>	<b>Annexes</b>	<b>79</b>
<b>II</b>	<b>Collision agrégat-atome Échange de charge</b>	<b>85</b>
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>87</b>
<b>2</b>	<b>Les collisions atomiques et moléculaires</b>	<b>91</b>
2.1	Présentation de la collision . . . . .	92
2.2	Les équations dans le référentiel du laboratoire . . . . .	92
2.3	Séparation des mouvements relatifs et du centre de masse . . .	93
2.3.1	Séparation du hamiltonien . . . . .	94
2.3.2	Approximations . . . . .	95
2.3.3	Factorisation de la fonction d'onde . . . . .	96
2.4	Le mouvement relatif . . . . .	96
2.4.1	Les modèles quantiques . . . . .	97
2.4.2	Les modèles semi-classiques . . . . .	99
2.4.3	Représentations adiabatique et diabatique . . . . .	100
2.4.4	Transitions non-adiabatiques . . . . .	101
2.4.5	Les modèles à deux niveaux . . . . .	103
2.4.6	Limite de validité des méthodes semi-classiques . . . . .	109
<b>3</b>	<b>Le modèle linéaire de Landau et Zener</b>	<b>113</b>
3.1	Les hypothèses . . . . .	114
3.2	Premier passage de la zone non-adiabatique . . . . .	115
3.2.1	Couplage faible . . . . .	115
3.2.2	Couplage fort . . . . .	115
3.3	Deuxième passage de la zone non-adiabatique . . . . .	119
3.4	Limite de validité . . . . .	121
3.4.1	Conséquences des méthodes semi-classiques . . . . .	121
3.4.2	Conséquence des hypothèses de Landau et Zener . . . . .	122

<b>4</b>	<b>Les modèles exponentiels</b>	<b>125</b>
4.1	Le modèle de Demkov . . . . .	126
4.1.1	Première demi-collision . . . . .	126
4.1.2	Seconde demi-collision . . . . .	129
4.1.3	Limite de validité . . . . .	132
4.2	Le modèle de Rosen et Zener . . . . .	133
4.3	Le modèle de Nikitin . . . . .	134
<b>5</b>	<b>Modélisation de l'interaction niveau-bande</b>	<b>137</b>
5.1	Généralités . . . . .	138
5.1.1	Présentation . . . . .	138
5.1.2	Probabilité de transition . . . . .	139
5.1.3	Détermination de l'état adiabatique $\varphi_{\alpha,R}$ . . . . .	141
5.1.4	Détermination de l'énergie $E(t)$ de $\varphi_{\alpha,R}$ . . . . .	142
5.1.5	État du système . . . . .	143
5.2	Croisement linéaire . . . . .	143
5.2.1	État adiabatique $\varphi_{\alpha,R}$ . . . . .	144
5.2.2	État du système . . . . .	145
5.2.3	Probabilité de transition . . . . .	147
5.3	Couplage exponentiel . . . . .	152
5.3.1	État adiabatique $\varphi_{\alpha,R}$ . . . . .	153
5.3.2	État du système . . . . .	154
5.3.3	Probabilité de transition . . . . .	161
5.3.4	Résultats . . . . .	162
5.3.5	Justification des approximations . . . . .	164
5.4	Probabilité de transition et vitesse de collision . . . . .	166
5.5	Des modèles d'interaction à plus de deux niveaux . . . . .	168
5.5.1	Le modèle linéaire de Demkov et Osherov . . . . .	168
5.5.2	D'autres modèles . . . . .	170
<b>6</b>	<b>Comparaison avec l'expérience</b>	<b>173</b>
6.1	Paramètres théoriques et expérimentaux . . . . .	174
6.1.1	Défaut d'énergie $\Lambda$ . . . . .	174
6.1.2	Transfert de l'électron par effet tunnel . . . . .	175
6.1.3	Distance internucléaire de réaction $R_p$ . . . . .	180
6.1.4	Paramètre $\gamma$ . . . . .	181
6.2	Section efficace . . . . .	182
6.3	Résultats et comparaison aux expériences . . . . .	183
6.3.1	Applicabilité du modèle . . . . .	183
6.3.2	Distance internucléaire de réaction . . . . .	184
6.3.3	Section efficace théorique d'échange de charge . . . . .	184

6.4 Discussion . . . . .	190
7 Conclusion	199
8 Annexes	203

## Première partie

# Diffusion de la lumière par une goutte diélectrique inhomogène





# Chapitre 1

## Introduction

Cette première partie est consacrée à l'influence du *désordre* sur les *propriétés optiques* d'un objet *sphérique* diélectrique.

Nous nous sommes plus concrètement intéressés aux conséquences de la présence d'*impuretés aléatoirement distribuées* dans une goutte, par ailleurs homogène, sur le phénomène de *diffusion* d'une onde électromagnétique. Les impuretés possèdent un indice de réfraction différent de celui de la sphère diélectrique et constituent un *désordre optique* perturbant la diffusion de l'onde.

La section efficace de diffusion d'une onde électromagnétique par une goutte *diélectrique homogène* et *sphérique* varie en fonction du paramètre de taille, défini comme le rapport du rayon de la goutte par la longueur de l'onde électromagnétique considérée.

Pour des valeurs précises de ce paramètre, la section efficace de diffusion présente des résonances dont les positions, amplitudes et largeurs sont bien décrites par la *théorie de Mie* [1][2].

Chaque résonance possède une position et un profil spécifique. Il est donc possible en mesurant la section efficace de diffusion d'une goutte diélectrique avec un laser de longueur d'onde variable de déterminer la taille de la goutte observée. De même, pour une longueur d'onde fixée, on peut suivre l'évolution de la taille de la sphère.

Cette application permet entre autre d'étudier la cinétique de formation de gouttes d'eau, phénomène d'intérêt pour la physique météorologique [3]-[7].

Toutes les résonances ne possèdent pas la même largeur. Les résonances de plus haute qualité, les plus fines, sont celles créées au voisinage de la surface de la goutte. Ces résonances correspondent à des modes de longue durée de

vie pour lesquels l'intensité électromagnétique à l'intérieur de la sphère devient très importante, même pour des intensités incidentes modérées. Cette propriété fait des gouttes diélectriques des systèmes parfaitement adaptés à l'étude des phénomènes optiques non-linéaires [8][9]. Les propriétés de cavité résonnante de haute qualité des gouttes diélectriques sont également d'un grand intérêt pour la physique des lasers [10][11] et la recherche dans ce domaine reste très active [12]-[14].

Il existe toutefois un obstacle à l'utilisation des gouttes diélectriques comme cavité laser, résidant dans la difficulté d'extraction de l'onde intense de la sphère. Le fait d'introduire *aléatoirement* des *diffuseurs* dans la cavité permet à l'onde de s'*extraire* plus aisément grâce au mélange des modes induit par ces impuretés.

De même dans le cadre de la physique atmosphérique, la *nucléation* des gouttes d'eau à partir de vapeur ne peut se faire qu'autour d'une *impureté*. Nous voyons donc que dans les différents domaines d'application de la diffusion d'une onde par une goutte diélectrique sphérique, la question de l'influence des impuretés sur les propriétés de la goutte homogène est d'un intérêt tout particulier.

La présence des *impuretés* a pour effet de *coupler* entre eux les *modes* existant dans la cavité homogène. Les résonances sont alors de moins bonne qualité, on observe qu'elles s'élargissent ce qui peut constituer un inconvénient pour les applications aux lasers.

Toutefois ces impuretés n'étant pas en quantité très importante, le milieu est *peu désordonné* et la structure des résonances n'est *pas totalement détruite*, contrairement aux milieux plus désordonnés.

En dosant habilement le nombre et la taille des inclusions, il est donc possible d'obtenir des résonances de grande qualité et d'extraire l'onde de la cavité.

Afin de considérer l'effet de la présence d'impuretés dans une goutte diélectrique sur sa section efficace, nous avons utilisé la *théorie des matrices aléatoires*.

Cette théorie créée pour la physique *nucléaire* [15]-[17] est également largement utilisée dans la physique du *solide* [18][19]. Plus récemment, elle a été appliquée aux *agrégats métalliques* [20][21] qui présentent de fortes similarités avec les noyaux.

Pour tous ces systèmes, les éléments de la matrice aléatoire sont couplés avec la *même statistique*. Dans le cas des *résonances de Mie*, le *couplage* des *résonances fines* entre elles *diffèrent* de leur *couplage* avec les *résonances plus larges*. En effet, les fonctions d'onde des modes de grande et de courte

---

durée de vie sont différentes et se recouvrent peu. En conséquence la théorie des matrices aléatoires usuelle, basée sur les ensembles gaussiens unitaire, orthogonal et symplectique, ne peut être utilisée pour la description du couplage des résonances de Mie.

Nous avons donc développé un modèle permettant de décrire un système perturbé par une *matrice aléatoire* dont les *éléments* ne possèdent *pas tous la même statistique*. La transformation du profil des résonances obtenue grâce à ce *couplage particulier* présente des *caractéristiques nouvelles*, différentes de l'élargissement habituellement observé dans les milieux désordonnés.

Le chapitre suivant cette introduction est consacré à une *description qualitative* du phénomène de résonance dans une cavité sphérique. À partir de considérations simples d'électromagnétisme et à des analogies avec d'autres domaines de la physique, les agrégats métalliques ou les noyaux, nous esquissons les caractéristiques de la section efficace de diffusion d'une onde électromagnétique par une sphère homogène.

Le calcul exact de cette section efficace par la *théorie de Mie* est l'objet du troisième chapitre. Cette théorie, bien connue, est rappelée ici de manière à pouvoir s'appuyer par la suite sur certains des concepts qu'elle introduit.

Dans le quatrième chapitre, grâce à la *théorie des matrices aléatoires*, nous considérons la présence d'impuretés dans la goutte diélectrique homogène. Dans un premier temps, nous appliquons à notre système les hypothèses et propriétés couramment utilisées dans la théorie des matrices aléatoires. Puis nous développons un modèle permettant de prendre en considération la statistique différente des éléments de matrice de la perturbation, c'est à dire la différence entre le couplage des modes de longue et de courte durée de vie.

Le cinquième chapitre présente les *résultats* de la transformation de la section efficace de diffusion de la cavité sphérique lorsque l'on augmente le désordre, ainsi qu'une *comparaison* avec des *résultats expérimentaux*.

Après la conclusion de cette première partie par le sixième chapitre, les annexes citées au cours de celle-ci sont regroupées dans le septième chapitre.



## Chapitre 2

# résonance dans une sphère - Description qualitative

Grâce aux règles simples de l'électromagnétisme dans une cavité cubique et aux propriétés auxquelles elles donnent naissance, les caractéristiques du phénomène de résonance dans une cavité sphérique sont qualitativement décrites. Des analogies avec la physique nucléaire et celle des agrégats métalliques permet de mettre en lumière une structure moins attendue.

Nous commençons par nous intéresser à la propagation d'une onde électromagnétique dans une cavité cubique parfaitement réfléchissante afin de mettre en évidence la sélection des modes et le phénomène de résonance.

Nous transposons alors les résultats obtenus à la propagation dans une sphère et étudions l'effet des pertes sur la qualité des résonances.

Enfin une analogie avec le modèle classique des orbites périodiques, qui reproduit correctement les *nombres magiques* des agrégats et des noyaux, permet de déterminer qualitativement la structure générale de la section efficace sur laquelle les résonances viennent se greffer.

### 2.1 résonance dans une cavité cubique

Considérons une cavité cubique d'arête  $\gamma$  dans les directions des vecteurs unitaires  $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$  d'un repère orthonormé.

#### 2.1.1 Propagation dans une direction particulière

Intéressons-nous au cas simple où une onde électromagnétique incidente, plane, homogène et de longueur d'onde  $\lambda \ll \gamma$  se propage dans la cavité selon

$\vec{u}_z$ . Le champ électrique incident d'amplitude  $A_{inc}$  est dirigé suivant  $\vec{u}_x$  :

$$\vec{E}_{inc} = A_{inc} e^{i(kz - \omega t)} \vec{u}_x. \quad (2.1)$$

Dans ce cadre la relation de dispersion est  $k = 2\pi/\lambda = \omega/c$  où  $k$  désigne la norme du vecteur d'onde,  $\omega$  la pulsation et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide.

### Caractéristiques de l'onde

La cavité est vide, ses parois sont constituées d'un conducteur parfait, elles sont par conséquent parfaitement réfléchissantes. Ainsi, l'onde totale dans la cavité est la superposition de l'onde incidente et d'une onde réfléchi. Tout comme l'onde incidente, l'onde réfléchi est plane et homogène mais nous ne faisons aucune hypothèse concernant sa pulsation, sa longueur d'onde, son amplitude et sa direction de propagation. Le champ électrique réfléchi est donc écrit sous la forme générale

$$\vec{E}_{réf} = \vec{A}_{réf} e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega' t)}. \quad (2.2)$$

Ses caractéristiques sont déterminées à l'aide des conditions de passage de l'interface entre le vide de la cavité et les parois :

$$\vec{u}_z \times (\vec{E}_{cavité} - \vec{E}_{paroi}) = \vec{0} \text{ en } z = 0 \text{ et } z = \gamma, \forall (x, y, t). \quad (2.3)$$

Les parois étant parfaitement réfléchissantes,  $\vec{E}_{paroi} = \vec{0}$ , donc la condition (2.3) spécifie que les composantes tangentielles du champ électrique régnant dans la cavité doivent s'annuler sur les surfaces  $z = 0$  et  $z = \gamma$ , ce qui se traduit par le système

$$\forall (x, y, t) \left\{ \begin{array}{l} A_{inc} e^{-i\omega t} + (\vec{A}_{réf})_x e^{i(k'_x x + k'_y y - \omega' t)} = 0, \quad (a) \\ (\vec{A}_{réf})_y e^{i(k'_x x + k'_y y - \omega' t)} = 0, \quad (b) \\ A_{inc} e^{i(k\gamma - \omega t)} + (\vec{A}_{réf})_x e^{i(k'_x x + k'_y y + k'_z \gamma - \omega' t)} = 0, \quad (c) \\ (\vec{A}_{réf})_y e^{i(k'_x x + k'_y y + k'_z \gamma - \omega' t)} = 0, \quad (d) \end{array} \right. \quad (2.4)$$

où  $(\vec{A}_{réf})_x$  et  $(\vec{A}_{réf})_y$  désignent les composantes du vecteur  $\vec{A}_{réf}$  dans les directions  $\vec{u}_x$  et  $\vec{u}_y$ .

L'équation (2.4)(a) ne peut-être satisfaite, quelle que soit la valeur de  $(x, y, t)$ , que si

$$\omega' = \omega \quad \text{et} \quad k'_x = k'_y = 0, \quad (2.5)$$

alors  $|\vec{k}'| = |k'_z| = \omega'/c = \omega/c$  donc  $k'_z = \mp\omega/c$ . Si  $k'_z = \omega/c$  l'onde réfléchie a le même sens de propagation que l'onde incidente, cette solution ne convient donc pas, il reste alors

$$k'_z = -\frac{\omega}{c} = -k. \quad (2.6)$$

Les relations (2.4)(a), (b) et (d) accompagnées des conditions (2.5) et (2.6) imposent

$$(\vec{A}_{réf})_x = -A_{inc} \quad \text{et} \quad (\vec{A}_{réf})_y = 0. \quad (2.7)$$

L'onde réfléchie étant plane et homogène, le champ électrique  $\vec{E}_{réf}$  est orthogonal à la direction de propagation  $\vec{u}_z$ , donc  $(\vec{A}_{réf})_z = 0$  et  $\vec{A}_{réf} = -A_{inc}\vec{u}_x$ . L'équation (2.4)(c) s'écrit maintenant

$$e^{ik\gamma} - e^{-ik\gamma} = 2i \sin(k\gamma) = 0, \quad (2.8)$$

cette relation est vérifiée si

$$k\gamma = n\pi \quad (2.9)$$

où  $n$  est un entier.

En résumé, le champ électrique régnant dans la cavité s'écrit

$$\vec{E}_{cavité} = \vec{E}_{inc} + \vec{E}_{réf} = 2i A_{inc} e^{-i\omega t} \sin(kz)\vec{u}_x \quad (2.10)$$

et le vecteur d'onde  $k$  est contraint, par les conditions aux limites, à vérifier la relation (2.9).

Nous n'avons raisonné jusqu'à présent que sur le champ électrique régnant dans la cavité. Le champ magnétique  $\vec{H}_{cavité}$  se déduit de  $\vec{E}_{cavité}$  grâce à l'équation de Maxwell-Faraday explicitée au paragraphe 3.1, équation (3.1). L'onde se propageant dans la cavité étant plane et homogène, le champ magnétique est orthogonal au champ électrique et à la direction de propagation. La continuité des composantes normale et tangentielle à l'interface du champ magnétique ne donne aucune information supplémentaire sur les caractéristiques de l'onde.

La condition de quantification (2.9) traduit le fait que si une onde polychromatique se propage dans la direction des arêtes d'une cavité cubique dont les parois sont parfaitement conductrices, seuls les modes dont la demi-longueur d'onde  $\frac{\lambda}{2} = \frac{\pi}{k}$  est contenue un nombre entier de fois dans la longueur  $\gamma$  de la cavité survivent. Ces modes correspondent à des interférences constructives des ondes incidentes et réfléchies tandis que des interférences destructives expliquent la disparition des autres modes.

Nous pouvons remarquer que le raisonnement tenu dans le cadre d'une cavité cubique se généralise aisément à une cavité parallélépipédique rectangle. Il existe alors trois conditions de quantification différentes selon les trois directions de l'espace.

### Phénomène de résonance

Si l'onde incidente est émise pendant un temps suffisamment long, les interférences constructives créent, pour les modes sélectionnés, un champ électromagnétique très intense. Ce phénomène appelé résonance électromagnétique est visualisé sur la figure 2.1(a) qui représente l'intensité du champ électromagnétique en fonction du paramètre de taille  $k\gamma$ .

Notons que le fait que la trajectoire de l'onde réfléchie se superpose à celle de l'onde incidente, condition (2.6), joue un rôle primordial dans l'existence de ces résonances.

Le principe d'incertitude d'Heisenberg  $\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar$  liant l'énergie et la durée de vie peut être réécrit  $\Delta k \cdot \Delta t \sim 1/c$  grâce à la relation  $E = \hbar c \cdot k$  où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $k$  le nombre d'onde. On voit ainsi que lorsque la durée de vie  $\Delta t$  d'un mode est infinie, dans le cas d'une cavité parfaitement résonnante, la largeur  $\Delta k$  de ce mode est bien nulle.

Si les parois de la cavité ne sont pas parfaitement conductrices, l'onde n'est pas totalement réfléchie. La cavité subit donc des pertes et la durée de vie  $\Delta t$  des modes sélectionnés par la relation (2.9) diminue. En conséquence pour assurer la constance du produit  $\Delta k \cdot \Delta t$ , la largeur spectrale  $\Delta k$  augmente. Le phénomène de résonance persiste donc mais les pics présents dans l'intensité électromagnétique sont moins finement localisés et leur intensité diminue, comme illustré par la figure 2.1(b).

Plus le coefficient de réflexion est faible, plus les pertes sont importantes, plus la durée de vie est faible donc plus l'élargissement et la perte d'intensité



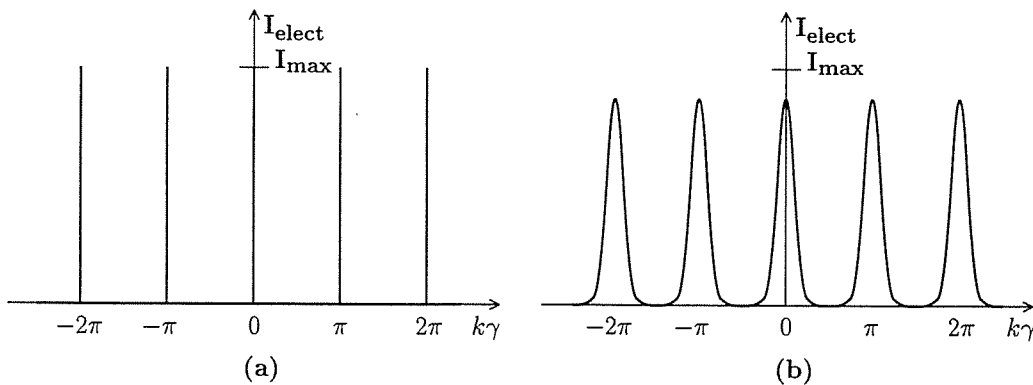


FIG. 2.1 – *Intensité électromagnétique dans une cavité cubique d'arête  $\gamma$  dans laquelle est envoyée une onde incidente polychromatique. Suivant que les parois de la cavité sont parfaitement conductrices (a) ou non (b), les résonances sont infiniment étroites ou possèdent une largeur finie.*

sont importants.

En résumé, nous venons de montrer que l'existence du phénomène de résonance dans une cavité est soumise à deux conditions

- la périodicité de la trajectoire de l'onde électromagnétique, qui permet la superposition des trajectoires incidentes et réfléchies, donnant naissance aux résonances les plus intenses ;
- la quantification du vecteur d'onde.

De plus la largeur des résonances est liée à l'amplitude de l'onde transmise au milieu extérieur.

### 2.1.2 Propagation dans une direction quelconque

Considérons maintenant le cas où l'onde incidente est créée, non plus selon l'une des arêtes de la cavité, mais dans une direction quelconque.

Les résultats obtenus dans le cas plus simple du paragraphe 2.1.1 nous permettent de dire qu'il y a résonance dans la cavité s'il y a création d'interférences constructives. Les deux conditions à l'obtention d'interférences sont la périodicité de la trajectoire de l'onde dans la cavité et la quantification du vecteur d'onde imposée par les conditions de continuité sur les parois de la cavité.

Pour une direction de propagation quelconque, la périodicité de la trajectoire ne se limite pas à la superposition des traces incidente et réfléchi. Selon sa

direction initiale, l'onde décrit différents polygones.

Quant à la quantification du vecteur d'onde, elle est la résultante de l'application des conditions de continuité à chaque réflexion sur les parois de la cavité au cours du cycle. Chaque cycle donne naissance à une quantification différente, les résonances associées à des trajectoires différentes apparaissent donc pour des valeurs différentes du paramètre  $k\gamma$ .

Signalons que l'amplitude de l'onde transmise dépend, si les parois de la cavité ne sont pas parfaitement réfléchissantes de l'angle d'incidence. Ainsi pour une propagation dans des directions quelconques de l'espace, la largeur des résonances dépend de cette direction. Ce point est développé au paragraphe 2.2) dans le cadre de la cavité sphérique.

## 2.2 résonance dans une cavité sphérique

Les phénomènes de résonance dans des cavités cubiques ou sphériques ne sont pas très différents. En effet la condition (2.9) obtenue pour une cavité cubique et une onde se propageant selon une arête de celle-ci s'applique à la cavité sphérique lorsque l'onde se propage selon le diamètre de la sphère, comme illustré sur la figure 2.2(a). Le diamètre  $2a$  de la sphère remplace alors la longueur  $\gamma$  de l'arête de la cavité cubique dans la relation (2.9).

Pour une direction de propagation quelconque de l'onde, le calcul est traité dans le chapitre 3 de cette première partie, mais nous pouvons déjà esquisser quelques caractéristiques du phénomène. Tout comme dans le cas de la cavité cubique, il est nécessaire que la trajectoire de l'onde électromagnétique décrive un cycle fermé dans la sphère afin d'obtenir des interférences constructives. Dans une cavité sphérique, les trajectoires fermées sont des polygones réguliers.

Pour une taille donnée de cavité, il existe une infinité de cycles fermés correspondant chacun à un vecteur d'onde bien défini. Les figures 2.2 (b) à (f) illustrent cinq exemples de cycles simples avec trois à six réflexions sur les parois de la cavité. Celle-ci étant vide ou constituée d'un matériau homogène, les cycles sont tous contenus dans un plan.

Dans l'étude de la cavité cubique, nous avons vu que la largeur des résonances observées est directement liée au rapport d'amplitude des ondes réfléchie et transmise par l'interface entre la cavité et le milieu extérieur. Si ce dernier n'est pas un conducteur parfait, ce rapport dépend de l'angle d'incidence de l'onde sur l'interface. En effet le coefficient de réflexion pour

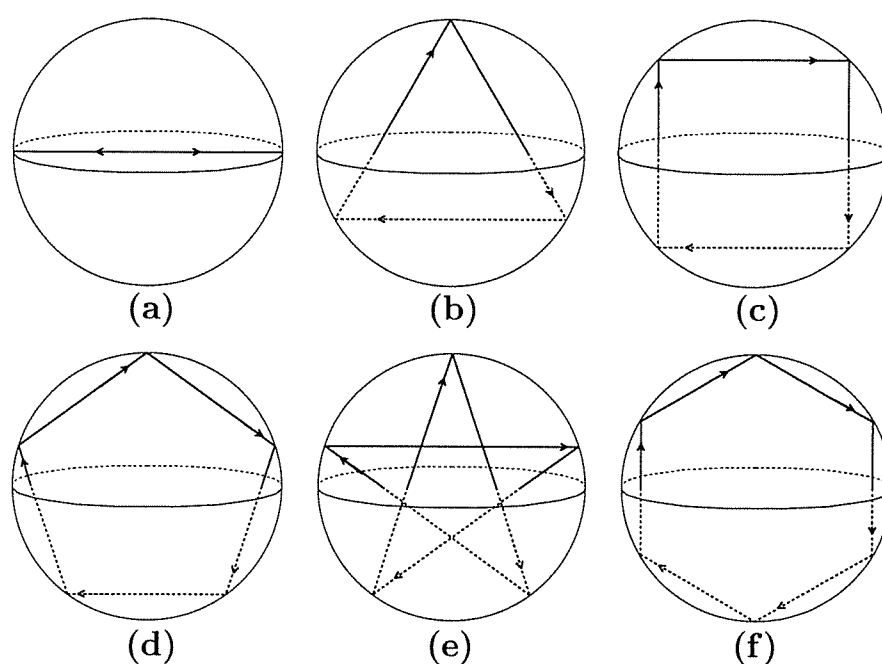


FIG. 2.2 – Exemples de trajectoires cycliques donnant chacune naissance une résonance spécifique. La symétrie sphérique de la cavité est à l'origine de la régularité des polygones observés.

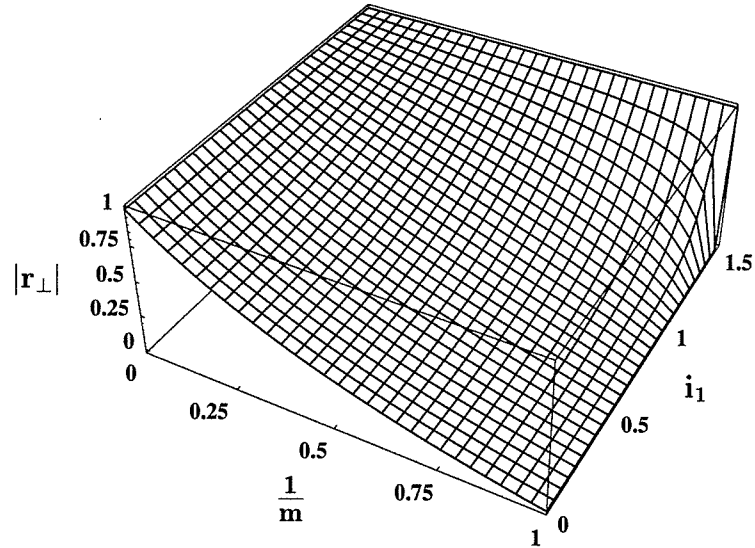


FIG. 2.3 – Variation du coefficient de réflexion transverse  $r_{\perp}$  avec l'angle d'incidence  $i_1$  et le rapport  $m$  des indices de réfraction. Le fait que  $r_{\perp}$  soit négatif traduit un déphasage entre les ondes réfléchie et incidente dont les amplitudes sont liées par  $|r_{\perp}|$ .

la polarisation transverse est donné par la formule de Fresnel [23](a)

$$r_{\perp} = \frac{\cos i_1 - m \cos i_2}{\cos i_1 + m \cos i_2}, \quad (2.11)$$

où  $m$  est le rapport entre les indices de réfraction à l'extérieur et à l'intérieur de la cavité. L'angle  $i_1$ , respectivement  $i_2$ , est l'angle entre l'onde incidente, respectivement transmise, et la normale à la surface de la cavité au point d'entrée de l'onde dans celle-ci. La seconde loi de Snell-Descartes [23](b) lie l'angle de transmission  $i_2$  à l'angle incident  $i_1$  par

$$\sin i_1 = m \sin i_2. \quad (2.12)$$

Il est démontré dans le chapitre 3 que les résonances sont issues de modes transverses électrique ou magnétiques, c'est pourquoi nous ne nous intéressons ici qu'au coefficient de réflexion transverse.

La figure 2.3 présente la variation du coefficient de réflexion  $|r_{\perp}|$  avec l'angle d'incidence  $i_1$  et le rapport  $m$  des indices de réfraction. Le fait que  $r_{\perp}$  soit négatif traduit un simple déphasage entre les ondes incidente et réfléchie. Leurs amplitudes respectives sont liées par la valeur absolue  $|r_{\perp}|$ . En dehors

des cas particuliers de réflexion totale  $m^{-1} = 0$  et de transmission totale  $m = 1$ , plus l'angle d'incidence est grand, plus la part de l'onde réfléchie est importante. Chaque angle d'incidence étant caractéristique d'un cycle, les différentes résonances n'ont pas toutes la même largeur. Ainsi les cycles n'explorant la cavité qu'aux abords immédiats de sa surface, figures 2.2(d) et (f), donnent naissance à des résonances plus fines que les cycles 2.2(b) et (e).

## 2.3 Analogie avec les agrégats métalliques et les noyaux

Les agrégats métalliques sont constitués d'atomes possédant un électron célibataire sur leur couche externe. Lors de la formation de l'agrégat, cet électron ne reste pas lié à l'atome auquel il appartient mais est délocalisé sur l'ensemble de l'agrégat. Un agrégat métallique est ainsi composé d'un nuage d'électrons de valence se déplaçant dans le potentiel créé par le cœur d'ions positifs et les autres électrons.

Bien que les échelles d'énergie et de distance soient particulièrement différentes, les agrégats métalliques et les noyaux atomiques sont très similaires. Ce sont des systèmes de fermions se déplaçant dans l'espace confiné par le potentiel du cœur d'ions et des autres électrons dans le cas des agrégats, l'interaction forte entre nucléons dans le cas des noyaux.

Les conséquences de cette similarité se retrouvent dans les nombreuses propriétés communes aux agrégats et aux noyaux : existence d'une structure en couches, du phénomène de résonance appelé résonance géante en physique nucléaire, plasmon pour les agrégats, applicabilité du modèle de la goutte liquide. La physique des agrégats étant plus récente que celle des noyaux, beaucoup de modèles utilisés pour la description des agrégats ont été développés dans le cadre de la physique nucléaire.

Revenons à la structure des agrégats métalliques et des noyaux qui nous intéresse ici. La figure 2.4 présente le spectre de masse d'agrégats de sodium ionisés une fois, comportant donc  $N - 1$  électrons libres pour un agrégat de  $N$  atomes.

La structure générale de ce spectre, caractéristique des résultats obtenus pour des agrégats métalliques montre que les agrégats de 9, 21, 41, 59, 93, 139, ... atomes, c'est à dire 8, 20, 40, 58, 92, 138, ... électrons délocalisés, sont plus abondants que les autres. Les agrégats comportant ces *nombre*s *ma-*

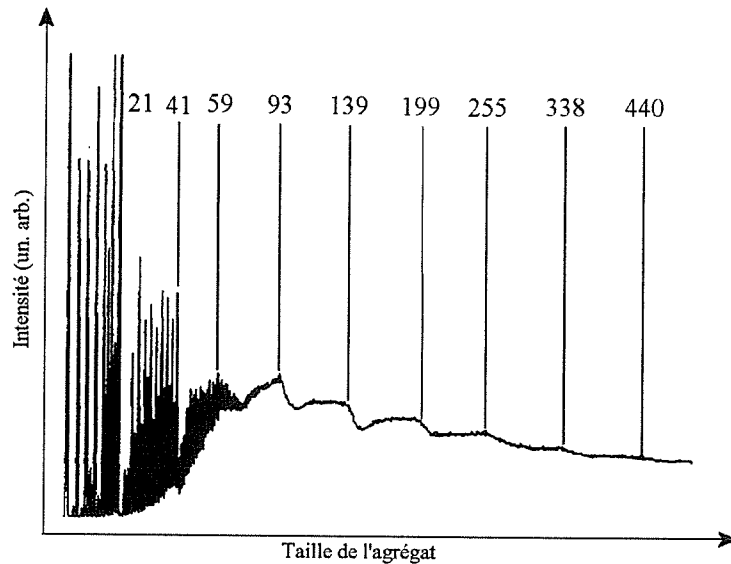


FIG. 2.4 – Spectre de masse d'agrégats de sodium  $Na_N^+$ . Cette figure est issue de la référence [22]

giques d'électrons sont plus abondants dans les spectres de masse car ils sont plus stables que les autres. Ce phénomène est également connu en physique nucléaire, l'énergie de liaison des noyaux de 8, 20, 28, 50, 82, 126 protons ou neutrons est plus forte, signe d'une plus grande stabilité.

Dans les années 40, afin d'expliquer l'existence de ces nombres magiques, les physiciens nucléaires ont supposé que les noyaux sont sphériques. Ils ont alors résolu l'équation de Schrödinger dans le cadre de modèles à particules indépendantes se déplaçant dans un potentiel moyen à symétrie sphérique. Ils ont ainsi montré que les noyaux sont formés de couches successives de nucléons. Cette structure est la conséquence de la quantification du mouvement des nucléons.

Sur une même couche, les nucléons possèdent tous la même énergie, celle-ci dépend de deux nombres quantiques  $n$  et  $l$ , une couche peut donc être caractérisée par ces deux nombres. Lorsqu'une couche est pleine, le noyau est particulièrement stable.

Grâce à ce modèle à symétrie sphérique et pour un potentiel moyen de forme carrée, on trouve que les noyaux les plus stables comportent 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 92, 138, ... nucléons, ce qui ne reproduit pas correctement la séquence de nombres magiques nucléaires trouvés expérimentalement, mais correspond bien aux nombres magiques d'électrons des agrégats. Afin d'obtenir la séquence correcte pour les noyaux, il est nécessaire de prendre en

compte l'interaction spin-orbite particulièrement forte pour les nucléons. Cette interaction est négligeable dans les agrégats métalliques.

Indépendamment des modèles quantiques à particules indépendantes, Balian et Bloch [25] ont développé un modèle semi-classique pour lequel des fermions sont enfermés dans une cavité sphérique. Tout comme l'onde électromagnétique traitée au paragraphe 2.2, leurs trajectoires sont des orbites périodiques fermées. En ne tenant compte que des trajectoires les plus courtes et les plus probables, à savoir triangulaire et carrée, il est possible de calculer l'énergie des électrons. On retrouve la structure en couches et les nombres magiques évoqués précédemment. L'énergie entre deux couches successives est proportionnelle à l'inverse de la période de l'orbite triangulaire qui est la plus courte.

Toutefois les périodes des trajectoires triangulaire et carrée sont proches, ces deux orbites interfèrent, donnant naissance à une structure oscillante de grande période, enveloppant les oscillations de courte période correspondant à la structure en couches. Ces battements de l'intensité des couches dans les spectres de masse sont appelés super-couches. La première oscillation apparaissant autour de huit cents fermions, ce phénomène n'est pas observable dans les noyaux mais l'a été pour les agrégats comme on peut le voir sur la figure 2.5 pour des agrégats de sodium.

La section efficace de diffusion d'une onde électromagnétique par une cavité sphérique présente elle aussi cette structure oscillante de grande période sur laquelle viennent se greffer les résonances de période plus petite.

Le chapitre 3 expose les principales étapes de la théorie de Mie permettant d'obtenir de manière exacte la section efficace de diffusion d'une sphère homogène dont les caractéristiques principales viennent d'être décrites qualitativement.

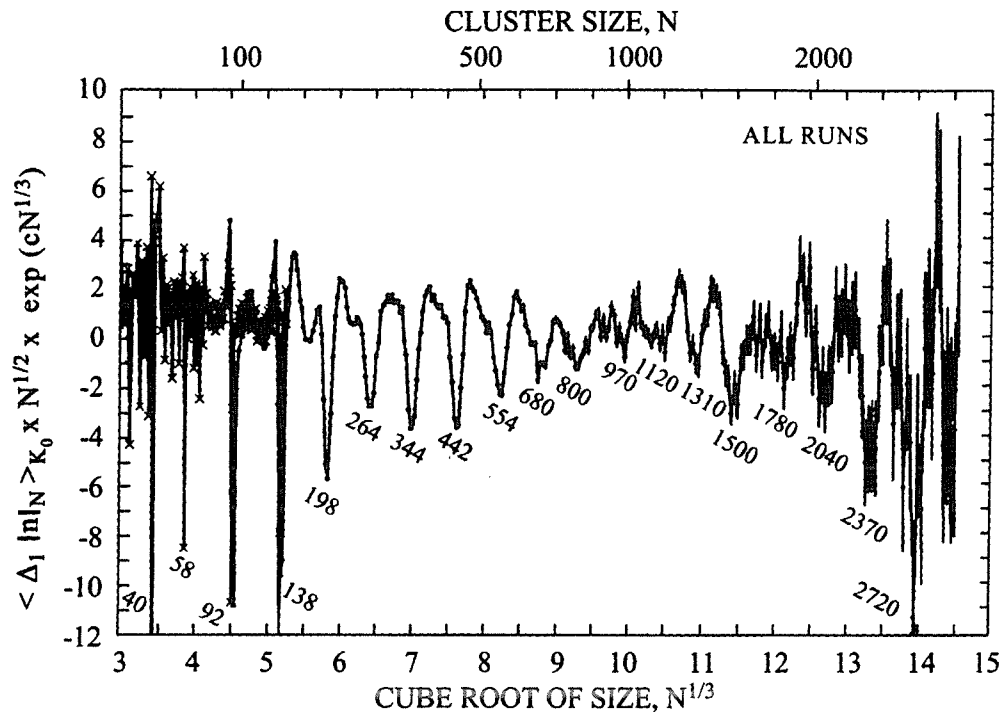


FIG. 2.5 – Observation expérimentale, pour des agrégats de sodium de taille  $N$ , de la première supercouche correspondant à un minimum de l'amplitude des oscillations aux alentours de huit cents atomes. Cette figure est issue de la référence [24].



## Chapitre 3

# Théorie de Mie

Après l'explication de phénomènes fondamentaux de l'optique tels que les interférences ou la polarisation et l'unification, par Maxwell, de l'optique et de l'électromagnétisme, la seconde moitié du 19<sup>e</sup> siècle fût essentiellement consacrée à la reformulation mathématique de problèmes complexes permettant plus d'aisance dans leur résolution. Les systèmes de coordonnées dans lesquelles les équations d'onde deviennent séparables ou les fonction de Bessel par exemple, devinrent des outils puissants.

La question de la diffusion de la lumière par une sphère homogène fût un problème typique de cette époque. Il a tout d'abord été résolu dans plusieurs cas particuliers, avant que sa solution générale ne soit trouvée par Mie [1] en 1908.

Bien que la théorie de Mie soit largement discutée dans de nombreux ouvrages [23][26], elle est exposée ici de manière à expliciter l'origine des concepts que nous utilisons par la suite et que nous perturbons par la présence d'impuretés dans le chapitre 4.

Après une présentation du système et des équations qui le régissent, ce troisième chapitre se poursuit par l'exposé de la méthode développée par Mie.

Les principales étapes sont l'écriture de l'onde comme la superposition d'une onde transverse électrique et d'une onde transverse magnétique puis la dérivation des champs électrique et magnétique de potentiels scalaires et enfin l'expression de ces potentiels scalaires grâce aux conditions de continuité à l'interface entre la sphère et le milieu extérieur.

Nous pouvons alors exprimer la section efficace de diffusion de la goutte et observer son comportement en fonction du paramètre de taille.

### 3.1 Le système et les équations qui le gouvernent

Rappelons que nous nous intéressons dans ce chapitre à la diffusion d'une onde électromagnétique par un objet sphérique de rayon  $a$  composé de matière homogène diélectrique.

Le centre de la sphère est choisi comme origine du repère orthonormé  $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$ .

Les caractéristiques électromagnétiques de l'objet et du milieu extérieur sont la permittivité  $\varepsilon$ , la densité de charge  $\rho$ , la conductivité  $\sigma$ , l'indice de réfraction  $m$  et la perméabilité magnétique  $\mu$ . Par la suite, nous nous intéressons uniquement à des matériaux de perméabilité unitée nous choisissons donc dès maintenant  $\mu = 1$  dans et hors de la cavité.

Les champs électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{H}$  régnant dans de tels milieux lorsqu'une onde électromagnétique s'y propage sont décrits par les équations de Maxwell :

$$\operatorname{div} \vec{E} = 4\pi \frac{\rho}{\varepsilon} \quad \text{Maxwell-Gauss,}$$

$$\operatorname{div} \vec{H} = 0 \quad \text{Maxwell-Coulomb,}$$

$$\vec{r} \operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{d\vec{H}}{dt} \quad \text{Maxwell-Faraday,} \quad (3.1)$$

$$\vec{r} \operatorname{rot} \vec{H} = \frac{4\pi\sigma}{c} \vec{E} + \frac{\varepsilon}{c} \frac{d\vec{E}}{dt} \quad \text{Maxwell-Ampère,}$$

où  $c$  est la vitesse de propagation de la lumière dans le vide.

Comme dans le cas de la cavité cubique, paragraphe 2.1, nous considérons une onde de dépendance temporelle périodique de fréquence  $\omega$ . Les équations de Maxwell-Faraday et Maxwell-Ampère s'écrivent alors

$$\vec{r} \operatorname{rot} \vec{E} = ik\vec{H} \quad \text{Maxwell-Faraday,} \quad (3.2)$$

$$\vec{r} \operatorname{rot} \vec{H} = -ikm^2\vec{E} \quad \text{Maxwell-Ampère,}$$

où l'indice de réfraction  $m$  dépend de la fréquence  $\omega$  de l'onde par la relation

$$m^2 = \varepsilon - \frac{4i\pi\sigma}{\omega}. \quad (3.3)$$

Comme au paragraphe 2.1, la relation de dispersion entre la norme  $k$  du vecteur d'onde dans le vide et la pulsation  $\omega$  est  $k = \omega/c$ .

La combinaison des équations de Maxwell (3.1) et (3.2) conduit à l'équation d'onde vectorielle

$$\Delta \vec{A} + m^2 k^2 \vec{A} = \vec{0} \quad (3.4)$$

vérifiée par le champ électrique ( $\vec{A} = \vec{E}$ ) et le champ magnétique ( $\vec{A} = \vec{H}$ ), où  $\Delta$  désigne l'opérateur différentiel laplacien.

Dans le paragraphe 2.1, l'onde incidente se propage à l'intérieur de la cavité cubique et est appelée de la sorte en opposition avec l'onde réfléchie sur les parois parfaitement conductrices de la cavité.

Dans ce chapitre, l'onde incidente ( $\vec{E}_{inc}, \vec{H}_{inc}$ ) se propage dans le milieu extérieur, elle se sépare à la surface de la cavité en une onde réfléchie et une onde transmise à l'intérieur de la sphère. La partie transmise se sépare elle aussi à chaque réflexion sur la surface de la cavité : une partie reste à l'intérieur, l'autre est transmise au milieu extérieur.

On appelle onde diffusée ( $\vec{E}_{dif}, \vec{H}_{dif}$ ) l'ensemble des ondes se propageant à l'extérieur de la cavité autres que l'onde incidente. Donc à l'extérieur de la sphère, l'onde totale ( $\vec{E}_{ext}, \vec{H}_{ext}$ ) est la superposition des ondes incidente et diffusée. À l'intérieur de la sphère les champs électrique et magnétique sont notés  $\vec{E}_{sph}$  et  $\vec{H}_{sph}$ .

$$\begin{aligned} (\vec{E}, \vec{H}) &= (\vec{E}_{inc} + \vec{E}_{dif}, \vec{H}_{inc} + \vec{H}_{dif}) \quad \text{hors de la sphère,} \\ &= (\vec{E}_{sph}, \vec{H}_{sph}) \quad \text{dans la sphère.} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Afin de simplifier les notations, le milieu extérieur est vide, ainsi  $m_{ext} = 1$  et l'indice de réfraction de la sphère diélectrique est noté  $m$ .

L'onde incidente, plane, homogène se propage dans le milieu extérieur selon le vecteur unitaire  $\vec{u}_z$ . Le champ électrique incident  $\vec{E}_{inc}$  d'amplitude  $A_{inc}$  est choisi dans la direction de  $\vec{u}_x$  et s'écrit donc

$$\vec{E}_{inc} = A_{inc} e^{i(kz - \omega t)} \vec{u}_x. \quad (3.6)$$

L'équation de Maxwell-Faraday indépendante du temps (3.2) nous indique alors que le champ magnétique incident est de la forme

$$\vec{H}_{inc} = A_{inc} e^{i(kz - \omega t)} \vec{u}_y. \quad (3.7)$$

Pour d'évidentes raisons de symétrie, la description du système est plus aisée en coordonnées sphériques. Les expressions liant les composantes d'un vecteur

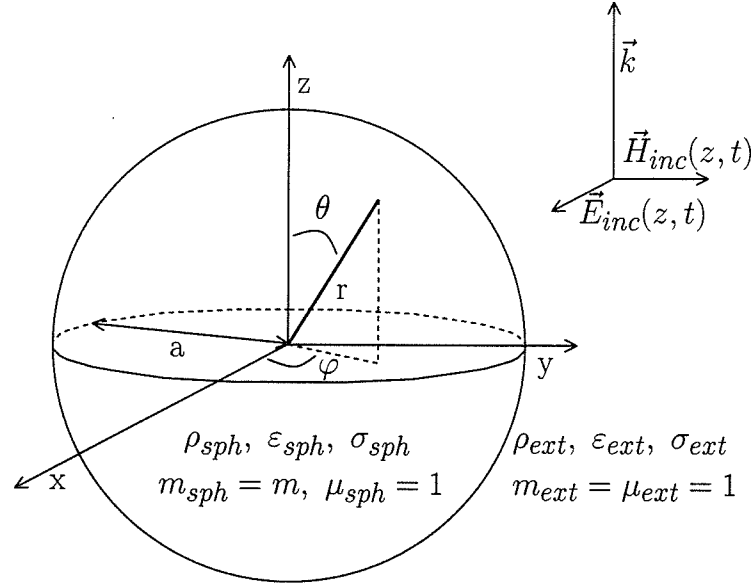


FIG. 3.1 – Caractéristiques du système étudié et de l'onde incidente

quelconque en coordonnées cartésiennes et sphériques, ainsi que la forme en coordonnées sphériques des différents opérateurs différentiels utilisés dans cet exposé sont rappelées dans l'annexe A. Les composantes des champs électrique et magnétique incidents s'écrivent ainsi

$$\begin{aligned}
 (\vec{E}_{inc})_r &= A_{inc} e^{i(kr \cos \theta - \omega t)} \sin \theta \cos \varphi, & (a) \\
 (\vec{E}_{inc})_\theta &= A_{inc} e^{i(kr \cos \theta - \omega t)} \cos \theta \cos \varphi, & (b) \\
 (\vec{E}_{inc})_\varphi &= -A_{inc} e^{i(kr \cos \theta - \omega t)} \sin \varphi, & (c) \\
 (\vec{H}_{inc})_r &= A_{inc} e^{i(kr \cos \theta - \omega t)} \sin \theta \sin \varphi, & (d) \\
 (\vec{H}_{inc})_\theta &= A_{inc} e^{i(kr \cos \theta - \omega t)} \cos \theta \sin \varphi, & (e) \\
 (\vec{H}_{inc})_\varphi &= A_{inc} e^{i(kr \cos \theta - \omega t)} \cos \varphi. & (f)
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

Les caractéristiques de la sphère, du milieu extérieur et de l'onde incidente sont synthétisées sur la figure 3.1.

En plus des équations de Maxwell (3.1) ou de l'équation d'onde vectorielle (3.4), le comportement des champs électrique et magnétique est régi, comme dans le cas de la cavité cubique, par les conditions aux limites entre la sphère et le vide extérieur. Au passage de l'interface entre les deux milieux, il y a continuité des composantes tangentielles de  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  :

$$\vec{u}_r \times (\vec{E}_{ext} - \vec{E}_{sph}) = \vec{0} \quad \text{et} \quad \vec{u}_r \times (\vec{H}_{ext} - \vec{H}_{sph}) = \vec{0}. \quad (3.9)$$

Les conditions de continuité des composantes normales de  $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$  et de  $\vec{H}$  ne sont pas nécessaires dans la suite de la théorie exposée ici.

## 3.2 Dérivation des champs de potentiels scalaires

La solution  $(\vec{E}, \vec{H})$  des équations (3.1) ou (3.4) décrivant le système est écrite comme la superposition de deux champs linéairement indépendants  $(\vec{E}_{TE}, \vec{H}_{TE})$  et  $(\vec{E}_{TM}, \vec{H}_{TM})$  vérifiant chacun les équations de Maxwell (3.1) et tels que  $(\vec{E}_{TE})_r = 0$  et  $(\vec{H}_{TM})_r = 0$  où  $(\vec{E}_{TE})_r$  et  $(\vec{H}_{TM})_r$  désignent les composantes radiales des vecteurs  $\vec{E}_{TE}$  et  $\vec{H}_{TM}$ .

On note, dans l'annexe B, qu'une telle représentation est en accord avec les équations de Maxwell.

La solution  $(\vec{E}_{TE}, \vec{H}_{TE})$ , respectivement  $(\vec{E}_{TM}, \vec{H}_{TM})$ , pour laquelle la composante radiale du champ électrique, respectivement magnétique, s'annule, est appelée onde transverse électrique (TE), respectivement magnétique (TM).

### 3.2.1 Onde transverse électrique

Considérons le cas de l'onde transverse électrique pour laquelle  $(\vec{E}_{TE})_r = 0$ . L'équation de Maxwell-Ampère indépendante du temps (3.2) indique alors que

$$\left( r \vec{\otimes} t \vec{H}_{TE} \right)_r = 0. \quad (3.10)$$

La composante  $(r \vec{\otimes} t \vec{H}_{TE})_r$  est une fonction de  $(\vec{H}_{TE})_\theta$  et  $(\vec{H}_{TE})_\varphi$ . Le rotationnel d'un gradient étant toujours nul,  $(\vec{H}_{TE})_\theta$  et  $(\vec{H}_{TE})_\varphi$  peuvent être écrites comme les composantes du gradient d'un potentiel scalaire  $U_{TE}$

$$\left( \vec{H}_{TE} \right)_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial U_{TE}}{\partial \theta} \quad \text{et} \quad \left( \vec{H}_{TE} \right)_\varphi = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial U_{TE}}{\partial \varphi}. \quad (3.11)$$

En utilisant les relations (3.11) et l'opérateur rotationnel en coordonnées sphériques, explicitons les composantes dans les directions  $\vec{u}_\theta$  et  $\vec{u}_\varphi$  de l'équation de Maxwell-Faraday (3.2), en n'oubliant pas que  $(\vec{E}_{TE})_r = 0$ :

$$\frac{\partial \left( r \left( \vec{E}_{TE} \right)_\varphi \right)}{\partial r} = -ik \frac{\partial U_{TE}}{\partial \theta} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \left( r \left( \vec{E}_{TE} \right)_\theta \right)}{\partial r} = \frac{ik}{\sin \theta} \frac{\partial U_{TE}}{\partial \varphi}. \quad (3.12)$$

On peut alors s'apercevoir que si l'on choisit

$$U_{TE} = \frac{\partial (r \Pi_{TE})}{\partial r}, \quad (3.13)$$

où  $\Pi_{TE}$  est lui aussi un potentiel scalaire, les équations (3.12) sont vérifiées, les composantes de  $\vec{E}_{TE}$  s'écrivent alors

$$\begin{aligned} \left( \vec{E}_{TE} \right)_r &= 0, \\ \left( \vec{E}_{TE} \right)_\theta &= \frac{ik}{r \sin \theta} \frac{\partial (r \Pi_{TE})}{\partial \varphi}, \\ \left( \vec{E}_{TE} \right)_\varphi &= -\frac{ik}{r} \frac{\partial (r \Pi_{TE})}{\partial \theta}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Les relations (3.14) peuvent être synthétisées sous la forme

$$\vec{E}_{TE} = ik \, r \vec{\text{rot}} (\vec{r} \Pi_{TE}). \quad (3.15)$$

La solution  $(\vec{E}_{TE}, \vec{H}_{TE})$  vérifiant les équations de Maxwell,  $\vec{H}_{TE}$  est déduite des équations (3.15) et de Maxwell-Faraday (3.2)

$$\vec{H}_{TE} = r \vec{\text{rot}} [r \vec{\text{rot}} (\vec{r} \Pi_{TE})]. \quad (3.16)$$

### 3.2.2 Onde transverse magnétique

Le cas transverse magnétique est traité de manière identique, les champs électrique  $\vec{E}_{TM}$  et magnétique  $\vec{H}_{TM}$  dérivent également d'un potentiel scalaire noté  $\Pi_{TM}$

$$\begin{aligned} \vec{H}_{TM} &= -ikm^2 \, r \vec{\text{rot}} (\vec{r} \Pi_{TM}), \quad (\text{a}) \\ \vec{E}_{TM} &= r \vec{\text{rot}} [r \vec{\text{rot}} (\vec{r} \Pi_{TM})]. \quad (\text{b}) \end{aligned} \quad (3.17)$$

### 3.2.3 Comportement des potentiels scalaires $\Pi_{TE}$ et $\Pi_{TM}$

Les solutions transverse électrique et transverse magnétique vérifiant les équations de Maxwell, les champs  $(\vec{E}_{TE}, \vec{H}_{TE})$  et  $(\vec{E}_{TM}, \vec{H}_{TM})$  sont également solutions de l'équation d'onde vectorielle (3.4) et en particulier

$$\Delta \vec{E}_{TE} + k^2 m^2 \vec{E}_{TE} = \vec{0}. \quad (3.18)$$

Remplaçons  $\vec{E}_{TE}$  par son expression (3.15), l'équation d'onde vectorielle (3.18) devient

$$r \vec{\text{rot}} [\Delta(\vec{r} \Pi_{TE}) + k^2 m^2 \vec{r} \Pi_{TE}] = \vec{0}, \quad (3.19)$$

grâce au fait que l'on peut intervertir les opérateurs laplacien  $\Delta$  et rotationnel.

Or,

$$\Delta(\vec{r} \Pi_{TE}) = 2 \vec{\text{grad}} \Pi_{TE} + \vec{r} \Delta \Pi_{TE}, \quad (3.20)$$

de plus le rotationnel d'un gradient est toujours nul, ainsi l'équation (3.19) se réécrit

$$r \vec{\text{rot}} [\vec{r} (\Delta \Pi_{TE} + k^2 m^2 \Pi_{TE})] = \vec{0}. \quad (3.21)$$

Une solution à cette équation est d'annuler l'argument du rotationnel, ce qui pour  $\vec{r} \neq \vec{0}$  conduit à l'équation d'onde scalaire

$$\Delta \Pi_{TE} + k^2 m^2 \Pi_{TE} = 0. \quad (3.22)$$

Par un raisonnement similaire, on montre que le potentiel scalaire  $\Pi_{TM}$  vérifie également l'équation d'onde (3.22).

En résumé, dans ce paragraphe nous venons de voir que les champs électrique et magnétique peuvent s'écrire comme la superposition d'un mode transverse électrique et d'un mode transverse magnétique. Chaque mode dérive respectivement d'un potentiel scalaire vérifiant l'équation d'onde (3.22).

## 3.3 Forme générale des potentiels scalaires

Afin de résoudre l'équation d'onde scalaire (3.22), on en cherche une solution telle que la fonction  $\Pi_{TE}$  des trois variables  $(r, \theta, \varphi)$  en coordonnées sphériques s'écrive sous la forme du produit de trois fonctions d'une variable :

$$\Pi_{TE} = R(r)\Theta(\theta)\phi(\varphi). \quad (3.23)$$

L'équation d'onde (3.22) peut alors être séparée en trois équations selon chacune des variables :

$$\begin{aligned} \frac{d^2 [rR(r)]}{dr^2} + \left( k^2 m^2 - \frac{Q}{r^2} \right) rR(r) &= 0, & (a) \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left( Q - \frac{l^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) &= 0, & (b) \\ \frac{d^2 \phi(\varphi)}{d\varphi^2} + l^2 \phi(\varphi) &= 0. & (c) \end{aligned} \quad (3.24)$$

Les modalités de la séparation de l'équation d'onde sont explicitées dans l'annexe C. Les constantes  $l^2$  et  $Q$  sont introduites afin de permettre la séparation. La première constante est écrite sous la forme particulière  $l^2$  pour des raisons pratiques devenant explicite par la suite.

Une solution de l'équation (3.24)(c) s'écrit

$$\phi_l(\varphi) = a_l \cos(l\varphi) + b_l \sin(l\varphi). \quad (3.25)$$

Le potentiel scalaire  $\Pi_{TE}$  doit être univalué donc la fonction  $\phi_l(\varphi)$  doit l'être également ce qui se traduit par  $\phi_l(\varphi + 2\pi) = \phi_l(\varphi)$ . En conséquence  $l$  est entier.

Si l'on pose  $Q = n(n+1)$ , l'équation (3.24)(b) est l'équation de Legendre associée [27](a) dont les solutions sont les polynômes de Legendre associés

$$\Theta_n^l(\theta) = P_n^l(\cos \theta) \quad (3.26)$$

où  $n$  est un entier tel que  $0 \leq l \leq n$ .

Dans l'équation (3.24)(a), posons

$$mkr = \rho \quad \text{et} \quad R(r) = \frac{Z(\rho)}{\sqrt{\rho}}, \quad (3.27)$$

elle devient alors



$$\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dZ(\rho)}{d\rho} \right) + \left( 1 - \frac{(n + \frac{1}{2})^2}{\rho^2} \right) Z(\rho) = 0. \quad (3.28)$$

Il s'agit de l'équation de Bessel [27](b) qui admet pour solutions les fonctions de Bessel du premier genre  $J_{n+\frac{1}{2}}(\rho)$  et du second genre, encore appelées fonctions de Neumann  $N_{n+\frac{1}{2}}(\rho)$ . Posons

$$\psi_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi\rho}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}(\rho) \quad \text{et} \quad \chi_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi\rho}{2}} N_{n+\frac{1}{2}}(\rho), \quad (3.29)$$

une solution particulière de l'équation radiale (3.24)(a) s'écrit alors

$$rR_n(r) = c_n \psi_n(mkr) + d_n \chi_n(mkr). \quad (3.30)$$

Notons dès maintenant que la fonction  $\psi_n(r)$  est régulière pour toute valeur finie de  $r$ . Par contre la fonction  $\chi_n(r)$  possède une singularité en  $r = 0$ , elle ne peut donc pas être utilisée pour représenter l'onde à l'intérieur de la cavité dont le centre est l'origine de notre système de coordonnées.

La forme générale du potentiel scalaire  $\Pi_{TE}$  est obtenue en sommant sur les indices  $n$  et  $l$  le produit des trois solutions particulières (3.25), (3.26) et (3.30) :

$$r\Pi_{TE} = \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{l=0}^n [c_n \psi_n(mkr) + d_n \chi_n(mkr)] P_n^l(\cos \theta) [a_l \cos(l\varphi) + b_l \sin(l\varphi)]. \quad (3.31)$$

Le potentiel transverse magnétique  $\Pi_{TM}$  vérifiant la même équation d'onde (3.22), il est de forme identique à  $\Pi_{TE}$ .

### 3.4 Forme particulière des potentiels scalaires

L'équation (3.31) explicite la forme générale des potentiels scalaires  $\Pi_{TE}$  et  $\Pi_{TM}$ , solutions de l'équation d'onde (3.22). Afin de les caractériser plus particulièrement selon qu'ils décrivent les ondes incidente, diffusée ou interne, nous utilisons les équations (3.16) et (3.17)(b) liant  $\Pi_{TE}$  et  $\Pi_{TM}$  aux champs magnétique  $\vec{H}_{TE}$  et électrique  $\vec{E}_{TM}$ . Pour cela il nous faut développer  $\vec{H}_{TE}$  et  $\vec{E}_{TM}$  en série faisant intervenir les polynômes de Legendre associés  $P_n^l(\cos \theta)$

et les fonctions  $\psi_l$  et  $\chi_l$ .

### 3.4.1 Potentiels scalaires incidents

Commençons par décrire l'onde incidente. La composante radiale du champ magnétique incident  $(\vec{H}_{inc})_r$  est donnée par l'équation (3.8)(d). Or, d'après la formule de Bauer [23](c)

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{n=0}^{+\infty} i^n (2n+1) \frac{\psi_n(kr)}{kr} P_n(\cos \theta). \quad (3.32)$$

En utilisant les propriétés suivantes [27](c)

$$e^{ikr \cos \theta} \sin \theta = -\frac{1}{ikr} \frac{\partial}{\partial \theta} (e^{ikr \cos \theta}),$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} P_n(\cos \theta) = -P_n^1(\cos \theta), \quad (3.33)$$

$$P_0^1(\cos \theta) = 0,$$

on peut reformuler l'équation (3.8)(d) :

$$(\vec{H}_{inc})_r = \frac{A_{inc}}{(kr)^2} \sum_{n=1}^{+\infty} i^{n-1} (2n+1) \psi_n(kr) P_n^1(\cos \theta) \sin \varphi. \quad (3.34)$$

La composante radiale  $(\vec{H}_{inc})_r$  ne dépend que du potentiel scalaire transverse électrique  $\Pi_{TE}$  car  $(\vec{H}_{TM})_r = 0$ . Par identification avec l'équation (3.34), le développement (3.31) du potentiel transverse électrique incident se réduit alors à

$$r \Pi_{TE}^{inc} = \frac{1}{k^2} \sum_{n=1}^{+\infty} \alpha_n \psi_n(kr) P_n^1(\cos \theta) \sin \varphi. \quad (3.35)$$

La constante  $\alpha_n$  est le produit des constantes  $c_n$  et  $b_1$  du développement général (3.31), elle est déterminée en comparant la composante radiale de la relation (3.16) et l'équation (3.34). On utilise également l'équation radiale (3.24)(a). Le calcul est explicité dans l'annexe D, on trouve

$$\alpha_n = i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} A_{inc}. \quad (3.36)$$

La forme particulière du potentiel scalaire incident  $\Pi_{TM}^{inc}$  est déterminée de manière identique grâce à la composante radiale du champ électrique incident (3.8)(a) et à celle de l'équation (3.17)(b).

En résumé

$$r\Pi_{TE}^{inc} = \frac{A_{inc}}{k^2} \sum_{n=1}^{+\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} \psi_n(kr) P_n^1(\cos\theta) \sin\varphi, \quad (3.37)$$

$$r\Pi_{TM}^{inc} = \frac{A_{inc}}{k^2} \sum_{n=1}^{+\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} \psi_n(kr) P_n^1(\cos\theta) \cos\varphi.$$

Il reste à déterminer les formes précises des potentiels scalaires des ondes diffusée et interne.

### 3.4.2 Potentiels scalaires diffusés et internes

Nous n'avons jusqu'à présent utilisé que les équations de Maxwell ou l'équation d'onde qui en découle, or nous avons également à notre disposition les conditions (3.9) de passage de l'interface entre la sphère et le vide extérieur.

Les champs électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{H}$  sont exprimés en fonction des potentiels scalaires  $\Pi_{TE}$  et  $\Pi_{TM}$  grâce aux équations (3.15), (3.16) et (3.17) en coordonnées sphériques. On voit alors que la continuité des composantes  $E_\theta$ ,  $E_\varphi$ ,  $H_\theta$  et  $H_\varphi$  en  $r = a$ , quelle que soit la valeur des angles  $\theta$  et  $\varphi$  est satisfaite par la continuité des quatre grandeurs

$$r\Pi_{TE}, \quad m^2 r\Pi_{TM}, \quad \frac{\partial(r\Pi_{TE})}{\partial r} \quad \text{et} \quad \frac{\partial(r\Pi_{TM})}{\partial r}. \quad (3.38)$$

Ces conditions (3.38) de continuité ne peuvent être satisfaites que si les termes du développement des potentiels ( $\Pi_{TE}^{dif}$ ,  $\Pi_{TM}^{dif}$ ) et ( $\Pi_{TE}^{sph}$ ,  $\Pi_{TM}^{sph}$ ) sont similaires à ceux présents dans le développement (3.37) de ( $\Pi_{TE}^{inc}$ ,  $\Pi_{TM}^{inc}$ ). Ainsi dans la forme générale (3.31) seuls les termes pour lesquels  $l = 1$  et  $a_1 = 0$  pour l'onde transverse électrique,  $b_1 = 0$  pour l'onde transverse magnétique sont gardés. Concernant l'onde à l'intérieur de la sphère, nous avons déjà évoqué le fait que la fonction radiale  $\chi_n(r)$  ne convient pas car elle possède une singularité à l'origine. Pour la description de l'onde diffusée, on utilise la combinaison  $\zeta_n^{(1)} = \psi_n - i\chi_n$ . D'après (3.29)

$$\begin{aligned}
\zeta_n^{(1)}(r) &= \sqrt{\frac{\pi r}{2}} \left( J_{n+\frac{1}{2}}(r) - iN_{n+\frac{1}{2}}(r) \right) \\
&= \sqrt{\frac{\pi r}{2}} H_{n+\frac{1}{2}}^{(1)}(r),
\end{aligned} \tag{3.39}$$

où  $H_{n+\frac{1}{2}}^{(1)}(r)$  est l'une des deux fonctions de Hankel.

Or  $H_{n+\frac{1}{2}}^{(1)}(r)$  se comporte comme  $\frac{e^{ir}}{\sqrt{r}}$  à longue distance, le potentiel scalaire diffusé se comporte alors comme  $\frac{e^{ir}}{r}$ , c'est à dire, comme une onde sphérique centrée en  $r = 0$ .

Ainsi les potentiels scalaires des ondes interne et diffusée s'écrivent respectivement

$$\begin{aligned}
r\Pi_{TE}^{sph} &= \frac{A_{inc}}{k^2} \sum_{n=1}^{+\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} A_n(k) \psi_n(mkr) P_n^1(\cos \theta) \sin \varphi, \quad (a) \\
r\Pi_{TM}^{sph} &= \frac{A_{inc}}{k^2} \sum_{n=1}^{+\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} B_n(k) \psi_n(mkr) P_n^1(\cos \theta) \cos \varphi, \quad (b) \\
r\Pi_{TE}^{dif} &= \frac{A_{inc}}{k^2} \sum_{n=1}^{+\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} C_n(k) \zeta_n^{(1)}(kr) P_n^1(\cos \theta) \sin \varphi, \quad (c) \\
r\Pi_{TM}^{dif} &= \frac{A_{inc}}{k^2} \sum_{n=1}^{+\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} D_n(k) \zeta_n^{(1)}(kr) P_n^1(\cos \theta) \cos \varphi. \quad (d)
\end{aligned} \tag{3.40}$$

Rappelons que  $m$  est l'indice de réfraction de la sphère diélectrique et que celui du milieu extérieur est pris égal à un.

Nous allons définir ici la notion de mode électromagnétique que nous utilisons au chapitre 4 dans le cadre de la théorie des matrices aléatoires.

Les potentiels scalaires incidents, expressions (3.37), internes et diffusés, relations (3.40), donc les champs électriques et magnétiques correspondant sont exprimés, pour une valeur de  $k$  donné, sous forme de la superposition d'une infinité d'ondes partielles.

Un mode est transverse électrique ou magnétique, il est de plus caractérisé par

son vecteur d'onde  $\vec{k}$  et l'indice  $n$  de l'onde partielle par laquelle il est décrit. On désigne par mode transverse électrique, respectivement magnétique, l'ensemble des modes transverse électriques, respectivement magnétiques.

### 3.4.3 Continuité des potentiels scalaires

Les potentiels scalaires ( $\Pi_{TE}^{ext}$ ,  $\Pi_{TM}^{ext}$ ) à l'extérieur de la sphère sont la somme des potentiels incidents ( $\Pi_{TE}^{inc}$ ,  $\Pi_{TM}^{inc}$ ) et diffusés ( $\Pi_{TE}^{dif}$ ,  $\Pi_{TM}^{dif}$ ). Les constantes  $A_n(k)$ ,  $B_n(k)$ ,  $C_n(k)$  et  $D_n(k)$  sont déterminées en appliquant la continuité en  $r = a$  des quatre grandeurs définies par (3.38). Les équations qui en découlent sont

$$\begin{aligned} \psi_n(ka) + C_n(k) \zeta_n^{(1)}(ka) &= A_n(k) \psi_n(mka), \\ \psi_n(ka) + D_n(k) \zeta_n^{(1)}(ka) &= m^2 B_n(k) \psi_n(mka), \\ \psi_n'(ka) + C_n(k) \zeta_n^{(1)'}(ka) &= mA_n(k) \psi_n'(mka), \\ \psi_n'(ka) + D_n(k) \zeta_n^{(1)'}(ka) &= mB_n(k) \psi_n'(mka), \end{aligned} \quad (3.41)$$

où  $\psi_n'$  et  $\zeta_n^{(1)'}$  sont les dérivées premières de  $\psi_n$  et  $\zeta_n^{(1)}$  par rapport à leur argument. Les solutions de ce système d'équations s'écrivent

$$\begin{aligned} A_n(k) &= \frac{\zeta_n^{(1)'}(ka) \psi_n(ka) - \psi_n'(ka) \zeta_n^{(1)}(ka)}{\zeta_n^{(1)'}(ka) \psi_n(mka) - m \psi_n'(mka) \zeta_n^{(1)}(ka)}, \\ B_n(k) &= \frac{\zeta_n^{(1)'}(ka) \psi_n(ka) - \psi_n'(ka) \zeta_n^{(1)}(ka)}{m[m \zeta_n^{(1)'}(ka) \psi_n(mka) - \psi_n'(mka) \zeta_n^{(1)}(ka)]}, \\ C_n(k) &= \frac{m \psi_n'(mka) \psi_n(ka) - \psi_n'(ka) \psi_n(mka)}{\zeta_n^{(1)'}(ka) \psi_n(mka) - m \psi_n'(mka) \zeta_n^{(1)}(ka)}, \\ D_n(k) &= \frac{\psi_n'(mka) \psi_n(ka) - m \psi_n'(ka) \psi_n(mka)}{m \zeta_n^{(1)'}(ka) \psi_n(mka) - \psi_n'(mka) \zeta_n^{(1)}(ka)}, \end{aligned} \quad (3.42)$$

où  $a$  est le rayon de la cavité sphérique diélectrique et  $m$  son indice de réfraction.

Notons que les coefficients transverse électriques  $A_n(k)$  et  $C_n(k)$  peuvent également s'écrire simplement grâce aux fonctions sphériques de Bessel  $j_n(r)$  et de Hankel  $h_n^{(1)}(r)$  définies par  $j_n(r) = \psi_n(r)/r$  et  $h_n^{(1)}(r) = \zeta_n^{(1)}(r)/r$

$$\begin{aligned}
A_n(k) &= \frac{m \left[ h_n^{(1)'}(ka) j_n(ka) - j_n'(ka) h_n^{(1)}(ka) \right]}{h_n^{(1)'}(ka) j_n(mka) - m j_n'(mka) h_n^{(1)}(ka)}, \\
C_n(k) &= \frac{m j_n'(mka) j_n(ka) - j_n'(ka) j_n(mka)}{h_n^{(1)'}(ka) j_n(mka) - m j_n'(mka) h_n^{(1)}(ka)}.
\end{aligned} \tag{3.43}$$

L'expression des coefficients transverses magnétiques avec  $j_n$  et  $h_n^{(1)}$  est plus complexe.

Résumons les principales étapes de la théorie de Mie que nous venons de décrire. Une onde incidente plane est envoyée sur une goutte sphérique, diélectrique, homogène. Le comportement des champs électromagnétiques régnant à l'extérieur et à l'intérieur de la goutte est régi par les équations de Maxwell ou l'équation d'onde vectorielle qui en découle et les conditions de passage entre la sphère et le milieu extérieur.

Ces champs peuvent être écrits comme la superposition des modes transverses électrique et magnétique. Chacun de ces modes dérive d'un potentiel vérifiant l'équation d'onde scalaire associée à l'équation d'onde vectorielle. La traduction des conditions de passage par le champ électromagnétique de l'interface sphère-milieu extérieur, en terme de conditions aux limites sur les potentiels scalaires permet de déterminer leur forme exacte. Finalement les équations (3.5), (3.15), (3.16), (3.17), (3.37), (3.40) et (3.42) définissent les champs électromagnétiques régnant à l'intérieur et à l'extérieur de la cavité sphérique sous forme d'une superposition d'une infinité de modes électromagnétiques.

### 3.5 Section efficace de diffusion et d'extinction

Si nous comparons l'intensité d'un faisceau lumineux avant et après la traversée d'un obstacle, il apparaît que l'intensité du faisceau derrière l'obstacle a diminué par rapport à sa valeur initiale. Ce phénomène appelé extinction est dû, d'une part à l'éventuelle absorption par l'obstacle, mais également à la diffusion de l'onde par celui-ci, plus précisément aux interférences entre l'onde incidente et l'onde diffusée.

Afin de calculer la section efficace d'extinction, on s'intéresse au flux moyen

d'énergie traversant une sphère de large rayon centrée sur l'obstacle. Il est démontré que la contribution principale vient de la lumière diffusée vers l'avant, c'est à dire dans le sens de l'onde incidente. Pour un obstacle de forme quelconque, la section efficace d'extinction est [23](d)

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} \left( \frac{\vec{e}_{inc} \cdot \vec{e}_{dif} \left( \frac{\vec{k}_{inc}}{k_{inc}} \right)}{(\vec{e}_{inc})^2} \right), \quad (3.44)$$

où les amplitudes  $\vec{e}_{inc}$  et  $\vec{e}_{dif}$  sont définies par rapport aux champs incident  $\vec{E}_{inc}$  et diffusé  $\vec{E}_{dif}$  de la manière suivante

$$\begin{aligned} \vec{E}_{inc} &= \vec{e}_{inc} e^{ikr \cos \theta}, \\ \vec{E}_{dif} &= \vec{e}_{dif} \frac{e^{ikr}}{r}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Il nous faut donc calculer le champ électrique diffusé dans la direction de  $\vec{k}_{inc}$ , c'est à dire pour  $\theta = \varphi = 0$ . Nous sommes en fait uniquement intéressés par sa composante parallèle au champ incident soit  $\left[ \left( \vec{E}_{dif} \right)_\theta \right]_{\theta=\varphi=0}$ . Le champ électrique diffusé  $\vec{E}_{dif}$  est lié aux potentiels scalaires  $\Pi_{TE}^{dif}$  et  $\Pi_{TM}^{dif}$  grâce aux équations (3.15) et (3.17)(b). La composante  $\left( \vec{E}_{dif} \right)_\theta$  en coordonnées sphériques s'écrit

$$\begin{aligned} \left( \vec{E}_{dif} \right)_\theta &= \frac{A_{inc}}{k} \cos \varphi \sum_{n=1}^{+\infty} i^{n-1} \frac{2n+1}{n(n+1)} \\ &\left( i C_n(k) \frac{\zeta_n^{(1)}(kr)}{r} \frac{P_n^1(\cos \theta)}{\sin \theta} + D_n(k) \frac{\zeta_n^{(1)'}(kr)}{r} \sin \theta P_n^{(1)'(\cos \theta)} \right), \end{aligned} \quad (3.46)$$

où  $P_n^{(1)'}$  et  $\zeta_n^{(1)'}$  sont les dérivées de  $P_n^1$  et  $\zeta_n^{(1)}$  par rapport à leur argument respectif. Grâce au développement au premier ordre des polynômes de Legendre [23](e),

$$P_n^1(\cos \theta) = \frac{1}{2} n(n+1) \sin \theta, \quad (3.47)$$

on a :

$$\left( \frac{P_n^1(\cos \theta)}{\sin \theta} \right)_{\theta=0} = - \left( \sin \theta P_n^{(1)'(\cos \theta)} \right)_{\theta=0} = \frac{1}{2} n(n+1). \quad (3.48)$$

Par ailleurs, le comportement asymptotique des fonctions  $\zeta_n^{(1)}$  et de leurs dérivées sont données par [23](f)

$$\begin{aligned}\zeta_n^{(1)}(kr) &\sim (-i)^{n+1} e^{ikr}, \\ \zeta_n^{(1)'}(kr) &\sim (-i)^n e^{ikr}.\end{aligned}\tag{3.49}$$

Les propriétés (3.48) et (3.49) injectées dans la relation (3.46) permettent d'obtenir la composante  $(\vec{e}_{dif})_\theta$  dans la direction  $\theta = \varphi = 0$  sous la forme

$$[(\vec{e}_{dif})_\theta]_{\theta=\varphi=0} = \frac{-iA_{inc}}{2k} \sum_{n=1}^{+\infty} (2n+1) [C_n(k) + D_n(k)].\tag{3.50}$$

L'amplitude du champ électrique incident étant  $A_{inc}$ , l'introduction de l'expression (3.50) dans la relation (3.44) conduit à l'obtention de la section efficace d'extinction  $\sigma_{ext}$  de la goutte sphérique. Celle-ci étant également diélectrique,  $\sigma_{ext}$  coïncide avec la section efficace de diffusion  $\sigma_{dif}$

$$\sigma_{dif} = \frac{2\pi}{k^2} \operatorname{Re} \left( \sum_{n=1}^{+\infty} (2n+1) [C_n(k) + D_n(k)] \right).\tag{3.51}$$

La figure 3.2 présente la section efficace de diffusion  $\sigma_{dif}$  normalisée par la section efficace géométrique de la goutte en fonction du paramètre de taille  $ka$ . Comme nous l'avons prévu au chapitre 2, nous observons deux structures : des oscillations de grande période, créées par les interférences des cycles triangulaire et carré, sur lesquelles viennent se greffer une succession de résonances apparaissant pour des valeurs bien définies de  $ka$ .

Chaque résonance est étiquetée  $TE_n^q$  ou  $TM_n^q$  selon qu'elle est issue du mode transverse électrique ou transverse magnétique. L'indice  $n$  désigne l'onde partielle de la somme (3.40)(c) ou (d) à l'origine de cette résonance. Une onde partielle donnant naissance à plusieurs résonances, l'indice  $q$  désigne l'ordre de la résonance indexée dans l'onde partielle.

Comme prédit au paragraphe 2.2, les résonances n'ont pas toutes la même largeur. Elles peuvent toutefois être regroupées, les résonances  $TE_n^2$  et  $TM_n^2$  ont une largeur de quelques  $10^{-5}$  et sont beaucoup plus fines que les résonances  $TE_n^3$  et  $TM_n^3$  dont la largeur est de l'ordre de  $10^{-3}$ .

On remarque une alternance régulière de couples de résonances transverses électriques ( $TE_n^2, TE_n^3$ ) et transverses magnétiques ( $TM_n^2, TM_n^3$ ). Celles-ci ne présentent pas de caractéristiques spécifiques selon qu'elles sont issues d'un mode ou de l'autre. De plus, la distance séparant une résonance transverse



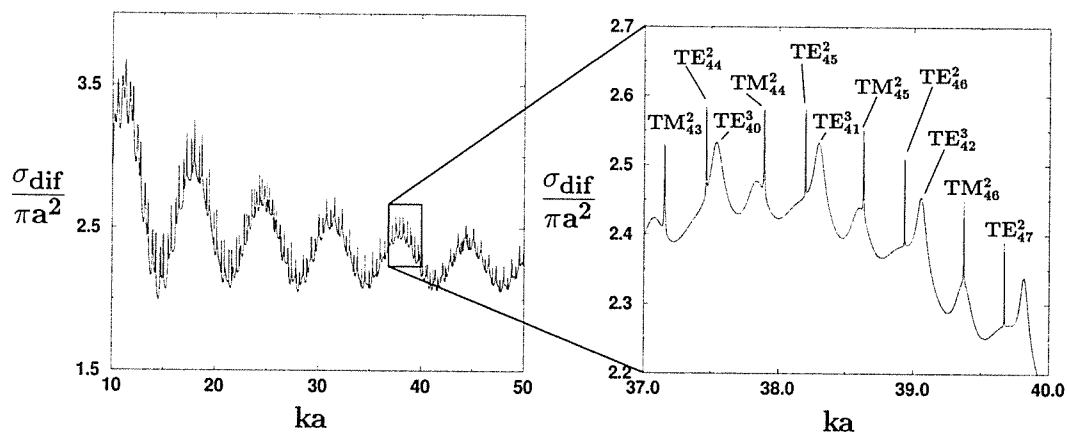


FIG. 3.2 – Section efficace de diffusion normalisée par la section efficace géométrique de la goutte, pour un indice de réfraction  $m = 1.4746$ . On observe une double structure : des oscillations de grande période sur lesquelles apparaissent des résonances. Chaque résonance est étiquetée  $TE_n^q$  ou  $TM_n^q$  selon qu'elle est issue du mode transverse électrique ou transverse magnétique. L'indice  $n$  désigne l'onde partielle à l'origine de cette résonance. Une onde partielle donnant naissance à plusieurs résonances, l'indice  $q$  désigne l'ordre de la résonance indexée dans l'onde partielle. Les résonances  $TM_n^3$  ne sont pas indexées, elles apparaissent au pied des résonances  $TM_n^2$  et leur largeur est comparable à celle des résonances  $TE_n^3$ .

électrique de ses voisines transverses magnétiques est nettement supérieure à leurs largeurs respectives. Aussi dans le chapitre 4, afin d'étudier la déformation du profil de section efficace en présence d'impuretés dans la goutte, nous nous sommes concentrés sur les résonances transverses électriques, considérant qu'elles sont représentatives de l'ensemble des résonances et que leur transformation n'est pas affectée par celle du mode transverse magnétique.

## Chapitre 4

# Théorie des matrices aléatoires

La théorie des matrices aléatoires est née du désir de décrire les états d'énergie de noyaux hautement excités.

L'état fondamental et les états faiblement excités sont très bien décrits par les modèles à particules indépendantes pour lesquels les nucléons se déplacent librement dans un potentiel moyen. De tels modèles montrent l'organisation en couches des nucléons dans le noyau, comme nous l'avons évoqué au chapitre 2.

Toutefois, lorsque l'énergie d'excitation du noyau augmente, de plus en plus de nucléons se trouvent en dehors du corps du noyau. L'approximation de potentiel moyen devient alors de moins en moins justifiée. Les états nucléaires excités sont tellement denses et mélangés qu'il devient trop compliqué et inutile de décrire individuellement les caractéristiques de chacun.

La solution est alors d'adopter un point de vue totalement opposé consistant à décrire les propriétés moyennes et le degré d'irrégularité de noyaux trop complexes pour être compris en détail.

Pour cela, les noyaux sont considérés comme des *boîtes noires* dans lesquelles un grand nombre de particules interagissent selon des lois inconnues. Ainsi le hamiltonien décrivant le système et dont les valeurs propres sont les états d'énergie du noyau est inconnu. On considère donc un ensemble statistique de hamiltoniens, chacun étant susceptible de décrire un noyau différent. Les hamiltoniens sont représentés par des *matrices* dont les éléments sont des variables *aléatoires*. Leur distribution est uniquement restreinte par les propriétés de symétrie des noyaux décrits, qui sont imposées à l'ensemble des opérateurs hamiltoniens.

Bien qu'il n'y ait pas de preuves mathématiques, on peut raisonnablement espérer que le système soit décrit par la moyenne d'ensemble des hamiltoniens. Cet espoir est basé sur le fait que l'ensemble de hamiltoniens décrit une

grande variété de systèmes dont celui étudié peut faire partie. De plus peu d'entre eux dévient singulièrement d'une moyenne d'ensemble correctement choisi.

Par ailleurs, si les propriétés d'un noyau particulier s'avèrent mal décrites par la moyenne d'ensemble, ceci montre que le hamiltonien de ce noyau présente des caractéristiques spécifiques que nous ignorons et nous incite à en chercher l'origine.

C'est Wigner [15] qui a le premier proposé l'hypothèse que le comportement statistique local des niveaux d'énergie d'un système complexe est identique aux valeurs propres d'une matrice aléatoire.

Le travail a été poursuivi par Porter et Rosenzweig [28] qui ont analysé des données expérimentales sur les noyaux mais également les atomes afin d'extraire les caractéristiques devant être imposées à l'ensemble de hamiltoniens. Ils ont également généré numériquement un grand nombre de matrices aléatoires par des procédures Monte-Carlo et les ont diagonalisées afin de tester l'hypothèse de Wigner qui n'est pas mathématiquement démontrée. Cette analyse a indiqué que l'hypothèse de Wigner est correcte.

Dyson [29] a lui montré par la théorie des groupes qu'un ensemble de matrices, invariant par un groupe de symétrie donné, appartient à l'une des trois classes qu'il a baptisées ensembles gaussiens orthogonal, unitaire et symplectique. La théorie des matrices aléatoires basée sur ces trois ensembles permet de calculer les propriétés moyennes de systèmes complexes en donnant le même poids à chaque élément de la moyenne, c'est à dire la même probabilité à chacune des configurations possibles.

La théorie des matrices aléatoires a tout d'abord été utilisée pour décrire d'une part la densité de niveaux d'énergie des noyaux, d'autre part les fluctuations du spectre des valeurs propres [15][30].

Dans le premier cas, on obtient une densité semi-circulaire dite de Wigner, qui est fautive dans le cadre de la physique nucléaire. La densité d'états nucléaire expérimentale dépend exponentiellement de l'énergie. Dans ce contexte les hypothèses de la théorie des matrices aléatoires ne sont pas vérifiées, il existe des corrélations entre les différents éléments de matrice, ce qui explique les défaillances de la théorie.

Les fluctuations du spectre nucléaire sont par contre très bien décrites par la théorie des matrices aléatoires, en particulier par l'ensemble gaussien orthogonal [31][32].

Comme nous l'avons évoqué au chapitre 2, les agrégats métalliques possèdent une structure et, en conséquence, des propriétés très proches de celles des noyaux ou des atomes. Il était donc naturel d'essayer de décrire les propriétés moyennes des agrégats métalliques grâce à la théorie des matrices aléatoires. Au contraire de la physique nucléaire, il a été démontré que la densité d'états semi-circulaire décrit correctement les agrégats [36]. Par ailleurs, la théorie des matrices aléatoires s'est avérée être un outil efficace pour décrire l'effet de la température et de la forme des agrégats sur leurs spectres énergétiques [20] ou leurs spectres d'absorption optique [21].

Dans le cas des noyaux hautement excités ou des systèmes très désordonnés [18][19], le hamiltonien est totalement inconnu et donc représenté par une matrice aléatoire.

Dans le cadre de la physique des agrégats, on est capable de déterminer les états d'énergie de l'agrégat à température nulle et pour une forme sphérique grâce à des théories de champs moyen.

Par contre, les perturbations créées par la température et la forme non-sphérique de l'agrégat reflètent des processus à caractère aléatoire tels que le mélange des niveaux d'énergie, la diffusion des électrons sur les cœurs ioniques ou la diffusion électron-phonon. C'est donc la perturbation appliquée au hamiltonien du système sphérique à température nulle qui est traitée par la théorie des matrices aléatoires et fait l'objet d'une moyenne d'ensemble dans laquelle les niveaux d'énergie ou les résonances du spectre d'absorption sont tous couplés avec la même intensité.

Pour l'étude de la diffusion d'une onde électromagnétique par une goutte désordonnée, nous nous intéressons à l'évolution de la largeur des résonances sous l'influence des impuretés. Celles-ci sont suffisamment peu nombreuses pour que les résonances présentes dans la section efficace de diffusion de la goutte homogène ne soient pas totalement détruites. Ainsi, comme la température ou les déformations dans le cas des agrégats, l'effet des impuretés représente une perturbation aléatoire des propriétés du système homogène, que l'on traite grâce à la théorie des matrices aléatoires.

La présence d'impuretés, comme cela est décrit dans la suite du chapitre a pour effet de coupler les modes déterminés au chapitre 3 pour la goutte homogène.

Cette question a fait l'objet d'une étude préliminaire [11] montrant, d'une part que le couplage de deux résonances a pour effet d'élargir la résonance observée jusqu'à l'obtention, pour un couplage fort, d'une forme semi-circulaire dite de Wigner [33], d'autre part que la déformation d'une résonance

lorsqu'elle est couplée à ses deux voisines est différente de la somme des déformations induites par chaque voisine séparément. C'est pourquoi nous nous intéressons ici à l'effet sur chaque résonance, de l'ensemble de ses voisines.

Nous avons vu que les résonances ne possèdent pas toutes la même largeur. Or le fait de coupler deux résonances fines n'est pas équivalent au couplage d'une résonance fine avec une résonance large. Aussi contrairement à ce qui est fait lors de la description des noyaux ou des agrégats, nous ne pouvons utiliser les ensembles gaussiens unitaire, orthogonal ou symplectique pour décrire la distribution des éléments de la perturbation. Nous avons donc développé une méthode dans laquelle l'intensité du couplage de deux modes dépend de leur nature.

Le système n'est pas décrit par son hamiltonien mais par sa fonction de Green, le chapitre commence donc par quelques généralités sur les fonctions de Green et la façon dont nous les utilisons dans le cadre de la théorie des matrices aléatoires.

Nous nous intéressons ensuite à la moyenne d'ensemble, hypothèse centrale de la théorie des matrices aléatoires, et à la factorisation de la fonction de Green moyenne grâce à sa représentation sous forme de diagrammes.

La fin du chapitre expose la méthode que nous avons développée pour tenir compte de la nature des modes couplés dans l'expression de la perturbation.

## 4.1 Les fonctions de Green

Lorsque l'équation régissant le comportement d'un système peut être écrite sous la forme

$$\hat{D} u_0(\vec{r}) = s(\vec{r}), \quad (4.1)$$

où  $\hat{D}$  est un opérateur différentiel linéaire,  $u_0(\vec{r})$  la fonction décrivant le système et  $s(\vec{r})$  un terme source, la fonction  $u_0(\vec{r})$  peut être exprimée grâce à la fonction de Green  $\hat{G}_0$  du système. Cette fonction  $\hat{G}_0$  est solution de la même équation différentielle dans laquelle le terme source  $s(\vec{r})$  est remplacé par une distribution de Dirac :

$$\hat{D} \hat{G}_0(\vec{r}, \vec{r}_0) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0). \quad (4.2)$$

Notons que malgré l'appellation fonction de Green,  $\hat{G}_0$  est un opérateur. La solution  $u_0(\vec{r})$  de l'équation (4.1) s'écrit alors

$$u_0(\vec{r}) = \int \hat{G}_0(\vec{r}, \vec{r}_0) s(\vec{r}_0) d\vec{r}_0. \quad (4.3)$$

Si le système subit une perturbation  $\hat{V}$ , l'équation (4.1) se réécrit

$$\hat{D} u(\vec{r}) = s(\vec{r}) + \hat{V}u(\vec{r}) \quad (4.4)$$

et la fonction de Green du système perturbé vérifie

$$\hat{D} \hat{G}(\vec{r}, \vec{r}_0) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) + \hat{V}\hat{G}(\vec{r}, \vec{r}_0). \quad (4.5)$$

La fonction de Green perturbée  $\hat{G}$  peut être développée en série

$$\hat{G}(\vec{r}, \vec{r}_0) = \sum_{p=0}^{+\infty} \hat{G}_p(\vec{r}, \vec{r}_0), \quad (4.6)$$

où  $\hat{G}_p$  est d'ordre  $p$  en perturbation  $\hat{V}$ . En injectant ce développement (4.6) dans l'équation (4.5) et en identifiant les membres de gauche et de droite à chaque ordre de perturbation, nous obtenons la forme explicite de chacun de ces ordres :

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0 + \hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0 + \dots \quad (4.7)$$

où  $\hat{G}_0$  est la fonction de Green du système non-perturbé, solution de l'équation (4.2).

## 4.2 Fonction de Green des équations de Maxwell

Dans notre cas, la fonction de Green non-perturbée  $\hat{G}_0$  est la solution de l'équation d'onde (3.4) avec un terme source :

$$\left( \Delta + \frac{\omega^2}{c^2} \right) \hat{G}_0(\vec{r} - \vec{r}_0, \omega) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0). \quad (4.8)$$

Notons que le milieu étant homogène, il y a invariance par translation, ainsi  $\hat{G}_0$  ne dépend que de la différence  $\vec{r} - \vec{r}_0$ , d'autre part, l'opérateur différentiel de l'équation d'onde (3.4) dépend paramétriquement de la pulsation  $\omega$ , il en est donc de même de  $\hat{G}_0$ .

Afin d'obtenir la forme de  $\hat{G}_0$  dans l'espace des modes, on calcule la transformée de Fourier de la relation (4.8), on obtient alors

$$\left(\frac{\omega^2}{c^2} - k^2\right) \int d(\vec{r} - \vec{r}_0) \hat{G}_0(\vec{r} - \vec{r}_0, \omega) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_0)} = 1. \quad (4.9)$$

Dans la relation (4.9), l'intégrale définit la transformée de Fourier  $\hat{G}_0(\vec{k}, \omega)$  de la fonction de Green non-perturbée qui s'écrit donc

$$\hat{G}_0(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\frac{\omega^2}{c^2} - k^2}. \quad (4.10)$$

Les fonctions de Green  $\hat{G}_0$  et  $\hat{G}$  sont des vecteurs dans l'espace des modes  $(\vec{k}, n)$  définis au paragraphe 3.4.2. Chacune des composantes  $(\hat{G}_0)_n$  est un opérateur qui dépend du vecteur d'onde  $\vec{k}$  et de la pulsation  $\omega$  de l'onde considérée.

La perturbation  $\hat{V}$  créée par la présence d'une impureté est, dans l'espace des modes, une matrice à deux dimensions dont chaque élément  $\hat{V}_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}')$  décrit la transition entre les modes  $(\vec{k}, n)$  et  $(\vec{k}', n')$ .

Chacun des termes de la série (4.7) possède donc une signification physique et peut-être représenté sous forme d'un diagramme. Pour cela, nous choisissons de représenter les modes, donc les fonctions de Green non-perturbées, par des points et les perturbations par des lignes liant les modes.

En toute généralité, le produit  $\hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0$  est une matrice dont un élément  $(\hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0)_{nn'}$  s'écrit

$$(\hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0)_{nn'} = (\hat{G}_0)_n \hat{V}_{nn'} (\hat{G}_0)_{n'}. \quad (4.11)$$

Cependant, chaque terme du développement (4.7) est un vecteur car  $\hat{G}$  en est un lui-même, en conséquence, dans l'expression (4.11),  $n = n'$ . Ainsi, les fonctions de Green  $\hat{G}_0$  situées aux extrémités de chacun des termes du développement (4.7) décrivent le même mode.

Le premier terme  $\hat{G}_0$ , figure 4.1(a), représente le cas pour lequel l'onde ne rencontre aucune impureté lors de son parcours dans la goutte et reste donc dans le mode initial.

Le second terme, figure 4.1(b), correspond au cas pour lequel l'onde, à l'origine dans un mode donné, est perturbée par une inclusion et diffusée dans un autre mode  $(\vec{k}', n')$ . Dans le troisième terme, figure 4.1(c), l'onde initialement dans le mode  $(\vec{k}, n)$  est successivement diffusée dans les modes  $(\vec{k}', n')$  et  $(\vec{k}'', n'')$ .



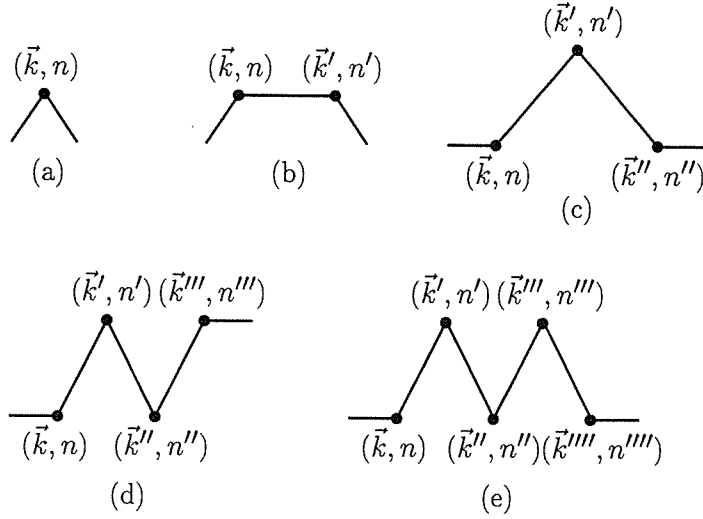


FIG. 4.1 – Symbolisation de chacun des ordres du développement perturbatif de la fonction de Green du système perturbé. La perturbation  $\hat{V}$  est symbolisée par une ligne liant les modes décrits par la fonction de Green non-perturbée représentée par un point.

La figure 4.1 symbolise les cinq premiers termes du développement (4.7) de la fonction de Green du système perturbé.

### 4.3 Moyenne d'ensemble

Par la théorie des matrices aléatoires nous ne nous intéressons qu'au comportement moyen du système étudié et considérons donc la valeur moyenne  $\langle \hat{G} \rangle$  de la fonction de Green. Il s'agit de la moyenne sur les différentes valeurs que peut prendre la perturbation  $\hat{V}$ , c'est à dire sur les différentes distributions possibles des impuretés ou encore sur les différentes trajectoires dans l'espace des modes  $(\vec{k}, n)$ .

Les inclusions étant aléatoirement réparties, la perturbation  $\hat{V}$  est aléatoire, de moyenne nulle. Ainsi la moyenne des termes impairs en perturbation du développement (4.7) de  $\hat{G}$  s'annule, il ne reste que les termes pairs :

$$\langle \hat{G} \rangle = \hat{G}_0 + \langle \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \rangle + \langle \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \rangle + \dots \quad (4.12)$$

Les hypothèses et approximations faites par la suite sont couramment utilisées dans le cadre de la théorie des matrices aléatoire [34](a)-[36], elles sont

ici justifiées qualitativement, leurs démonstrations sont basées sur des calculs statistiques de probabilité et de la combinatoire [36].

La contribution principale au développement (4.12) vient des termes pour lesquels les perturbations sont corrélées. On entend par corrélées, des perturbations qui lient les mêmes modes électromagnétiques.

En effet, la contribution d'une trajectoire dont les perturbations ne sont pas corrélées est compensée dans la moyenne par une autre trajectoire dont la contribution est opposée. Au contraire si les perturbations lient les mêmes modes, elles sont élevées au carré et sont les seules à survivre après la moyenne. En d'autres termes, lorsque les perturbations ne sont pas corrélées, la moyenne du produit des perturbations peut être écrite comme le produit des moyennes, ces termes disparaissent pour les mêmes raisons que les termes impairs en perturbation.

De plus, l'indépendance des impuretés nous permet de considérer que les corrélations binaires sont plus importantes que celles d'ordre supérieur que nous négligeons.

Ainsi la moyenne d'un ordre de perturbation particulier est donné par la somme des différentes combinaisons de corrélation binaire de la perturbation.

Prenons l'exemple de la moyenne du terme d'ordre quatre en perturbation, que pour simplifier nous écrivons  $\langle V_1 V_2 V_3 V_4 \rangle$ , il existe trois manières de corréler binaires les quatre termes  $V_i$ , soit

$$\langle V_1 V_2 V_3 V_4 \rangle = \langle V_1 V_2 \rangle \langle V_3 V_4 \rangle + \langle V_1 V_3 \rangle \langle V_2 V_4 \rangle + \langle V_1 V_4 \rangle \langle V_2 V_3 \rangle. \quad (4.13)$$

Cette hypothèse est justifiée par le fait que les impuretés n'interagissent pas et nous permet de réécrire le développement de  $\langle \hat{G} \rangle$  sous la forme

$$\begin{aligned} \langle \hat{G} \rangle &= \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \langle \underbrace{\hat{V} \hat{G}_0 \hat{V}} \rangle \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \langle \underbrace{\hat{V} \hat{G}_0 \hat{V}} \underbrace{\hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V}} \rangle \hat{G}_0 \\ &+ \hat{G}_0 \langle \underbrace{\hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V}} \rangle \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \langle \underbrace{\hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V}} \rangle \hat{G}_0 + \dots \end{aligned} \quad (4.14)$$

où les accolades lient les perturbations corrélées.

Attardons-nous quelques instants sur la signification physique des termes encore présents dans le développement (4.14) de la fonction de Green moyenne  $\langle \hat{G} \rangle$ . Ne revenons pas sur le premier terme qui n'a pas changé. Le second

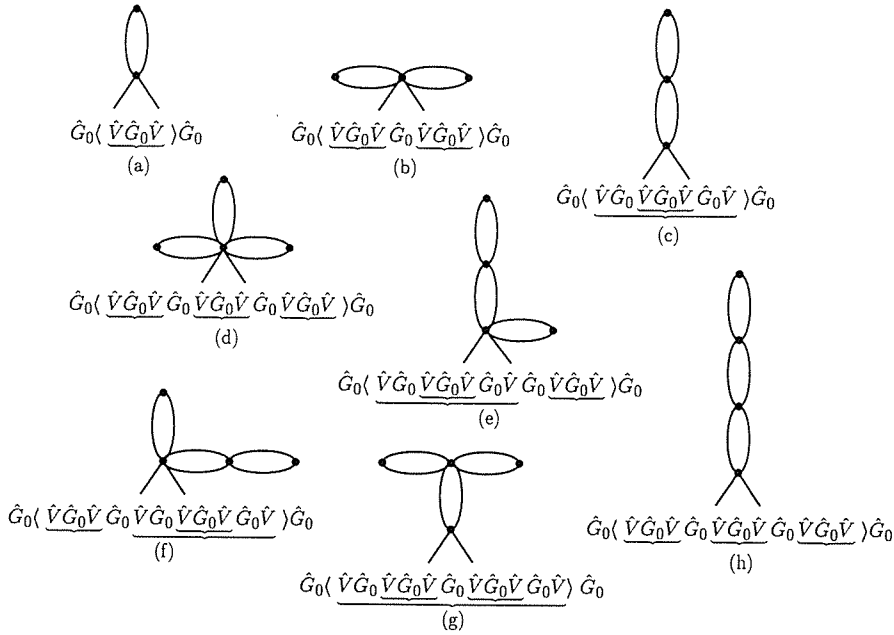


FIG. 4.2 – Symbolisation des différentes contributions au développement de la fonction de Green moyenne  $\langle \hat{G} \rangle$ .

terme correspond aux situations dans lesquelles l'onde électromagnétique, initialement dans un mode  $(\vec{k}, n)$  est diffusée par une impureté dans un mode  $(\vec{k}', n')$  puis revient dans son mode initial. Cette trajectoire est symbolisée par la figure 4.2(a), il s'agit d'un cas particulier de la situation décrite par la figure 4.1(c) pour laquelle  $(\vec{k}'', n'') = (\vec{k}, n)$ .

En nous appuyant sur l'annexe E, nous pouvons montrer que dans le quatrième terme du développement (4.14), les perturbations couplent toutes quatre le mode initial avec lui même. Le graphique symbolisant ce cas est constitué de quatre boucles se fermant autour d'un seul point. La contribution de ces termes est négligée, il s'agit de tous les cas pour lesquels les accolades symbolisant les corrélations se coupent.

Les troisième et cinquième termes, représentés par les figures 4.2(b) et (c) sont deux manières différentes, partant d'un mode  $(\vec{k}, n)$  donné et y revenant, d'aller visiter deux autres modes distincts  $(\vec{k}', n')$  et  $(\vec{k}'', n'')$ . Pour le troisième terme, l'onde repasse par le mode initial entre  $(\vec{k}', n')$  et  $(\vec{k}'', n'')$  alors que dans le cinquième terme, à partir de  $(\vec{k}, n)$ , elle visite successivement  $(\vec{k}', n')$  et  $(\vec{k}'', n'')$  puis revient en sens inverse. Il s'agit de deux

cas particuliers de la situation décrite par la figure 4.1(e), respectivement lorsque  $(\vec{k}'''' , n'''' ) = (\vec{k}'' , n'' ) = (\vec{k} , n)$  et quand  $(\vec{k}'''' , n'''' ) = (\vec{k}' , n')$  et  $(\vec{k}'''' , n'''' ) = (\vec{k} , n)$ .

Nous pouvons remarquer que les diagrammes qui ont été conservés dans le développement de la fonction de Green moyenne sont ceux dont la topologie est dite en *arbre* [34][36] ou en *bulle*.

Maintenant que nous avons compris la logique du développement de  $\langle \hat{G} \rangle$ , nous pouvons symboliser les différentes contributions au terme d'ordre six par les figures 4.2(d), (e), (f), (g) et (h). Il s'agit des différentes façons partant d'un mode  $(\vec{k} , n)$ , de visiter une fois chacun des trois modes intermédiaires  $(\vec{k}' , n')$ ,  $(\vec{k}'' , n'')$  et  $(\vec{k}''' , n''')$  avant de revenir au mode initial.

## 4.4 Factorisation de la fonction de Green moyenne

L'observation de la figure 4.2 mène à la conclusion que les graphiques peuvent être regroupés selon leur forme à l'origine. Les cas (a), (c), (g) et (h) ne présentent qu'une seule bulle à l'origine, les graphiques (b), (e) et (f) en possèdent deux, (d) en a trois. L'ensemble des termes du développement peut ainsi être classé selon le nombre de bulles à l'origine.

Ces caractéristiques visuelles, communes aux différents dessins regroupés, sont la conséquence de points communs dans l'écriture même des termes. Ainsi dans un groupe possédant  $N$  bulles à l'origine, les  $N$  premières et  $N$  dernières perturbations de chaque terme sont corrélées deux à deux, respectivement la première avec la dernière, la seconde avec l'avant dernière et ainsi de suite. Les parties communes de chaque terme peuvent être factorisées, par exemple lorsque  $N = 1$ , la somme des termes de ce groupe s'écrit

$$\begin{aligned} \hat{G}_0 \langle \widehat{V} (\hat{G}_0 + \hat{G}_0 \underbrace{\hat{V} \hat{G}_0 \hat{V}}_{\text{bulle}} \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \underbrace{\hat{V} \hat{G}_0 \hat{V}}_{\text{bulle}} \hat{G}_0 \underbrace{\hat{V} \hat{G}_0 \hat{V}}_{\text{bulle}} \hat{G}_0 + \dots) \widehat{V} \rangle \hat{G}_0 \\ = \hat{G}_0 \langle \underbrace{\widehat{V} \langle \hat{G} \rangle \widehat{V}}_{\text{bulle}} \rangle \hat{G}_0. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Le développement (4.14) de la fonction de Green moyenne  $\langle \hat{G} \rangle$  peut alors être réécrit

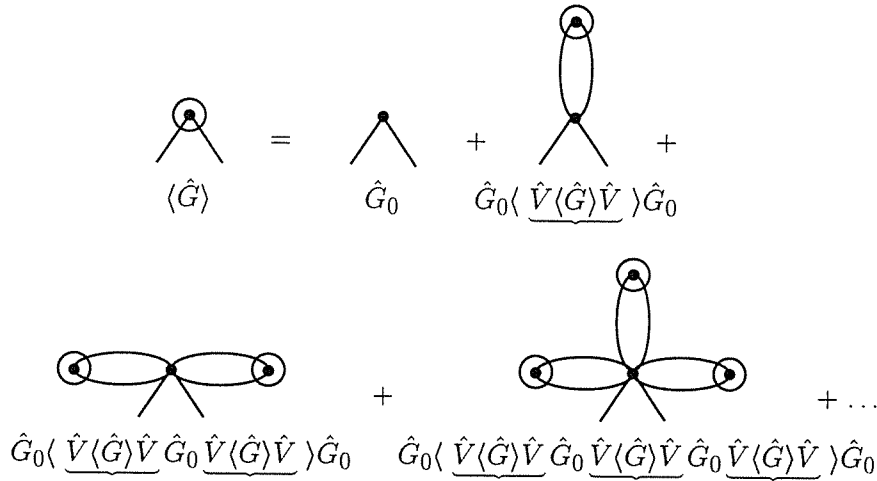


FIG. 4.3 – Symbolisation des premiers termes de la factorisation de la fonction de Green moyenne  $\langle \hat{G} \rangle$ , représentée par un point encerclé.

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{G} \rangle &= \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \langle \hat{V} \langle \hat{G} \rangle \hat{V} \rangle \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \langle \hat{V} \langle \hat{G} \rangle \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \langle \hat{G} \rangle \hat{V} \rangle \hat{G}_0 \\
 &+ \hat{G}_0 \langle \hat{V} \langle \hat{G} \rangle \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \langle \hat{G} \rangle \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \langle \hat{G} \rangle \hat{V} \rangle \hat{G}_0 + \dots
 \end{aligned}
 \tag{4.16}$$

La figure 4.3 est la représentation graphique de ce développement factorisé.

Après avoir mis  $\hat{G}_0$  en facteur dans la relation (4.16), nous pouvons remarquer que la suite obtenue est géométrique, de raison  $\langle \hat{V} \langle \hat{G} \rangle \hat{V} \rangle \hat{G}_0$ . Elle est donc factorisée sous la forme

$$\langle \hat{G} \rangle = \frac{\hat{G}_0}{1 - \langle \hat{V} \langle \hat{G} \rangle \hat{V} \rangle \hat{G}_0} = \frac{1}{\hat{G}_0^{-1} - \langle \hat{V} \langle \hat{G} \rangle \hat{V} \rangle}.
 \tag{4.17}$$

Notons que pour obtenir l'expression (4.17) de la forme factorisée de la fonction de Green moyenne du système perturbé, le développement (4.12) de  $\langle \hat{G} \rangle$  n'a pas été tronqué, la relation (4.17) tient donc compte de tous les ordres de perturbation.

Il nous faut maintenant expliciter la forme (4.17) de la fonction de Green moyenne  $\langle \hat{G} \rangle$  dans le cadre des équations régissant le comportement de notre

système. Nous avons défini  $\hat{G}_0$  au paragraphe 4.2, il nous reste donc à exprimer le vecteur  $\langle \underbrace{\hat{V}\langle\hat{G}\rangle\hat{V}} \rangle_n$  dans l'espace des modes  $(\vec{k}, n)$ .

## 4.5 Couplage dans l'espace des modes

Comme nous l'avons souligné au paragraphe 3.5, nous nous sommes intéressés à la modification des résonances transverses électriques, le mode  $(\vec{k}, n)$  est donc décrit par le  $n^{\text{ème}}$  terme  $(\Pi_{TE}^{sph})_n$  du développement (3.40)(a) sur la base des modes du potentiel transverse électrique  $\Pi_{TE}^{sph}$  à l'intérieur de la cavité. L'opérateur  $\langle \underbrace{\hat{V}\langle\hat{G}\rangle\hat{V}} \rangle_n(\vec{k}, \omega)$  s'écrit donc

$$\langle \underbrace{\hat{V}\langle\hat{G}\rangle\hat{V}} \rangle_n(\vec{k}, \omega) = \int (\Pi_{TE}^{sph})_n^*(\vec{k} \cdot \vec{r}) \langle \underbrace{\hat{V}\langle\hat{G}\rangle\hat{V}} \rangle(\vec{r}, \vec{r}', \omega) (\Pi_{TE}^{sph})_n(\vec{k} \cdot \vec{r}') d^3r d^3r', \quad (4.18)$$

où grâce à l'hypothèse

$$\langle \underbrace{\hat{V}(\vec{r})\hat{V}(\vec{r}')} \rangle = V^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (4.19)$$

nous pouvons exprimer

$$\begin{aligned} \langle \underbrace{\hat{V}\langle\hat{G}\rangle\hat{V}} \rangle(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= V^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}') \sum_{n'} \int (\Pi_{sph})_{n'}(\vec{k}' \cdot \vec{r}) \\ &\langle G_{n'}(\vec{k}', \omega) \rangle (\Pi_{sph})_{n'}^*(\vec{k}' \cdot \vec{r}') d^3k'. \end{aligned} \quad (4.20)$$

La présence des impuretés a pour effet de coupler le mode transverse électrique  $(\vec{k}, n)$ , auquel nous nous intéressons, à tous les autres modes. C'est pourquoi  $(\vec{k}', n')$  est décrit par la somme des potentiels scalaires transverse électrique et transverse magnétique:  $\Pi_{sph} = \Pi_{TE}^{sph} + \Pi_{TM}^{sph}$ , donnés par les équations (3.40)(a) et (b). En injectant la relation (4.20) dans (4.18) et en effectuant l'intégrale sur la variable  $\vec{r}'$ , on trouve

$$\langle \underbrace{\hat{V}\langle\hat{G}\rangle\hat{V}} \rangle_n(\vec{k}, \omega) = \sum_{n'} \int \langle G_{n'}(\vec{k}', \omega) \rangle W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}') d^3k', \quad (4.21)$$

où

$$W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}') = V^2 \int |(\Pi_{TE}^{sph})_n(\vec{k} \cdot \vec{r})|^2 |(\Pi_{sph})_{n'}(\vec{k}' \cdot \vec{r})|^2 d^3r \quad (4.22)$$

est le couplage carré moyen des modes  $(\vec{k}, n)$  et  $(\vec{k}', n')$ .

La figure 3.2 montre que les modes transverses électrique et magnétique contribuent de façon semblable à la section efficace: on observe en effet une alternance régulière de couples de résonances transverses électriques ( $TE_n^2, TE_n^3$ ) et magnétiques ( $TM_n^2, TM_n^3$ ) ne présentant pas de caractéristiques particulières selon qu'elles sont issues d'un mode ou de l'autre. Nous choisissons de négliger la légère translation du mode transverse magnétique par rapport au mode transverse électrique et considérons que les contributions des deux modes au couplage  $W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}')$  sont identiques, ce qui permet d'obtenir la forme simplifiée

$$W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}') = 4V^2 \int |(\Pi_{TE}^{sph})_n(\vec{k} \cdot \vec{r})|^2 |(\Pi_{TE}^{sph})_{n'}(\vec{k}' \cdot \vec{r})|^2 d^3r. \quad (4.23)$$

Le regroupement des équations (4.10), (4.17) et (4.21) permet d'obtenir la forme implicite de la fonction de Green moyenne dans l'espace des modes sous forme de l'équation auto-cohérente

$$\langle G_n(\vec{k}, \omega) \rangle = \frac{1}{\frac{\omega^2}{c^2} - k^2 - \sum_{n'} \int \langle G_{n'}(\vec{k}', \omega) \rangle W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}') d^3k'}, \quad (4.24)$$

où  $W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}')$  est donné par la relation (4.23).

Nous avons vu, paragraphe 3.5, que toutes les résonances ne sont pas identiques, certaines sont plus larges que les autres. En conséquence, les modes donnant naissance à ces résonances ne sont pas équivalents, donc le couplage carré moyen  $W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}')$  défini par l'équation (4.23) dépend des nombres d'onde  $k$  et  $k'$  ainsi que des indices  $n$  et  $n'$  des modes couplés. Il s'agit de la principale différence avec la théorie des matrices aléatoires usuelle, c'est à dire basée sur les ensembles gaussiens unitaire, orthogonal et symplectique pour lesquels tous les éléments de la matrice  $W$  possèdent la même statistique. Le couplage carré moyen est alors une constante.

## 4.6 Couplage des modes

Afin d'explicitier la forme du couplage carré moyen  $W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}')$ , nous substituons la forme (3.40)(a) du potentiel scalaire transverse électrique dans l'expression (4.23).

L'intégrale sur l'élément de volume  $d^3r$  est le produit des trois intégrales sur chacune des variables  $r$ ,  $\theta$  et  $\varphi$ . L'intégrale sur  $\varphi$  est une constante vis à vis de  $n$  et  $\vec{k}$ . Le couplage carré moyen  $W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}')$  peut être écrit sous la forme générale

$$W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}') = 4V^2 X_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}') |A_n(k)|^2 |A_{n'}(k')|^2 \quad (4.25)$$

où la dépendance en  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$  de l'élément de matrice  $X_{nn'}$  vient de l'intégrale selon  $r$  des fonctions  $\psi_n$ . Cette intégrale varie doucement avec  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$  en comparaison des coefficients  $A_n(k)$  et  $A_{n'}(k')$  qui, comme  $C_n$  et  $D_n$ , figure 3.2, présente des résonances et varie donc très rapidement. En conséquence les éléments de matrice  $X_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}')$  sont évalués en  $k = k' = \omega/c$  et la dépendance en  $k$  et  $k'$  du couplage carré moyen est ainsi entièrement contenue dans le produit des coefficients  $A_n$ .

Par ailleurs la matrice  $X$  possède une valeur propre nettement supérieure aux autres contribuant à hauteur de 90% à la trace de la matrice. Il est démontré dans l'annexe F que nous pouvons alors faire l'approximation que les éléments  $X_{nn'}$  ne dépendent pas des indices  $n$  et  $n'$  et inclure cette constante dans  $V^2$  que l'on note alors  $\tilde{V}^2$ . L'expression du couplage carré moyen des modes  $(\vec{k}, n)$  et  $(\vec{k}', n')$  est alors obtenue sous la forme factorisée

$$W_{nn'}(k, k') = 4\tilde{V}^2 |A_n(k)|^2 |A_{n'}(k')|^2. \quad (4.26)$$

L'équation (4.24) définissant  $\langle G_n(\vec{k}, \omega) \rangle$  s'écrit donc

$$\langle \hat{G}_n(k, \omega) \rangle = \frac{1}{\frac{\omega^2}{c^2} - k^2 - 4\tilde{V}^2 |A_n(k)|^2 \sum_{n'} \int |A_{n'}(k')|^2 \langle \hat{G}_{n'}(k', \omega) \rangle k'^2 dk'} \quad (4.27)$$

Cette forme particulière (4.27) de la fonction de Green vient, d'une part du fait que tous les modes ne sont pas couplés avec la même statistique, mais également du fait que nous avons réussi à factoriser les dépendances des modes  $(\vec{k}, n)$  et  $(\vec{k}', n')$ . D'un point de vue physique, cette factorisation signifie simplement que la probabilité que l'onde électromagnétique passe d'un mode  $(\vec{k}, n)$  à un mode  $(\vec{k}', n')$  après la rencontre d'une impureté sur sa trajectoire, est le produit de la probabilité que l'onde soit initialement dans le mode  $(\vec{k}, n)$  multipliée par la probabilité qu'elle a de rencontrer le mode  $(\vec{k}', n')$  lors de sa marche aléatoire dans l'espace des modes.

Grâce à l'action de la fonction de Green (4.27) sur les coefficients  $C_n(k)$



---

et  $D_n(k)$ , relation (3.42), nous sommes en mesure d'exprimer la section efficace de diffusion perturbée par la présence des impuretés. Ceci fait l'objet du cinquième chapitre.



## Chapitre 5

# Résultats, comparaison avec l'expérience

Ce chapitre présente tout d'abord la méthode par laquelle nous faisons agir la fonction de Green du système perturbé par les impuretés, sur la section efficace et une analyse des transformations qu'elle subit sous l'influence du désordre optique. Puis nous comparons les résultats que nous avons obtenu grâce à la théorie des matrices aléatoires à ceux publiés dans le domaine expérimental.

### 5.1 Résultats : section efficace modifiée

Afin de connaître l'effet des impuretés sur la section efficace de diffusion  $\sigma_{dif}$  (3.51), il nous faut faire agir la fonction de Green moyenne (4.27) sur les coefficients  $C_n(k)$  et  $D_n(k)$ , relation (3.42). Comme nous l'avons précisé aux paragraphes 3.5 et 4.5, nous ne nous sommes intéressés qu'au mode transverse électrique, donc à la transformation des coefficients  $C_n$ .

#### 5.1.1 Transformations des coefficients

Nous utilisons la formule de Kramers-Kronig [37] qui stipule que si une fonction complexe  $f(x)$  ne possède pas de singularité dans le demi-plan supérieur alors

$$\int_{v.p.} \frac{f(x)}{x - x_0} dx = i\pi f(x_0) \quad (5.1)$$

où  $\int_{v.p.}$  désigne la valeur principale de l'intégrale.

Cette expression permet donc de lier les parties réelle et imaginaire de  $f(x)$ .

Son application aux coefficients  $C_n$  conduit à

$$C_n(\omega) = \frac{i}{\pi} \int_{v.p.} \frac{C_n(k)}{\frac{\omega}{c} - k} dk. \quad (5.2)$$

Or la fonction de Green non-perturbée  $\hat{G}_0$  donnée par la relation (4.10) peut être réécrite

$$\hat{G}_0(k, \omega) = \frac{c}{2\omega} \left( \frac{1}{\frac{\omega}{c} - k} + \frac{1}{\frac{\omega}{c} + k} \right). \quad (5.3)$$

Pour des valeurs positives de  $k$ , on néglige la contribution du terme non-résonnant  $(\frac{\omega}{c} + k)^{-1}$ . Donc d'après la formule de Kramers-Kronig (5.2), le coefficient  $C_n(\omega)$  est obtenu en faisant agir sur le coefficient  $C_n(k)$  la fonction de Green  $\hat{G}_0$  au facteur  $2\omega/c$  près dans l'approximation résonnante.

Cependant nous sommes intéressés par la transformation des coefficients  $C_n$  en présence d'impuretés dans la goutte. La fonction de Green du système n'est alors plus  $\hat{G}_0$  mais  $\langle \hat{G}_n \rangle$ . Ainsi les coefficients  $C_n$  perturbés par l'effet des impuretés sont donnés par

$$C_n(\omega) = \frac{i}{\pi} \int C_n(k) \langle \hat{G}_n(k, \omega) \rangle dk \quad (5.4)$$

où  $\hat{G}$  est liée à la fonction de Green  $\hat{G}_n$  par le changement de variable

$$\hat{G}_n(k, \omega) = \frac{2\omega}{c} \hat{G}_n(k, \omega). \quad (5.5)$$

L'équation auto-cohérente (4.24) régissant le comportement de  $\langle \hat{G}_n(k, \omega) \rangle$  devient

$$\langle \hat{G}_n(k, \omega) \rangle = \frac{1}{\frac{\omega}{c} - k - \sum_{n'} \int \langle \hat{G}_{n'}(k', \omega) \rangle \mathcal{W}_{nn'}(k, k') k'^2 dk'} \quad (5.6)$$

où

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{nn'}(k, k') &= \left( \frac{c}{2\omega} \right)^2 W_{nn'}(k, k') \\ &= \mathcal{V}^2 |A_n(k)|^2 |A_{n'}(k')|^2, \end{aligned} \quad (5.7)$$

avec  $\mathcal{V} = \frac{\hat{V}c}{\omega}$ .

D'après l'expression (5.4), les parties réelle et imaginaire des coefficients perturbés  $C_n(\omega)$  s'écrivent

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}[C_n(\omega)] &= \int \frac{dk}{\pi} \operatorname{Re}[C_n(k)] \operatorname{Im}[\langle \hat{\mathcal{G}}_n(k, \omega) \rangle] \\ &\quad + \int \frac{dk}{\pi} \operatorname{Im}[C_n(k)] \operatorname{Re}[\langle \hat{\mathcal{G}}_n(k, \omega) \rangle], \end{aligned} \tag{5.8}$$

$$\begin{aligned} \operatorname{Im}[C_n(\omega)] &= \int \frac{dk}{\pi} \operatorname{Re}[C_n(k)] \operatorname{Re}[\langle \hat{\mathcal{G}}_n(k, \omega) \rangle] \\ &\quad - \int \frac{dk}{\pi} \operatorname{Im}[C_n(k)] \operatorname{Im}[\langle \hat{\mathcal{G}}_n(k, \omega) \rangle]. \end{aligned}$$

La transformation, par les mêmes moyens, des coefficients conjugués  $C_n^*(k)$  conduit à

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}[C_n(\omega)] = \operatorname{Re}[C_n^*(\omega)] &= \int \frac{dk}{\pi} \operatorname{Re}[C_n(k)] \operatorname{Im}[\langle \hat{\mathcal{G}}_n(k, \omega) \rangle] \\ &\quad - \int \frac{dk}{\pi} \operatorname{Im}[C_n(k)] \operatorname{Re}[\langle \hat{\mathcal{G}}_n(k, \omega) \rangle], \end{aligned} \tag{5.9}$$

$$\begin{aligned} \operatorname{Im}[C_n(\omega)] = \operatorname{Im}[C_n^*(\omega)] &= \int \frac{dk}{\pi} \operatorname{Re}[C_n(k)] \operatorname{Re}[\langle \hat{\mathcal{G}}_n(k, \omega) \rangle] \\ &\quad + \int \frac{dk}{\pi} \operatorname{Im}[C_n(k)] \operatorname{Im}[\langle \hat{\mathcal{G}}_n(k, \omega) \rangle]. \end{aligned}$$

La comparaison des relations (5.8) et (5.9) indique que

$$\int dk \operatorname{Im}[C_n(k)] \operatorname{Re}[\langle \hat{\mathcal{G}}_n(k, \omega) \rangle] = \int dk \operatorname{Im}[C_n(k)] \operatorname{Im}[\langle \hat{\mathcal{G}}_n(k, \omega) \rangle] = 0, \tag{5.10}$$

donc

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}[C_n(\omega)] &= \frac{1}{\pi} \int dk \operatorname{Re}[C_n(k)] \operatorname{Im}[\langle \hat{G}_n(k, \omega) \rangle], \quad (\text{a}) \\ \operatorname{Im}[C_n(\omega)] &= \frac{1}{\pi} \int dk \operatorname{Re}[C_n(k)] \operatorname{Re}[\langle \hat{G}_n(k, \omega) \rangle]. \quad (\text{b}) \end{aligned} \quad (5.11)$$

Les coefficients  $D_n(k)$  subissent une transformation identique mais la fonction de Green moyenne  $\langle \hat{G}_n(k, \omega) \rangle$  est alors exprimée grâce aux potentiels scalaires transverses magnétiques donc en fonction des coefficients  $B_n(k)$ .

La section efficace de diffusion de la goutte perturbée par la présence d'impuretés s'écrit donc

$$(\sigma_{dif})_{perturbée} = \frac{2\pi}{k^2} \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{+\infty} (2n+1) [C_n(\omega) + D_n(\omega)] \right\}. \quad (5.12)$$

### 5.1.2 Résultats

La figure 5.1 présente, pour différentes valeurs de  $\mathcal{V}$ , la somme  $\operatorname{Re}[C(\omega)]$  des parties réelles des cinquante premières ondes partielles transverses électriques  $C_n(\omega)$  donnée par l'équation (5.11)(a).

Les résonances fines exhibent toutes le même comportement lorsque l'intensité de la perturbation  $\mathcal{V}$  augmente, elles semblent commencer par s'élargir puis se scindent en deux pics avant de disparaître du profil. Les résonances initialement larges ne se divisent pas, mais disparaissent moins rapidement.

Afin de mieux caractériser le comportement particulier des résonances étroites, attardons-nous par exemple sur la résonance  $TE_{47}^2$  de la figure 5.2.

Lorsque la perturbation  $\mathcal{V}$  augmente, on constate tout d'abord l'élargissement de la résonance, par la suite son sommet s'aplatit et enfin se creuse par le centre pour donner naissance à deux pics. On peut remarquer que l'élargissement se poursuit au cours du changement de forme.

Le fait que les résonances soient élargies par une perturbation aléatoire jusqu'à l'acquisition d'une forme semi-circulaire dite de Wigner [33], est un phénomène bien connu [11][20][21]. Afin de comprendre la cause physique de l'élargissement des résonances, considérons l'effet induit par la présence d'impuretés sur les orbites périodiques décrites au chapitre 2 et donnant naissance aux résonances. Parmi les différentes distributions d'impuretés considérées

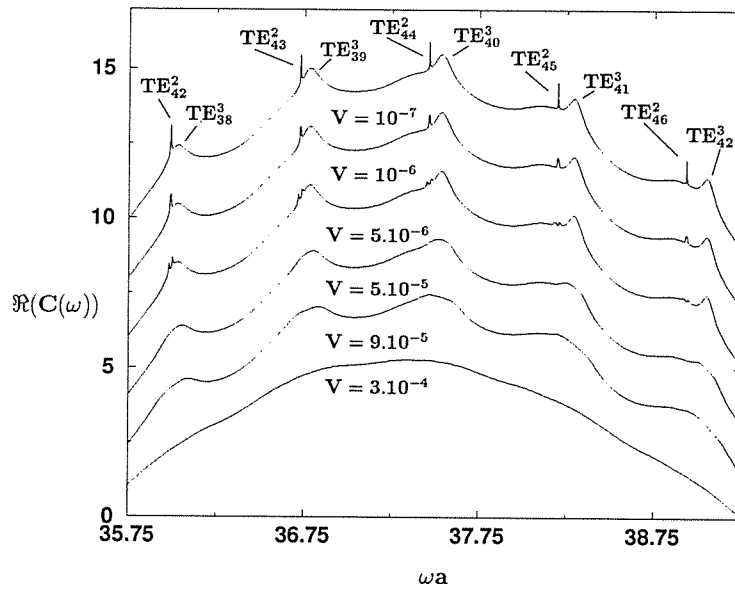


FIG. 5.1 – Transformation par la perturbation  $\mathcal{V}$  de la contribution transverse électrique à la section efficace de diffusion. Somme des cinquante premières ondes partielles.

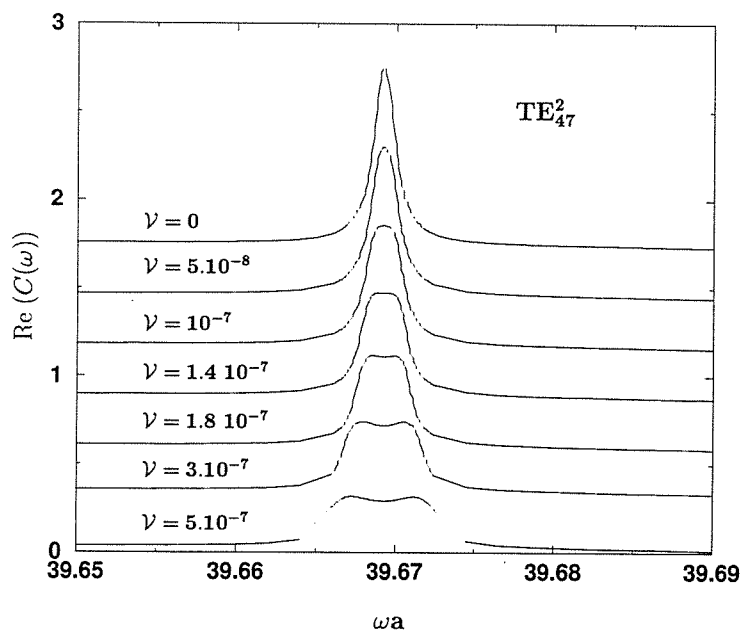


FIG. 5.2 – Transformation par la perturbation  $\mathcal{V}$  de la résonance  $TE_{47}^2$  de la section efficace de diffusion. Somme des cinquante premières ondes partielles.

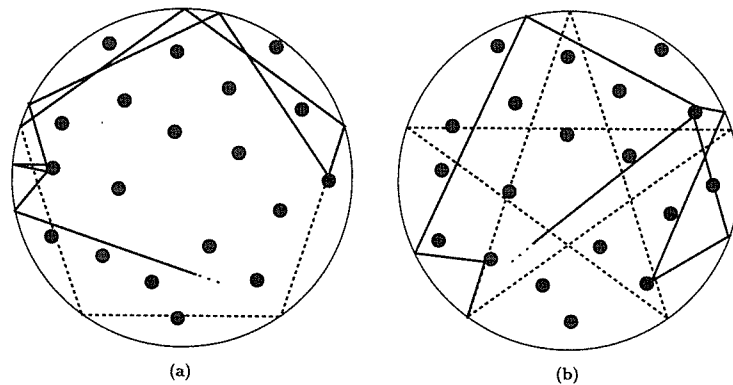


FIG. 5.3 – Effet des impuretés sur la trajectoire de l'onde électromagnétique correspondant aux cas (d) et (e) de la figure (2.2).

pour calculer la moyenne de la fonction de Green, il en est pour lesquelles une ou plusieurs inclusions se trouvent sur la trajectoire cyclique de l'onde électromagnétique. Les impuretés possédant un indice de réfraction différent de celui de la goutte, celles-ci vont dévier l'onde de son orbite, comme illustré par la figure 5.3.

La périodicité et la cyclicité de la trajectoire sont alors brisées, empêchant les interférences constructives à l'origine des résonances de s'établir. De plus, les pertes dont nous avons vu au paragraphe 2.1.1 qu'elles déterminent la largeur des résonances, sont plus importantes en présence d'impuretés. En effet, la déviation de l'onde de sa trajectoire entraîne l'augmentation du nombre de réflexions sur les parois de la sphère et diminue les angles d'incidence. Ce phénomène touche davantage les résonances fines que les plus larges, ce qui explique la disparition plus lente de ces dernières. Elles sont en effet déjà soumises à de plus fortes pertes dans la cavité homogène.

Afin de quantifier l'élargissement des résonances étroites, on s'intéresse à l'évolution de leur facteur de qualité, donné par le rapport de leur position sur leur largeur. La figure 5.4 présente les facteurs de qualité des résonances  $TE_{42}^2$  à  $TE_{47}^2$ , pour trois valeurs différentes de la perturbation  $\mathcal{V}$ .

On remarque que la perturbation a pour effet d'homogénéiser les facteurs de qualité, leur dispersion initiale s'efface assez rapidement avec l'augmentation de  $\mathcal{V}$ . La caractérisation des résonances larges est plus compliquée et ne donne pas d'informations plus précises que la visible disparition du profil. La séparation en deux pics est un phénomène nouveau, afin d'en comprendre l'origine, nous étudions la fonction



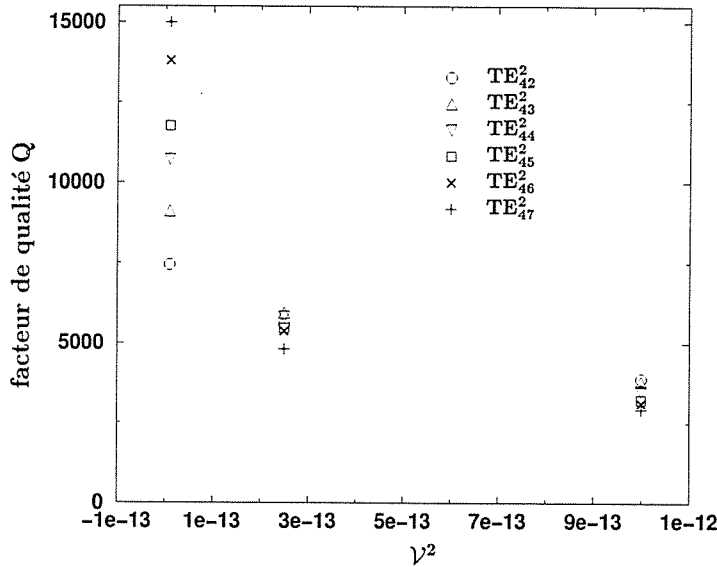


FIG. 5.4 – Évolution du facteur de qualité des résonances fines  $TE_{42}^2$  à  $TE_{47}^2$  avec l'augmentation de la perturbation  $\mathcal{V}$ .

$$f(\omega) = \frac{1}{\omega^2 - \frac{i}{\gamma^2 \omega^2 + \gamma'^2}} \quad (5.13)$$

dont la structure, plus simple que celle de la fonction de Green (4.27) du système en comporte toutefois la caractéristique principale: une largeur  $\Gamma = (\gamma^2 \omega^2 + \gamma'^2)^{-1}$  dont une partie dépend de la fréquence  $\omega$ .

Lorsque le rapport  $(\frac{\gamma'}{\gamma})^2$  des largeurs indépendante et dépendante de la pulsation  $\omega$  est supérieur à 1,  $\text{Im}[f(\omega)]$  présente une forme en cloche. Lorsque ce rapport devient inférieur à 1,  $\text{Im}[f(\omega)]$  exhibe un profil à deux pics. Ces deux régimes sont visibles sur la figure 5.5.

Lorsque  $(\frac{\gamma'}{\gamma}) = 1$ , c'est alors la valeur absolue de  $\gamma$  et  $\gamma'$  qui détermine le régime:  $\text{Im}[f(\omega)]$  présente un pic si  $\gamma = \gamma' > 1$ , un pic dont le sommet est plat si  $\gamma = \gamma' = 1$  et deux pics si  $\gamma = \gamma' < 1$ .

La forme de la partie imaginaire de la fonction  $f(\omega)$  est donc déterminée par le rapport des largeurs indépendante et dépendante de la pulsation. Dans le cas des résonances de Mie, ce rapport dépend de la largeur des résonances au travers des coefficients  $A_n(k)$ , ce qui explique la différence de comportement entre les résonances fines et larges.

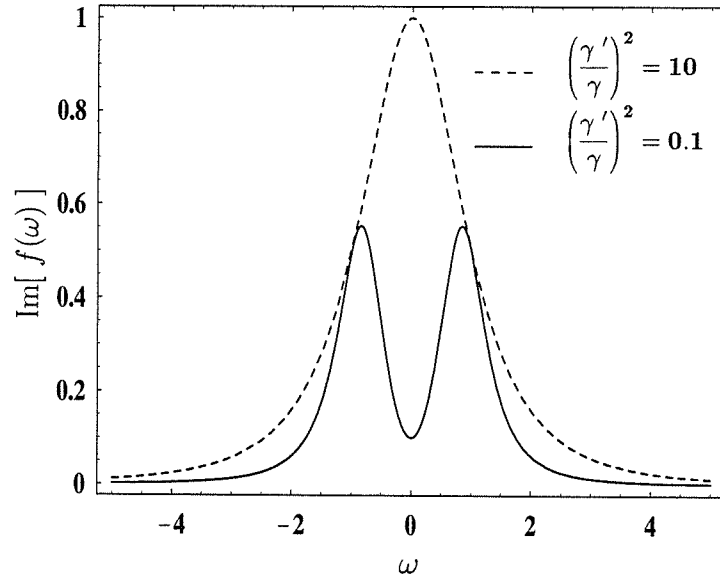


FIG. 5.5 – Les deux régimes de la partie imaginaire de la fonction  $f(\omega)$ .

## 5.2 Comparaison avec l'expérience

### 5.2.1 Paramètres théoriques et expérimentaux

Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux d'expériences faites dans le domaine [38], il nous faut lier l'intensité du couplage  $W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}')$  aux paramètres expérimentaux.

La fonction de Green du système perturbé vérifie l'équation d'onde

$$\left( \Delta + [m^2 + \delta\varepsilon(\vec{r})] \frac{\omega^2}{c^2} \right) \hat{G}(\vec{r}, \vec{r}_0) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (5.14)$$

où  $m = \sqrt{\varepsilon_{goutte}}$  est l'indice de réfraction de la goutte en l'absence d'impuretés et  $\delta\varepsilon(\vec{r})$  décrit les variations de la constante diélectrique dues aux impuretés. On déduit de la comparaison des relations (4.8) et (5.14) que la perturbation aléatoire est  $\hat{V}(\vec{r}) = k^2 \delta\varepsilon(\vec{r})$ . On considère que cette perturbation est la somme des contributions de  $N$  impuretés sphériques de rayon  $\alpha$  :

$$\hat{V}(\vec{r}) = k^2 \delta\varepsilon \frac{4}{3} \pi \alpha^3 \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) + A, \quad (5.15)$$

où  $\delta\varepsilon$  est la différence des indices de réfraction de la goutte et des impuretés,  $A = -\left(\frac{\alpha}{a}\right)^3 N k^2 \delta\varepsilon$  assure la nullité de la perturbation moyenne  $\langle \hat{V} \rangle$ , ce

terme constant est ôté de la perturbation  $\hat{V}(\vec{r})$  pour être inclus dans la partie constante  $m^2$  de l'indice de réfraction de l'équation (5.14). Nous pouvons alors reprendre le raisonnement du paragraphe 4.5 avec la forme explicite (5.15) de la perturbation. Le couplage carré moyen  $W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}')$  de l'équation (4.23) pour laquelle l'hypothèse (4.19) a été utilisée, se réécrit

$$W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}') = 4k^4 \delta\varepsilon^2 \left( \frac{4}{3}\pi\alpha^3 \right)^2 \sum_{i=1}^N \left| \left( \Pi_{TE}^{sph} \right)_n(\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \right|^2 \left| \left( \Pi_{TE}^{sph} \right)_{n'}(\vec{k}' \cdot \vec{r}_i) \right|^2. \quad (5.16)$$

Les impuretés contribuant à la somme de la relation (5.16) sont celles pour lesquelles les potentiels scalaires transverses électriques des modes  $(\vec{k}, n)$  et  $(\vec{k}', n')$  ne s'annulent pas. Nous avons vu au paragraphe 2.2 que les modes de courte durée de vie donnant naissance aux résonances larges occupent l'ensemble du volume de la goutte. Par contre les modes de longue durée de vie qui nous intéressent ici, car ils sont à l'origine des résonances étroites, sont eux, localisés dans une mince épaisseur près de la surface de la goutte. Les contributions non-nulles à la somme (5.16) pour les résonances de la forme  $TE_n^2$  sont celles des impuretés se trouvant dans une épaisseur estimée à  $2\lambda$  près de la surface de la goutte. L'équation (5.16) devient donc

$$W_{nn'}(k, k') = 4k^4 \delta\varepsilon^2 \left( \frac{4}{3}\pi\alpha^3 \right)^2 N \frac{4\pi a^2 2\lambda}{\frac{4}{3}\pi\alpha^3} |A_n(k)|^2 |A_{n'}(k')|^2 \quad (5.17)$$

où  $\delta\varepsilon^2 = (m_{goutte}^2 - m_{impuretés}^2)^2$  et  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ . En comparant les relations (4.26) et (5.17), on obtient la relation entre l'intensité  $\tilde{V}$  de la perturbation et les caractéristiques expérimentales, à savoir la longueur d'onde  $\lambda$  du champ électromagnétique, les tailles  $a, \alpha$  et les indices de réfraction  $m_{goutte}, m_{impuretés}$  de la goutte et des impuretés qu'elle contient ainsi que la quantité  $N$  de ces dernières.

### 5.2.2 Comparaison avec l'expérience

Dans l'expérience de D. Ngo et R. G. Pinnick [38], des gouttes de glycérol,  $m = 1.4746$ , légèrement chargées et de rayons initialement compris entre 5 et 13  $\mu\text{m}$  lévitent dans un piège électrodynamique. Elles sont illuminées par un faisceau laser polarisé non-convergent et de longueur d'onde  $\lambda = 514.5 \text{ nm}$  dont l'intensité est suffisamment basse pour ne pas chauffer significativement

les gouttelettes. Le piège contient une matière adsorbant l'eau et la vapeur de glycérol. En conséquence les gouttelettes s'évaporent au cours de l'expérience, permettant ainsi d'obtenir le signal de diffusion sur de larges gammes de valeurs du paramètre d'ordre  $2\pi a/\lambda$ .

Le signal de diffusion recueilli pour des gouttes de glycérol pur présente des résonances aux positions prévues par la théorie de Mie. Leur largeur est légèrement supérieure à celle donnée par cette même théorie à cause de la largeur finie du faisceau laser. Des particules de latex,  $m = 1.41$  [39], de taille nanométrique bien déterminée sont ajoutées dans les gouttelettes en quantité telle qu'elles contiennent au total quelques pourcents en volume de latex. Le signal de diffusion fluctue alors à grande fréquence. L'amplitude des fluctuations augmente avec la taille des impuretés et peut atteindre 20% de la valeur du signal observé. De plus les résonances les plus fines sont atténuées et élargies par la présence des impuretés et particulièrement par l'augmentation de leur taille.

D'après l'équation (5.17) l'augmentation de la taille  $\alpha$  des impuretés correspond à une augmentation de la perturbation  $\tilde{V}$ . Bien que le paramètre de taille ne varie pas pour les mêmes raisons dans l'expérience de D. Ngo et R. G. Pinnick et dans nos calculs, respectivement par l'intermédiaire du rayon  $a$  des gouttelettes ou du nombre d'onde  $k$ , les conséquences observées sont qualitativement identiques. Afin de confirmer cette conclusion, comparons l'évolution des facteurs de qualité des résonances avec l'augmentation de la perturbation  $\tilde{V}$  c'est à dire de la taille des particules de latex. La figure 5.6 présente l'évolution du facteur de qualité de la résonance  $TE_{47}^2$  pour nos propres résultats et ceux de la référence [38].

Après la normalisation visant à faire coïncider les facteurs de qualité en l'absence d'impuretés, l'accord entre résultats théoriques et expérimentaux est très bon.

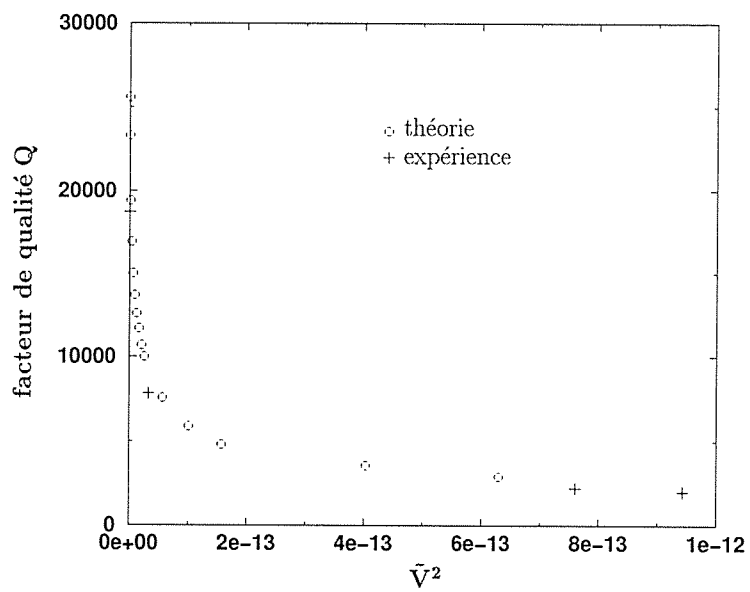


FIG. 5.6 – Comparaison de l'élargissement de la résonance  $TE_{47}^2$  avec l'augmentation de la perturbation  $\tilde{V}$ , c'est à dire de la taille des impuretés. Les résultats expérimentaux sont extraits de la référence [38]



## Chapitre 6

### Conclusion

Dans cette première partie, nous nous sommes intéressés aux modifications induites par la présence de désordre au sein d'une goutte diélectrique sur ses propriétés optiques.

La théorie de Mie permet d'obtenir la section efficace de diffusion d'une goutte homogène, qui présente une succession de résonances de différentes largeurs.

Le désordre créé par l'introduction d'impuretés aléatoirement distribuées dans la goutte homogène est traité grâce à la théorie des matrices aléatoires.

Les inclusions ont pour effet de coupler les modes à l'origine des résonances présentes dans la section efficace de diffusion non-perturbée. Les résonances n'ayant pas toutes la même largeur, les différents modes ne peuvent être couplés avec la même intensité. Aussi la théorie des matrices aléatoires usuelle considérant tous les éléments de matrice avec la même statistique ne peut être appliquée.

Nous avons donc développé un modèle pour lequel la matrice de perturbation dépend des modes couplés.

L'effet de cette perturbation sur les résonances de haute qualité de la section efficace de diffusion est double. Nous observons tout d'abord l'élargissement des résonances puis leur scindement par le centre, en deux pics.

L'élargissement est un phénomène bien connu, observé dans de nombreux domaines, physique nucléaire, physique des solides ou encore des agrégats métalliques et qui, dans les milieux très perturbés conduit à des formes semi-circulaires prédites par Wigner.

Le scindement en deux pics des résonances de grande qualité est par contre un phénomène qui n'a jamais été observé. Nous avons montré que cette tran-

sition entre un régime à un pic et un régime à deux pics est caractéristique des fonctions dont la largeur dépend en partie de la variable. La transition a lieu lorsque les parties dépendante et indépendante de la variable sont égales.

Afin de confronter nos résultats théoriques à l'expérience, nous avons comparé l'évolution théorique du facteur de qualité de la résonance  $TE_{47}^2$  lorsque la perturbation augmente, avec les valeurs expérimentales publiées. Un très bon accord entre théorie et expérience ressort de cette comparaison.

Ce travail a fait l'objet d'une publication [40].



# Chapitre 7

## Annexes

### Annexe A

Soient  $(A_x, A_y, A_z)$  et  $(A_r, A_\theta, A_\varphi)$  les composantes d'un vecteur  $\vec{A}$ , respectivement en coordonnées cartésiennes et sphériques, elles sont liées par

$$\begin{aligned}A_r &= A_x \sin \theta \cos \varphi + A_y \sin \theta \sin \varphi + A_z \cos \theta, \\A_\theta &= A_x \cos \theta \cos \varphi + A_y \cos \theta \sin \varphi - A_z \sin \theta, \\A_\varphi &= -A_x \sin \varphi + A_y \cos \varphi.\end{aligned}\tag{7.1}$$

En coordonnées sphériques, les opérateurs gradient, rotationnel et laplacien s'écrivent respectivement

$$\begin{aligned}(\vec{\text{grad}} U)_r &= \frac{\partial U}{\partial r}, \\(\vec{\text{grad}} U)_\theta &= \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial \theta}, \\(\vec{\text{grad}} U)_\varphi &= \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial U}{\partial \varphi},\end{aligned}\tag{7.2}$$

$$\begin{aligned}
(\vec{\text{rot}} \vec{A})_r &= \frac{1}{r \sin \theta} \left( \frac{\partial (\sin \theta A_\varphi)}{\partial \theta} - \frac{\partial A_\theta}{\partial \varphi} \right), \\
(\vec{\text{rot}} \vec{A})_\theta &= \frac{1}{r \sin \theta} \left( \frac{\partial A_r}{\partial \varphi} - \frac{\sin \theta \partial (r A_\varphi)}{\partial r} \right), \\
(\vec{\text{rot}} \vec{A})_\varphi &= \frac{1}{r} \left( \frac{\partial (r A_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial A_r}{\partial \theta} \right)
\end{aligned} \tag{7.3}$$

et

$$\Delta U = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (rU)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial U}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2}. \tag{7.4}$$

## Annexe B

La solution  $(\vec{E}, \vec{H})$  des équations de Maxwell (3.1) et (3.2) ou de l'équation d'onde (3.4) est recherchée sous la forme de la superposition de deux champs linéairement dépendants,  $(\vec{E}_{TE}, \vec{H}_{TE})$  et  $(\vec{E}_{TM}, \vec{H}_{TM})$ , vérifiant eux-mêmes les équations (3.1) et (3.2) et tels que  $(\vec{E}_{TE})_r = 0$  et  $(\vec{H}_{TM})_r = 0$  où  $(\vec{E}_{TE})_r$  et  $(\vec{H}_{TM})_r$  désignent les composantes radiales des vecteurs  $\vec{E}_{TE}$  et  $\vec{H}_{TM}$ .

Vérifions que cette représentation est en accord avec les équations de Maxwell.

Raisonnons dans le cas transverse électrique pour lequel  $(\vec{E}_{TE})_r = 0$ , le raisonnement dans le cas transverse magnétique est identique.

Grâce à l'expression de l'opérateur rotationnel en coordonnées sphériques donnée dans l'annexe A, la composante dans la direction  $\vec{u}_r$  de l'équation de Maxwell-Ampère (3.2) s'écrit

$$-ikm^2 (\vec{E}_{TE})_r = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left( \frac{\partial [r (\vec{H}_{TE})_\theta \sin \theta]}{\partial \theta} - \frac{\partial [r (\vec{H}_{TE})_\theta]}{\partial \varphi} \right). \tag{7.5}$$

Afin d'obtenir les composantes  $(\vec{H}_{TE})_\theta$  et  $(\vec{H}_{TE})_\varphi$ , on exprime les composantes dans les directions  $\vec{u}_\theta$  et  $\vec{u}_\varphi$  de l'équation de Maxwell-Faraday (3.2), qui s'écrivent

$$ik (\vec{H}_{TE})_\theta = -\frac{1}{r} \frac{\partial \left[ r (\vec{E}_{TE})_\varphi \right]}{\partial r}, \quad (7.6)$$

$$ik (\vec{H}_{TE})_\varphi = \frac{1}{r} \frac{\partial \left[ r (\vec{E}_{TE})_\theta \right]}{\partial r}.$$

En remplaçant  $(\vec{H}_{TE})_\theta$  et  $(\vec{H}_{TE})_\varphi$  par leurs expressions respectives (7.6) dans (7.5), on trouve  $(\vec{E}_{TE})_r = 0$ .

La représentation en modes transverses électrique et magnétique est donc bien compatible avec les équations de Maxwell.

## Annexe C

Afin de résoudre l'équation d'onde scalaire (3.22), le potentiel  $\Pi_{TE}$ , qui dépend en coordonnées sphériques des trois variables  $r$ ,  $\theta$  et  $\varphi$  est écrit sous forme du produit des trois fonctions d'une variable  $R(r)$ ,  $\Theta(\theta)$  et  $\phi(\varphi)$ . Grâce à l'expression de l'opérateur laplacien donnée dans l'annexe A, l'équation d'onde (3.22) se réécrit

$$\sin \theta \Theta \phi \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + R \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{R \Theta}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2} = -k^2 r^2 \sin \theta R \Theta \phi. \quad (7.7)$$

Afin d'isoler la dépendance en  $\varphi$  de l'équation, on multiplie chacun de ses membres par  $\frac{\sin \theta}{R \Theta \phi}$ , on obtient

$$\frac{1}{\phi} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2} = -\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - k^2 r^2 \sin^2 \theta. \quad (7.8)$$

Le membre de gauche de l'équation (7.8) est une fonction de  $\varphi$  alors que celui de droite ne dépend que de  $r$  et  $\theta$ , les variables  $r$ ,  $\theta$  et  $\varphi$  étant indépendantes, chaque membre est en fait une constante que nous notons  $-l^2$  par commodité pour la suite du raisonnement. Ainsi l'équation (7.8) se sépare en

$$\frac{1}{\phi} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2} = -l^2 \quad (7.9)$$

et

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + k^2 r^2 \sin^2 \theta = l^2 - \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right). \quad (7.10)$$

Afin d'isoler les dépendances en  $r$  et  $\theta$ , nous divisons l'équation (7.10) par  $\sin^2 \theta$ , nous obtenons une équation dont les membres de gauche et de droite dépendent respectivement de  $r$  et  $\theta$ , chacun est donc égal à une constante  $Q$ , de sorte que l'équation (7.10) se sépare en

$$k^2 r^2 + \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) = Q \quad (7.11)$$

et

$$\frac{l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) = Q. \quad (7.12)$$

À chaque constante  $l$  et  $Q$  correspondent des solutions  $R_Q$ ,  $\Theta_{lQ}$  et  $\phi_l$  différentes, ainsi en toute généralité, le potentiel scalaire  $\Pi_{TE}$  s'écrit comme la somme

$$\Pi_{TE} = \sum_{l, Q} R_Q(r) \Theta_{lQ}(\theta) \phi_l(\varphi). \quad (7.13)$$

## Annexe D

La forme du potentiel scalaire incident  $\Pi_{TE}$  est donné par la relation (3.35). Afin de déterminer la constante  $\alpha_n$ , nous connaissons l'expression (3.34) de la composante radiale  $(\vec{H}_{inc})_r$  du champ magnétique incident ainsi que le lien (3.16) entre le champ magnétique  $\vec{H}_{TE}$  et le potentiel scalaire  $\Pi_{TE}$ . D'après l'expression en coordonnées sphériques de l'opérateur rotationnel donnée dans l'annexe A, la composante selon  $r$  de l'équation (3.16) s'écrit

$$\begin{aligned} (\vec{H}_{inc})_r &= \{ \text{rot} [\text{rot} (\vec{r} \Pi_{TE})] \}_r \\ &= -\frac{1}{r \sin \theta} \left[ \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Pi_{TE}}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \Pi_{TE}}{\partial \varphi^2} \right]. \end{aligned} \quad (7.14)$$

Or le potentiel scalaire  $\Pi_{TE}$  vérifie l'équation d'onde (3.22), qui s'écrit en coordonnées sphériques

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r\Pi_{TE})}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Pi_{TE}}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \Pi_{TE}}{\partial \varphi^2} + k^2 m^2 \Pi_{TE} = 0. \quad (7.15)$$

Ainsi la relation (7.14) devient

$$\left( \vec{H}_{inc} \right)_r = \frac{\partial^2 (r\Pi_{TE})}{\partial r^2} + k^2 m^2 r\Pi_{TE}. \quad (7.16)$$

L'introduction des expressions (3.34) de  $\left( \vec{H}_{inc} \right)_r$  et (3.35) de  $r\Pi_{TE}^{inc}$  dans l'équation (7.16) conduit à

$$\frac{\partial^2 \psi_n(kr)}{\partial r^2} + \left( k^2 - \frac{A_{inc} i^{n-1} (2n+1)}{\alpha_n r^2} \right) \psi_n(kr) = 0. \quad (7.17)$$

Or  $\psi_n$  est solution de l'équation (3.24)(a), donc  $\alpha_n$  est donné par

$$\alpha_n = i^{n-1} \frac{(2n+1)}{n(n+1)} A_{inc}. \quad (7.18)$$

## Annexe E

Chaque terme du développement (4.14) est un vecteur dans l'espace des modes  $(\vec{k}, n)$ . La composante selon le mode  $(\vec{k}, n)$  du vecteur  $\hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0$  s'écrit en toute généralité

$$\begin{aligned} \left( \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}_0 \right)_n &= \sum_{n', n'', n'''} \left( \hat{G}_0 \right)_n \hat{V}_{nn'} \left( \hat{G}_0 \right)_{n'} \hat{V}_{n'n''} \left( \hat{G}_0 \right)_{n''} \\ &\quad \hat{V}_{n''n'''} \left( \hat{G}_0 \right)_{n'''} \hat{V}_{n'''n} \left( \hat{G}_0 \right)_n. \end{aligned} \quad (7.19)$$

Dans le développement (4.14), les perturbations sont corrélées deux à deux, ce qui signifie qu'elles couplent les mêmes modes. En utilisant la relation (7.19) pour exprimer la composante selon le mode  $(\vec{k}, n)$  du quatrième terme du développement (4.14), on trouve que  $n = n' = n'' = n'''$ .

## Annexe F

Soient une matrice  $M$ , symétrique dans la base  $\{|u_i\rangle\}$ , et  $\{|v_j\rangle\}$  la base de ses vecteurs propres associés aux valeurs propres  $\{\lambda_j\}$ , classées par ordre décroissant de leur valeur lorsque l'indice  $j$  augmente.

Dans sa base propre,  $M$  peut être écrite sous la forme

$$M = \sum_j |v_j\rangle \lambda_j \langle v_j|. \quad (7.20)$$

La relation linéaire entre les vecteurs  $\{|u_i\rangle\}$  et  $\{|v_j\rangle\}$  peut être écrite

$$|u_i\rangle = a_1 |v_1\rangle + \sum_{j \neq 1} a_{ij} |v_j\rangle. \quad (7.21)$$

Calculons les éléments de matrice de  $M$  dans la base  $\{|u_i\rangle\}$  grâce à la dépendance linéaire (7.21) des bases  $\{|u_i\rangle\}$  et  $\{|v_j\rangle\}$  et au développement (7.20),

$$\langle u_i | M | u_k \rangle = a_1^2 \lambda_1 + \sum_{j \neq 1} a_{ij} a_{kj} \lambda_j. \quad (7.22)$$

Si la valeur propre  $\lambda_1$  est nettement supérieure aux autres, alors les éléments de matrice  $\langle u_i | M | u_k \rangle \approx a_1^2 \lambda_1$  sont indépendants des indices  $i$  et  $k$ .

## Deuxième partie

### Collision agrégat-atome Échange de charge





---

# Chapitre 1

## Introduction

Dans cette seconde partie, nous modélisons la collision entre un atome et un agrégat par l'interaction d'un niveau et d'un continuum semi-infini.

Définissons ce que nous entendons par continuum *semi-infini*.

Au début de la collision, l'énergie du niveau est plus petite que la limite inférieure du continuum. Au cours de la collision, le niveau est amené à interagir avec le continuum, à commencer par les états au voisinage de cette limite inférieure.

Cette situation est totalement différente de celle décrite par la règle d'Or de Fermi, pour laquelle l'énergie de l'état initial est contenue dans le continuum, la limite inférieure de celui-ci n'a donc pas d'influence.

Ainsi dans notre modèle, le niveau ressent l'effet du bord du continuum d'où le terme de continuum semi-infini. En opposition, dans la situation décrite par la règle d'Or de Fermi, nous utilisons le terme de continuum sans autres précisions.

Au cours de la collision, nous nous intéressons plus particulièrement au phénomène d'échange d'un électron afin d'interpréter les sections efficaces d'échange de charge obtenues expérimentalement au sein du Laboratoire Aimé Cotton [41], sur des systèmes composés d'un agrégat positivement chargé et d'un atome neutre tous deux d'alcalins.

Les agrégats sont des structures intermédiaires entre l'atome isolé et le solide. Aussi, l'étude des propriétés des agrégats en fonction de la taille permet de comprendre de quelle façon la matière s'organise au fur et à mesure de sa construction et comment se fait la transition des propriétés de l'atome à celles du solide.

Comme nous l'avons décrit au paragraphe 2.3 de la première partie, les agrégats métalliques sont constitués d'un nuage d'électrons délocalisés as-

surant la cohésion de l'agrégat par interaction avec un cœur d'ions positifs. Toutefois pour un agrégat de deux atomes, la notion de liaison métallique n'a pas de sens : les deux électrons délocalisés forment une liaison covalente. Ainsi, par l'étude de la structure électronique d'agrégats d'alcalins avec la taille, nous avons accès à la connaissance de l'organisation progressive de la liaison métallique conduisant aux propriétés de conductivité des métaux, c'est à dire à la transition isolant-métal.

Lors d'une collision entre un agrégat et un atome, les cortèges d'électrons de chacune des structures interagissent et différents processus électroniques peuvent survenir, échange de charge, excitation électronique ou ionisation pour des collisions de plus en plus énergétiques. L'étude du phénomène d'échange de charge dans une collision est donc un moyen de sonder indirectement la structure électronique des partenaires.

Lors d'une collision, même entre deux atomes très simples tels que l'hydrogène, il intervient plus de deux corps dont les mouvements sont couplés, ce qui rend impossible la détermination d'une solution exacte au problème. En conséquence, il est nécessaire de développer des modèles basés sur des approximations permettant de découpler les mouvements et ainsi, de résoudre les équations.

Ces modèles peuvent être classés en deux grandes catégories, les modèles quantiques pour lesquels électrons et noyaux atomiques sont décrits par la mécanique quantique, et les modèles semi-classiques pour lesquels seuls les électrons sont décrits quantiquement alors que le mouvement des noyaux suit une trajectoire classique.

La complexité du problème vient alors du choix des états électroniques intervenant dans la réaction collisionnelle. Une approximation courante pour décrire les collisions atomiques consiste à ne considérer que deux niveaux : les états initial et final de la collision.

Parmi les méthodes semi-classiques, les modèles de Landau-Zener [42][43] et Demkov [44], basés sur l'approximation à deux niveaux, sont couramment utilisés pour décrire, entre autres, les collisions atomiques [45]-[47] et moléculaires [48]. La différence essentielle entre ces deux modèles est la façon dont chacun tient compte de la dynamique de la collision.

Landau et Zener considèrent que les états électroniques se croisent linéairement au cours du temps et sont couplés au voisinage du point de croisement par un terme constant. Demkov choisit, lui, de décrire l'interaction exponentiellement dépendante du temps de deux niveaux électroniques séparés d'une énergie constante.

L'application de ces modèles à deux niveaux aux collisions atome-agrégat donne des résultats défailants [41], ce qui peut s'expliquer par le fait que la structure d'un agrégat est plus complexe que celle d'un atome. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de considérer, non plus deux niveaux mais un état et un continuum semi-infini d'états.

Nous avons développé deux variantes du modèle pour lesquelles la dynamique de la collision est modélisée de la même façon que Landau et Zener d'une part, Demkov d'autre part. Ainsi on considère dans un premier temps le croisement du niveau et du continuum couplés par un terme constant dans la zone d'interaction et dans un second temps le couplage exponentiellement dépendant du temps du continuum semi-infini et du niveau situé à une énergie constante de la limite inférieure du continuum.

Au delà de l'application aux agrégats, ces modèles d'interaction niveau-continuum semi-infini permettent de mettre en évidence le rôle crucial de la limite inférieure du continuum sur la transition du système de l'état vers le continuum.

En effet, d'après la règle d'Or de Fermi, la population d'un état couplé à un continuum décroît exponentiellement avec le temps d'interaction, signe du transfert irréversible de population. Or les résultats que nous avons obtenus dans le cadre de nos deux modèles d'interaction niveau-continuum semi-infini, montrent que la décroissance exponentielle est ralentie dans le cas du croisement linéaire et même totalement transformée dans le cas du couplage exponentiel. Ce phénomène est directement causé par l'interaction du niveau avec le bord du continuum semi-infini.

Pour chacune des variantes du modèle, c'est à dire pour chaque type d'interaction, l'équation de Schrödinger est résolue afin d'obtenir l'état du système à chaque instant. On est alors en mesure de déterminer la probabilité de transition du système agrégat-atome du niveau vers le continuum semi-infini, en fonction du temps ou de la vitesse de collision et des autres paramètres pertinents apparaissant dans chaque modèle.

Les expressions de cette probabilité sont obtenues sous une forme permettant leur calcul numérique sur de larges domaines de variation des paramètres. Le comportement asymptotique en temps est déterminé analytiquement dans chacun des cas.

Afin de confronter les résultats de nos modèles aux mesures expérimentales de section efficace d'échange de charge, les paramètres théoriques doivent être liés aux paramètres expérimentaux tels que la vitesse de collision, la taille de

l'agrégat et la nature de l'atome et de l'agrégat en collision.

Dans le chapitre suivant cette introduction, nous exposons les approximations successives nécessaires à la résolution des équations couplant les mouvements électroniques et nucléaires. Nous évoquons rapidement les méthodes quantiques et présentons plus en détail les méthodes semi-classiques dont fait partie le modèle d'interaction niveau-continuum semi-infini développé dans cette thèse. Les limites de validité de chacune des approximations sont discutées en fin de chapitre.

Les troisième et quatrième chapitres présentent deux types particuliers de modèles à deux niveaux permettant d'interpréter les résultats des collisions atomiques et moléculaires.

Le troisième chapitre est consacré au modèle de Landau et Zener dans lequel les deux états électroniques se croisent linéairement au cours du temps et sont couplés par un terme constant dans la région d'interaction.

Le quatrième chapitre détaille le modèle de Demkov qui considère le couplage exponentiellement dépendant du temps de deux états séparés d'une énergie constante. Les modèles exponentiels de Rosen et Zener, très proche du modèle de Demkov, et de Nikitin, plus général sont succinctement décrits et comparés.

Les limites de validité et les applications de ces différents modèles sont discutées à la fin des chapitres qui leur sont respectivement consacrés.

Dans le cinquième chapitre, nous exposons successivement les deux variantes de notre modèle d'interaction entre un niveau et un continuum semi-infini basées sur les mêmes dépendances temporelles que les modèles Landau-Zener et de Demkov. Le comportement de la probabilité de transition niveau-continuum en fonction des paramètres théoriques est discuté pour chacun des modèles.

Le sixième chapitre est consacré à la comparaison des résultats du modèle de couplage exponentiel, plus adapté, aux mesures expérimentales de section efficace d'échange de charge effectuées au sein du Laboratoire Aimé Cotton.

Après la conclusion de cette seconde partie par le septième chapitre, le huitième chapitre regroupe les annexes citées au cours de celle-ci.

## Chapitre 2

# Les collisions atomiques et moléculaires

Avant d'aborder les collisions entre atomes et agrégats, nous allons nous intéresser à la description des collisions atomiques et moléculaires.

Nous discutons uniquement de collisions pour lesquelles l'un au moins des partenaires est en faisceau. Dans ce cas en effet, on maîtrise l'énergie de la collision ce qui permet de mesurer des sections efficaces de réaction à énergie donnée. Dans le cas de collisions de structures se déplaçant librement dans un volume, une partie de l'information est perdue car on est alors seulement capable de déterminer l'énergie moyenne grâce à la température de l'échantillon observé.

Selon la vitesse des partenaires, différents types de phénomènes peuvent survenir au cours de la collision, de la simple diffusion élastique à la diffusion réactive en passant par des processus inélastiques. Ces derniers se caractérisent par un changement de l'état interne de l'un des partenaires, après un transfert d'énergie, mais pas de sa nature chimique. Ainsi les excitations ou désexcitations électroniques, vibrationnelles ou rotationnelles sont des phénomènes inélastiques alors que l'échange de charge, l'ionisation, la fission ou les réactions chimiques sont des processus réactifs.

Tous ces phénomènes sont dus à des transitions non-adiabatiques caractérisées par la proximité ou le couplage fort des états mis en jeu. La théorie des perturbations applicable, à grande vitesse de collision, à la diffusion de deux partenaires interagissant peu, ne peut donc être utilisée lorsque la vitesse de collision diminue, permettant aux systèmes d'interagir fortement.

Atomiques ou moléculaires, les collisions mettent en jeu un grand nombre

de particules dont les mouvements sont couplés, induisant par là même des transitions non-adiabatiques. Le but principal des modèles développés afin de décrire les collisions est donc de séparer les mouvements des différents éléments grâce à des approximations judicieusement choisies.

Ce chapitre est consacré aux approximations successives utilisées dans le domaine de la physique atomique et moléculaire pour résoudre le problème à  $N$  corps que représente une collision. Ces approximations sont largement applicables à tous les types de processus, inélastiques ou réactifs, pouvant intervenir au cours de la collision, toutefois, par souci de clarté, nous nous focalisons sur le phénomène d'échange d'un électron entre un atome et un ion.

## 2.1 Présentation de la collision

Les noyaux atomique et ionique sont respectivement notés  $A$  et  $B$ , ils sont de masse et de charge respectives  $(m_A, Z_A e)$  et  $(m_B, Z_B e)$ . Le système possède au total  $N$  électrons de masse et de charge individuelles  $(m, -e)$ . Nous travaillons en unités atomiques :  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$ ,  $\hbar = 1$  et  $m = 1$ .

Au début de la collision, les deux partenaires sont infiniment éloignés, lorsque le temps augmente, ils s'approchent jusqu'à atteindre leur distance minimale d'approche, puis s'éloignent alors de sorte qu'à la fin de la collision, ils sont à nouveau infiniment éloignés.

## 2.2 Les équations dans le référentiel du laboratoire

Les positions respectives dans le référentiel du laboratoire sont notées  $\vec{R}_A$  et  $\vec{R}_B$  pour les noyaux,  $(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$  pour les électrons.

Le système est caractérisé par sa fonction d'onde  $\Psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \{\vec{R}_i\}, t)$ . La dynamique de la collision est décrite par l'équation de Schrödinger

$$i \dot{\Psi}(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \{\vec{R}_i\}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \{\vec{R}_i\}, t) \quad (2.1)$$

où  $\dot{\Psi}$  désigne la dérivée temporelle de  $\Psi$ .

Le hamiltonien  $\hat{H}$  est la somme des énergies cinétiques des noyaux et des électrons et des énergies potentielles d'interaction électrostatique

noyau-noyau, noyaux-électrons et électrons-électrons. Dans le référentiel du laboratoire,  $\hat{H}$  s'écrit

$$\hat{H} = -\frac{\Delta_{\vec{R}_A}}{2m_A} - \frac{\Delta_{\vec{R}_B}}{2m_B} - \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_{\vec{R}_i}}{2} + \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \left( \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{R}_i|} + \frac{Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_i|} - \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right) \quad (2.2)$$

où  $\Delta_{R_\alpha}$  désigne l'opérateur différentiel laplacien agissant sur les coordonnées  $\vec{R}_\alpha$ ,  $\alpha = A, B$  ou  $i$ .

Les énergies potentielles d'interaction électrostatique ne dépendant pas explicitement du temps, la dépendance temporelle de la fonction d'onde peut-être factorisée

$$\Psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \{\vec{R}_i\}, t) = e^{-iE_{tot}t} \Psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \{\vec{R}_i\}), \quad (2.3)$$

où  $E_{tot}$  est l'énergie propre du système.

Ainsi à chaque instant  $t$ , la fonction d'onde indépendante du temps  $\Psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \{\vec{R}_i\})$  vérifie l'équation

$$\hat{H} \Psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \{\vec{R}_i\}) = E_{tot} \Psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \{\vec{R}_i\}) \quad (2.4)$$

où les positions  $\vec{R}_A$  et  $\vec{R}_B$  des noyaux sont fixées.

## 2.3 Séparation des mouvements relatifs et du centre de masse

La première étape du traitement d'un problème à  $N$  corps consiste toujours à séparer le mouvement du centre de masse du mouvement relatif des composants du système.

Pour cela, nous effectuons le changement de variables

$$\vec{R}_G = \frac{m_A \vec{R}_A + m_B \vec{R}_B + \sum_{i=1}^N \vec{R}_i}{M} \quad \begin{array}{l} \text{position du centre de masse du système} \\ \text{dans le référentiel du laboratoire,} \end{array}$$

avec  $M = m_A + m_B + N$

$$\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B \quad \text{position relative des deux noyaux,}$$

$$\vec{r}_i = \vec{R}_i - \frac{\vec{R}_A + \vec{R}_B}{2} \quad \begin{array}{l} \text{position de l'électron } i \text{ par rapport} \\ \text{au centre de l'axe internucléaire.} \end{array}$$
(2.5)

### 2.3.1 Séparation du hamiltonien

Dans ce système de coordonnées, le hamiltonien s'écrit comme la somme

$$\hat{H} = \hat{H}_G + \hat{H}_{rel} \quad (2.6)$$

du hamiltonien du centre de masse du système

$$\hat{H}_G = - \frac{\Delta_G}{2M} \quad (2.7)$$

où  $\Delta_G$  désigne l'opérateur différentiel laplacien agissant sur  $\vec{R}_G$  et du hamiltonien relatif [49]-[54]

$$\begin{aligned} \hat{H}_{rel} = & - \frac{\Delta_R}{2\mu_{AB}} - \sum_{i=1}^N \left[ \left( 1 + \frac{1}{4\mu_{AB}} \right) \frac{\Delta_i}{2} - \frac{\vec{\nabla}_R \cdot \vec{\nabla}_i}{2\mu_0} - \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2(m_A + m_B)} \right] \\ & + \frac{Z_A Z_B}{R} - \sum_{i=1}^N \left( \frac{Z_A}{\left| \frac{\vec{R}}{2} - \vec{r}_i \right|} + \frac{Z_B}{\left| \frac{\vec{R}}{2} + \vec{r}_i \right|} \right) - \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \end{aligned} \quad (2.8)$$

où  $\Delta_R$ ,  $\Delta_i$ ,  $\vec{\nabla}_R$  et  $\vec{\nabla}_i$  désignent les opérateurs différentiels laplacien et gradient agissant sur les coordonnées  $\vec{R}$  et  $\vec{r}_i$ . Les masses réduites  $\mu_{AB}$  et  $\mu_0$  sont respectivement définies par



$$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \text{et} \quad \mu_0 = \frac{m_A m_B}{m_A - m_B}. \quad (2.9)$$

### 2.3.2 Approximations

La forme (2.8) du hamiltonien  $\hat{H}_{rel}$  décrivant les mouvements relatifs des noyaux  $A$  et  $B$  et des électrons est exacte et générale. Dans certains cas particuliers, des simplifications ou des approximations peuvent être appliquées. On remarque ainsi que si les noyaux  $A$  et  $B$  sont de même masse, les termes en  $\vec{\nabla}_R \cdot \vec{\nabla}_i$  couplant les mouvements électroniques et nucléaires disparaissent car  $\mu_0^{-1} = 0$  si  $m_A = m_B$ .

Les approximations sont quant à elles basées sur le fait que les noyaux  $A$  et  $B$  sont beaucoup plus lourds que les électrons. En effet, le noyau le plus léger est celui de l'hydrogène, il est constitué d'un unique proton, le rapport de masse est alors de 1836,15 en faveur du proton. En conséquence,  $\mu_{AB}^{-1} \ll 1$  et  $(m_A + m_B)^{-1} \ll 1$ , ainsi les termes d'énergie cinétique électronique  $\frac{\Delta_i}{2} \left(1 + \frac{1}{4\mu_{AB}}\right)$  se réduisent souvent à  $\Delta_i/2$  [49][52][53]. De même les termes croisés en  $\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j$ ,  $i \neq j$  couplant les mouvements électroniques entre eux, sont quasiment toujours négligés [50]-[54], ils ne sont importants que pour distinguer les effets isotopiques [49] [55].

Dans la suite de cet exposé, nous considérons le cas général pour lequel  $m_A \neq m_B$  donc  $\mu_0^{-1} \neq 0$  mais appliquons par contre les deux approximations basées sur le fait que  $m_A$  et  $m_B$  sont nettement supérieures à un. Le hamiltonien  $\hat{H}_{rel}$  prend alors la forme

$$\hat{H}_{rel} = -\frac{\Delta_R}{2\mu_{AB}} - \sum_{i=1}^N \frac{\vec{\nabla}_R \cdot \vec{\nabla}_i}{2\mu_0} + \hat{H}_{el} \quad (2.10)$$

où le hamiltonien  $\hat{H}_{el}$  agit uniquement sur les coordonnées électroniques et ne dépend de  $\vec{R}$  que paramétriquement,

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{2} + \frac{Z_A Z_B}{R} - \sum_{i=1}^N \left( \frac{Z_A}{\left| \frac{\vec{R}}{2} - \vec{r}_i \right|} + \frac{Z_B}{\left| \frac{\vec{R}}{2} + \vec{r}_i \right|} \right) - \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.11)$$

### 2.3.3 Factorisation de la fonction d'onde

La fonction d'onde totale du système dans les nouvelles coordonnées  $(\vec{R}_G, \vec{R}, \vec{r}_i)$  est cherchée sous la forme du produit

$$\Psi(\vec{R}_G, \vec{R}, \{\vec{r}_i\}) = \psi_G(\vec{R}_G) \psi(\vec{R}, \{\vec{r}_i\}). \quad (2.12)$$

des deux fonctions  $\psi_G$  et  $\psi$ , respectivement états propres des hamiltoniens  $\hat{H}_G$  et  $\hat{H}_{rel}$  associés aux valeurs propres  $E_G$  et  $E$ . Ainsi  $\psi_G$  et  $\psi$  vérifient

$$\hat{H}_G \psi_G(\vec{R}_G) = E_G \psi_G(\vec{R}_G) \quad (2.13)$$

et

$$\hat{H}_{rel} \psi(\vec{R}, \{\vec{r}_i\}) = E \psi(\vec{R}, \{\vec{r}_i\}). \quad (2.14)$$

L'introduction des expressions (2.6) du hamiltonien et (2.12) de la fonction d'onde dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps (2.4) avec les définitions (2.13) et (2.14) des fonctions  $\psi_G$  et  $\psi$  conduit à  $E_G + E = E_{tot}$ .

La relation (2.13) décrit le mouvement du centre de masse du système, le hamiltonien  $\hat{H}_G$  ne contient pas d'énergie potentielle, donc la trajectoire classique du centre de masse dans le référentiel du laboratoire est rectiligne uniforme, la solution  $\psi_G(\vec{R}_G)$  est une onde plane.

L'équation (2.14) est plus complexe, le hamiltonien  $\hat{H}_{rel}$  couple les mouvements relatifs des noyaux et des électrons. Les approximations nécessaires à sa résolution sont l'objet des paragraphes suivants.

## 2.4 Le mouvement relatif

Le couplage des mouvements relatifs des noyaux et des électrons est à l'origine de la possibilité pour les systèmes en collision d'interagir et d'échanger un électron par exemple. Toutefois ce couplage représente un obstacle technique lorsque l'on cherche à résoudre les équations décrivant le système. Deux grandes classes de méthodes peuvent être utilisées afin de pallier cette difficulté et résoudre l'équation (2.14) :

- les méthodes quantiques dans lesquelles les mouvements nucléaires et électroniques sont traités par la mécanique quantique,
- les méthodes semi-classiques dans lesquelles les mouvements électroniques sont décrits quantiquement alors que les mouvements nucléaires sont traités classiquement.

Les modèles développés dans cette thèse sont basés sur les méthodes semi-classiques que nous allons approfondir à travers l'exemple du modèle linéaire de Landau et Zener ou des modèles exponentiels de Demkov, de Nikitin et de Rosen et Zener. Avant cela, nous allons succinctement évoquer le principe des méthodes quantiques.

### 2.4.1 Les modèles quantiques

Le principe des méthodes quantiques consiste à décrire les électrons à distance internucléaire fixée, c'est à dire à déterminer les fonctions propres des électrons à  $\vec{R}$  donné, puis de calculer la fonction d'onde des noyaux dans le potentiel des électrons.

Cette séparation est rendue possible par la forte différence de masse entre les noyaux et les électrons, les premiers pouvant ainsi être considérés comme beaucoup plus lents que les seconds.

La fonction d'onde  $\psi(\vec{R}, \{\vec{r}_i\})$  est donc développée sur la base des fonctions électroniques dites de Born-Oppenheimer, fonctions propres  $\varphi_{k,\vec{R}}(\{\vec{r}_i\})$  du hamiltonien électronique  $\hat{H}_{el}$ , expression (2.11), à distance internucléaire fixée :

$$\psi(\vec{R}, \{\vec{r}_i\}) = \sum_k \chi_k(\vec{R}) \varphi_{k,\vec{R}}(\{\vec{r}_i\}). \quad (2.15)$$

Afin de déterminer l'équation régissant le comportement des fonctions  $\chi_k$ , on introduit le développement (2.15) dans la relation (2.14) et on projette sur l'état propre  $\varphi_{i,\vec{R}}$ .

Les électrons formant un ensemble de particules indiscernables, les fonctions d'onde électroniques sont symétriques ou antisymétriques par rapport à l'échange des noyaux ou à l'inversion des électrons par rapport au centre géométrique de l'axe internucléaire [54][56](a). Il est démontré dans l'annexe A' que cela conduit à

$$\begin{aligned}
\langle \varphi_{l,\vec{R}} | \vec{\nabla}_R | \varphi_{l,\vec{R}} \rangle &= \vec{0}, & (a) \\
\langle \varphi_{l,\vec{R}} | \vec{\nabla}_i | \varphi_{l,\vec{R}} \rangle &= \vec{0}, & (b) \\
\langle \varphi_{l,\vec{R}} | \vec{\nabla}_R \cdot \vec{\nabla}_i | \varphi_{l,\vec{R}} \rangle &= 0, & (c) \\
\langle \varphi_{l,\vec{R}} | \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j | \varphi_{l,\vec{R}} \rangle &= 0, & (d)
\end{aligned} \tag{2.16}$$

où les *brackets* désignent l'intégration sur les coordonnées électroniques. Les fonctions  $\chi_k(\vec{R})$  vérifient donc l'équation

$$\begin{aligned}
& \left[ -\frac{\Delta_R}{2\mu_{AB}} + E_l(\vec{R}) - E + \left\langle \varphi_{l,\vec{R}} \left| -\frac{\Delta_R}{2\mu_{AB}} \right| \varphi_{l,\vec{R}} \right\rangle \right] \chi_l(\vec{R}) = \\
& \sum_{k \neq l} \left[ \left\langle \varphi_{l,\vec{R}} \left| \frac{\Delta_R}{2\mu_{AB}} + \sum_{i=1}^N \frac{\vec{\nabla}_R \cdot \vec{\nabla}_i}{2\mu_0} \right| \varphi_{k,\vec{R}} \right\rangle \right] \chi_k(\vec{R}) \\
& + \sum_{k \neq l} \left[ \left\langle \varphi_{l,\vec{R}} \left| \frac{\vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} + \sum_{i=1}^N \frac{\vec{\nabla}_i}{2\mu_0} \right| \varphi_{k,\vec{R}} \right\rangle \right] \vec{\nabla}_R \chi_k(\vec{R})
\end{aligned} \tag{2.17}$$

où  $E_l(\vec{R})$  sont les valeurs propres de  $\hat{H}_{el}$ , équation (2.4).

L'équation (2.17) couple les fonctions électroniques et nucléaires, on remarque que les termes de couplage sont tous dus au mouvement des noyaux. L'équation (2.17) représente en fait une infinité d'équations de type (2.17) et ne peut donc pas être résolue exactement.

L'approximation la plus forte, dite de Born-Oppenheimer consiste à négliger tous les termes couplant les fonctions d'onde électroniques  $\varphi_{k,\vec{R}}$  et nucléaires  $\chi_k$ . Cette approximation s'applique donc aux collisions à haute énergie et grand paramètre d'impact pour lesquelles les deux atomes interagissent peu. La section efficace de réaction est alors très faible.

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, moins drastique, les termes de couplage diagonaux sont pris en compte. Dans ces deux approximations, le mouvement nucléaire est gouverné par un potentiel effectif, en effet la relation (2.17) s'écrit alors

$$\left( -\frac{\Delta_R}{2\mu_{AB}} + V_{eff} \right) \chi_l(\vec{R}) = \vec{0} \tag{2.18}$$

où

$$V_{eff} = E_l - E \quad (2.19)$$

pour l'approximation de Born-Oppenheimer et

$$V_{eff} = \left\langle \varphi_{l, \vec{R}} \left| -\frac{\Delta_R}{2\mu_{AB}} \right| \varphi_{l, \vec{R}} \right\rangle + E_l - E \quad (2.20)$$

pour l'approximation adiabatique.

Si l'on souhaite tenir compte du couplage non-adiabatique des mouvements nucléaires et électroniques, c'est à dire du membre de droite de l'équation (2.17), il est nécessaire d'utiliser des approximations consistant à limiter le nombre d'états couplés. Différentes méthodes permettant de résoudre le problème non-adiabatique dans le cadre du couplage d'un nombre fini d'états sont décrits dans la référence [54].

### 2.4.2 Les modèles semi-classiques

Dans les modèles semi-classiques, le mouvement relatif des noyaux est classiquement décrit par une trajectoire  $\vec{R}(t)$  dont la détermination est une question à part entière. Seuls les électrons sont traités quantiquement, ils sont décrits par leur fonction d'onde  $\phi(\{\vec{r}_i\}, t)$  qui vérifie l'équation de Schrödinger

$$i\dot{\phi}(\{\vec{r}_i\}, t) = \hat{H}_{el} \phi(\{\vec{r}_i\}, t) \quad (2.21)$$

où le hamiltonien  $\hat{H}_{el}$  défini par la relation (2.11) dépend du temps au travers de sa dépendance paramétrique en  $\vec{R}(t)$ .

La fonction d'onde électronique  $\phi(\{\vec{r}_i\}, t)$  est développée sur une base d'états électroniques  $\varphi_k(\vec{R}, \{\vec{r}_i\})$

$$\phi(\{\vec{r}_i\}, t) = \sum_k a_k(t) \varphi_k(\vec{R}, \{\vec{r}_i\}) e^{-i \int^t H_{kk} dt} \quad (2.22)$$

où  $\int^t f(t) dt$  désigne une primitive de la fonction  $f(t)$ .

Les états électroniques  $\varphi_k$  contiennent la totalité de la dépendance en coordonnées électroniques et dépendent paramétriquement de la trajectoire classique  $\vec{R}(t)$  car l'état des électrons est influencé par la position relative des noyaux.

La probabilité  $P_k$  pour les électrons d'être dans l'état  $k$  à l'instant  $t$  est donnée par  $P_k = |a_k(t)|^2$ .

Pour les méthodes quantiques, la base d'états électroniques est quasiment toujours la base propre du hamiltonien électronique, base adiabatique, car cela simplifie l'équation d'onde nucléaire. Pour les méthodes semi-classiques, on utilise indifféremment deux types de représentations des états électroniques de base, les représentations adiabatique et diabatique.

### 2.4.3 Représentations adiabatique et diabatique

Dans la représentation adiabatique, les fonctions  $\varphi_k$  sont les états propres, à distance internucléaire fixée, du hamiltonien  $\hat{H}_{el}$ , associés aux valeurs propres  $E_k$  et sont donc solutions de

$$\hat{H}_{el} \varphi_{k,\vec{R}}(\{\vec{r}_i\}) = E_k(\vec{R}) \varphi_{k,\vec{R}}(\{\vec{r}_i\}) \quad (2.23)$$

où le paramètre  $\vec{R}$  est fixé.

En représentation adiabatique, les états électroniques  $\varphi_{k,\vec{R}}$  sont donc les états propres de la quasi-molécule formée par les deux atomes en collision. Au début et à la fin de la collision, cette quasi-molécule est en fait constituée de deux atomes sans interaction et les  $\varphi_{k,\vec{R}}$  sont les états propres de chacun des atomes.

En représentation diabatique les états de base notés  $\varphi_k^0$  sont caractérisés par le fait que le hamiltonien  $\hat{H}_{el}$  n'est pas diagonal dans la base  $\{\varphi_k^0\}$ . Ceci ne permet pas de définir une base unique et laisse encore une grande liberté de choix.

On définit souvent comme base diabatique les états propres de chacun des atomes en l'absence de couplage. Dans ce cas, il y a coïncidence entre les états diabatiques et adiabatiques en début et en fin de collision.

À chaque instant  $t$ , les bases diabatique et adiabatique sont linéairement dépendantes, les coefficients de cette dépendance varie au cours du temps. Différentes situations collisionnelles sont à l'origine de caractéristiques spécifiques des bases diabatique et adiabatique, elles sont détaillées à la fin de ce chapitre.

L'utilisation d'une représentation ou d'une autre est tout à fait équivalente, le choix est uniquement motivé par l'aisance que chacune apporte à la résolution des équations.

Dans le cadre des modèles détaillés aux chapitres 3, 4 et 5, les paramètres du modèle sont définis dans la base diabatique. Concrètement, on explicite le

hamiltonien électronique dans la base diabatique ce qui lui donne un statut particulier.

Par contre les résultats des calculs ab initio permettant de calculer les courbes de potentiel de systèmes donnés sont adiabatiques. Cependant ceci ne représente qu'un argument formel en faveur de la base adiabatique tant il est aisé de retrouver la base diabatique correspondante.

Ainsi dans la pratique, pour les modèles à deux niveaux comme pour le modèle d'interaction niveau-bande développé dans cette thèse, les équations sont résolues dans la base diabatique.

#### 2.4.4 Transitions non-adiabatiques

En représentation adiabatique la dynamique de la collision est décrite par une succession d'états stationnaires vérifiant l'équation (2.23), description analogue à celle qui en thermodynamique considère une réaction adiabatique comme une succession d'états d'équilibre.

Si au début de la collision les électrons sont dans un état  $\varphi_l$  c'est à dire  $a_l = 1$  et  $a_k = 0$  si  $k \neq l$  et que les coefficients  $a_k$  sont indépendants du temps, alors la fonction  $\phi(\{\vec{r}_i\}, t)$  est elle aussi adiabatique, c'est à dire état propre du hamiltonien  $\hat{H}_{el}$  à chaque instant  $t$ . Le système reste dans l'état  $\varphi_l$ , son énergie suit la courbe  $E_l(\vec{R})$ . Cette situation est très probable lorsque la collision est très lente.

Lorsque la vitesse de la collision augmente, des transitions dites non-adiabatiques peuvent survenir entre états adiabatiques. Elles sont dues au couplage dynamique des mouvements nucléaires et électroniques qui s'exprime au travers de la dépendance temporelle des coefficients  $a_k(t)$  du développement (2.22). Son introduction dans l'équation de Schrödinger (2.21), la projection de celle-ci sur l'état  $\varphi_{l,\vec{R}}$  avec la définition (2.23) des états adiabatiques conduit à

$$i \dot{a}_l(t) = \sum_k a_k(t) \left\langle \varphi_{l,\vec{R}} \left| -i \vec{v}_R \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \right| \varphi_{k,\vec{R}} \right\rangle e^{i \int^t (E_l - E_k) dt} \quad (2.24)$$

où  $\vec{v}_R = \frac{d\vec{R}}{dt}$  est la vitesse radiale de la collision.

Dans la théorie des perturbations dépendantes du temps, le développement de la fonction d'onde perturbée sur la base des fonctions propres non-perturbées conduit à l'obtention d'une équation tout à fait similaire pour les coefficients du développement [56](a). En la comparant à la relation (2.24), nous en déduisons que l'opérateur responsable du couplage non-adiabatique entre les états  $\varphi_{l,\vec{R}}$  et  $\varphi_{k,\vec{R}}$  est

$$W_{lk} = \left\langle \varphi_{l,\vec{R}} \left| -i \vec{v}_R \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \right| \varphi_{k,\vec{R}} \right\rangle. \quad (2.25)$$

On remarque que le couplage non-adiabatique  $W_{lk}$  des états  $\varphi_{l,\vec{R}}$  et  $\varphi_{k,\vec{R}}$  est d'autant plus important que la vitesse de la collision est grande.

Le traitement perturbatif utilisé pour obtenir la forme (2.25) du couplage  $W_{lk}$  des états  $\varphi_{l,\vec{R}}$  et  $\varphi_{k,\vec{R}}$  n'est valide que si le couplage est suffisamment faible, ce qui se traduit par  $W_{lk} \ll |E_l(\vec{R}) - E_k(\vec{R})|$ .

Au contraire, les transitions non-adiabatiques sont d'autant plus probables que le couplage est fort, c'est à dire  $W_{lk} \gg |E_l(\vec{R}) - E_k(\vec{R})|$ . Ainsi les transitions non-adiabatiques surviennent dans les régions où l'inégalité

$$\frac{|E_l(\vec{R}) - E_k(\vec{R})| \delta R}{v_R} \ll 1 \quad (2.26)$$

est vérifiée. La longueur  $\delta R$  caractérise la sensibilité  $\langle \varphi_{l,\vec{R}} | \frac{\partial}{\partial \vec{R}} | \varphi_{k,\vec{R}} \rangle$  des fonctions d'onde électroniques à la géométrie des noyaux, elle est interprétée comme la largeur des régions non-adiabatiques.

Le rapport  $|E_l(\vec{R}) - E_k(\vec{R})| \delta R / v_R$  est appelé paramètre de Massey [57], le critère de Massey (2.26) est utilisé pour discriminer les zones de faible couplage dans lesquelles la collision est adiabatique, des zones de fort couplage dans lesquelles les transitions non-adiabatiques peuvent avoir lieu.

À vitesse donnée, la relation (2.26) prédit que le couplage non-adiabatique est le plus fort dans les zones où les courbes d'énergie  $E_l$  et  $E_k$  sont les plus proches. Par ailleurs le critère de Massey prévoit que les régions non-adiabatiques sont d'autant plus étroitement localisées que la vitesse de la collision est faible.

Lorsque la collision est très rapide, la probabilité pour le système d'effectuer des transitions dans les zones de fort couplage non-adiabatique est très proche de l'unité.

Dans les régions où la condition (2.26) n'est pas réalisée, c'est à dire dans les zones adiabatiques, les énergies électroniques adiabatiques  $E_k$  sont interprétées comme les énergies potentielles des noyaux.

Au contraire dans les régions non-adiabatiques où la relation (2.26) est vérifiée, ce sont les énergies diabatiques  $H_{kk}$  qui sont interprétées comme les potentiels dirigeant le mouvement nucléaire à grande vitesse.



### 2.4.5 Les modèles à deux niveaux

#### Approximation à deux niveaux

Il n'existe pas de règle ou de procédure permettant de déterminer de manière infaillible les états électroniques devant être considérés dans le développement de la fonction d'onde électronique  $\phi$ .

Grâce au critère de Massey (2.26), il est possible de déterminer les états couplés aux états initial et final de la collision et donc susceptibles de participer à la réaction. Lorsque la réaction collisionnelle étudiée ne fait intervenir que les états initial et final de la collision, c'est à dire lorsque la réaction n'est pas caractérisée par un état intermédiaire, l'approximation consistant à ne considérer que les deux états électroniques actifs est couramment utilisée, en particulier pour la description des collisions atomiques.

La fonction d'onde  $\phi$  du système peut alors être développée sur la base adiabatique  $(\varphi_{1,\vec{R}}, \varphi_{2,\vec{R}})$

$$\phi(\{\vec{r}_i\}, t) = a_1(t) \varphi_{1,\vec{R}}(\{\vec{r}_i\}) e^{-i \int^t E_1 dt} + a_2(t) \varphi_{2,\vec{R}}(\{\vec{r}_i\}) e^{-i \int^t E_2 dt} \quad (2.27)$$

ou sur la base diabatique  $(\varphi_1^0, \varphi_2^0)$

$$\phi(\{\vec{r}_i\}, t) = b_1(t) \varphi_1^0(\vec{R}, \{\vec{r}_i\}) e^{-i \int^t H_{11} dt} + b_2(t) \varphi_2^0(\vec{R}, \{\vec{r}_i\}) e^{-i \int^t H_{22} dt}. \quad (2.28)$$

Le hamiltonien électronique  $\hat{H}_{el}$  est écrit en représentation adiabatique

$$\hat{H}_{el}(\{\varphi_{k,\vec{R}}\}) = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

et en représentation diabatique

$$\hat{H}_{el}(\{\varphi_k^0\}) = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12}^* & H_{22} \end{pmatrix}. \quad (2.30)$$

Dans l'approximation à deux niveaux,  $(\varphi_{1,\vec{R}}, \varphi_{2,\vec{R}})$  et  $(\varphi_1^0, \varphi_2^0)$  sont liées par

$$\varphi_{1,\vec{R}} = \varphi_1^0 \cos \kappa + \varphi_2^0 \sin \kappa, \quad (2.31)$$

$$\varphi_{2,\vec{R}} = -\varphi_1^0 \sin \kappa + \varphi_2^0 \cos \kappa.$$

Rappelons que les développements (2.27) et (2.28) sont équivalents, le choix de l'un ou l'autre est motivé par l'aisance qu'il apporte à la résolution des équations.

L'introduction du développement (2.27) ou (2.28) dans l'équation de Schrödinger (2.21), puis la projection sur chacun des états  $\varphi_{1,\vec{R}}$  et  $\varphi_{2,\vec{R}}$  ou  $\varphi_1^0$  et  $\varphi_2^0$  conduit aux systèmes d'équations couplées

$$\dot{a}_1(t) = \dot{\kappa} e^{-i \int^t (E_2 - E_1) dt} a_2(t), \quad (2.32)$$

$$\dot{a}_2(t) = -\dot{\kappa} e^{i \int^t (E_2 - E_1) dt} a_1(t)$$

et

$$i\dot{b}_1(t) = H_{12} e^{-i \int^t (H_{22} - H_{11}) dt} b_2(t), \quad (2.33)$$

$$i\dot{b}_2(t) = H_{12}^* e^{i \int^t (H_{22} - H_{11}) dt} b_1(t).$$

Pour cela nous avons utilisé le fait qu'une base diabatique parfaite est indépendante du temps, car indépendante des coordonnées nucléaires, dans les zones non-adiabatiques et par conséquent la dépendance temporelle de la base adiabatique est totalement contenue dans l'angle  $\kappa$  de la relation (2.31).

On remarque que l'origine du couplage des états électroniques est différent dans les représentations diabatique et adiabatique. Dans le système (2.32), les transitions non-adiabatiques entre les états adiabatiques  $\varphi_{1,\vec{R}}$  et  $\varphi_{2,\vec{R}}$  sont induites par  $\dot{\kappa} = \frac{d\kappa}{d\vec{R}} \cdot \vec{v}_R$ , c'est à dire par la vitesse de collision alors que dans le système (2.33), le couplage permettant les transitions entre les états diabatiques  $\varphi_1^0$  et  $\varphi_2^0$  est le terme non-diagonal  $H_{12}$ .

### Collisions résonnantes ou non-résonnantes

D'après le critère de Massey (2.26), les transitions non-adiabatiques se produisent dans les régions où la distance entre les courbes d'énergie adiabatiques  $E_k$  et  $E_l$  est la plus faible.

La diagonalisation de la forme (2.30) de  $\hat{H}_{el}$  permet d'exprimer les énergies propres  $E_k$  en fonction des éléments  $H_{ij}$  de  $\hat{H}_{el}$  dans la base diabatique

$$E_k = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(H_{11} - H_{22})^2}{4} + |H_{12}|^2}, \quad k = 1, 2. \quad (2.34)$$

L'expression sous la racine carrée de la relation (2.34) ne peut s'annuler dans l'espace réel, donc  $E_1$  et  $E_2$  sont séparées d'une distance qui est au minimum

$2|H_{12}|$  au point  $\vec{R}_p$  défini par  $H_{11}(\vec{R}_p) = H_{22}(\vec{R}_p)$ .

Dans ce cas les transitions surviennent donc au voisinage du point  $\vec{R}_p$  où les états diabatiques  $\varphi_1^0$  et  $\varphi_2^0$  se croisent. Ces collisions sont dites résonnantes, il s'agit de collisions symétriques,  $A^+ + A \rightarrow A + A^+$ , ou de certaines collisions asymétriques accidentellement résonnantes ou quasiment résonnantes comme  $H^+ + H_2 \rightarrow A + H_2^+$  avec  $A = H, He, Ar$  par exemple. Elles sont caractérisées par un défaut d'énergie  $|H_{11} - H_{22}|$  important lorsque les deux atomes sont infiniment éloignés l'un de l'autre.

Ce cas modélisé par Landau et Zener est développé dans le chapitre 3.

Lorsque la collision n'est pas résonnante, les états  $\varphi_1^0$  et  $\varphi_2^0$  ne se croisent pas mais leurs énergies respectives peuvent se trouver proches l'une de l'autre dans une région de l'espace où le couplage  $H_{12}$ , initialement nettement inférieur au défaut d'énergie  $|H_{11} - H_{22}|$  devient grand devant cette différence. Les transitions non-adiabatiques apparaissent dès lors que  $H_{12}$  est de l'ordre de grandeur du défaut d'énergie.

Ces réactions sont caractérisées par un petit défaut d'énergie qui varie peu lorsque la distance internucléaire est grande, les collisions  $F + Xe, F + H_2$  ou  $Br + H_2$  par exemple, sont de ce type. Ce cas traité entre autres par Demkov, Nikitin, Rosen et Zener est développé dans le chapitre 4.

Le comportement des énergies diabatiques  $H_{11}, H_{22}$  et adiabatiques  $E_1, E_2$  en fonction de la distance internucléaire pour les collisions résonnantes et non-résonnantes est schématisé sur les figures 2.1(a) et (b) respectivement.

Les collisions atomiques peuvent être séparées en deux moitiés symétriques par rapport à la distance d'approche minimale des deux atomes. En général, le système traverse donc deux fois la zone non-adiabatique.

Quel que soit le type de collision, les transitions non-adiabatiques ont majoritairement lieu à grande distance internucléaire [58]-[60]. À vitesse de collision modérée, le critère de Massey (2.26) limite la largeur des régions non-adiabatiques permettant ainsi de considérer que, lors d'une collision, les traversées successives de la zone non-adiabatique sont indépendantes et peuvent donc être considérées séparément.

Certains processus tels que la prédissociation moléculaire [61](a) ou l'auto-ionisation sont décrits par la traversée d'une seule région non-adiabatique.

La définition de la représentation diabatique des états électroniques  $\varphi_k^0$  donnée au paragraphe 2.4.3 ne permet pas de définir une base  $\{\varphi_k^0\}$  unique donc le comportement de l'angle  $\kappa$  de la relation linéaire (2.31).

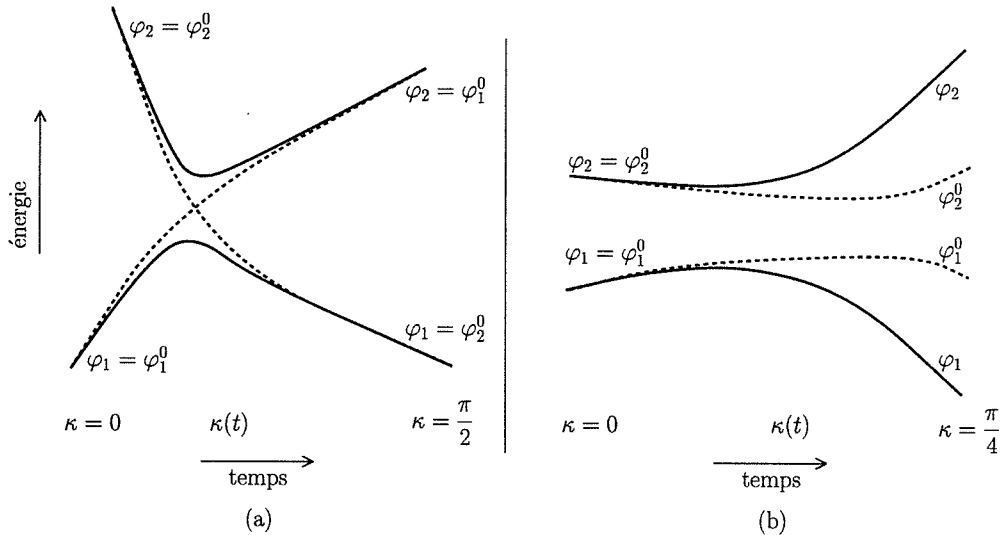


FIG. 2.1 – Énergie des états diabatiques  $\varphi_1^0, \varphi_2^0$ , en pointillé, et adiabatiques  $\varphi_{1,\vec{R}}, \varphi_{2,\vec{R}}$ , en trait plein, autour de la zone de transition pour les demi-collisions résonnantes (a) et non-résonnantes (b).

Grâce aux caractéristiques de chacune des deux situations collisionnelles que nous venons de discriminer nous pouvons déterminer une base diabatique adaptée à chacune. Le calcul de l'élément  $\langle \varphi_{1,\vec{R}} | \hat{H}_{el} | \varphi_{2,\vec{R}} \rangle$  grâce au développement (2.31) conduit à

$$\tan 2\kappa = \frac{2H_{12}}{H_{11} - H_{22}} \quad (2.35)$$

où l'élément non-diagonal  $H_{12}$  est considéré réel ce qui est toujours le cas par la suite.

Dans le cas du croisement des niveaux diabatiques ceux-ci sont définis de manière à coïncider avec les états adiabatiques non seulement au début et à la fin de la collision, c'est à dire à très grande distance internucléaire mais également à très courte distance, donc dans les régions adiabatiques dans leur ensemble. Dans ces zones, le couplage  $H_{12}$  est très petit devant le défaut d'énergie  $|H_{11} - H_{22}|$ . Cette condition se traduit par la relation

$$\lim_{|\vec{R} - \vec{R}_p| \gg 0} \frac{H_{12}}{H_{11} - H_{22}} = 0 \quad (2.36)$$

où  $\vec{R}_p$  est le point de croisement de  $H_{11}(\vec{R})$  et  $H_{22}(\vec{R})$ . L'équation (2.36) introduite dans la relation (2.35) conduit à  $\kappa = 0$  [ $\pi/2$ ], donc si aux instants  $t \rightarrow -\infty$ ,  $\varphi_1 = \varphi_1^0$  et  $\varphi_2 = \varphi_2^0$ , ie  $\kappa = 0$ , après le premier croisement on a  $\varphi_1 = \varphi_2^0$  et  $\varphi_2 = -\varphi_1^0$ , ie  $\kappa = \pi/2$ . Cet échange est représenté sur la figure 2.1(a). Après le second croisement, on retrouve la correspondance initiale  $\varphi_1 = \varphi_1^0$  et  $\varphi_2 = \varphi_2^0$ .

Dans le cas de non-croisement des états diabatiques, il y a coïncidence entre les représentations diabatique et adiabatique lorsque  $t \rightarrow \mp\infty$ :  $\varphi_1 = \varphi_1^0$  et  $\varphi_2 = \varphi_2^0$ , ie.  $\kappa = 0$ . Entre les deux zones non-adiabatiques, la collision est caractérisée par un couplage nettement supérieur au défaut d'énergie ce qui se traduit par

$$\lim_{R \ll R_p} \frac{H_{12}}{H_{11} - H_{22}} = +\infty. \quad (2.37)$$

L'équation (2.37) introduite dans la relation (2.35) conduit à  $\kappa \rightarrow \pi/4$ . Donc au voisinage immédiat de la distance d'approche minimale des deux atomes le mélange des niveaux diabatiques dans les niveaux adiabatiques est

$$\begin{aligned} \varphi_{1,\vec{R}} &= \frac{\varphi_1^0 + \varphi_2^0}{\sqrt{2}}, \\ \varphi_{2,\vec{R}} &= \frac{-\varphi_1^0 + \varphi_2^0}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (2.38)$$

À grande vitesse de collision le système possède une probabilité proche de l'unité de suivre la courbe d'énergie diabatique sur laquelle il se trouve initialement. En effet les niveaux diabatiques sont définis comme les états propres de chacun des atomes en l'absence d'interaction, or dans la limite où la vitesse tend vers l'infini, les atomes se croisent sans avoir le temps d'interagir. L'échange de charge ne peut donc avoir lieu. Dans l'approximation à deux niveaux, les états diabatiques  $\varphi_1^0$  et  $\varphi_2^0$  décrivent donc respectivement les situations où l'électron susceptible d'être échangé est porté par les atomes  $A$  et  $B$ .

Dans la limite des très faibles vitesses, le système possède une très forte probabilité de suivre la courbe d'énergie adiabatique sur laquelle il se trouve initialement. La correspondance entre les états diabatiques et adiabatiques étant identique pour les situations finale et initiale,  $R \gg R_p$  alors  $\kappa = 0$ , la probabilité d'échange de charge à l'issue de la collision tend donc vers zéro lorsque la vitesse tend vers zéro ou l'infini.

Dans la gamme de vitesses intermédiaires, la probabilité d'échange de charge

croît, présente un maximum puis décroît avec la vitesse.

Pour les collisions lentes et résonnantes, la probabilité d'échange de charge à chaque croisement est proche de l'unité. Dans le cas des collisions non-résonnantes, la situation entre les deux zones non-adiabatiques est moins aisée à décrire car d'après la relation (2.38) les états adiabatiques restent des combinaisons linéaires des états diabatiques.

### Probabilité de transition non-adiabatique

Au début de la collision les électrons sont dans l'état  $\varphi_{2,\vec{R}} = \varphi_2^0$  ce qui se traduit par

$$a_1(-\infty) = b_1(-\infty) = 0 \quad \text{et} \quad |a_2(-\infty)| = |b_2(-\infty)| = 1. \quad (2.39)$$

À l'issue de la première traversée de la zone d'interaction, la probabilité  $P$  pour l'électron d'être passé de l'atome  $A$  à l'ion  $B$  est la probabilité pour les électrons initialement dans l'état  $\varphi_{2,\vec{R}} = \varphi_2^0$  d'être dans l'état  $\varphi_{2,\vec{R}} = \varphi_1^0$ . Ainsi selon le point de vue adopté,  $P$  est la probabilité pour le système d'effectuer une transition entre états diabatiques ou encore de ne pas effectuer de transition entre les états adiabatiques, ce qui s'écrit

$$P = P_{21}^0 = 1 - P_{21} \quad (2.40)$$

où  $P_{21}^0$  est la probabilité de transition entre les états  $\varphi_2^0$  et  $\varphi_1^0$ , donc  $P_{21}^0 = |b_1(+\infty)|^2$ , et  $P_{21}$  est la probabilité de transition non-adiabatique entre les états adiabatiques  $\varphi_2$  et  $\varphi_1$ , soit  $P_{21} = |a_1(+\infty)|^2$ .

### Trajectoire classique des noyaux

Afin d'obtenir la probabilité de transition  $P$ , donc les coefficients  $a_1(+\infty)$  ou  $b_1(+\infty)$ , il nous faut résoudre le système d'équations (2.32) ou (2.33) avec les conditions initiales (2.39). Pour cela, il faut définir la trajectoire  $\vec{R}(t)$  et expliciter les éléments  $H_{ij}$  du hamiltonien  $\hat{H}_{el}$  pour chacune des deux catégories de collisions mises en évidence.

Les hypothèses permettant d'explicitier la forme de  $H_{ij}$  sont caractéristiques de chaque modèle, elles sont détaillées dans les chapitres 3 et 4 qui exposent les modèles de Landau et Zener pour les collisions résonnantes et de Demkov, Rosen-Zener et Nikitin pour les collisions non-résonnantes.

Tous les modèles à deux niveaux présentés aux chapitres 3 et 4 ainsi que le modèle d'interaction niveau-bande que nous avons développé au chapitre 5 sont unidimensionnels, en effet grâce à la symétrie sphérique des collisions considérées le paramètre important n'est plus le vecteur  $\vec{R}$  mais la distance internucléaire  $R$ . L'approximation la plus couramment utilisée est la méthode du paramètre d'impact [62] qui considère le mouvement relatif des noyaux comme linéaire

$$R - R_p = vt \quad (2.41)$$

où la vitesse  $v$  de la collision est de plus considérée comme constante.

Une seule trajectoire classique est définie, le mouvement des noyaux est donc décrit de manière identique quel que soit l'état électronique dans lequel se trouve le système. Les limites de validité de cette approximation et de toutes celles évoquées dans ce chapitre concernant les simplifications du problème à  $N$  corps font l'objet de la section suivante.

## 2.4.6 Limite de validité des méthodes semi-classiques

### Approximation de trajectoire classique

Dans l'approximation semi-classique, le mouvement des noyaux est classiquement décrit par une trajectoire.

En toute généralité, le traitement classique d'une particule de masse  $\mu$  se déplaçant à la vitesse  $v$  est valable si la longueur d'onde de de Broglie  $\lambda_{DB} = \frac{h}{\mu v}$  associée à cette particule est nettement inférieure à une unité atomique [58][63][64]. Cette condition se traduit par l'inégalité

$$\mu v \gg h \quad (2.42)$$

où  $h$  est la constante de Planck.

Par ailleurs, le mouvement des noyaux est décrit par une seule trajectoire. Dans les régions adiabatiques, cette approximation est tout à fait justifiée car le système suit une seule et unique courbe de potentiel, ne pouvant effectuer de transition. Au contraire, dans les zones non-adiabatiques, le système est susceptible d'effectuer des transitions entre les courbes de potentiel des états couplés. Afin qu'une unique trajectoire puisse représenter le mouvement des

noyaux sur l'une ou l'autre des courbes de potentiel, il est nécessaire que celles-ci soient suffisamment proches. L'approximation de trajectoire unique peut donc être appliquée si la distance  $\Delta E = |E_2 - E_1|$  entre énergies propres du système au centre de la région de transition est nettement inférieure à l'énergie cinétique de la collision [58][62][65]-[67]. Cette condition se traduit par l'inégalité

$$\mu v^2 \gg 2 \Delta E. \quad (2.43)$$

Dans le cas des collisions atomiques, l'approximation de trajectoire unique donne de bons résultats alors que pour les réactions chimiques et de nombreuses collisions moléculaires, il est nécessaire de considérer plusieurs trajectoires [59][62][68].

Les conditions (2.42) et (2.43) sont assurées si les noyaux atomiques sont suffisamment lourds et l'énergie de la collision importante.

### Approximation à deux niveaux

Dans le cas où seuls deux états adiabatiques sont fortement couplés dans la zone non-adiabatique, ce qui peut être mis en évidence grâce au critère de Massey (2.26), la base adiabatique peut être tronquée et le développement de la fonction d'onde électronique ne comprend que les deux états actifs de la collision. Il est par contre plus délicat de réduire la base diabatique. On risquerait alors de négliger des effets de polarisation ou d'interaction de configurations dans le cas des collisions moléculaires. Une procédure a été mise au point [69] permettant de construire la base diabatique réduite à partir de la base adiabatique tronquée.

Dans ce cas l'approximation à deux niveaux est tout à fait valable si les états atomiques considérés possèdent une symétrie sphérique, c'est à dire sont des états  $s$ . Dans le cas contraire, si l'un des états  $\varphi_{k,\bar{R}}$  décrit un état  $p$  par exemple, le calcul de la dérivée temporelle de l'état  $\phi$  du système, donné par le développement (2.27), pour obtenir le système d'équations (2.32) donne naissance à des états dont seul le nombre quantique magnétique, c'est à dire la partie angulaire de la fonction d'onde diffère de l'état  $\varphi_{k,\bar{R}}$  considéré [65][70]. Il faut alors prendre en compte l'interaction de ces niveaux supplémentaires avec les états initiaux.

### Approximation de vitesse constante

L'approximation de vitesse constante, utilisée en plus de la trajectoire linéaire (2.41) est valable à condition que la zone non-adiabatique soit suffi-



samment étroite. Toutefois lorsque les transitions prennent place au voisinage d'un point de rebroussement classique, l'approximation de vitesse constante n'est plus justifiée [62]. Les régions de transition non-adiabatique sont d'autant plus susceptibles de se trouver au voisinage d'un point de rebroussement que l'énergie de la collision est basse.

Cette discussion des limites de validité des différentes approximations utilisées dans le cadre général des modèles semi-classiques, se poursuit pour chacun des modèles présentés en détail dans les chapitres 3 et 4.



## Chapitre 3

# Le modèle linéaire de Landau et Zener

Ce chapitre est consacré à l'exposé d'un modèle à deux niveaux particulier, permettant de décrire les collisions résonnantes dans lesquelles les états diabatiques du système se croisent.

Ce modèle, développé en 1932 par Landau [42] et Zener [43] qui ont résolu les systèmes d'équations (2.32) ou (2.33) présentés au chapitre 2, est parfois appelé modèle de Landau-Zener-Stückelberg car ce dernier [71] l'a également résolu en 1932 par la méthode dite de l'intégrale de phase, point de vue totalement différent de l'approche dépendante du temps de Landau et Zener.

La méthode décrite dans ce chapitre est celle de Landau et Zener. Nous commençons par exposer les hypothèses permettant d'explicitier la forme du hamiltonien électronique dans la base diabatique.

Quelques mots sont dits sur la technique employée par Landau pour obtenir la forme exponentielle, caractéristique du modèle Landau-Zener, de la probabilité de transition non-adiabatique. Toutefois, initialement, Landau ne détermine pas le facteur pré-exponentiel. La méthode de Zener permettant cette détermination est détaillée.

On s'intéresse alors à l'obtention puis au comportement en fonction de la vitesse, de la probabilité d'échange de charge à l'issue de la collision, grâce à la probabilité de transition non-adiabatique d'une demi-collision.

Enfin les limites de validité du modèle sont discutées.

### 3.1 Les hypothèses

Afin de résoudre les systèmes d'équations (2.32) ou (2.33), il nous faut expliciter les éléments de matrice du hamiltonien  $\hat{H}_{el}$  donné par l'équation (2.30) en représentation diabatique.

A cette fin, Landau et Zener font l'hypothèse que dans la zone de transition, l'élément non-diagonal  $H_{12}$  et la différence des éléments diagonaux  $H_{11} - H_{22}$  peuvent être développés au premier ordre en  $R - R_p$ , considérant que grâce à la faible largeur des zones non-adiabatiques, assurée par le critère de Massey (2.26), les termes d'ordre supérieur peuvent être négligés,

$$H_{12}(R) = H_{12}(R_p) + \left. \frac{dH_{12}}{dR} \right|_{R_p} (R - R_p), \quad (\text{a})$$

$$\Delta H(R) = H_{11}(R) - H_{22}(R) = \left. \frac{d(H_{11} - H_{22})}{dR} \right|_{R_p} (R - R_p). \quad (\text{b})$$

(3.1)

Conformément à la figure 2.1(a),  $R_p$  est le point de croisement des niveaux diabatiques donc  $\Delta H(R_p) = 0$ .

L'approximation de trajectoire linéaire (2.41) implique, d'après le développement (3.1)(b), la linéarité temporelle de la différence  $\Delta H(R)$  dans la zone de transition.

Lorsque le système est loin de la zone non-adiabatique,  $|R - R_p| \gg 0$ , d'après le développement (3.1),  $H_{12}(R)/\Delta H(R)$  est dominé par le rapport des dérivées  $\left. \frac{dH_{12}}{dR} \right|_{R_p}$  et  $\left. \frac{d(H_{11} - H_{22})}{dR} \right|_{R_p}$ . La condition (2.36) de coïncidence entre les niveaux diabatiques et adiabatiques dans les zones de faible couplage impose alors  $\left. \frac{dH_{12}}{dR} \right|_{R_p} = 0$  donc le couplage des niveaux diabatiques  $H_{12}(R) = H_{12}(R_p) = V$  est une constante.

En résumé, dans la zone de transition, les éléments du hamiltonien électronique sont

$$H_{12} = H_{12}^* = V,$$

$$\Delta H(R) = H_{11}(R) - H_{22}(R) = \alpha t \quad (3.2)$$

$$\text{où } \alpha = v \left. \frac{d(H_{11} - H_{22})}{dR} \right|_{R_p}.$$

À la suite des hypothèses que nous venons d'exposer, les systèmes (2.32) et (2.33) régissant respectivement le comportement des coefficients  $a_k(t)$  et  $b_k(t)$

des développements adiabatique (2.27) et diabatique (2.28) de la fonction d'onde électronique  $\phi(\{\vec{r}_i\}, t)$  deviennent

$$\begin{aligned}\dot{a}_1(t) &= \dot{\kappa} e^{-i \int^t \sqrt{\alpha^2 t^2 + 4V^2} dt} a_2(t), \\ \dot{a}_2(t) &= -\dot{\kappa} e^{i \int^t \sqrt{\alpha^2 t^2 + 4V^2} dt} a_1(t)\end{aligned}\tag{3.3}$$

et

$$\begin{aligned}i\dot{b}_1(t) &= V e^{i \int^t \alpha t dt} b_2(t), \quad (\text{a}) \\ i\dot{b}_2(t) &= V e^{-i \int^t \alpha t dt} b_1(t). \quad (\text{b})\end{aligned}\tag{3.4}$$

La probabilité  $P$  que l'électron ait été échangé après le premier passage de la zone de transition est donnée par la relation (2.40), donc par la valeur asymptotique du coefficient  $a_1$  ou  $b_1$ .

## 3.2 Premier passage de la zone non-adiabatique

### 3.2.1 Couplage faible

Landau a tout d'abord résolu le système (3.4) dans le cas où le couplage  $V$  est suffisamment petit pour pouvoir utiliser la théorie des perturbations. Au premier ordre,

$$b_1(+\infty) = -i \int_{-\infty}^{+\infty} V e^{i \frac{\alpha}{2} t^2} dt\tag{3.5}$$

où la constante des primitives du système (3.4) a été choisie nulle. L'intégrale de la relation (3.5) est évaluée grâce à la méthode exposée en annexe B', on trouve

$$P = P_{21}^0 = |b_1(+\infty)|^2 = \frac{2\pi V^2}{v \left| \frac{d\Delta H}{dR} \right|_{R_p}}.\tag{3.6}$$

### 3.2.2 Couplage fort

Cependant lorsque le couplage  $V$  devient grand, la théorie des perturbations ne peut être utilisée et les formules (3.5) et (3.6) ne sont plus valides.

Landau résoud alors le système (3.3) par une méthode basée sur les intégrales de chemin dans le plan complexe de la variable temporelle [61](b). Cette méthode conduit à l'obtention d'une probabilité de transition non-adiabatique de la forme

$$P_{21} \sim \exp \left( -\frac{2\pi V^2}{v \left| \frac{d\Delta H}{dR} \right|_{R_p}} \right). \quad (3.7)$$

Initialement Landau ne détermine pas le facteur pré-exponentiel, par la suite, il montre qu'il est égal à un [72].

Afin d'exposer la méthode utilisée par Zener pour résoudre exactement le système (3.4) quelle que soit la valeur du couplage  $V$ , nous utilisons la même convention concernant l'équation de Schrödinger, à savoir  $i\dot{\phi} = -\hat{H}_{el} \phi$ . En conséquence, la fonction d'onde électronique  $\phi(\{\vec{r}_i\}, t)$  est développée sur la base diabatique de la façon suivante

$$\begin{aligned} \phi(\{\vec{r}_i\}, t) = & B_1(t) \varphi_1^0(\vec{R}, \{\vec{r}_i\}) e^{i \int^t H_{11} dt} \\ & + B_2(t) \varphi_2^0(\vec{R}, \{\vec{r}_i\}) e^{i \int^t H_{22} dt} \end{aligned} \quad (3.8)$$

et les coefficients  $B_1(t)$  et  $B_2(t)$  vérifient

$$i\dot{B}_1(t) = -V e^{-i \int^t \alpha t dt} B_2(t), \quad (a) \quad (3.9)$$

$$i\dot{B}_2(t) = -V e^{i \int^t \alpha t dt} B_1(t). \quad (b)$$

Les conditions initiales (2.39) correspondent à

$$B_1(-\infty) = 0 \quad \text{et} \quad |B_2(-\infty)| = 1. \quad (3.10)$$

La probabilité de transfert de l'électron après la zone de croisement est toujours donnée par la relation (2.40) dans laquelle  $P_{21}^0 = |B_1(+\infty)|^2$ .

Les substitutions respectives des équations (3.9)(a) et (b) dans les expressions (3.9)(b) et (a) conduisent aux équations découplées du second degré

$$\begin{aligned} \ddot{B}_1(t) + i \alpha t \dot{B}_1(t) + V^2 B_1(t) &= 0, \\ \ddot{B}_2(t) - i \alpha t \dot{B}_2(t) + V^2 B_2(t) &= 0. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Grâce aux changements de variables

$$\begin{aligned} B_1(t) &= e^{-\frac{i}{2} \int^t \alpha t \, dt} U_1(t), \\ B_2(t) &= e^{\frac{i}{2} \int^t \alpha t \, dt} U_2(t) \end{aligned} \quad (3.12)$$

et

$$\begin{aligned} z &= \sqrt{\alpha} e^{-i\frac{\pi}{4}} t, \\ n &= i \frac{V^2}{\alpha}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

les équations (3.11) deviennent

$$\begin{aligned} U_1'''(z) + \left( n + \frac{1}{2} - \frac{z^2}{4} \right) U_1(z) &= 0, \quad (\text{a}) \\ U_2'''(z) + \left( n - \frac{1}{2} - \frac{z^2}{4} \right) U_2(z) &= 0. \quad (\text{b}) \end{aligned} \quad (3.14)$$

La traduction des conditions initiales (3.10) sur les coefficients  $U_k(z)$  est

$$\begin{aligned} U_1(z, t \rightarrow -\infty) &= 0, \quad (\text{a}) \\ |U_2(z, t \rightarrow -\infty)| &= 1. \quad (\text{b}) \end{aligned} \quad (3.15)$$

L'équation différentielle (3.14)(a) définit les fonctions cylindres paraboliques encore appelées fonctions de Weber [73](a). Elle possède quatre solutions particulières, linéairement dépendantes. Zener choisit  $D_{-(n+1)}(-iz)$  et  $D_{-(n+1)}(iz)$  lorsque  $\alpha > 0$  et  $\alpha < 0$  respectivement. En conséquence les solutions  $U_1(z)$  et  $U_2(z)$  des équations (3.14) sont exprimées sous la forme

$$\begin{aligned} U_1(z) &= A^+ D_{-(n+1)}(-iz), \\ U_2(z) &= B^+ D_{-n}(-iz) \end{aligned} \quad \text{si } \alpha > 0 \quad (3.16)$$

et

$$\begin{aligned} U_1(z) &= A^- D_{-(n+1)}(iz), \\ U_2(z) &= B^- D_{-n}(iz). \end{aligned} \quad \text{si } \alpha < 0 \quad (3.17)$$

Les coefficients  $B^+$  et  $B^-$  sont déterminés grâce à la condition initiale (3.15)(b) et aux expressions asymptotiques des fonctions de Weber [43]

$$\lim_{R \rightarrow \infty} [D_{-n}(i R e^{-i\frac{\pi}{4}})] = e^{-in\frac{\pi}{4}} e^{-i\frac{R^2}{4}} R^{-n}, \quad (3.18)$$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} [D_{-n}(i R e^{-3i\frac{\pi}{4}})] = e^{in\frac{\pi}{4}} e^{i\frac{R^2}{4}} R^{-n}.$$

On trouve

$$|B^+| = |B^-| = e^{-\gamma\frac{\pi}{4}} \quad (3.19)$$

où  $\gamma = |n|$ .

Les équations (3.9) permettent de lier les coefficients  $A^+$  et  $A^-$  respectivement à  $B^+$  et  $B^-$  et de trouver ainsi

$$|A^+| = |A^-| = \sqrt{\gamma} e^{-\gamma\frac{\pi}{4}}. \quad (3.20)$$

En résumé, les coefficients  $B_1(z)$  et  $B_2(z)$  du développement (3.8) de la fonction d'onde  $\phi(\vec{R}, \{\vec{r}_i\})$  sur la base adiabatique s'écrivent

$$\begin{aligned} |B_1(z)| &= \sqrt{\gamma} e^{-\gamma\frac{\pi}{4}} |D_{-(1+i\gamma)}(-iz)|, & \text{si } \alpha > 0 \\ |B_2(z)| &= e^{-\gamma\frac{\pi}{4}} |D_{-i\gamma}(-iz)| \end{aligned} \quad (3.21)$$

et

$$\begin{aligned} |B_1(z)| &= \sqrt{\gamma} e^{-\gamma\frac{\pi}{4}} |D_{-(1-i\gamma)}(iz)|, & \text{si } \alpha < 0 \\ |B_2(z)| &= e^{-\gamma\frac{\pi}{4}} |D_{i\gamma}(iz)|. \end{aligned} \quad (3.22)$$

La valeur du coefficient  $B_1$  lorsque  $t \rightarrow +\infty$  est obtenue grâce aux formes asymptotiques des fonctions cylindres paraboliques

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty} [D_{-(1+i\gamma)}(i R e^{i\frac{\pi}{4}})] &= e^{-3i\frac{\pi}{4}(1+i\gamma)} e^{i\frac{R^2}{4}} R^{-(1+i\gamma)} \\ &+ \frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(1+i\gamma)} e^{-\gamma\frac{\pi}{4}} e^{-i\frac{R^2}{4}} R^{i\gamma} \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty} [D_{-(1+i\gamma)}(i R e^{3i\frac{\pi}{4}})] &= e^{3i\frac{\pi}{4}(1+i\gamma)} e^{-i\frac{R^2}{4}} R^{-(1+i\gamma)} \\ &+ \frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(1+i\gamma)} e^{-\gamma\frac{\pi}{4}} e^{i\frac{R^2}{4}} R^{i\gamma}. \end{aligned}$$



On trouve

$$|B_1(+\infty)|^2 = \frac{2\pi\gamma e^{-\gamma\pi}}{\Gamma(1+i\gamma)\Gamma(1-i\gamma)}. \quad (3.24)$$

Les propriétés des fonctions  $\Gamma$  [27](d)

$$\begin{aligned} \Gamma(z+1) &= z\Gamma(z), \\ \Gamma(z)\Gamma(1-z) &= \frac{\pi}{\sin \pi z} \end{aligned} \quad (3.25)$$

permettent d'obtenir les probabilités  $P_{21}$  de transition non-adiabatique et  $P$  de transfert de l'électron après le premier passage de la zone non-adiabatique sous la forme

$$P = P_{21}^0 = |B_1(+\infty)|^2 = 1 - P_{21} = 1 - e^{-2\pi\gamma} \quad (3.26)$$

où

$$\gamma = \frac{V^2}{|\alpha|} = \frac{V^2}{v \left| \frac{d\Delta H}{dR} \right|_{R_p}}. \quad (3.27)$$

Dans la limite d'un couplage  $V$  faible, le développement limité de la relation (3.26) permet de retrouver la formule (3.6) de Landau.

### 3.3 Deuxième passage de la zone non-adiabatique

Au cours d'une collision, le système peut passer de l'état  $\varphi_{2,\bar{R}}$  à l'état  $\varphi_{1,\bar{R}}$  lors de la première traversée de la région non-adiabatique, chemin 1 de la figure 3.1, ou lors de la seconde traversée, chemin 2 de la figure 3.1.

La question des interférences des deux trajectoires conduisant à l'échange de l'électron a été considérée par Stückelberg [71]. Il a montré que la probabilité  $\mathcal{P}$  d'échange de charge à l'issue de la collision est donnée par la somme des probabilités d'échange de l'électron sur chacun des chemins  $P_{chem.1}$  et  $P_{chem.2}$  moins le terme d'interférence qu'il écrit sous la forme

$$(P_{chem.1} + P_{chem.2}) \cos [2(\xi + \zeta)]. \quad (3.28)$$

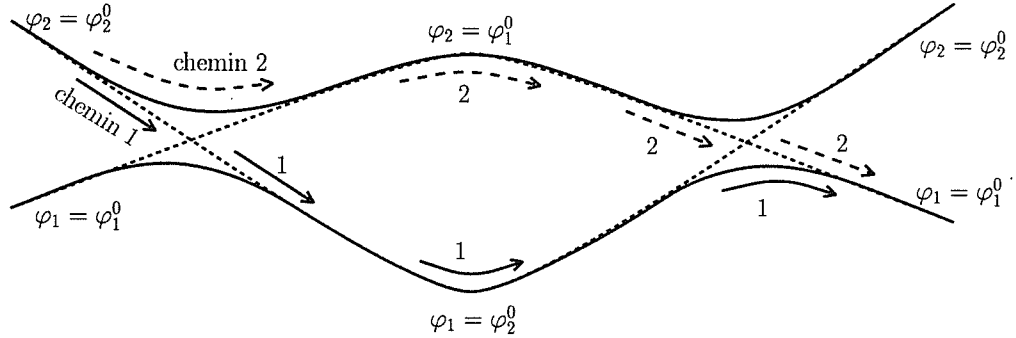


FIG. 3.1 – Les deux chemins conduisant à l'échange de l'électron dans le modèle de Landau et Zener.

Pour arriver à l'échange de charge final par les trajectoires 1 ou 2, lorsque l'électron est échangé dans la première zone non-adiabatique, il ne doit pas l'être à nouveau dans la seconde zone et inversement. Ainsi

$$P_{chem.1} = P_{chem.2} = P(1 - P) \quad (3.29)$$

où  $P$  est la probabilité donnée par la relation (3.26) de transfert de l'électron après un passage de la zone non-adiabatique. Donc la probabilité d'échange de charge à l'issue de la collision s'écrit

$$\mathcal{P} = 4 P(1 - P) \sin^2(\xi + \zeta) \quad (3.30)$$

où la phase de Stückelberg  $\xi + \zeta$  est la somme de  $\xi$ , différence de phase accumulée entre les deux chemins et  $\zeta$ , correction dynamique.

Landau choisit lui de négliger les interférences entre les deux trajectoires [61](c). Les phases sont en effet très sensibles aux paramètres de la collision, comme le paramètre d'impact, qui ne sont généralement pas contrôlés expérimentalement. Lorsque la phase accumulée  $\xi$  est importante, la probabilité de transition peut alors être moyennée sur ces paramètres, c'est à dire sur les oscillations du  $\sin^2$  dont la valeur moyenne est  $1/2$ , ce qui revient à négliger les interférences. La probabilité d'échange de charge à l'issue de la collision est alors

$$\bar{\mathcal{P}} = 2 e^{-2\pi\gamma} (1 - e^{-2\pi\gamma}) \quad (3.31)$$

où  $\gamma$  est le paramètre explicité par la relation (3.27).

La figure 3.2 présente la probabilité  $\bar{\mathcal{P}}$ , donnée par l'expression (3.31), que l'électron ait été échangé à l'issue de la collision, en fonction de la vitesse  $v$

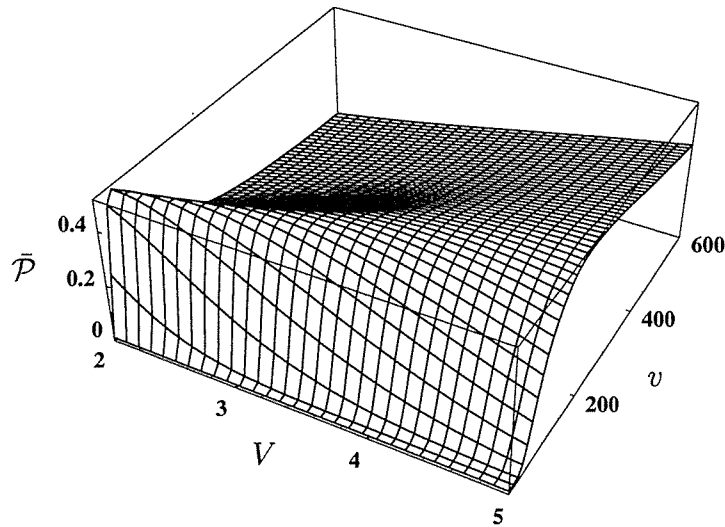


FIG. 3.2 – Probabilité de transfert de l'électron à l'issue de la collision en fonction de la vitesse de collision  $v$  et de l'intensité du couplage  $V$ .

de la collision et du couplage  $V$  des états diabatiques.

Pour les petites valeurs de vitesse de collision, la probabilité  $\bar{P}$  tend vers zéro. Pour les valeurs intermédiaires de la vitesse, lorsque celle-ci augmente,  $\bar{P}$  croît, d'autant plus rapidement que le couplage est faible, présente un maximum de  $1/2$  dont la position dépend du couplage, puis décroît lentement vers zéro.

## 3.4 Limite de validité

### 3.4.1 Conséquences des méthodes semi-classiques

La condition (2.42) de traitement classique des noyaux limite l'application du modèle de Landau et Zener à très faible vitesse de collision.

Par contre dans le cadre du modèle de Landau et Zener, la condition (2.43) issue de l'unicité de la trajectoire des noyaux sur les différentes courbes de potentiel ne s'applique pas si l'on choisit une trajectoire de la forme

$$R - R_p = \frac{F}{2\mu_{AB}} t^2 - \frac{\mu_{AB} v^2}{2F} \quad (3.32)$$

où  $\mu_{AB}$  est la masse réduite des noyaux,  $v$  la vitesse relative de la collision et  $F$  la force moyenne agissant sur les noyaux:  $F = \sqrt{F_1 F_2}$ ,  $F_1 F_2 > 0$  où

$F_i = \frac{dH_{ii}}{dR}$ . Dans ce cas, on montre [63][66] que les équations semi-classiques et quantiques sont strictement identiques et la restriction (2.43) n'est plus justifiée.

La condition d'éloignement de la zone de transition des points de rebroussement classiques issue de l'approximation de vitesse constante disparaît elle aussi dans le cas particulier du modèle de Landau et Zener [50][66].

### 3.4.2 Conséquence des hypothèses de Landau et Zener

Le modèle de Landau et Zener repose sur l'hypothèse que les transitions non-adiabatiques sont localisées dans des régions de faible largeur. Cette hypothèse est la justification du développement (3.1) au premier ordre de la différence  $H_{11} - H_{22}$  des éléments diagonaux du hamiltonien électronique et du couplage  $H_{12}$  des états diabatiques.

Toutefois, en considérant que l'élément de matrice  $H_{12}$  est constant, il est possible de montrer [70] que la largeur  $\Delta R$  de la zone d'interaction varie comme

$$\Delta R = \sqrt{\frac{4\pi v s}{\alpha}} \quad (3.33)$$

où  $s$  est un paramètre sans dimension légèrement supérieur à un et  $\alpha$  est la différence de pente des énergies diabatiques définie par la relation (3.2).

La largeur de la zone dans laquelle les transitions non-adiabatiques peuvent survenir est donc proportionnelle à la racine carrée de la vitesse  $v$  et n'est donc pas bornée lorsque celle-ci augmente.

Dans la limite des très grandes vitesses, grâce au développement limité de la probabilité  $\bar{\mathcal{P}}$  d'échange de charge donnée par l'expression (3.31), on montre que  $\bar{\mathcal{P}}$  décroît comme  $(\frac{\Delta R}{v})^2$ . Ainsi dans le cadre du modèle de Landau et Zener, d'après la relation (3.33),  $\bar{\mathcal{P}}$  décroît en  $v^{-1}$  alors qu'elle varie en  $v^{-2}$  si  $\Delta R$  est bornée. À grande vitesse, la probabilité de transition peut même présenter un second maximum [70] que le modèle de Landau et Zener ne décrit pas.

En résumé, la formule (3.31) de Landau-Zener ne peut être appliquée à très faible et grande énergie de collision. Malgré ces restrictions, le modèle de Landau et Zener est couramment utilisé pour interpréter les résultats expérimentaux de collisions atomiques [46] ou moléculaires [48], mais également pour expliquer le phénomène de dissipation de l'énergie dans des systèmes complexes tels que les noyaux [74].

Notons que pour décrire correctement des phénomènes particuliers dans les

collisions atomiques et moléculaires ou des systèmes plus complexes, il est souvent nécessaire de considérer plus de deux états électroniques et par conséquent autant de croisements possibles, chacun pouvant être traité indépendamment grâce à un modèle à deux niveaux [64][75]-[77].

Par ailleurs, le modèle de Landau et Zener a été appliqué aux collisions atomes-agrégats d'alcalins [41], moyennant quelques modifications visant à prendre en compte les propriétés spécifiques de ces derniers. Malgré cela, il s'est montré défaillant à reproduire les sections efficaces d'échange de charge entre l'atome et l'agrégat, sous estimant largement les valeurs obtenues expérimentalement.



## Chapitre 4

# Les modèles exponentiels

Les trois modèles exposés dans ce chapitre permettent de décrire des collisions non-résonnantes. Leur caractéristique commune est la dépendance temporelle exponentielle du terme de couplage  $H_{12}$  des états diabatiques  $\varphi_1^0$  et  $\varphi_2^0$ . Cette forme particulière est caractéristique des processus issus d'interaction à longue distance comme l'échange de charge par exemple [60]. À longue distance en effet, la réaction met en jeu les queues exponentielles des fonctions d'onde des états participants. Le couplage peut alors être écrit sous la forme générale

$$H_{12} = A R^m e^{-\delta.R} \quad (4.1)$$

où  $A$  et  $\delta$  dépendent des potentiels d'ionisation des atomes en collision, dans le cas de l'étude de l'échange de charge [45].

Lorsque la région non-adiabatique est centrée en  $R_p$  et que sa largeur  $\delta^{-1}$  est telle que  $\delta.R_p \gg 1$ , la formule (4.1) peut être développée autour de  $R_p$  en puissance de  $(R - R_p)/R_p$  [58]. Si la condition  $\delta.R_p \gg m$  est satisfaite, le développement peut être tronqué après le premier terme et l'on obtient alors une forme approchée purement exponentielle du couplage (4.1)

$$H_{12} = V e^{-\beta R} \quad (4.2)$$

où  $V$  et  $\beta$  dépendent de  $R_p$ .

Dans le cas de l'échange de charge, cette forme exponentielle du couplage vient de l'hypothèse que les fonctions d'onde des atomes en collision sont proches de celles de l'hydrogène et qu'à grande distance, le transfert de l'électron se fait par effet tunnel.

Dans ce chapitre trois modèles exponentiels sont présentés. Le modèle de Demkov [44], développé en 1964, est tout d'abord détaillé car nous adoptons

les mêmes hypothèses au chapitre 5, dans le cadre de l'interaction niveau-continuum semi-infini. Nous abordons ensuite succinctement le modèle de Rosen et Zener [78], plus ancien que le modèle de Demkov et très proche, ainsi que le modèle de Nikitin [58], plus général et qui englobe à la fois les modèles Landau-Zener et de Demkov.

## 4.1 Le modèle de Demkov

Demkov fait l'hypothèse que dans la zone de transition les deux niveaux diabatiques sont séparés d'une distance constante et que leur couplage varie exponentiellement au cours du temps. Il considère tout d'abord la première moitié de la collision pour laquelle le couplage croît avec le temps et définit ainsi le hamiltonien  $\hat{H}_{el}$  sous la forme

$$\hat{H}_{el}(\{\varphi_k^0\}) = \begin{pmatrix} \alpha & \beta e^{\gamma t} \\ \beta e^{\gamma t} & -\alpha \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

La zone de transition est définie comme la région centrée en  $R_p = vt_p$  dans laquelle le couplage  $\beta e^{\gamma t}$  est de l'ordre de grandeur du défaut d'énergie  $2\alpha$ .

Demkov résout le système d'équations (2.33) grâce aux conditions initiales (2.39) pour connaître l'état du système à la fin de cette première demi-collision, puis afin de traiter la seconde moitié, il redéfinit  $\hat{H}_{el}$  de manière à ce que le couplage décroisse au cours du temps. Il cherche alors à nouveau les solutions du système (2.33) et les raccorde à celles de la première moitié. La probabilité de transition est donnée par le module carré du coefficient  $b_1$  à la fin de la seconde moitié de la collision.

### 4.1.1 Première demi-collision

Avec le changement de variable

$$z = \int_{-\infty}^t \beta e^{\gamma t} dt = \frac{\beta}{\gamma} e^{\gamma t} \quad (4.4)$$

le système d'équations (2.33) régissant le comportement des coefficients  $b_k$  du développement de la fonction d'onde électronique  $\phi(\{\vec{r}_i\}, t)$  sur la base diabatique  $(\varphi_1^0, \varphi_2^0)$ , ainsi que les conditions initiales (2.39) deviennent



$$i b_1'(z) = e^{i\frac{2\alpha}{\gamma} \int^z \frac{dz}{z}} b_2(z), \quad (\text{a})$$

$$i b_2'(z) = e^{-i\frac{2\alpha}{\gamma} \int^z \frac{dz}{z}} b_1(z) \quad (\text{b})$$

et

$$b_1(0) = 0 \quad \text{et} \quad |b_2(0)| = 1. \quad (4.6)$$

Les substitutions respectives des relations (4.5)(a) et (b) dans (4.5)(b) et (a) conduisent aux équations découplées du second degré

$$b_1''(z) - i \frac{2\alpha}{\gamma z} b_1'(z) + b_1(z) = 0, \quad (4.7)$$

$$b_2''(z) + i \frac{2\alpha}{\gamma z} b_2'(z) + b_2(z) = 0.$$

Ce système d'équations est similaire à celui de la relation (3.11) du modèle de Landau et Zener. Dans le même esprit l'introduction du changement de variables

$$b_1(z) = e^{i\frac{\alpha}{\gamma} \int^z \frac{dz}{z}} f_1(z), \quad (4.8)$$

$$b_2(z) = e^{-i\frac{\alpha}{\gamma} \int^z \frac{dz}{z}} f_2(z)$$

dans les relations (4.7) mène au système

$$f_1''(z) + \left( 1 - \frac{\left(\frac{1}{2} + i\frac{\alpha}{\gamma}\right)^2 - \frac{1}{4}}{z^2} \right) f_1(z) = 0, \quad (4.9)$$

$$f_2''(z) + \left( 1 - \frac{\left(\frac{1}{2} - i\frac{\alpha}{\gamma}\right)^2 - \frac{1}{4}}{z^2} \right) f_2(z) = 0.$$

Une équation de la forme

$$y''(x) + \left( 1 - \frac{\nu^2 - \frac{1}{4}}{x^2} \right) y(x) = 0 \quad (4.10)$$

possède deux solutions indépendantes [27](e)

$$y(x) = \sqrt{x} J_{\mp\nu}(x) \quad (4.11)$$

où  $J_{\mp\nu}(x)$  sont les fonctions de Bessel du premier genre, solution de l'équation de Bessel [27](f).

Les solutions  $f_1(z)$  et  $f_2(z)$  des équations (4.9) sont écrites sous forme de combinaisons linéaires des solutions (4.11) où  $\nu = \mp\frac{1}{2} + i\frac{\alpha}{\gamma}$ . On obtient alors les coefficients  $b_k(z)$  grâce à la relation (4.8)

$$\begin{aligned} b_1(z) &= \sqrt{z} \left[ A_1 J_{\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\gamma}}(z) + A_2 J_{-\left(\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\gamma}\right)}(z) \right] e^{i\frac{\alpha}{\gamma} \int^z \frac{dz}{z}}, \\ b_2(z) &= \sqrt{z} \left[ B_1 J_{-\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\gamma}}(z) + B_2 J_{\frac{1}{2}-i\frac{\alpha}{\gamma}}(z) \right] e^{-i\frac{\alpha}{\gamma} \int^z \frac{dz}{z}}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Grâce aux équations (4.5) et à la propriété des fonctions de Bessel [73](b), [27](g)

$$\begin{aligned} J'_\nu(z) &= \frac{\nu}{z} J_\nu(z) - J_{\nu+1}(z) \\ &= J_{\nu-1}(z) - \frac{\nu}{z} J_\nu(z), \end{aligned} \quad (4.13)$$

on montre que les coefficients  $A_1, B_1, A_2$  et  $B_2$  sont liés par

$$B_1 = iA_1 \quad \text{et} \quad B_2 = -iA_2. \quad (4.14)$$

L'application des conditions initiales (4.6) permet d'obtenir l'expression de  $A_1$  et  $A_2$ . Pour cela il nous faut connaître le comportement des fonctions de Bessel lorsque  $z \rightarrow 0$ , donné à l'ordre zéro par [73](c)

$$J_\nu(z) \sim \frac{z^\nu}{2^\nu \Gamma(1+\nu)} \quad \text{quand } z \rightarrow 0. \quad (4.15)$$

On utilise également les propriétés des fonctions  $\Gamma$  [73](d), [27](d), (h)

$$\begin{aligned} \Gamma(2x) &= \frac{2^{2x-1}}{\sqrt{\pi}} \Gamma(x) \Gamma\left(\frac{1}{2} + x\right), \\ \Gamma^*(x) &= \Gamma(x^*), \\ \Gamma(1+x) &= x\Gamma(x), \\ \Gamma(x) \Gamma(1-x) &= \frac{\pi}{\sin \pi x}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

On trouve finalement

$$A_1 = \sqrt{\frac{\pi}{2} \operatorname{sech} \frac{\alpha\pi}{\gamma}} \quad \text{et} \quad A_2 = 0 \quad (4.17)$$

où  $\operatorname{sech} = \cosh^{-1}$ .

En regroupant les relations (4.12), (4.14) et (4.17), on obtient, pour la première moitié de la collision, les coefficients  $b_k$ , solutions des équations (4.5) et satisfaisant aux conditions initiales (2.39)

$$b_1(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2} z \operatorname{sech} \frac{\pi\alpha}{\gamma}} J_{\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\gamma}}(z) e^{i\frac{\alpha}{\gamma} \int^z \frac{dz}{z}}, \quad (a) \quad (4.18)$$

$$b_2(z) = i \sqrt{\frac{\pi}{2} z \operatorname{sech} \frac{\pi\alpha}{\gamma}} J_{-\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\gamma}}(z) e^{-i\frac{\alpha}{\gamma} \int^z \frac{dz}{z}}. \quad (b)$$

#### 4.1.2 Seconde demi-collision

Pour la deuxième moitié de la collision, le couplage décroît au cours du temps, Demkov définit donc le hamiltonien électronique par

$$\hat{H}_{el}(\{\varphi_k^0\}) = \begin{pmatrix} \alpha & \beta e^{-\gamma t} \\ \beta e^{-\gamma t} & -\alpha \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

et utilise le changement de variable

$$z = \int_t^{+\infty} \beta e^{-\gamma t} dt = \frac{\beta}{\gamma} e^{-\gamma t}. \quad (4.20)$$

Le système d'équations (2.33) devient alors

$$ib'_1(z) = e^{-i\frac{2\alpha}{\gamma} \int^z \frac{dz}{z}} b_2(z), \quad (4.21)$$

$$ib'_2(z) = e^{i\frac{2\alpha}{\gamma} \int^z \frac{dz}{z}} b_1(z).$$

On peut remarquer que si l'on inverse les rôles de  $b_1$  et  $b_2$  entre la première et la seconde moitié de la collision, les systèmes (4.5) et (4.21) sont identiques. Ainsi d'après les expressions (4.12), la forme générale de la solution du système (4.21) s'écrit

$$b_1(z) = \sqrt{z} \left[ A_3 J_{-\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\gamma}}(z) + A_4 J_{\frac{1}{2}-i\frac{\alpha}{\gamma}}(z) \right] e^{-i\frac{\alpha}{\gamma} \int^z \frac{dz}{z}}, \quad (a) \quad (4.22)$$

$$b_2(z) = \sqrt{z} \left[ B_3 J_{\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\gamma}}(z) + B_4 J_{-(\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\gamma})}(z) \right] e^{i\frac{\alpha}{\gamma} \int^z \frac{dz}{z}}. \quad (b)$$

La probabilité  $\mathcal{P}$  de transition de l'état  $\varphi_{2,R} = \varphi_2^0$  à l'état  $\varphi_{1,R} = \varphi_1^0$  à l'issue de la totalité de la collision est donnée par la valeur asymptotique du coefficient  $b_1(z)$ , équation (4.22)(a), lorsque  $t \rightarrow +\infty$  c'est à dire pour  $z \rightarrow 0$ . Grâce à la relation (4.15) donnant le comportement des fonctions de Bessel lorsque  $z \rightarrow 0$  et aux propriétés (4.16) des fonctions  $\Gamma$ , la probabilité  $\mathcal{P}$  s'écrit

$$\mathcal{P} = |b_1(z \rightarrow 0)|^2 = \frac{2}{\pi} \cosh \frac{\alpha\pi}{\gamma} |A_3|^2. \quad (4.23)$$

Afin de déterminer le coefficient  $A_3$ , on raccorde les expressions (4.18)(a) et (4.22)(a) ainsi que leurs dérivées, au passage de la première à la seconde moitié de la collision. La limite entre les deux demi-collisions est le point où les deux atomes sont les plus proches et donc où le couplage est le plus fort. De plus il faut qu'en ce point les définitions (4.3) et (4.19) de  $\hat{H}_{el}$ , c'est à dire du couplage coïncident.

Afin de satisfaire à ces exigences, Demkov considère la continuité des représentations (4.18)(a) et (4.22)(a) du coefficient  $b_1$  lorsque  $z \rightarrow +\infty$ . En utilisant la propriété (4.13) des fonctions de Bessel, on trouve que les relations de continuité permettant de déterminer les coefficients  $A_3$  et  $A_4$  se traduisent par

$$\begin{aligned} A_1 J_{\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\gamma}}(z) e^{i\frac{2\alpha}{\gamma} \int^z \frac{dz}{z}} &= A_3 J_{-\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\gamma}}(z) + A_4 J_{\frac{1}{2}-i\frac{\alpha}{\gamma}}(z), & (a) \\ & \text{pour } z \rightarrow +\infty \\ A_1 J_{-\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\gamma}}(z) e^{i\frac{2\alpha}{\gamma} \int^z \frac{dz}{z}} &= A_3 J_{\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\gamma}}(z) - A_4 J_{-\frac{1}{2}-i\frac{\alpha}{\gamma}}(z) & (b) \end{aligned} \quad (4.24)$$

où  $A_1$  est défini par la relation (4.17).

L'expression de  $A_4$  obtenue à partir de l'équation (4.24)(b) est remplacée dans (4.24)(a), on obtient  $A_3$  sous la forme

$$A_3 = \lim_{z \rightarrow +\infty} A_1 e^{i\frac{2\alpha}{\gamma} \int^z \frac{dz}{z}} \frac{J_{\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\gamma}}(z) J_{-(\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\gamma})}(z) + J_{\frac{1}{2}-i\frac{\alpha}{\gamma}}(z) J_{-\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\gamma}}(z)}{J_{-\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\gamma}}(z) J_{-(\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\gamma})}(z) + J_{\frac{1}{2}-i\frac{\alpha}{\gamma}}(z) J_{\frac{1}{2}+i\frac{\alpha}{\gamma}}(z)}. \quad (4.25)$$

Si l'on pose  $\nu = -\frac{1}{2} + i\frac{\alpha}{\gamma}$ , le dénominateur de la relation (4.25) s'écrit  $J_\nu(z) J_{-(\nu+1)}(z) + J_{-\nu}(z) J_{\nu+1}(z)$ . On peut montrer, annexe C', qu'il s'agit du wronskien [27](i)  $\mathcal{W}\{z^\nu J_\nu(z), z^\nu J_{-\nu}(z)\}$  qui est par ailleurs donné par [73](e), [79]

$$\mathcal{W}\{z^\nu J_\nu(z), z^\nu J_{-\nu}(z)\} = -\frac{2}{\pi} z^{2\nu-1} \sin \pi\nu. \quad (4.26)$$

L'expression (4.25) s'écrit alors

$$A_3 = \lim_{z \rightarrow +\infty} A_1 \frac{\pi}{2} z \operatorname{sech} \frac{\alpha\pi}{\gamma} e^{i \frac{2\alpha}{\gamma} \int^z \frac{dz}{z}} \quad (4.27)$$

$$\left( J_{\frac{1}{2} + i \frac{\alpha}{\gamma}}(z) J_{-(\frac{1}{2} + i \frac{\alpha}{\gamma})}(z) + J_{\frac{1}{2} - i \frac{\alpha}{\gamma}}(z) J_{-\frac{1}{2} + i \frac{\alpha}{\gamma}}(z) \right).$$

On utilise alors la forme asymptotique des fonctions de Bessel donnée par [73](f), [27](j)

$$\lim_{z \rightarrow +\infty} J_\nu(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos \left[ z - \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{2} \right], \quad (4.28)$$

pour obtenir la probabilité  $\mathcal{P}$  de transition de l'état  $\varphi_{2,R} = \varphi_2^0$  à l'état  $\varphi_{1,R} = \varphi_1^0$  à l'issue de la collision sous la forme

$$\mathcal{P} = \operatorname{sech} \frac{\alpha\pi}{\gamma} \sin^2 \int_{-\infty}^{+\infty} H_{12} dt \quad (4.29)$$

où l'on a utilisé les changements de variable (4.5) et (4.20).

Demkov utilise l'approximation de trajectoire linéaire (2.41), en conséquence

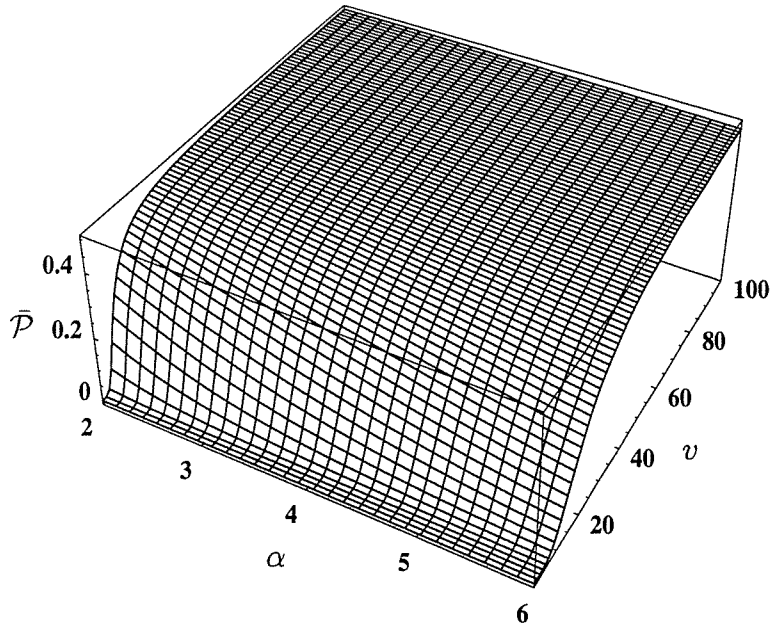


FIG. 4.1 – Probabilité de transition de l'électron à l'issue de la collision en fonction de la vitesse de collision  $v$  et du défaut d'énergie  $\alpha$ .

le paramètre  $\gamma$  dépend linéairement de la vitesse de collision  $v$ .

La figure 4.1 présente la probabilité moyenne  $\bar{\mathcal{P}}$  que l'électron ait été échangé à l'issue de la collision en fonction de la vitesse  $v$  et du défaut d'énergie  $\alpha$ . Pour cela, le carré du sinus de l'expression (4.29) a été moyenné sur plusieurs oscillations, c'est à dire sur les paramètres variables de la collision comme le paramètre d'impact, et donc remplacé par  $\frac{1}{2}$ .

La probabilité  $\bar{\mathcal{P}}$  est nulle à vitesse nulle, croît avec la vitesse et atteint la valeur asymptotique  $\frac{1}{2}$  d'autant plus rapidement que le défaut d'énergie est petit.

### 4.1.3 Limite de validité

Les conditions générales de validité des méthodes semi-classiques décrites au chapitre 2, section 2.4.6, s'appliquent au modèle de Demkov sans restriction particulière.

Afin de déterminer la probabilité de transfert de charge pendant la collision, Demkov considère deux demi-collisions successives. Or pour chaque moitié, le temps varie de  $-\infty$  à  $+\infty$ , le modèle de Demkov décrit donc des collisions pour lesquelles le système passe beaucoup de temps dans la zone d'interaction, donc des collisions de basse énergie. C'est la raison pour laquelle la probabilité  $\bar{\mathcal{P}}$ , figure 4.1, tend vers la valeur asymptotique  $\frac{1}{2}$  au lieu de décroître lorsque la vitesse augmente.

Par ailleurs, pour le modèle de Demkov, les transitions non-adiabatiques ont lieu dans une région bien déterminée autour de la distance internucléaire  $R_p$  à laquelle le couplage devient égal au défaut d'énergie. En conséquence, la probabilité de transition non-adiabatique obtenue par Demkov et donnée par l'expression (4.29) décroît lorsque le paramètre d'impact  $b$  augmente et est nulle pour  $b > R_p$  [47].

Or des calculs numériques [47] montrent que la contribution à la section efficace des paramètres d'impact supérieurs à  $R_p$  n'est pas négligeable. Ces mêmes calculs montrent que la probabilité de transition oscille rapidement avec le paramètre d'impact pour les petites valeurs de celui-ci,  $b < R_p$ , et que la moyenne de la formule (4.29) qui décroît de façon monotone décrit parfaitement la valeur moyenne de la probabilité de transition.

Le modèle de Demkov, corrigé pour les grandes valeurs de paramètre d'impact, a été utilisé pour interpréter les sections efficaces expérimentales d'échange de charge de divers systèmes collisionnels atomiques [45][47] en particulier les alcalins et l'hélium. La théorie décrit correctement, le seuil éner-

gétique à partir duquel on observe la réaction, la position du maximum de section efficace, mais pas son amplitude. Le comportement à grande vitesse de collision est mal reproduit.

Le modèle de Demkov a également été utilisé pour décrire le phénomène d'échange de charge lors de collisions entre atomes et agrégats d'alcalins [41]. Bien que plus adapté que le modèle Landau-Zener, il ne reproduit pas correctement l'évolution du maximum de section efficace avec la taille de l'agrégat.

## 4.2 Le modèle de Rosen et Zener

Afin de modéliser les collisions non-résonnantes, Rosen et Zener [78] ont choisi un couplage de la forme

$$H_{12} = V \operatorname{sech}(\gamma t). \quad (4.30)$$

La fonction  $\operatorname{sech} x = \cosh^{-1} x$  étant construite grâce à deux fonctions exponentielles, le modèle de Rosen et Zener peut être répertorié parmi les modèles exponentiels.

Alors que le modèle de Demkov décrit la collision par une succession de

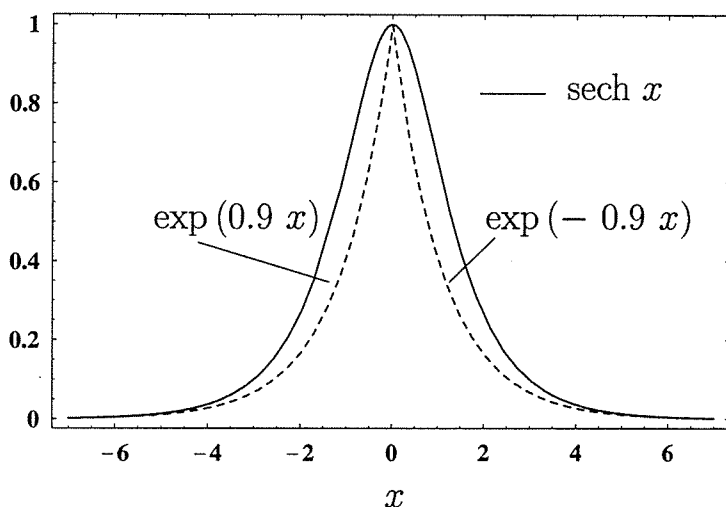


FIG. 4.2 – Comparaison de la fonction sécante hyperbolique avec la courbe construite grâce à une fonction exponentielle croissante pour  $x \in ]-\infty, 0]$  et une fonction exponentielle décroissante pour  $x \in [0, +\infty[$ .

deux demi-collisions pour lesquelles le couplage est exponentiellement croissant ou décroissant, la forme (4.30) du couplage décrit la totalité de la collision lorsque le temps  $t$  varie de  $-\infty$  à  $+\infty$ . En effet, on voit sur la figure 4.2 que le couplage  $H_{12}$  croît puis décroît symétriquement avec le temps, atteignant sa valeur maximale  $V$  à  $t = 0$ .

Toutefois, comme on peut le voir sur la figure 4.2, la courbe de la fonction sech présente un comportement similaire à la courbe construite grâce à une fonction exponentielle croissante pour  $t \in ]-\infty, 0]$  et une fonction exponentielle décroissante pour  $t \in [0, +\infty[$ . Ajouté au fait que Rosen et Zener considèrent un défaut d'énergie constant, ceci peut laisser penser que les deux modèles décrivent des réalités proches.

Rosen et Zener résolvent le système d'équations couplées (2.33) décrivant le comportement des coefficients  $b_k(t)$  du développement de la fonction d'onde  $\phi$  du système sur la base diabatique  $\{\varphi_1^0, \varphi_2^0\}$ , avec les conditions initiales (2.39). Les coefficients  $b_k(t)$  sont exprimés grâce aux fonctions hypergéométriques [27](k). La probabilité de transition du système de l'état  $\varphi_2^0$  à l'état  $\varphi_1^0$  à l'issue de la collision est donnée par

$$\mathcal{P} = |b_1(t \rightarrow +\infty)|^2 = \operatorname{sech}^2 \frac{\pi\alpha}{\gamma} \sin^2 \int_{-\infty}^{+\infty} H_{12} dt \quad (4.31)$$

où  $2\alpha$  est le désaccord constant entre les niveaux  $\varphi_1^0$  et  $\varphi_2^0$ . Cette probabilité est identique à celle trouvée par Demkov, équation (4.21), ce qui confirme les similitudes des deux descriptions.

### 4.3 Le modèle de Nikitin

Nikitin considère un modèle plus général dans lequel le couplage et le défaut d'énergie varient exponentiellement avec la distance internucléaire, donc le temps, et choisit un hamiltonien électronique de la forme

$$\hat{H}_{el} = \begin{pmatrix} \left( B - \frac{A}{2} \cos \theta \right) e^{-\beta R} + \alpha & -\frac{A}{2} \sin \theta e^{-\beta R} \\ -\frac{A}{2} \sin \theta e^{-\beta R} & \left( B + \frac{A}{2} \cos \theta \right) e^{-\beta R} - \alpha \end{pmatrix}. \quad (4.32)$$

Le paramètre  $\theta$  caractérise la contribution relative des interactions diagonales et non-diagonales et permet ainsi de décrire un grand nombre de situations englobant les cas particuliers du modèle linéaire de Landau et Zener et le



modèle de Demkov. L'angle  $\kappa$  de mélange des bases diabatique et adiabatique donné par l'expression (2.35) dépend de  $\theta$  et s'écrit

$$\tan 2\kappa = \frac{-A \sin \theta e^{-\beta R}}{2\alpha - A \cos \theta e^{-\beta R}}. \quad (4.33)$$

Nikitin définit le centre de la région non-adiabatique par

$$A e^{-\beta R_p} = 2\alpha, \quad (4.34)$$

la distance entre les états adiabatiques au point  $R_p$  est alors

$$\Delta E(R_p) = 4\alpha \sin \frac{\theta}{2}. \quad (4.35)$$

Dans la limite  $R \gg R_p$ ,  $Ae^{-\beta R} \rightarrow 0$ , alors  $\kappa \rightarrow 0$ , on retrouve l'habituelle coïncidence entre les états diabatiques et adiabatiques  $\varphi_{1,R} = \varphi_1^0$  et  $\varphi_{2,R} = \varphi_2^0$ .

Lorsque  $R \ll R_p$ ,  $Ae^{-\beta R} \gg \alpha$ , alors  $\kappa \rightarrow \frac{\theta}{2}$ . Les états adiabatiques  $\varphi_{1,R}$  et  $\varphi_{2,R}$  sont alors des combinaisons linéaires des états diabatiques  $\varphi_1^0$  et  $\varphi_2^0$  dont les coefficients sont indépendants de  $R$ .

Dans le cas particulier  $\theta = \frac{\pi}{2}$ , on retrouve le résultat démontré au chapitre 2 :  $\kappa \rightarrow \frac{\pi}{4}$  quand  $R \ll R_p$  pour les collisions non-résonnantes.

La probabilité de transition  $P$  de l'état  $\varphi_{2,R} = \varphi_2^0$  à l'état  $\varphi_{1,R}$  après la première traversée de la zone non-adiabatique est obtenue sous la forme

$$P = P_{21} = e^{-\frac{\pi}{2}\varepsilon(1-\cos\theta)} \frac{\sinh \left[ \frac{\pi}{2}\varepsilon (1 + \cos\theta) \right]}{\sinh \pi\varepsilon} \quad (4.36)$$

où  $\varepsilon = \frac{2\alpha}{\beta v}$  et  $v$  est la vitesse de la collision introduite grâce à l'approximation de trajectoire linéaire (2.41). Lorsque  $v$  varie de très faibles à de très fortes valeurs,  $P_{21}$  croît de zéro à  $\cos^2 \frac{\theta}{2}$ .

Après deux passages de la zone non-adiabatique, la probabilité que le système soit dans l'état  $\varphi_{1,R} = \varphi_1^0$ , étant initialement dans l'état  $\varphi_{2,R} = \varphi_2^0$ , c'est à dire la probabilité d'échange de l'électron, est donnée en fonction de  $P$  par

$$\mathcal{P} = 4P(1-P) \sin^2(\xi + \zeta) \quad (4.37)$$

où  $\sin^2(\xi + \zeta)$  décrit les interférences des deux chemins conduisant à la transition  $\varphi_{2,R} \rightarrow \varphi_{1,R}$ , selon que la transition a lieu lors du premier ou du second passage de la zone non-adiabatique. Cette forme de  $\mathcal{P}$  est tout à fait analogue à celle obtenue par Stückelberg, formule (3.30) dans le cadre du modèle de

Landau et Zener.

Lorsque  $\xi \gg 1$ , les oscillations de  $\sin^2(\xi + \zeta)$  sont suffisamment rapides pour que, nous intéressant à la valeur moyenne de  $\mathcal{P}$ , nous puissions le remplacer par sa valeur moyenne  $\frac{1}{2}$ . La probabilité moyenne de transition  $\bar{\mathcal{P}}$  est alors

$$\bar{\mathcal{P}} = 2P(1 - P) \quad (4.38)$$

où  $P$  est donnée par l'expression (4.36).

Le modèle de Nikitin a été appliqué pour  $\cos \theta = \frac{1}{3}$  entre autres à la description des transitions de structure fine dans les processus atomiques.

### Cas limites

Dans la limite où  $\varepsilon \gg 1$  et  $\theta \rightarrow \pi$ , la probabilité moyenne  $\bar{\mathcal{P}}$  devient

$$\lim_{\varepsilon \gg 1, \theta \rightarrow \pi} \bar{\mathcal{P}} = 2 e^{-2\pi\varepsilon \sin^2 \frac{\theta}{2}} \left(1 - e^{-2\pi\varepsilon \sin^2 \frac{\theta}{2}}\right). \quad (4.39)$$

Or

$$\varepsilon \sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{[\Delta E(R_p)]^2}{4v \Delta F} \quad (4.40)$$

où  $\Delta E(R_p)$  est donné par la relation (4.35),  $v$  est la vitesse de la collision et  $\Delta F = \left(\frac{d|H_{11}-H_{22}|}{dR}\right)_{R_p} = 2 \alpha\beta$  est la différence de pente au point  $R_p$  des termes diagonaux du hamiltonien (4.32).

Dans le modèle de Landau et Zener,  $\Delta E(R_p) = 2V$ , on voit alors que dans la limite  $\xi \gg 1$  et  $\theta \rightarrow \pi$  la probabilité moyenne de transition  $\bar{\mathcal{P}}$  du modèle de Nikitin tend vers la probabilité de transition Landau-Zener donnée par l'expression (3.26).

Pour la valeur particulière  $\theta = \frac{\pi}{2}$ , le défaut d'énergie  $H_{11} - H_{22}$  est constant et le couplage  $H_{12}$  exponentiel, comme pour le modèle de Demkov. La probabilité moyenne  $\bar{\mathcal{P}}$  obtenue par le regroupement des expressions (4.36) et (4.38) devient

$$\bar{\mathcal{P}} = \frac{1}{2} \operatorname{sech}^2 \frac{\pi\varepsilon}{2} \quad (4.41)$$

avec  $\varepsilon = \frac{2\alpha}{\beta v}$ . Or  $\beta$  est lié au paramètre  $\gamma$  du modèle de Demkov par  $\beta v = \gamma$ , l'expression (4.41) est alors semblable à la probabilité moyenne de Demkov donnée par la relation (4.29), dans laquelle le carré du sinus a été remplacé par sa valeur moyenne  $\frac{1}{2}$ .

## Chapitre 5

# Modélisation de l'interaction niveau-bande

On peut supposer que l'approximation à deux niveaux est à l'origine de la défaillance des modèles Landau-Zener et de Demkov à décrire les collisions entre un atome et un agrégat. En effet, un agrégat possède une structure plus complexe qu'un atome, aussi peut-on penser que la situation finale de la collision, lorsque l'électron échangé est sur l'agrégat, ne peut peut-être pas être décrite par un seul état électronique.

Cette hypothèse est corroborée par le fait que l'approximation à deux niveaux est parfois déjà inadaptée à la description des collisions moléculaires.

Nous avons donc choisi de représenter l'état final de la collision par une bande de plusieurs niveaux électroniques alors que l'état initial reste caractérisé par un niveau unique. Nous avons développé deux variantes à ce modèle, considérant différemment la dynamique de la collision et directement inspirées des modèles Landau-Zener et de Demkov.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord le principe général du modèle, la manière dont nous exprimons la probabilité d'échange de charge, les équations à résoudre. Puis pour chacune des deux variantes, nous détaillons les techniques de calcul, les résultats obtenus et le comportement de la probabilité de transition en fonction du temps ou de la vitesse de collision.

Enfin, nous évoquons d'autres modèles de croisement linéaire entre un niveau et une bande, dont le plus célèbre est celui développé conjointement par Demkov et Osherov [75], afin de souligner la diversité des études faites dans le domaine de l'interaction niveau-bande et les similitudes et les différences avec la première variante de notre propre modèle.

## 5.1 Généralités

### 5.1.1 Présentation

Nous nous intéressons à l'interaction d'un niveau  $\varphi_\alpha^0$  représentant le système dans son état initial, lorsque l'électron échangé est sur l'atome, et d'une bande de  $M + 1$  niveaux  $\{\varphi_m^0\}$  parallèles et équidistants, modélisant les états accessibles par l'électron lorsqu'il est transféré sur l'agrégat.

Le niveau est couplé à chacun des états de la bande avec la même intensité  $V(t)$ , les niveaux de la bande sont décrits dans leur base propre et ne sont donc pas couplés entre eux. Dans la base diabatique  $(\varphi_\alpha^0, \{\varphi_m^0\})$ , le hamiltonien est ainsi écrit sous la forme générale

$$\hat{H}_{el}(\varphi_\alpha^0, \{\varphi_m^0\}) = \begin{pmatrix} \Delta_\alpha(t) & V(t) & V(t) & \dots & V(t) & V(t) \\ V(t) & \Delta_0 & & & & \\ V(t) & & \Delta_1 & & & \\ \vdots & & & \ddots & & \\ V(t) & & & & \Delta_{M-1} & \\ V(t) & & & & & \Delta_M \end{pmatrix}. \quad (5.1)$$

La densité d'états de la bande est notée  $\beta^{-1}$  et l'énergie du niveau  $m$  est donc  $\Delta_m = \Delta_0 + m\beta$ ,  $m = 0, \dots, M$ .

Comme pour les modèles atomiques, nous considérons que la collision est invariante par rotation, notre modèle est donc unidimensionnel. Nous utilisons également l'approximation de trajectoire linéaire et de vitesse constante.

L'approche originale de ce travail consiste à considérer la bande comme un continuum semi-infini.

Rappelons que ce terme est employé afin de souligner que le niveau interagit avec les états voisins de la limite inférieure du continuum, en opposition avec la situation décrite par la règle d'Or de Fermi [56](d).

Notons que le terme *infini* signifie que  $\Delta_M$  est de loin supérieur à toutes les autres variables utilisées mais que son logarithme est fini. C'est pourquoi nous parlons de largeur du continuum semi-infini et que celle-ci intervient dans les formules.

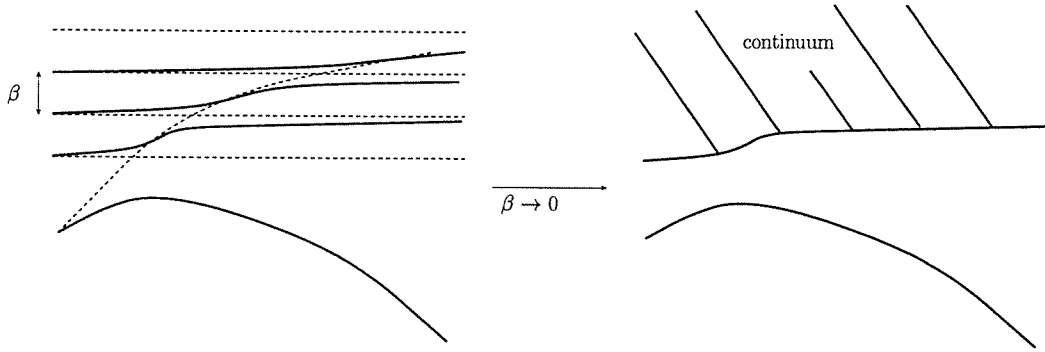


FIG. 5.1 – Interaction d'un niveau et d'une bande dans la limite où cette dernière est un continuum. Les lignes pointillées et pleines représentent respectivement les états diabatiques et adiabatiques du système. Lorsque la distance  $\beta$  entre les niveaux de la bande tend vers zéro, seul l'état adiabatique de plus basse énergie reste discret.

Dans ce cadre, le système possède une propriété remarquable: l'état adiabatique de plus basse énergie reste un état discret séparé nettement de la limite inférieure du continuum et ce quelle que soit la force du couplage entre le niveau et le continuum, comme illustré sur la figure 5.1.

Cet état  $\varphi_{\alpha,R}$ , que nous nommons indifféremment état adiabatique de plus basse énergie  $E(t)$  ou état discret, ainsi que la fonction d'onde électronique du système collisionnel sont développés sur la base diabatique ( $\varphi_{\alpha}^0, \{\varphi_m^0\}$ )

$$\varphi_{\alpha,R}(\{\vec{r}_i\}, t) = c_{\alpha}(t) \varphi_{\alpha}^0(R, \{\vec{r}_i\}) + \sum_{m=0}^M c_m(t) \varphi_m^0(R, \{\vec{r}_i\}), \quad (\text{a})$$

$$\phi(\{\vec{r}_i\}, t) = b_{\alpha}(t) \varphi_{\alpha}^0(R, \{\vec{r}_i\}) + \sum_{m=0}^M b_m(t) \varphi_m^0(R, \{\vec{r}_i\}). \quad (\text{b})$$
(5.2)

### 5.1.2 Probabilité de transition

Au début de la collision, le système est dans l'état  $\varphi_{\alpha}^0$  qui coïncide à cet instant avec l'état  $\varphi_{\alpha,R}$ . Nous sommes intéressés par la probabilité  $P_{trans}$  que le système soit dans l'un des états de la bande à l'issue de la collision.

Le calcul de la probabilité  $P_{res}$  d'être resté dans l'état  $\varphi_\alpha^0$  étant plus direct,  $P_{trans}$  est exprimée sous la forme  $P_{trans} = 1 - P_{res}$ .

À la fin de la collision, il y a à nouveau coïncidence entre  $\varphi_\alpha^0$  et  $\varphi_{\alpha,R}$ . Dans la limite où la bande est un continuum semi-infini, le fait que l'état adiabatique de plus basse énergie soit le seul à rester discret nous permet de considérer que la contribution principale à la probabilité  $P_{res}$  d'être dans l'état  $\varphi_\alpha^0$  à l'issue de la collision vient de deux chemins : le système suit soit l'état diabatique  $\varphi_\alpha^0$  soit l'état adiabatique  $\varphi_{\alpha,R}$ . En effet, si le système passe dans le continuum grâce à une transition non-adiabatique, la probabilité de retour vers l'état discret est très faible.

Afin de déterminer la probabilité que le système suive l'état diabatique  $\varphi_\alpha^0$  ou adiabatique  $\varphi_{\alpha,R}$ , nous considérons que la collision est symétrique par rapport à la distance d'approche minimale des deux partenaires.

La probabilité que le système soit resté dans l'état  $\varphi_\alpha^0$  ou  $\varphi_{\alpha,R}$  pendant la totalité de la collision est alors donnée par le carré de la probabilité que le système soit resté dans l'état  $\varphi_\alpha^0$  ou respectivement  $\varphi_{\alpha,R}$  pendant une demi-collision.

À l'issue de la première moitié de la collision, l'amplitude de probabilité que le système ait suivi l'état  $\varphi_\alpha^0$  ou  $\varphi_{\alpha,R}$  est respectivement donnée par la projection  $\langle \varphi_\alpha^0 | \phi \rangle$  ou  $\langle \varphi_{\alpha,R} | \phi \rangle$  de l'état  $\phi$  du système sur l'état  $\varphi_\alpha^0$  ou  $\varphi_{\alpha,R}$ . Les probabilités à la fin d'une demi-collision et d'une collision complète sont donc  $|\langle \varphi_\alpha^0 | \phi \rangle|^2$ ,  $|\langle \varphi_{\alpha,R} | \phi \rangle|^2$  et  $|\langle \varphi_\alpha^0 | \phi \rangle|^4$ ,  $|\langle \varphi_{\alpha,R} | \phi \rangle|^4$ .

Toutefois les bases diabatique et adiabatique ne sont pas orthogonales, il nous faut donc ôter les interférences des deux chemins considérés de la somme de leurs contributions.

En effet lorsque le système est dans l'état  $\varphi_{\alpha,R}$ , avec la probabilité  $|\langle \varphi_{\alpha,R} | \phi \rangle|^2$ , il possède la probabilité  $|\langle \varphi_\alpha^0 | \varphi_{\alpha,R} \rangle|^2$  d'être en conséquence dans l'état  $\varphi_\alpha^0$ . Or la probabilité que le système soit dans l'état  $\varphi_\alpha^0$  a déjà été prise en compte dans le terme  $|\langle \varphi_\alpha^0 | \phi \rangle|^4$  avec le poids  $|\langle \varphi_\alpha^0 | \phi \rangle|^2$ . C'est pourquoi nous ôtons le terme d'interférence  $|\langle \varphi_{\alpha,R} | \phi \rangle|^2 |\langle \varphi_\alpha^0 | \varphi_{\alpha,R} \rangle|^2 |\langle \varphi_\alpha^0 | \phi \rangle|^2$  de la contribution des deux principaux chemins.

La probabilité de transition  $P_{trans}$  est alors donnée par

$$\begin{aligned} P_{trans} &= 1 - P_{res} \\ &= 1 - \left( |\langle \varphi_\alpha^0 | \phi \rangle|^4 + |\langle \varphi_{\alpha,R} | \phi \rangle|^4 - |\langle \varphi_{\alpha,R} | \phi \rangle|^2 |\langle \varphi_\alpha^0 | \varphi_{\alpha,R} \rangle|^2 |\langle \varphi_\alpha^0 | \phi \rangle|^2 \right) \end{aligned} \quad (5.3)$$

où les *brackets* désignent l'intégration sur les coordonnées électroniques.

Afin de pouvoir exprimer les projections  $\langle \varphi_\alpha^0 | \phi \rangle$ ,  $\langle \varphi_\alpha^0 | \varphi_{\alpha,R} \rangle$  et  $\langle \varphi_{\alpha,R} | \phi \rangle$  intervenant dans l'expression (5.3) de  $P_{trans}$ , nous cherchons les coefficients  $b_\alpha$ ,  $b_m$ ,  $c_\alpha$  et  $c_m$  des développements (5.2) de l'état adiabatique  $\varphi_{\alpha,R}$  et de l'état  $\phi$  du système.

Pour alléger l'écriture, nous notons par la suite  $P_{dia} = |\langle \varphi_\alpha^0 | \phi \rangle|^2$  et  $P_{adia} = |\langle \varphi_{\alpha,R} | \phi \rangle|^2$  les probabilités que le système se trouve respectivement dans les états  $\varphi_\alpha^0$  ou  $\varphi_{\alpha,R}$  lors de la première demi-collision.

Si l'on considère un ensemble de systèmes collisionnels,  $P_{dia}(t)$  et  $P_{adia}(t)$  peuvent être interprétées comme les populations normalisées des états  $\varphi_\alpha^0$  et  $\varphi_{\alpha,R}$  à l'instant  $t$ , lors d'une demi-collision et  $P_{res}$  est la population du niveau à l'issue d'une collision complète.

### 5.1.3 Détermination de l'état adiabatique $\varphi_{\alpha,R}$

Par définition, à chaque instant  $t$  l'état adiabatique  $\varphi_{\alpha,R}$  est solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\hat{H}_{el} \varphi_{\alpha,R}(\{\vec{r}_i\}, t) = E(t) \varphi_{\alpha,R}(\{\vec{r}_i\}). \quad (5.4)$$

L'introduction du développement (5.2)(a) de  $\varphi_{\alpha,R}$  et de la forme (5.1) du hamiltonien électronique  $\hat{H}_{el}$  dans l'équation (5.4), conduit au système d'équations couplées

$$\Delta_\alpha(t) c_\alpha(t) + \sum_{m=0}^M V(t) c_m(t) = E(t) c_\alpha(t), \quad (a) \quad (5.5)$$

$$V(t) c_\alpha(t) + \Delta_m c_m(t) = E(t) c_m(t). \quad (b)$$

L'équation (5.5)(b) lie simplement  $c_m(t)$  à  $c_\alpha(t)$ ,

$$c_m(t) = \frac{V(t)}{E(t) - \Delta_m} c_\alpha(t). \quad (5.6)$$

L'introduction de l'expression (5.6) dans la relation de normalisation de l'état adiabatique

$$|\varphi_{\alpha,R}|^2 = |c_\alpha(t)|^2 + \sum_{m=0}^M |c_m(t)|^2 = 1 \quad (5.7)$$

conduit à

$$|c_\alpha(t)| = \left( 1 + \sum_{m=0}^M \frac{V^2(t)}{[E(t) - \Delta_m]^2} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (5.8)$$

Dans la limite du continuum, la sommation discrète est remplacée par une intégrale,

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} \sum_{m=0}^M \frac{V^2(t)}{[E(t) - \Delta_m]^2} = W(t) \int_{\Delta_0}^{\Delta} \frac{d\xi}{[E(t) - \xi]^2} \quad (5.9)$$

où nous avons posé  $W(t) = V^2(t)/\beta$ , la variable discrète  $\Delta_m = \Delta_0 + m\beta$  a été remplacée par la variable continue  $\xi$  et pour alléger les notations  $\Delta_M = \Delta$ .

Dans la limite du continuum semi-infini,  $E(t) \ll \Delta$  et  $\Delta_0 \ll \Delta$ , le coefficient  $c_\alpha(t)$  s'écrit alors

$$c_\alpha(t) = \left( 1 + \frac{W(t)}{\Delta_0 - E(t)} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (5.10)$$

En regroupant les relations (5.2)(a), (5.6) et (5.10), nous obtenons l'état adiabatique

$$\varphi_{\alpha,R} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{W(t)}{\Delta_0 - E(t)}}} \left( \varphi_\alpha^0 + \sum_{m=0}^M \frac{V(t)}{E(t) - \Delta_m} \varphi_m^0 \right). \quad (5.11)$$

#### 5.1.4 Détermination de l'énergie $E(t)$ de $\varphi_{\alpha,R}$

L'état  $\varphi_{\alpha,R}$  donné par l'expression (5.11) est l'état adiabatique de plus basse énergie  $E(t)$ , qui est donc la plus petite valeur propre du hamiltonien électronique (5.1). Elle est solution de l'équation aux valeurs propres  $|\hat{H}_{el} - E \hat{U}| = 0$  où  $\hat{U}$  est la matrice unité. Explicitement,  $E(t)$  vérifie

$$\left( \Delta_\alpha(t) - E(t) - \sum_{m=0}^M \frac{V^2(t)}{\Delta_m - E(t)} \right) \prod_{p=0}^M [\Delta_p - E(t)] = 0. \quad (5.12)$$

La solution  $E(t)$  que nous cherchons est proche de  $\Delta_\alpha(t)$  lorsque  $t \rightarrow \mp \infty$ , nous pouvons donc diviser l'équation (5.12) par  $\prod_{p=0}^M [\Delta_p - E(t)] \neq 0$ .

De plus dans la limite du continuum,



$$\lim_{\beta \rightarrow 0} \sum_{m=0}^M \frac{V^2(t)}{\Delta_m - E(t)} = W(t) \int_{\Delta_0}^{\Delta} \frac{d\xi}{\xi - E(t)} = W(t) \ln \frac{\Delta - E(t)}{\Delta_0 - E(t)}. \quad (5.13)$$

Comme pour le calcul de  $\varphi_{\alpha,R}$ , paragraphe 5.1.3, dans la limite du continuum semi-infini,  $E(t)$  peut être négligée devant  $\Delta$ . Ainsi l'équation (5.12) devient

$$\Delta_{\alpha}(t) - E(t) - W(t) \ln \frac{\Delta}{\Delta_0 - E(t)} = 0. \quad (5.14)$$

### 5.1.5 État du système

L'état du système à chaque instant est décrit par la fonction d'onde  $\phi(\{\vec{r}_i\}, t)$  dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger

$$i \dot{\phi}(\{\vec{r}_i\}, t) = \hat{H}_{el} \phi(\{\vec{r}_i\}, t). \quad (5.15)$$

L'introduction du développement (5.2)(b) de  $\phi$  dans l'équation de Schrödinger (5.15) conduit au système d'équations différentielles couplées

$$i \dot{b}_{\alpha}(t) = \Delta_{\alpha}(t) b_{\alpha}(t) + V(t) \sum_{m=0}^M b_m(t), \quad (5.16)$$

$$i \dot{b}_m(t) = V(t) b_{\alpha}(t) + \Delta_m b_m(t).$$

Afin de résoudre le système (5.16), il est nécessaire d'expliciter la forme des éléments du hamiltonien (5.1), c'est à dire  $\Delta_{\alpha}(t)$  et  $V(t)$ .

Pour ce faire, nous considérons les mêmes dépendances temporelles que celles utilisées par Landau, Zener et Demkov dans le cadre des modèles à deux niveaux.

Ainsi dans un premier cas, nous nous intéressons au couplage constant du niveau et de la bande se croisant linéairement au cours du temps. Dans un second cas, le niveau et la bande sont séparés d'une énergie constante et leur couplage est exponentiellement dépendant du temps.

Selon le modèle de dynamique collisionnelle considéré, croisement linéaire ou couplage exponentiel, le système (5.16) est résolu grâce à des techniques différentes, exposées dans les deux sections suivantes.

## 5.2 Croisement linéaire

Dans le cas du croisement linéaire, l'énergie du niveau  $\varphi_{\alpha}^0$  dépend linéairement du temps, le couplage est constant et le bas du continuum semi-infini

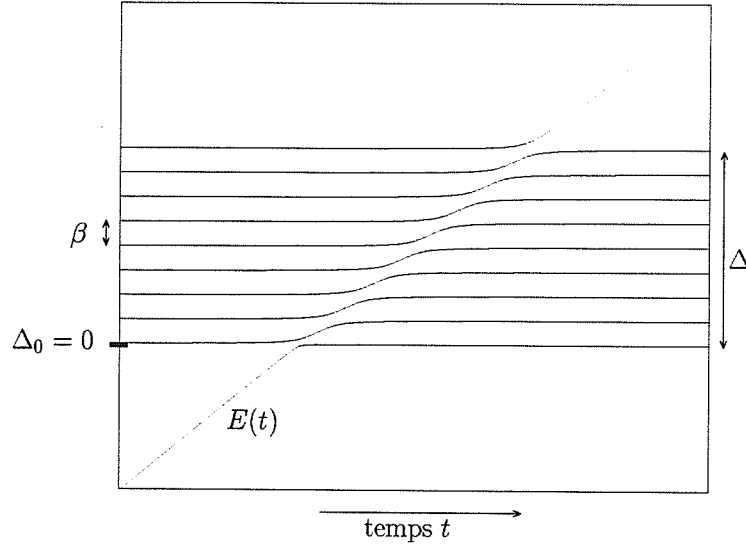


FIG. 5.2 – Énergies des états adiabatiques d'un système constitué d'un niveau croissant, linéairement au cours du temps, une bande de niveaux parallèles et équidistants.

est choisi comme origine des énergies. Ces conditions s'écrivent

$$\begin{aligned} \Delta_\alpha(t) &= \alpha t, & V(t) &= V, \\ \Delta_0 &= 0 & \text{et } \Delta_m &= m\beta. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Pour alléger les notations, on pose de plus  $\Delta_M = \Delta$ .

La variation temporelle typique de l'énergie des états adiabatiques d'un tel système de niveaux est représentée sur la figure 5.2.

### 5.2.1 État adiabatique $\varphi_{\alpha,R}$

L'état adiabatique  $\varphi_{\alpha,R}$  donné par l'équation (5.11) s'exprime alors

$$\varphi_{\alpha,R} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{W}{E(t)}}} \left( \varphi_\alpha^0 + \sum_{m=0}^M \frac{V}{E(t) - m\beta} \varphi_m^0 \right) \quad (5.18)$$

où  $W = V^2/\beta$  et l'énergie adiabatique  $E(t)$ , équation (5.14), vérifie

$$\alpha t - E(t) + W \ln \frac{-E(t)}{\Delta} = 0. \quad (5.19)$$

### 5.2.2 État du système

Le système (5.16) décrivant l'évolution temporelle des coefficients  $b_\alpha(t)$  et  $b_m(t)$  du développement (5.2)(b) de la fonction d'onde  $\phi$  du système sur la base diabatique  $(\varphi_\alpha^0, \{\varphi_m^0\})$  s'écrit, avec les caractéristiques (5.17)

$$i \dot{b}_\alpha(t) = \alpha t b_\alpha(t) + V \sum_{m=0}^M b_m(t), \quad (\text{a}) \quad (5.20)$$

$$i \dot{b}_m(t) = V b_\alpha(t) + m\beta b_m(t). \quad (\text{b})$$

Le passage dans l'espace de Fourier permet de transformer l'équation différentielle (5.20)(b) en une simple équation algébrique. En effet la transformée de Fourier du système (5.20) mène à

$$\varepsilon \tilde{b}_\alpha(\varepsilon) = i\alpha \frac{\partial \tilde{b}_\alpha(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} + V \sum_{m=0}^M \tilde{b}_m(\varepsilon), \quad (\text{a}) \quad (5.21)$$

$$\varepsilon \tilde{b}_m(\varepsilon) = V \tilde{b}_\alpha(\varepsilon) + m\beta \tilde{b}_m(\varepsilon) \quad (\text{b})$$

où  $\tilde{b}_\alpha(\varepsilon)$  et  $\tilde{b}_m(\varepsilon)$  désignent les transformées de Fourier des coefficients  $b_\alpha(t)$  et  $b_m(t)$ .

Le remplacement du coefficient  $\tilde{b}_m(\varepsilon)$  dans l'équation différentielle (5.21)(a) par la solution de l'équation algébrique (5.21)(b)

$$\tilde{b}_m(\varepsilon) = \frac{V}{\varepsilon - m\beta} \tilde{b}_\alpha(\varepsilon) \quad (5.22)$$

et l'évaluation, dans la limite du continuum, de la somme discrète grâce à l'intégrale correspondante,

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} \sum_{m=0}^M \frac{V^2}{\varepsilon - m\beta} = W \int_0^\Delta \frac{d\xi}{\varepsilon - \xi} = W \ln \frac{-\varepsilon}{\Delta - \varepsilon} \quad (5.23)$$

conduisent à l'équation différentielle du premier degré sur  $\tilde{b}_\alpha(\varepsilon)$

$$\frac{\partial \tilde{b}_\alpha(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} - \frac{i}{\alpha} \left( W \ln \frac{-\varepsilon}{\Delta - \varepsilon} - \varepsilon \right) \tilde{b}_\alpha(\varepsilon) = 0. \quad (5.24)$$

La forme générale de la solution de l'équation (5.24) s'écrit

$$\tilde{b}_\alpha(\varepsilon) = c \exp \left[ \frac{i}{\alpha} \int^\varepsilon \left( W \ln \frac{-\varepsilon'}{\Delta - \varepsilon'} - \varepsilon' \right) d\varepsilon' \right] \quad (5.25)$$

où  $\int^\varepsilon f(\varepsilon') d\varepsilon'$  désigne une primitive de la fonction  $f$  et  $c$  est la constante de normalisation du coefficient  $b_\alpha(t)$ . Elle est déterminée par la suite grâce aux conditions initiales.

La primitive utilisée pour l'équation (5.25) est

$$\int^\varepsilon \left( W \ln \frac{-\varepsilon'}{\Delta - \varepsilon'} - \varepsilon' \right) d\varepsilon' =$$

$$W \left[ \varepsilon \ln \frac{-\varepsilon}{\Delta} + \Delta \left( 1 - \frac{\varepsilon}{\Delta} \right) \ln \left( 1 - \frac{\varepsilon}{\Delta} \right) \right] - \frac{\varepsilon^2}{2}. \quad (5.26)$$

Dans la limite d'un continuum semi-infini,  $\varepsilon/\Delta \rightarrow 0$ , le logarithme  $\ln(1 - \varepsilon/\Delta)$  est développé au premier ordre en puissance de  $\varepsilon/\Delta$  et on néglige les termes en  $\Delta^{-1}$ . Le coefficient  $\tilde{b}_\alpha(\varepsilon)$  s'écrit alors

$$\tilde{b}_\alpha(\varepsilon) = c \exp \left[ i \frac{\varepsilon}{\alpha} \left( W \ln \frac{-\varepsilon}{\Delta e} - \frac{\varepsilon}{2} \right) \right] \quad (5.27)$$

où  $e$  désigne la valeur de la fonction exponentielle au point  $x = 1$ .

Les transformées de Fourier inverses des expressions (5.22) et (5.27) permettent d'obtenir les coefficients  $b_\alpha(t)$  et  $b_m(t)$  du développement (5.2)(b) de la fonction d'onde électronique  $\phi$  sur la base diabatique

$$b_\alpha(t) = \frac{c}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ i \frac{\varepsilon}{\alpha} \left( \alpha t + W \ln \frac{-\varepsilon}{\Delta e} - \frac{\varepsilon}{2} \right) \right] d\varepsilon, \quad (a)$$

$$b_m(t) = \frac{c}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{V}{\varepsilon - m\beta} \exp \left[ i \frac{\varepsilon}{\alpha} \left( \alpha t + W \ln \frac{-\varepsilon}{\Delta e} - \frac{\varepsilon}{2} \right) \right] d\varepsilon. \quad (b)$$

(5.28)

### Normalisation

La constante  $c$  est définie grâce à la condition initiale

$$|b_\alpha(t \rightarrow -\infty)|^2 = 1. \quad (5.29)$$

Lorsque  $t \rightarrow -\infty$ , le couplage  $W$  peut être négligé devant  $\alpha t$ , ainsi d'après la relation (5.28)(a),

$$b_\alpha(t \rightarrow -\infty) \sim \frac{c}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ i \frac{\varepsilon}{\alpha} \left( \alpha t - \frac{\varepsilon}{2} \right) \right] d\varepsilon. \quad (5.30)$$

En accord avec la condition de phase stationnaire [56](b) qui stipule que la contribution principale à l'intégrale (5.30) est donnée par

$$\alpha t - \varepsilon = 0, \quad (5.31)$$

$\alpha t$  est remplacé par  $\varepsilon$  dans la relation (5.30). L'intégrale est alors calculée grâce à la méthode exposée dans l'annexe B' et conduit à la constante de normalisation

$$|c| = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}}. \quad (5.32)$$

### 5.2.3 Probabilité de transition

L'expression (5.3) de la probabilité de transition montre que les populations  $P_{adia}(t) = |\langle \varphi_{\alpha,R} | \phi \rangle|^2$  et  $P_{dia}(t) = |\langle \varphi_{\alpha}^0 | \phi \rangle|^2$  des états adiabatique  $\varphi_{\alpha,R}$  et diabatique  $\varphi_{\alpha}^0$  à l'instant  $t$  sont les informations principales permettant d'obtenir la probabilité de transition du système de l'état  $\varphi_{\alpha}^0$  à la bande  $\{\varphi_m^0\}$  dans son ensemble.

#### Probabilité d'être dans l'état adiabatique $\varphi_{\alpha,R}$

La probabilité  $P_{adia}(t)$  que le système soit dans l'état adiabatique de plus basse énergie à l'instant  $t$  est obtenue en projetant l'état du système  $\phi(t)$  sur l'état adiabatique  $\varphi_{\alpha,R}(t)$  donnés respectivement par le regroupement des expressions (5.2)(b), (5.28) et (5.32) et la relation (5.18). On obtient

$$P_{adia}(t) = |\langle \varphi_{\alpha,R} | \phi \rangle|^2 = \frac{\left| \int_{-\infty}^{+\infty} \left( 1 + \sum_{m=0}^M \frac{V^2}{[E(t) - m\beta](\varepsilon - m\beta)} \right) e^{i \frac{\varepsilon}{\sqrt{\alpha}} \left( \sqrt{\alpha} t + \frac{W}{\sqrt{\alpha}} \ln \frac{\varepsilon}{\Delta\varepsilon - \frac{\varepsilon}{2\sqrt{\alpha}}} \right)} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\alpha}} \right|^2}{2\pi \left( 1 - \frac{W}{E(t)} \right)}. \quad (5.33)$$

La somme discrète est transformée en intégrale dans la limite du continuum

$$\begin{aligned}
\lim_{\beta \rightarrow 0} \sum_{m=0}^M \frac{V^2}{[E(t) - m\beta](\varepsilon - m\beta)} &= W \int_0^\Delta \frac{d\xi}{[E(t) - \xi](\varepsilon - \xi)} \\
&= \frac{W}{E(t) - \varepsilon} \ln \left( \frac{-\varepsilon}{E(t)} \frac{1 - \frac{E(t)}{\Delta}}{1 - \frac{\varepsilon}{\Delta}} \right).
\end{aligned} \tag{5.34}$$

Pour un continuum semi-infini,  $E(t)/\Delta \rightarrow 0$  et  $\varepsilon/\Delta \rightarrow 0$ , ces deux termes sont négligés devant un.

À partir de l'expression (5.33), nous pouvons définir les paramètres pertinents du modèle  $t\sqrt{\alpha}$ ,  $W/\sqrt{\alpha}$  et  $\Delta/\sqrt{\alpha}$  ainsi que les variables sans dimension  $E(t)/\sqrt{\alpha}$  et  $\varepsilon/\sqrt{\alpha}$ . Dans la suite  $\sqrt{\alpha}$  est utilisé comme unité d'énergie afin d'alléger les formules.

La population  $P_{adia}$  de l'état adiabatique  $\varphi_{\alpha,R}$  d'énergie  $E$  à l'instant  $t$  est alors donnée par

$$P_{adia} = \frac{1}{2\pi \left(1 - \frac{W}{E(t)}\right)} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \left(1 + \frac{W}{E(t) - \varepsilon} \ln \frac{-\varepsilon}{E(t)}\right) e^{i\varepsilon \left(t + W \ln \frac{-\varepsilon}{E(t)} - \frac{\varepsilon}{2}\right)} d\varepsilon \right|^2 \tag{5.35}$$

### Forme asymptotique analytique de $P_{adia}$

Afin d'obtenir une forme analytique de  $P_{adia}$  pour les grandes valeurs de  $t$ , nous cherchons à estimer la contribution principale à l'intégrale de la relation (5.35).

La contribution dominante à  $P_{adia}$  est apportée par la singularité  $\varepsilon = E(t)$  de la fonction intégrée. On applique donc le théorème des résidus [80], [27](1), la fonction exponentielle ne donne qu'une contribution de phase, la probabilité  $P_{adia}$  s'écrit donc

$$P_{adia} = \frac{2\pi^3 W^2}{1 - \frac{W}{E(t)}}. \tag{5.36}$$

Lorsque le paramètre  $t$  devient grand, on observe sur la figure 5.2 que l'énergie adiabatique  $E(t)$  tend vers zéro, le coefficient de normalisation  $1 - \frac{W}{E(t)}$  est donc dominé par  $W/E(t)$  et l'équation auto-cohérente (5.19) régissant le comportement de  $E(t)$  se simplifie alors sous la forme

$$t + W \ln \frac{-E(t)}{\Delta} = 0. \quad (5.37)$$

Lorsque  $t$  est grand, l'énergie adiabatique  $E(t)$  est donc donnée par la solution analytique de l'équation (5.37)

$$E(t) = -\Delta \exp\left(-\frac{t}{W}\right). \quad (5.38)$$

L'expression asymptotique en temps de la population  $P_{adia}$  est donc

$$P_{adia} = 2\pi^3 W \Delta \exp\left(-\frac{t}{W}\right). \quad (5.39)$$

### Probabilité d'être dans l'état diabatique $\varphi_\alpha^0$

Le regroupement des relations (5.28)(a) et (5.32) et l'utilisation de  $\sqrt{\alpha}$  comme unité d'énergie permet d'obtenir la probabilité que le système soit dans l'état diabatique  $\varphi_\alpha^0$  sous la forme

$$P_{dia} = |b_\alpha(t)|^2 = \frac{1}{2\pi} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[\Xi(\varepsilon)] d\varepsilon \right|^2 \quad (5.40)$$

où

$$\Xi(\varepsilon) = i\varepsilon \left( t + W \ln \frac{-\varepsilon}{\Delta e} - \frac{\varepsilon}{2} \right). \quad (5.41)$$

### Forme asymptotique analytique de $P_{dia}$

La contribution principale à l'intégrale de l'expression (5.40) est évaluée grâce à la méthode du point col ou phase stationnaire [56](c). Le point de phase stationnaire est le point  $\varepsilon_0$  où la dérivée de  $\Xi(\varepsilon)$  donné par la relation (5.41) s'annule,  $\varepsilon_0$  vérifie donc

$$t + W \ln \frac{-\varepsilon_0}{\Delta} - \varepsilon_0 = 0. \quad (5.42)$$

On peut remarquer que l'équation (5.42), donnant le comportement du point col  $\varepsilon_0$ , est identique, lorsque  $\alpha = 1$  à l'équation (5.19) vérifiée par l'énergie  $E(t)$  du niveau adiabatique discret. Cependant ces équations non-linéaires possèdent plusieurs solutions dans le plan complexe. Nous avons vérifié numériquement que la position du point col  $\varepsilon_0$  contribuant principalement à l'intégrale de l'expression (5.40) est différente de  $E(t)$  et suffisamment grande pour pouvoir négliger  $W \ln(-\varepsilon_0/\Delta)$  devant  $\varepsilon_0$ . Le point col est alors  $\varepsilon_0 = t$ .

La dérivée seconde de  $\Xi(\varepsilon)$ , équation (5.41), au point  $\varepsilon_0 = t$  est purement imaginaire, elle s'écrit

$$\left. \frac{d^2 \Xi(\varepsilon)}{d\varepsilon^2} \right|_{\varepsilon_0} = -i \left( 1 - \frac{W}{t} \right). \quad (5.43)$$

L'application de la méthode de phase stationnaire détaillée en annexe D' permet d'obtenir le comportement de  $P_{dia}$  sous la forme

$$P_{dia} = \frac{\exp \{ 2 \operatorname{Re} [\Xi(\varepsilon)] \}}{\left| \frac{d^2 \Xi(\varepsilon)}{d\varepsilon^2} \right|_{\varepsilon_0}} = \frac{\exp(-2\pi Wt)}{1 - \left| \frac{W}{t} \right|}. \quad (5.44)$$

Dans la limite des grands temps,  $W/t \ll 1$  et

$$P_{dia} \sim e^{-2\pi Wt}. \quad (5.45)$$

D'après la règle d'Or de Fermi [56](d), le comportement de la population d'un niveau couplé à un continuum par un terme constant est identique à la forme asymptotique (5.45) de  $P_{dia}$  dans laquelle  $W = V^2/\beta$  est le produit du couplage au carré et de la densité d'états du continuum.

## Résultats

La figure 5.3 présente le comportement des populations  $P_{dia}$  et  $P_{adia}$  des états diabatique  $\varphi_\alpha^0$  et adiabatique  $\varphi_{\alpha,R}$  en fonction des paramètres sans dimension  $t\sqrt{\alpha}$  et  $W/\sqrt{\alpha}$  pour deux largeurs de bande différentes:  $\Delta/\sqrt{\alpha} = 10^3$ , figures 5.3(a) et (b), et  $\Delta/\sqrt{\alpha} = 10^6$ , figures 5.3(c) et (d). L'instant  $t = 0$  correspond au moment où le niveau  $\varphi_\alpha^0$  croise le bas de la bande.

Les populations  $P_{dia}$  et  $P_{adia}$  sont initialement égales à un car lorsque  $t \rightarrow -\infty$  le système se trouve dans l'état  $\varphi_\alpha^0 = \varphi_{\alpha,R}$ . Lorsque  $t$  évolue vers de grandes valeurs positives,  $P_{dia}$  et  $P_{adia}$  décroissent vers zéro. La décroissance est d'autant plus rapide que le couplage  $W$  est faible.

La population diabatique  $P_{dia}$  commence à décroître beaucoup plus tôt et atteint sa valeur asymptotique nulle un peu plus tard pour les grandes valeurs de couplage que pour les petites.

La population  $P_{adia}$  présente un comportement plus complexe, on peut en effet voir avec l'augmentation du couplage  $W$ , l'apparition d'une oscillation, qui peut-être interprétée comme la réminiscence d'un processus cohérent



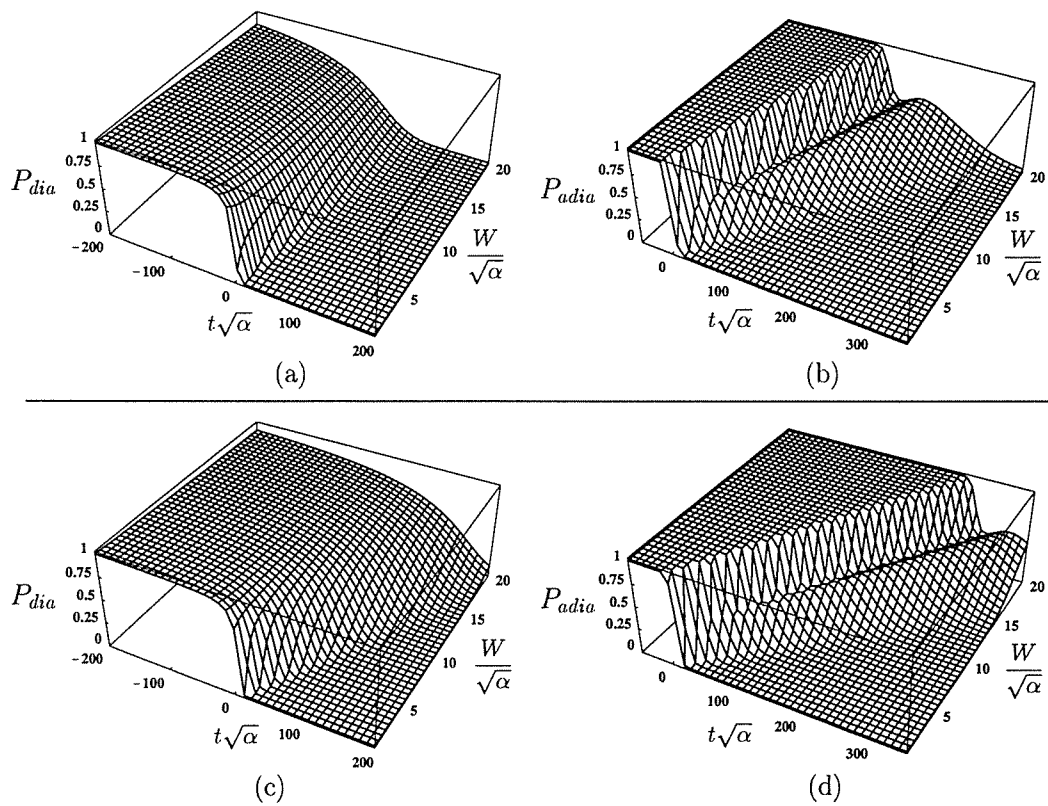


FIG. 5.3 – Populations  $P_{dia}$  et  $P_{adia}$  de l'état adiabatique de plus basse énergie  $\varphi_{\alpha,R}$  et de l'état diabatique  $\varphi_{\alpha}^0$  en fonction des paramètres sans dimension  $t\sqrt{\alpha}$  et  $W/\sqrt{\alpha}$ . La largeur de la bande est (a) et (b)  $\Delta = 10^3$ , (c) et (d)  $\Delta = 10^6$ .

[34](b) favorisé par les fortes valeurs de couplage.

Si nous nous intéressons au comportement global de  $P_{adia}$ , nous pouvons voir que pour les couplages importants, la décroissance débute un peu plus tardivement et la valeur asymptotique nulle est atteinte beaucoup plus tard que pour les couplages faibles.

La croissance linéaire en  $W$  du temps de décroissance prévue par la relation asymptotique (5.39) est bien visible.

Nous remarquons que la décroissance de  $P_{dia}$  et  $P_{adia}$  est d'autant plus lente que la bande est large. Toutefois l'influence de cette largeur est fonction de l'intensité du couplage. Nous pouvons en effet voir dans les formules (5.35), (5.39) et (5.40) que la dépendance de  $P_{dia}$  et  $P_{adia}$  en  $\Delta$  est toujours pondérée par  $W$ .

Par ailleurs, il semble que la décroissance de la population  $P_{dia}$  soit plus rapide que celle de  $P_{adia}$ .

Afin de quantifier cela, intéressons nous aux comportements asymptotiques donnés par les expressions (5.39) et (5.45). À l'instant  $t$ , la population de l'état adiabatique est supérieure à celle de l'état diabatique si le paramètre  $W$  vérifie

$$\frac{2\pi W^2}{\ln(2\pi^3 W \Delta)} > 1, \quad (5.46)$$

ce qui est le cas dès que  $W > 1.34$  pour  $\Delta = 10^3$  et  $W > 1.71$  pour  $\Delta = 10^6$ . Or  $P_{adia}$  contribue à la population  $P_{res}$  du niveau  $\varphi_\alpha^0$  à l'issue de la collision, donnée par l'expression (5.3). Ainsi dans le cas du croisement linéaire avec un continuum *semi-infini*, la décroissance de la population du niveau unique est ralentie par rapport à la forme exponentielle prédite par la règle d'Or de Fermi, équation (5.45), pour un couplage avec un continuum. Cette atténuation est la conséquence directe de l'existence du niveau adiabatique discret  $\varphi_{\alpha,R}$ , elle même induite par l'existence de la limite inférieure du continuum semi-infini.

### 5.3 Couplage exponentiel

Dans le cas du couplage exponentiel, le désaccord énergétique entre le niveau  $\varphi_\alpha^0$ , qui est ici choisi comme origine des énergies, et la limite inférieure du continuum semi-infini est constant alors que le couplage croît exponentiellement au cours du temps. Ces conditions se traduisent par

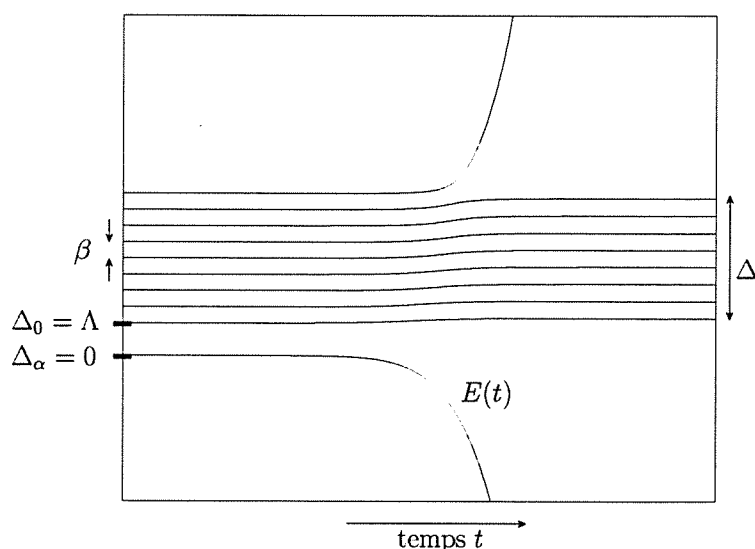


FIG. 5.4 – Énergies des états adiabatiques d'un système niveau-bande pour lequel le couplage du niveau avec chacun des états de la bande croît exponentiellement au cours du temps.

$$\Delta_{\alpha}(t) = 0, \quad V(t) = V e^{\gamma t}, \quad (5.47)$$

$$\Delta_0 = \Lambda \quad \text{et} \quad \Delta_m = \Lambda + m\beta.$$

Pour alléger les formules  $\Delta_M = \Delta$ . De plus en toute rigueur, la largeur de la bande est  $\Delta - \Lambda$  mais les valeurs de  $\Delta$  utilisées ici sont tellement supérieures aux valeurs du désaccord  $\Lambda$  que l'on désigne  $\Delta$  comme largeur du continuum semi-infini.

La variation temporelle typique de l'énergie des états adiabatiques d'un tel système de niveaux est représentée sur la figure 5.4.

### 5.3.1 État adiabatique $\varphi_{\alpha,R}$

Les équations (5.11) et (5.14) donnant respectivement les état  $\varphi_{\alpha,R}$  et énergie  $E(t)$  adiabatiques deviennent alors

$$\varphi_{\alpha,R} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{W(t)}{\Lambda - E(t)}}} \left( \varphi_{\alpha}^0 + \sum_{m=0}^M \frac{V(t)}{E(t) - \Lambda - m\beta} \varphi_m^0 \right) \quad (5.48)$$

et

$$E(t) + W(t) \ln \frac{\Delta}{\Lambda - E(t)} = 0 \quad (5.49)$$

où  $W(t) = V^2(t)/\beta$ .

### 5.3.2 État du système

Le système (5.16) décrivant le comportement des coefficients  $b_\alpha(t)$  et  $b_m(t)$  du développement (5.2)(b) de la fonction d'onde du système sur la base diabatique  $(\varphi_\alpha^0, \{\varphi_m^0\})$  s'écrit avec les conditions (5.47)

$$i \dot{b}_\alpha(t) = V e^{\gamma t} \sum_{m=0}^M b_m(t), \quad (a) \quad (5.50)$$

$$i \dot{b}_m(t) = V e^{\gamma t} b_\alpha(t) + (\Lambda + m\beta) b_m(t). \quad (b)$$

L'introduction du changement de variables

$$b_m(t) = e^{-i(\Lambda+m\beta)t} \mathcal{B}_m(t) \quad (5.51)$$

dans l'équation (5.50)(b) permet d'obtenir une relation simple entre la dérivée temporelle  $\mathcal{B}_m(t)$  et  $b_\alpha(t)$  et ainsi d'exprimer  $b_m(t)$  en fonction de  $b_\alpha(t)$  sous la forme

$$b_m(t) = -i V e^{-i(\Lambda+m\beta)t} \int_{-\infty}^t e^{[\gamma+i(\Lambda+m\beta)]t'} b_\alpha(t') dt'. \quad (5.52)$$

L'expression (5.52) du coefficient  $b_m(t)$  introduite dans la relation (5.50)(a) conduit à l'obtention de l'équation intégral-différentielle sur  $b_\alpha(t)$

$$\dot{b}_\alpha(t) = -V^2 e^{(\gamma-i\Lambda)t} \int_{-\infty}^t e^{(\gamma+i\Lambda)t'} b_\alpha(t') \left( \sum_{m=0}^M e^{im\beta(t'-t)} \right) dt'. \quad (5.53)$$

La somme discrète est une suite géométrique de raison  $e^{i\beta(t'-t)}$  et est donc évaluée comme telle en utilisant le fait que dans la limite d'un continuum semi-infini,  $M+1 \simeq M$ ,  $e^{i\beta(t'-t)} \sim 1 + i\beta(t'-t)$  car  $M \gg 1$  et  $\beta \rightarrow 0$  et enfin  $\Delta = \Lambda + M\beta$ . Ainsi, en posant  $W = V^2/\beta$ , l'équation intégral-différentielle (5.53) devient

$$\dot{b}_\alpha(t) = -i W e^{\gamma t} \int_{-\infty}^t e^{\gamma t'} \frac{e^{i\Lambda(t'-t)} - e^{i\Delta(t'-t)}}{t' - t} b_\alpha(t') dt'. \quad (5.54)$$

La justification, la validité et les conséquences des approximations utilisées dans les prochaines sections pour déterminer  $b_\alpha(t)$  sont discutées en détail au paragraphe 5.3.5.

### Forme discrète de $b_\alpha(t)$

La solution  $b_\alpha(t)$  de l'équation (5.54) est cherchée sous forme du développement en série

$$b_\alpha(t) = \sum_{k=0}^{+\infty} f_k \frac{u^k}{k!} e^{2k\gamma t}. \quad (5.55)$$

La condition initiale  $|b_\alpha(t \rightarrow -\infty)|^2 = 1$  entraîne

$$f_0 = 1. \quad (5.56)$$

L'introduction dans l'équation (5.54) du développement (5.55) et du changement de variable  $t' = t + \tau$  conduit à la relation de récurrence

$$u f_k = -i \frac{W}{2\gamma} f_{k-1} \int_{-\infty}^0 e^{(2k-1)\gamma\tau} \frac{e^{i\Lambda\tau} - e^{i\Delta\tau}}{\tau} d\tau. \quad (5.57)$$

L'intégrale de l'équation (5.57) est effectuée analytiquement grâce à *mathematica*<sup>®</sup> [81]. D'autre part, nous posons

$$u = -i \frac{W}{2\gamma}, \quad (5.58)$$

ainsi la relation de récurrence (5.57) devient

$$f_k = f_{k-1} \ln \frac{\gamma(1-2k) - i\Lambda}{\gamma(1-2k) - i\Delta}. \quad (5.59)$$

Grâce à la condition initiale (5.56) et aux relations (5.58) et (5.59), le développement (5.55) du coefficient  $b_\alpha(t)$  s'écrit

$$b_\alpha(t) = 1 + \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\left(-i \frac{W(t)}{2\gamma}\right)^k}{k!} \prod_{l=1}^k \ln \frac{\frac{1}{2} - l - i \frac{\Lambda}{2\gamma}}{\frac{1}{2} - l - i \frac{\Delta}{2\gamma}}. \quad (5.60)$$

L'expression (5.60) laisse apparaître que les paramètres pertinents du modèle sont  $W(t)/2\gamma$ ,  $\Lambda/2\gamma$  et  $\Delta/2\gamma$ . Dans la suite de l'exposé, on utilise  $2\gamma$  comme unité d'énergie pour alléger les formules.

Afin d'explicitier la forme du produit intervenant dans l'expression (5.60),

dans la limite d'un continuum semi-infini  $\frac{1}{2} - l$  est négligé devant  $\Delta$ . En utilisant de plus le fait qu'un produit de facteurs peut être écrit comme l'exponentielle de la somme des logarithmes de chacun des facteurs, le produit présent dans la relation (5.60) devient

$$\prod_{l=1}^k \ln \frac{l - \frac{1}{2} + i\Lambda}{i\Delta} = \exp \left\{ \sum_{l=1}^k \left[ \ln(-\ln \Delta) + \ln \left( 1 - \frac{\ln(\Lambda - i(l - \frac{1}{2}))}{\ln \Delta} \right) \right] \right\}. \quad (5.61)$$

Dans la limite du continuum semi-infini,  $\Delta \gg 1$ , le rapport  $\frac{\ln(\Lambda - i(l - \frac{1}{2}))}{\ln \Delta}$  est petit devant un et nous pouvons utiliser le développement limité au premier ordre du logarithme, l'expression (5.61) devient alors

$$\prod_{l=1}^k \ln \frac{l - \frac{1}{2} + i\Lambda}{i\Delta} = (-\ln \Delta)^k \exp \left\{ -\frac{1}{\ln \Delta} \sum_{l=1}^k \ln \left[ \Lambda - i \left( l - \frac{1}{2} \right) \right] \right\}. \quad (5.62)$$

La somme de logarithmes présente dans la relation (5.62) est écrite sous forme du logarithme d'un produit soit

$$\sum_{l=1}^k \ln \left[ \Lambda - i \left( l - \frac{1}{2} \right) \right] = \ln \left[ \prod_{l=1}^k \left( l - \frac{1}{2} + i\Lambda \right) \right] - ik \frac{\pi}{2}. \quad (5.63)$$

Le produit de l'expression (5.63) est alors explicité grâce à la propriété des fonctions  $\Gamma$  [27](m)

$$\Gamma(z + k) = \prod_{l=0}^{k-1} (z + l) \Gamma(z). \quad (5.64)$$

Ainsi la somme intervenant dans l'expression (5.62) s'écrit

$$\sum_{l=1}^k \ln \left[ \Lambda - i \left( l - \frac{1}{2} \right) \right] = \ln \frac{\Gamma(k + \frac{1}{2} + i\Lambda)}{\Gamma(\frac{1}{2} + i\Lambda)} - ik \frac{\pi}{2}. \quad (5.65)$$

L'expression approchée de  $\ln[\Gamma(y)]$  lorsque  $y$  est grand, est donnée par [73](g)

$$\ln[\Gamma(y)] = \frac{1}{2} \ln 2\pi + (y - \frac{1}{2}) \ln y - y. \quad (5.66)$$

Lorsque  $k$  est suffisamment grand, voir paragraphe 5.3.5, l'utilisation de cette expression dans la relation (5.65) conduit à

$$\sum_{l=1}^k \ln \left[ \Lambda - i \left( l - \frac{1}{2} \right) \right] = (k + i\Lambda) \ln \left( k + \frac{1}{2} + i\Lambda \right) - \left[ k \left( 1 + i\frac{\pi}{2} \right) + i\Lambda \ln \left( \frac{1}{2} + i\Lambda \right) \right]. \quad (5.67)$$

Le regroupement des relations (5.60), (5.62) et (5.67) permet d'obtenir la forme discrète du coefficient  $b_\alpha(t)$

$$b_\alpha(t) = \left( \frac{1}{2} + i\Lambda \right)^{\frac{i\Lambda}{\ln \Delta}} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{[iW(t) \ln \Delta]^k}{k!} \left( k + \frac{1}{2} + i\Lambda \right)^{-\frac{k + i\Lambda}{\ln \Delta}}. \quad (5.68)$$

Pour cela, nous avons négligé le facteur de phase  $(ie)^{\ln^{-1} \Delta} \sim 1$ .

Cette représentation en série converge pour les petites valeurs du couplage  $W(t)$ .

### Forme intégrale de $b_\alpha(t)$

Afin de pouvoir exploiter ce modèle pour les valeurs plus importantes du couplage  $W(t)$ , nous avons établi une forme adéquate de  $b_\alpha(t)$ .

Pour cela, nous remarquons que les fonction  $\Gamma(z)$  ont pour résidus  $\frac{(-1)^k}{k!}$  aux points  $z = -k$  où  $k$  est un entier positif ou nul. Ce résultat est démontré dans l'annexe E'. En conséquence

$$\int_{\mathcal{C}} \Gamma(z) f(z) dz = 2i\pi \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-1)^k}{k!} f(-k) \quad (5.69)$$

où  $f(z)$  est une fonction quelconque ne possédant pas de pôle et  $\mathcal{C}$  le contour d'intégration présenté par la figure 5.5 entourant, dans le plan complexe, l'axe réel négatif.

Grâce à la formule (5.69), la représentation intégrale correspondant à la forme discrète (5.68) du coefficient  $b_\alpha(t)$  est donnée par

$$b_\alpha(t) = \frac{\left( \frac{1}{2} + i\Lambda \right)^{\frac{i\Lambda}{\ln \Delta}}}{2i\pi} \int_{\mathcal{C}} [-iW(t) \ln \Delta]^{-z} \Gamma(z) \left( \frac{1}{2} - z + i\Lambda \right)^{\frac{z - i\Lambda}{\ln \Delta}} dz. \quad (5.70)$$

La fonction  $\Gamma(z)$  est explicitée par son développement asymptotique, équation (5.66), la relation (5.70) devient alors

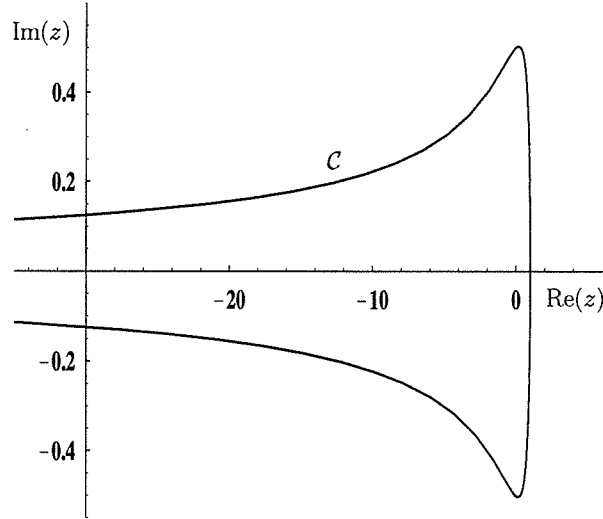


FIG. 5.5 – Contour d'intégration  $\mathcal{C}$  dans le plan complexe, utilisé dans l'expression intégrale (5.70) du coefficient  $b_\alpha(t)$ .

$$b_\alpha(t) = -i \frac{\left(\frac{1}{2} + i\Lambda\right)^{\frac{i\Lambda}{\ln \Delta}}}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathcal{C}} \exp[\Xi(z)] dz \quad (5.71)$$

où

$$\Xi(z) = \left(z - \frac{1}{2}\right) \ln z - z \ln[-i e W(t) \ln \Delta] + \frac{z - i\Lambda}{\ln \Delta} \ln\left(\frac{1}{2} - z + i\Lambda\right). \quad (5.72)$$

L'intégrale de l'expression (5.71) est évaluée grâce à l'approximation de phase stationnaire [56](b) ou méthode du point col détaillée dans l'annexe D'. Le coefficient  $b_\alpha(t)$  est alors donné par

$$b_\alpha(t) = -i \left(\frac{1}{2} + i\Lambda\right)^{\frac{i\Lambda}{\ln \Delta}} \frac{e^{\Xi(z_0)}}{\sqrt{\left|\frac{d^2\Xi(z)}{dz^2}\right|_{z_0}}} \quad (5.73)$$

où le point de phase stationnaire  $z_0$  est le point où la dérivée de  $\Xi(z)$  défini par la relation (5.72) s'annule,  $z_0$  est donc la solution de l'équation

$$\ln\left(\frac{i z_0}{W(t) \ln \Delta}\right) - \frac{1}{2z_0} + \frac{\ln\left(\frac{1}{2} - z_0 + i\Lambda\right)}{\ln \Delta} - \frac{z_0 - i\Lambda}{\left(\frac{1}{2} - z_0 + i\Lambda\right) \ln \Delta} = 0. \quad (5.74)$$



La solution exacte de l'équation (5.74) est déterminée numériquement et utilisée pour obtenir, via l'expression (5.73), la forme numérique du coefficient  $b_\alpha(t)$ .

Il est à noter que pour pouvoir appliquer l'approximation de phase stationnaire, le contour  $\mathcal{C}$  d'intégration représenté sur la figure 5.5 doit être déformé comme indiqué dans l'annexe D'.

Cette déformation est empêchée par la présence dans l'expression (5.72) d'un point de branchement dans le demi-plan supérieur, en  $z = \frac{1}{2} + i\Lambda$ . Le contour d'intégration adapté à l'application de l'approximation de phase stationnaire est donc perturbé par une boucle entourant le point de branchement. La contribution de cette boucle est petite et nous avons choisi de la négliger. Les conséquences de ce choix sont discutées au paragraphe 5.3.4.

### Expression analytique de $b_\alpha(t)$

Dans la limite qui nous intéresse ici du continuum semi-infini et pour de suffisamment grandes valeurs de  $t$ , c'est à dire de  $W(t)$ , nous avons obtenu une forme analytique du coefficient  $b_\alpha(t)$ . Pour cela  $\Xi(z_0)$  est écrit sous la forme

$$\Xi(z_0) = \frac{z_0(z_0 - i\Lambda)}{\left(\frac{1}{2} - z_0 + i\Lambda\right) \ln \Delta} - \frac{i\Lambda}{\ln \Delta} \ln \left(\frac{1}{2} - z_0 + i\Lambda\right) + \frac{1}{2}(1 - \ln z_0) - z_0 \quad (5.75)$$

où nous avons utilisé le fait que  $z_0$  est solution de l'équation (5.74).

La dérivée seconde de  $\Xi(z)$  au point  $z_0$  est, elle, donnée par

$$\left. \frac{d^2 \Xi(z)}{dz^2} \right|_{z_0} = \frac{1}{z_0} + \frac{1}{2z_0^2} - \frac{2}{\left(\frac{1}{2} - z_0 + i\Lambda\right) \ln \Delta} - \frac{z - i\Lambda}{\left(\frac{1}{2} - z_0 + i\Lambda\right)^2 \ln \Delta}. \quad (5.76)$$

Dans la limite du continuum semi-infini et pour  $W(t)$  suffisamment grand, d'une part le comportement du point col en fonction des différents paramètres est déterminé analytiquement, d'autre part la dérivée seconde de  $\Xi$  au point  $z_0$  est simplifiée.

En effet lorsque  $\Delta \gg 1$ , les deux termes en  $\ln^{-1} \Delta$  des relations (5.74) et (5.76) sont négligés. De plus la solution numérique exacte de l'équation (5.74) nous montre que  $z_0$  est suffisamment grand pour pouvoir négliger  $(2z_0)^{-1}$  devant  $\ln z_0$  dans l'équation (5.74) et  $(2z_0^2)^{-1}$  devant  $z_0^{-1}$  dans l'expression (5.76).

D'après l'équation (5.74) ainsi simplifiée, la position du point col varie en fonction du couplage  $W(t) = V^2(t)/\beta$  et de la largeur  $\Delta$  de la bande comme

$$z_0 \sim -i W(t) \ln \Delta \quad (5.77)$$

et selon l'expression (5.76), également simplifiée, la dérivée seconde au point col est donnée par

$$\left. \frac{d^2 \Xi(z)}{dz^2} \right|_{z_0} = \frac{1}{z_0}. \quad (5.78)$$

L'expression (5.75) n'est pas simplifiée car elle intervient dans une fonction exponentielle dans la relation (5.73). L'introduction des relations (5.75) et (5.78) dans l'expression (5.73) du coefficient  $b_\alpha(t)$  conduit à

$$b_\alpha(t) = -i \exp \left( \frac{z_0 (z_0 - i\Lambda)}{\left(\frac{1}{2} - z_0 + i\Lambda\right) \ln \Delta} + \frac{i\Lambda}{\ln \Delta} \ln \frac{\frac{1}{2} + i\Lambda}{\frac{1}{2} - z_0 + i\Lambda} + \frac{1}{2} - z_0 \right). \quad (5.79)$$

On effectue alors le changement de variable  $iZ_0 = \frac{1}{2} - z_0$ , puis grâce à la relation (5.77), on a  $Z_0 \sim -W(t) \ln \Delta$  où  $\frac{1}{2}$  a été négligé devant  $W(t) \ln \Delta$  dans la limite où  $\Delta \gg 1$ .

Le nombre complexe  $(\frac{1}{2} + i\Lambda)(\frac{1}{2} - z_0 + i\Lambda)^{-1}$  devient donc  $(\Lambda - \frac{i}{2})(W(t) \ln \Delta + \Lambda)^{-1}$  et est réécrit sous la forme  $(\Lambda^2 + \frac{1}{4})^{\frac{1}{2}} (W(t) \ln \Delta + \Lambda)^{-1} \exp(i \arctan \frac{-1}{2\Lambda})$ . Ainsi, le logarithme de l'expression (5.79) devient

$$\ln \frac{\frac{1}{2} + i\Lambda}{\frac{1}{2} - z_0 + i\Lambda} = \ln \frac{(\Lambda^2 + \frac{1}{4})^{\frac{1}{2}}}{W(t) \ln \Delta + \Lambda} + i \arctan \frac{-1}{2\Lambda}. \quad (5.80)$$

La norme du coefficient  $b_\alpha(t)$  est obtenue en ne conservant que la partie réelle de l'argument de la fonction exponentielle dans l'expression (5.79). On trouve grâce à relation (5.80)

$$|b_\alpha(t)| = \exp \left( -\frac{W(t) \ln \Delta + \frac{\Lambda}{2}}{[W(t) \ln \Delta + \Lambda] \ln \Delta} + \frac{\Lambda}{\ln \Delta} \arctan \frac{1}{2\Lambda} \right). \quad (5.81)$$

### Valeurs asymptotiques de $b_\alpha$

Dans la limite où le couplage  $W(t)$  est suffisamment grand, le comportement de  $|b_\alpha(t)|$  est décrit par deux valeurs asymptotiques différentes selon

le désaccord  $\Lambda$ . Dans tous les cas,  $\Lambda$  et  $\frac{\Lambda}{2}$  sont négligés devant  $W(t) \ln \Delta$ ,  $|b_\alpha(t)|$  devient alors

$$|b_\alpha(t)| = \exp \left[ -\frac{1}{\ln \Delta} \left( 1 - \Lambda \arctan \frac{1}{2\Lambda} \right) \right]. \quad (5.82)$$

Pour les petites valeurs de désaccord,  $\Lambda \ll 1$ , on a également  $\Lambda \arctan \frac{1}{2\Lambda} \ll 1$ , le second terme de l'exponentielle est alors négligé et  $|b_\alpha|$  est donné par

$$|b_\alpha(t \rightarrow +\infty)| = \exp \left( -\frac{1}{\ln \Delta} \right) \sim 1 - \frac{1}{\ln \Delta}, \quad (5.83)$$

dans la limite où  $\Lambda \ll 1$  et  $\Delta \gg 1$ .

Pour les grandes valeurs de désaccord,  $\Lambda \gg 1$ , nous utilisons le fait que  $x \arctan \frac{1}{x} \rightarrow 1$  lorsque  $x \gg 1$ , ainsi

$$|b_\alpha(t \rightarrow +\infty)| = \exp \left( -\frac{1}{2 \ln \Delta} \right) \sim 1 - \frac{1}{2 \ln \Delta}, \quad (5.84)$$

dans la limite où  $\Lambda \gg 1$  et  $\Delta \gg 1$ .

### 5.3.3 Probabilité de transition

Nous avons vérifié numériquement que la contribution des coefficients  $b_m(t)$  à la projection  $\langle \varphi_{\alpha,R} | \phi \rangle$  de l'état  $\phi$  du système sur l'état adiabatique  $\varphi_{\alpha,R}$  est négligeable devant celle de  $b_\alpha(t)$ .

Par ailleurs, le coefficient de normalisation  $\left( 1 + \frac{W(t)}{\Lambda - E(t)} \right)^{-\frac{1}{2}}$  de  $\varphi_{\alpha,R}$ , équation (5.48) est proche de l'unité et varie doucement.

En effet pour  $t \ll 0$ , le couplage  $W(t) \sim e^{-2\gamma t}$  est faible donc le rapport  $\frac{W(t)}{\Lambda - E(t)}$  est petit.

Pour  $t \gg 0$ , l'état adiabatique  $\varphi_{\alpha,R}$  est très fortement repoussé de la limite inférieure du continuum par le couplage, comme on peut le voir sur la figure 5.4. L'énergie  $E(t)$  de  $\varphi_{\alpha,R}$  est donc très grande en valeur absolue et assure la faiblesse du rapport  $\frac{W(t)}{\Lambda - E(t)}$  pour  $t \gg 0$ .

En conséquence, les populations  $P_{adia}$  et  $P_{dia}$  des états adiabatique et diabatique sont quasiment identiques. Elles ne diffèrent que d'un facteur de l'ordre de l'unité variant peu avec les paramètres  $W(t)$ ,  $\Lambda$  et  $\Delta$ . Leur comportement en fonction de ces paramètres du modèle est donc donné par

$$P_{adia} \sim P_{dia} = |b_\alpha(t)|^2 \quad (5.85)$$

où  $b_\alpha(t)$  est décrit par la représentation en série (5.68) pour les petites valeurs du couplage  $W(t)$  et par l'expression intégrale (5.73) pour les plus grandes valeurs de  $W(t)$ .

### 5.3.4 Résultats

La figure 5.6 présente les populations  $P_{adia} \sim P_{dia}$  en fonction des paramètres sans dimension  $\frac{W(t)}{2\gamma}$  et  $\frac{\Lambda}{2\gamma}$  en échelle logarithmique pour deux valeurs de largeur de bande: (a)  $\frac{\Delta}{2\gamma} = 10^6$  et (b)  $\frac{\Delta}{2\gamma} = 10^9$ .

La représentation en série (5.68) est utilisée pour  $\frac{W(t)}{2\gamma} < 1.3$ , après quoi elle ne converge plus, on se sert alors de la représentation intégrale (5.73) pour  $\frac{W(t)}{2\gamma} > 1.3$ . On voit sur la figure 5.6 que les deux représentations se raccordent correctement.

Pour les petites valeurs de désaccord,  $\Lambda < 2\gamma$ , les populations  $P_{adia}$  et  $P_{dia}$  initialement égales à un décroissent au cours du temps et atteignent rapidement la valeur asymptotique non nulle  $1 - \frac{2}{\ln \Delta}$  obtenue à partir de l'équation (5.83). De plus pour  $\frac{W(t)}{2\gamma} < 1.3$ , la courbe de  $P_{adia} \sim P_{dia}$  présente des oscillations dont l'amplitude décroît fortement lorsque  $W(t)$  augmente. La fréquence de ces oscillations dépend de la largeur  $\Delta$  du continuum.

Ce phénomène est caractéristique des processus cohérents [34](b) à faible défaut d'énergie pour lesquels les oscillations se font à la fréquence de Rabi

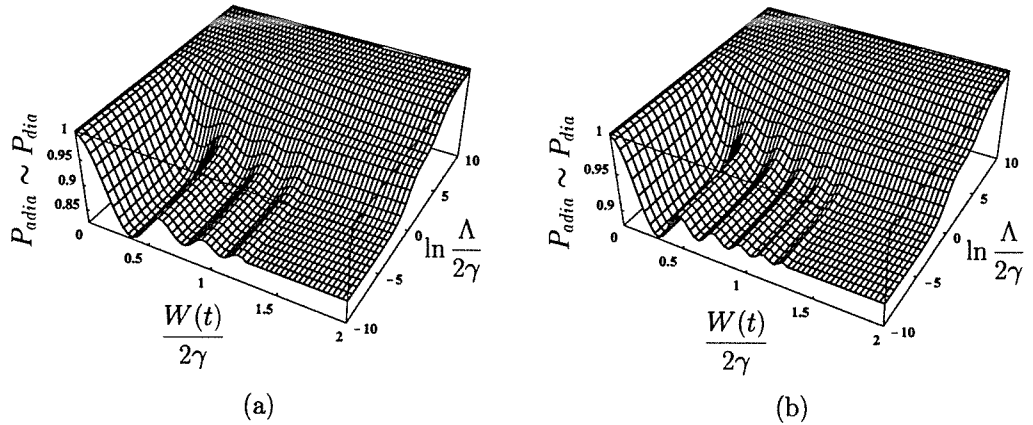


FIG. 5.6 – Populations  $P_{dia} \sim P_{adia}$  des états adiabatique de plus basse énergie  $\varphi_{\alpha,R}$  et diabatique  $\varphi_\alpha^0$  en fonction des paramètres sans dimension  $\frac{W(t)}{2\gamma}$  et  $\frac{\Lambda}{2\gamma}$ . La largeur de la bande est (a)  $\frac{\Delta}{2\gamma} = 10^6$ , (b)  $\frac{\Delta}{2\gamma} = 10^9$ .

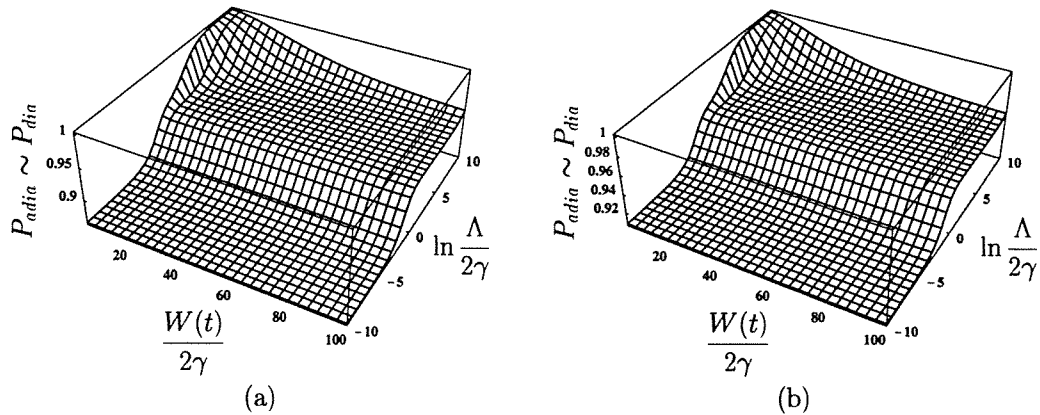


FIG. 5.7 – Comportement asymptotique des populations  $P_{adia} \sim P_{dia}$  de l'état adiabatique de plus basse énergie  $\varphi_{\alpha,R}$  et de l'état diabatique  $\varphi_{\alpha}^0$  en fonction des paramètres sans dimension  $\frac{W(t)}{2\gamma}$  et  $\frac{\Lambda}{2\gamma}$  pour des largeurs de bande (a)  $\Delta = 10^6$  et (b)  $\Delta = 10^9$ .

qui est proportionnelle à l'intensité du couplage. Dans notre situation, le niveau discret est d'autant plus fortement couplé à la bande que celle-ci est large car elle contient d'autant plus d'états participant au couplage.

La diminution de l'amplitude des oscillations est causée par l'augmentation du défaut d'énergie au cours du temps. L'état adiabatique  $\varphi_{\alpha,R}$  est en effet fortement repoussé de la limite inférieure du continuum par le couplage exponentiellement croissant dans le temps.

Pour  $\frac{W(t)}{2\gamma} > 1.3$ , les oscillations ont totalement disparues de la représentation intégrale (5.73). Cette disparition est la conséquence du choix de négliger la contribution du point de branchement  $z = \frac{1}{2} + i\Lambda$  comme cela est détaillé à la fin du paragraphe *Forme intégrale de  $b_{\alpha}(t)$*  de la section 5.3.2.

Pour les grandes valeurs de désaccord,  $\Lambda > 2\gamma$ , les populations  $P_{adia}$  et  $P_{dia}$  restent égales à un, tant que le couplage  $W(t)$  est inférieur au défaut d'énergie  $\Lambda$ . Lorsque  $W(t) \sim \Lambda$ ,  $P_{adia}$  et  $P_{dia}$  décroissent vers la valeur asymptotique  $1 - \frac{1}{\ln \Delta}$  obtenue à partir de la relation (5.84).

La figure 5.7 présente le comportement asymptotique de  $P_{adia} \sim P_{dia} = |b_{\alpha}(t)|^2$  pour deux valeurs de largeur de bande  $\frac{\Delta}{2\gamma} = 10^6$  et  $\frac{\Delta}{2\gamma} = 10^9$ . La forme asymptotique du coefficient  $b_{\alpha}(t)$  est donnée par l'expression analytique (5.81).

L'importance sur la décroissance de la population du point où  $W(t)$  devient

de l'ordre de grandeur du défaut d'énergie lorsque celui-ci est supérieur à  $2\gamma$ ,  $y$  est bien visible ainsi que les deux valeurs asymptotiques distinctes selon que le défaut d'énergie  $\Lambda$  est supérieur ou inférieur au taux de croissance  $2\gamma$  du couplage au carré  $V^2(t) = V^2 e^{2\gamma t}$ .

Dans le cas du couplage d'un niveau avec un continuum par un terme constant ou sinusoïdal, la règle d'Or de Fermi prévoit une décroissance exponentielle de la population du niveau.

Pour ce modèle de couplage exponentiel à la limite d'un continuum semi-infini, le comportement de la population du niveau donnée par  $P_{res}$ , équation (5.3), donc par  $P_{adia} \sim P_{dia}$ , est totalement différent. La décroissance est rapidement interrompue par une tendance asymptotique constante non nulle. Ce phénomène est dû à la fois à la forme exponentielle du couplage, nous avons vu au paragraphe *Résultats* de la section 5.2 que dans le cas du croisement linéaire la décroissance exponentielle est ralentie mais pas supprimée, mais également à la présence de la limite inférieure du continuum à l'origine des deux valeurs asymptotiques non nulles distinctes selon la valeur du défaut d'énergie.

### 5.3.5 Justification des approximations

Revenons sur les différentes approximations nécessaires à l'obtention des représentations en série (5.68), intégrale (5.73) et asymptotique (5.81) du coefficient  $b_\alpha(t)$ .

#### Forme discrète de $b_\alpha(t)$

Le développement en série exact de  $b_\alpha(t)$  est donné par l'expression (5.60). La première approximation consistant à négliger  $\frac{1}{2} - l$  devant  $i\Delta$  dans cette expression, est justifiée par le fait que l'on considère dans ce travail la limite  $\Delta \gg 1$ .

Cette justification est renforcée par le comportement de l'expression (5.60), dominé par les premiers termes de la série : plus de 99% de la valeur de  $b_\alpha(t)$  est contenue dans les quarante premiers termes. En conséquence l'entier  $l$  est toujours nettement inférieur à  $\Delta$  dans les termes contribuant significativement.

La seconde approximation, sur la relation (5.61), est basée sur le fait que le paramètre  $r = \left| \frac{\ln[\Lambda - i(l - \frac{1}{2})]}{\ln \Delta} \right|$  est petit devant un.

Quelle que soit la valeur de  $l$ ,  $r < 1$  pour  $\Delta > 10^4$  et  $\Lambda < e^8$ .

Pour les valeurs de  $l$  contribuant principalement à l'expression (5.60) et pour des largeurs de bande correspondant aux résultats présentés,  $\Delta \geq 10^6$ , le rapport  $r$  est inférieur à 0.7 pour  $\Lambda < e^{10}$  et même inférieur à 0.3 pour  $\Lambda < e^5$ . En conséquence, l'erreur sur chaque terme de la somme de l'expression (5.60) est inférieur à 40% pour  $\Lambda < e^{10}$  et inférieur à 3% si  $\Lambda < e^5$ .

La troisième et dernière approximation faite sur la forme discrète du coefficient  $b_\alpha(t)$  concerne l'utilisation du développement asymptotique (5.66) du logarithme d'une fonction  $\Gamma$  dans la relation (5.65).

L'usage de ce développement est d'autant plus valable que la partie réelle de l'argument de la fonction  $\Gamma$  est positive et grande et que sa partie imaginaire est petite. En conséquence l'égalité (5.67) est d'autant plus exacte que  $k$  est grand et  $\Lambda$  petit.

Pour  $\Lambda < e^5$ , l'erreur relative entre les deux membres de l'égalité (5.67) est au maximum de 40% pour  $k = 1$  et décroît très rapidement avec  $k$ . Pour  $\Lambda < 1$ , l'erreur est inférieure à 5% en valeur relative.

Finalement l'erreur relative entre la représentation exact (5.60) de  $b_\alpha(t)$  et sa forme approchée (5.68) est de moins d'un pourcent quels que soient la largeur de la bande et le défaut d'énergie.

### Forme intégrale de $b_\alpha(t)$

Pour le travail sur la forme intégrale (5.70) de  $b_\alpha(t)$ , nous utilisons, comme pour la représentation discrète, le développement asymptotique (5.66) de la fonction  $\Gamma(z)$ .

Le chemin d'intégration  $\mathcal{C}$  entourant dans le plan complexe le demi-axe réel négatif, l'erreur commise par l'utilisation de la forme asymptotique de l'expression (5.66) est d'autant plus petite que  $|\operatorname{Re}(z)|$  est grande. Dans ce cas, la valeur de la partie imaginaire de  $z$  n'a pas d'incidence sur l'erreur. Pour les petites valeurs de  $|\operatorname{Re}(z)|$  l'erreur est d'autant plus petite que  $|\operatorname{Im}(z)|$  est grande.

L'approximation consistant à faire usage de cette forme asymptotique est ici justifiée par le fait que la partie imaginaire du point de phase stationnaire  $z_0$ , apportant la contribution principale à l'intégrale de chemin  $\mathcal{C}$ , est suffisamment grande en valeur absolue pour que l'erreur relative sur la valeur de  $\Gamma(z_0)$  soit inférieur à 1%.

### Expression analytique de $b_\alpha(t)$

Afin d'obtenir la forme analytique asymptotique de  $b_\alpha(t)$ , nous utilisons la solution analytique approchée (5.77) de l'équation (5.74) déterminant le comportement du point col  $z_0$  avec les paramètres  $W(t)$ ,  $\Lambda$  et  $\Delta$ . Bien que cette solution approchée soit très peu précise, l'erreur relative sur la position de  $z_0$  est supérieure à 100%, la différence relative entre la forme (5.73) où  $z_0$  est déterminé numériquement, donc de manière exacte et la forme asymptotique (5.81) pour laquelle nous avons utilisé l'expression analytique approchée (5.77) de  $z_0$  est au maximum de 0.4%.

## 5.4 Probabilité de transition et vitesse de collision

Plus la vitesse de la collision est importante, plus rapidement le niveau et la bande sont couplés.

Dans le modèle de croisement linéaire, la pente  $\alpha$  de la dépendance temporelle de l'énergie  $\Delta_\alpha(t) = \alpha t$  du niveau  $\varphi_\alpha^0$  contrôle la vitesse à laquelle le niveau croise la bande et donc interagit avec elle. Dans le modèle de couplage exponentiel, c'est  $\gamma$  qui détermine le taux de croissance du couplage  $V(t) = Ve^{\gamma t}$  au cours du temps. En conséquence de l'approximation de trajectoire linéaire, les paramètres  $\alpha$  et  $\gamma$  dépendent linéairement de la vitesse  $v$  de la collision, comme c'est le cas pour les modèles à deux niveaux Landau-Zener et de Demkov. Les autres paramètres sont indépendants de  $v$ .

Dans le cas du croisement linéaire, la probabilité  $P_{trans}$  de transition entre l'état  $\varphi_\alpha^0$  et la bande  $\{\varphi_m^0\}$  à l'issue de la collision, donnée par la relation (5.3) devient, en terme de  $P_{adia}$  et  $P_{dia}$

$$P_{trans} = 1 - \left( P_{dia}^2 + P_{adia}^2 - \frac{P_{dia} P_{adia}}{\sqrt{1 - \frac{W}{E(t)}}} \right). \quad (5.86)$$

Dans le cas du couplage exponentiel,  $P_{adia} \sim P_{dia}$  et le facteur de normalisation  $\left(1 + \frac{W(t)}{\Lambda - E(t)}\right)^{-\frac{1}{2}} \sim 1$ , donc  $P_{trans}$  se simplifie en

$$P_{trans} = 1 - P_{dia}^2. \quad (5.87)$$

La figure 5.8 présente la probabilité  $P_{trans}$  en fonction de la vitesse de collision et (a) du couplage  $W$  dans le cas du croisement linéaire, (b) du défaut



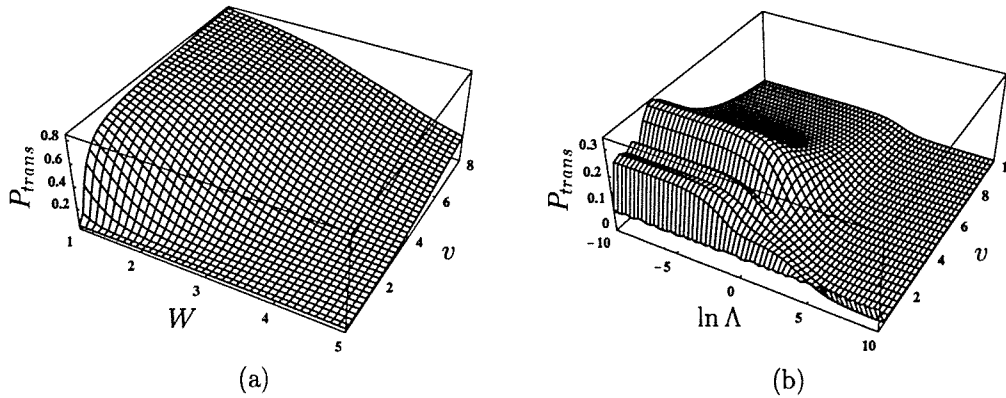


FIG. 5.8 – Probabilités de transition du système du niveau à la bande à l'issue de la collision en fonction de la vitesse de celle-ci et (a) du couplage  $W$  pour le modèle de croisement linéaire, (b) du défaut d'énergie  $\Lambda$  pour le modèle de couplage exponentiel. La largeur de la bande est  $\Delta = 10^6$ .

d'énergie  $\Lambda$  dans le cas du couplage exponentiel.

Pour le modèle de croisement linéaire, la trajectoire  $\Delta_\alpha(t)$  du niveau  $\varphi_\alpha^0$  s'inverse à l'instant  $t_0$  où l'énergie du niveau adiabatique  $\varphi_{\alpha,R}$  vaut  $E(t_0) = -W$ .

Dans le modèle de croisement linéaire,  $P_{trans}$  est nulle à vitesse nulle. Elle croît avec l'augmentation de la vitesse, d'autant plus rapidement que le couplage est faible, pour atteindre la valeur asymptotique 0.8 d'autant plus tard que le couplage est grand.

Dans le modèle de couplage exponentiel, la probabilité  $P_{trans}$  tend vers zéro lorsque la vitesse de la collision tend vers zéro où vers de grandes valeurs. Entre ces deux limites, le comportement est différent selon la valeur du défaut d'énergie  $\Lambda$  par rapport au couplage  $W$ .

La figure 5.9 présente la variation de  $P_{trans}$  avec la vitesse dans deux cas représentatifs des situations  $\Lambda < W$  et  $\Lambda > W$ .

Si  $\Lambda < W$ , figure 5.9(a),  $P_{trans}$  croît rapidement, présente des oscillations d'amplitude croissante autour d'une valeur constante puis décroît lentement vers zéro.

Si  $\Lambda > W$ , figure 5.9(b),  $P_{trans}$  croît rapidement, atteint un maximum pour de très faibles valeurs de la vitesse puis décroît vers zéro. Plus le couplage est fort, plus le maximum de  $P_{trans}$  est atteint pour des vitesses proches de zéro et plus il est petit. On observe au cours de la décroissance la réminiscence

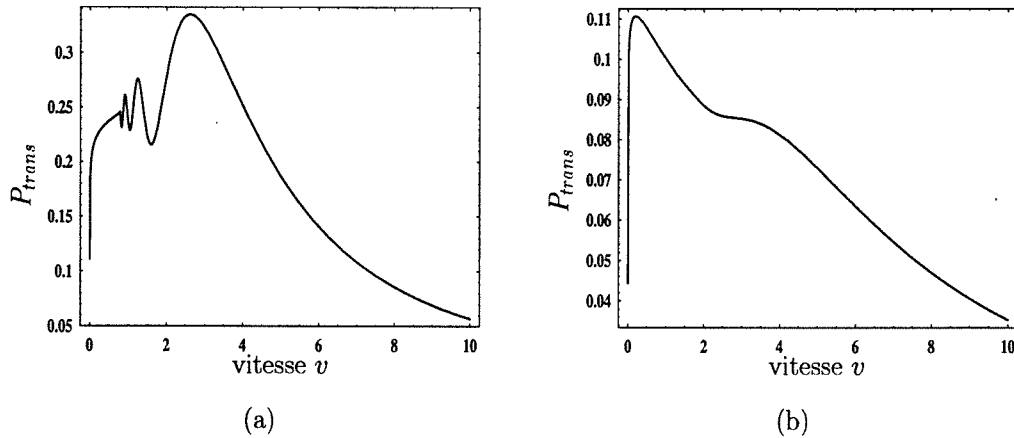


FIG. 5.9 – Probabilités de transition du système du niveau vers la bande à l'issue de la collision pour le modèle de couplage exponentiel, en fonction de la vitesse pour (a)  $\Lambda = e^{-7}$  et (b)  $\Lambda = e^2$ , deux cas représentatifs des situations  $\Lambda < W$  et  $\Lambda > W$  pour  $W = 1$  et  $\Delta = 10^6$ .

d'une oscillation à la même position que l'oscillation de plus grande amplitude de la figure 5.9(a).

## 5.5 Des modèles d'interaction à plus de deux niveaux

De nombreux modèles inspirés de la dynamique du problème de Landau et Zener ont été développés, considérant le plus souvent le croisement d'un niveau et d'une bande d'états parallèles, problème de Demkov et Osherov. Nous présentons dans cette section les résultats marquants obtenus dans le cadre de quelques-uns de ces modèles. Notons que les méthodes basées sur le couplage exponentiel de plus de deux niveaux sont rares.

### 5.5.1 Le modèle linéaire de Demkov et Osherov

Le modèle de croisement linéaire d'un niveau et d'une bande présenté au paragraphe 5.2 fait partie de la catégorie des problèmes étudiés par Demkov et Osherov [75]. Ils considèrent un ensemble d'états parallèles mais non-équidistants, croisés par un état dont l'énergie dépend linéairement du temps. Cet état est couplé à chacun des autres niveaux n'interagissant pas entre eux car ils sont décrits dans leur base propre. La forme générale du hamiltonien est

$$\hat{H}_{el} = \begin{pmatrix} \alpha t & V_1 & V_2 & \dots & V_M \\ V_1 & \lambda_1 & & & \\ V_2 & & \lambda_2 & & \\ \vdots & & & \ddots & \\ V_M & & & & \lambda_M \end{pmatrix}. \quad (5.88)$$

Le hamiltonien (5.1) que nous avons utilisé avec les conditions (5.17) représente le cas particulier pour lequel  $V_1 = V_2 = \dots = V_M = V$  et  $\lambda_m = m\beta$ .

La différence essentielle vient de ce que nous considérons la limite d'un continuum semi-infini. Ceci nous permet de mettre en évidence le rôle crucial joué par la présence de la limite inférieure de la bande dans le ralentissement de la décroissance exponentielle de la probabilité de transition, comme cela est discuté au paragraphe *Résultats* de la section 5.2.

Lorsque les termes non-diagonaux  $V_i$  sont petits devant  $\lambda_i$ , la distance entre les termes adiabatiques à chaque croisement des termes diabatiques est petite en comparaison de la distance aux autres niveaux. En conséquence chaque région de croisement peut être considérée indépendamment et la probabilité de transition d'un état  $l$  à un état  $m$  est obtenue en multipliant les probabilités de transition à deux états dans chacune des régions de croisement successivement traversées pour joindre les états  $l$  et  $m$ . La probabilité  $P_{21}$  de transition non-adiabatique à deux états est donnée par la formule de Landau et Zener (3.26).

Cependant, lorsque  $V_i > \lambda_i$ , les régions de croisement donc de transition ne peuvent être considérées comme indépendantes car elles se recouvrent. En toute généralité la probabilité de transition totale ne peut alors être exprimée sous forme du produit des probabilités à deux états. Dans ce cas, Demkov et Osherov ont développé une méthode pour laquelle il est nécessaire que les éléments de matrice  $V_i$  soient indépendants du temps. Ils cherchent alors la fonction d'onde électronique du système, solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps sous forme d'une intégrale de chemin. Grâce à la détermination adéquate du contour d'intégration, Demkov et Osherov montrent que la probabilité  $P_{ml}$  de transition de l'état  $m$  à l'état  $l$  est donnée par

$$\begin{aligned}
 P_{mm} &= p_m, \\
 P_{m0} &= (1 - p_m) p_{m+1} \cdots p_M, \\
 P_{ml} &= 0 \text{ si } \lambda_l < \lambda_m,
 \end{aligned}
 \tag{5.89}$$

$$P_{ml} = (1 - p_m) p_{m+1} \cdots p_{l-1} (1 - p_l) \text{ si } \lambda_l > \lambda_m,$$

où  $p_m$  désigne la probabilité de transition non-adiabatique entre les états  $m - 1$  et  $m$  au  $m^{\text{ème}}$  croisement,  $p_m$  est donnée par la formule (3.26) de Landau et Zener.

Par ce résultat, Demkov et Osherov montrent donc que quelle que soit la force du couplage  $V_i$ , la probabilité de transition finale peut être calculée grâce au produit des probabilités des événements élémentaires impliquant deux états dans chaque zone de croisement successivement traversée.

### 5.5.2 D'autres modèles

Après le modèle de Demkov et Osherov, l'un des plus célèbres problèmes de croisement linéaire entre un état et une bande, nous présentons succinctement dans ce paragraphe trois modèles représentatifs de la diversité des études faites dans le domaine de l'interaction niveau-bande.

Tout d'abord, un modèle à la limite de l'interaction à deux niveaux, dans lequel on considère le croisement de deux états dont celui de plus grande énergie est couplé à un continuum [82]. Cette étude montre l'absence de modification de la probabilité de transition entre les deux états, par rapport à la forme (3.26) obtenue par Landau et Zener.

Les modèles à deux niveaux tels que ceux développés par Landau, Zener ou Demkov se montrent souvent efficaces pour décrire les collisions atomiques. Cependant il est parfois nécessaire d'avoir recours à des méthodes plus complexes. C'est le cas si l'on souhaite décrire le phénomène d'ionisation dans les collisions lentes d'atomes neutres du type  $A + B \rightarrow A + B^+ + e^-$ .

Dans ce cas en effet, l'électron venant d'être arraché baigne dans le champ électrostatique du système  $AB^+$ , ce qui peut amener l'atome  $B$  à ne pas être ionisé mais simplement excité. Un modèle de croisement linéaire entre un niveau et une bande d'états discrets parallèles suivie d'un continuum [83] a donc été développé afin de tenir compte des possibilités d'excitation et d'ionisation.

Les collisions sont parfois des phénomènes indésirables que l'on souhaite éviter. C'est le cas par exemple lorsque l'on cherche à refroidir des atomes en les piégeant. Lors d'une collision, un atome peut acquérir une énergie suffisante pour lui permettre de quitter le piège.

Lorsque les deux atomes sont à courte distance internucléaire, ils forment une quasi-molécule. Le couplage de l'état fondamental de cette quasi-molécule à un état moléculaire répulsif, grâce à un laser, permet d'empêcher les atomes d'entrer en collision à trop courte distance.

Afin de modéliser ces collisions perturbées par le couplage du laser, un modèle de croisement linéaire d'un niveau et d'une bande d'états parallèles a été développé. Il ne s'agit toutefois pas exactement du modèle de Demkov et Osherov. En effet les auteurs [84] considèrent trois zones : la région centrale où se font les croisements et les régions de gauche et de droite dans lesquelles, soit la pente du niveau est différente, soit des conditions aux limites sont imposées, de sorte que l'écart entre le niveau et la bande ne diverge pas lorsque le temps  $t \rightarrow \mp\infty$ .

Dans ce cadre, des transitions dites *contre-intuitives* peuvent survenir. Il s'agit de transitions pour lesquelles le second croisement dans le déroulement de la collision, précède le premier. Dans certains cas, la protection contre les collisions, créée par le laser, n'est pas totale, les transitions contre-intuitives permettent de reproduire ce comportement.



## Chapitre 6

# Comparaison avec l'expérience

Dans ce chapitre, nous appliquons les modèles d'interaction niveau-continuum semi-infini développés au chapitre 5 aux collisions entre atomes et agrégats. Des études théoriques ont été menées il y a quelques années sur le processus d'échange de charge dans des collisions bien particulières :  $Na_{19}^+ + Na$  [85]. Nous nous proposons ici de mettre en évidence les grandes lignes du comportement des sections efficaces avec la taille de l'agrégat et la vitesse de collision.

Pour cela, nous comparons les sections efficaces théoriques d'échange de charge, calculées à partir de la probabilité de transition non-adiabatique entre le niveau et la bande, aux résultats expérimentaux obtenus au Laboratoire Aimé Cotton [41].

Dans ces expériences, un faisceau d'agrégats simplement chargés et triés en masse traverse une vapeur d'atomes neutres suffisamment diluée pour qu'en moyenne, l'agrégat subisse au plus une collision. Afin de ne détecter que les agrégats neutralisés lors de la collision, un tension décélétratrice permet d'arrêter les agrégats restés chargés.

Trois systèmes collisionnels ont été étudiés expérimentalement :

- agrégat de lithium - atome de césium,  $Li_nCs$ ,
- agrégat de sodium - atome de césium,  $Na_nCs$ ,
- agrégat de lithium - atome de potassium,  $Li_nK$ ,

afin de pouvoir discriminer le rôle du projectile et de la cible.

Pour chacun de ces systèmes, la section efficace d'échange de charge a été mesurée pour une taille  $n$  et une vitesse de collision  $v$  donnée. Les gammes de taille et de vitesse couvertes vont de quelques atomes à plusieurs dizaines et de  $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  unités atomiques pour la vitesse [86].

Les sections efficaces théoriques obtenues dans le cadre du modèle de croisement linéaire ne sont pas discutées car leur comportement en fonction de la taille de l'agrégat ne reproduit pas les résultats expérimentaux. Nous nous concentrons donc sur le modèle de couplage exponentiel pour lequel l'accord avec les mesures expérimentales est beaucoup plus satisfaisant. Pour cela, les paramètres du modèle,  $\frac{\Lambda}{2\gamma}$ ,  $\frac{W}{2\gamma}$  et  $\frac{\Delta}{2\gamma}$  doivent être reliés aux paramètres expérimentaux que sont la vitesse de la collision, la taille de l'agrégat et, par l'intermédiaire des potentiels d'ionisation, la nature de l'atome et de l'agrégat.

## 6.1 Paramètres théoriques et expérimentaux

Dans cette section, nous exprimons successivement  $\Lambda$ ,  $W$  et  $\gamma$  en fonction des paramètres expérimentaux.

Le défaut d'énergie  $\Lambda$  est obtenu à partir des potentiels d'ionisation,  $W$  et  $\gamma$  grâce à la probabilité de transfert de l'électron par effet tunnel.

La distance  $R_p$  à laquelle a lieu l'échange de charge apparaît naturellement dans les expressions de  $W$  et  $\gamma$  et est donc également déterminée.

### 6.1.1 Défaut d'énergie $\Lambda$

Le défaut d'énergie  $\Lambda$  est la différence d'énergie électronique du système lorsque l'électron est sur l'atome et lorsqu'il se trouve sur l'agrégat, dans son état fondamental.

On relie donc  $\Lambda$  à la différence des potentiels de première ionisation

$$\Lambda = PI(\text{agrégat}) - PI(\text{atome}). \quad (6.1)$$

Le potentiel d'ionisation de l'agrégat dépend de sa taille, il est donné grâce au modèle de la goutte liquide [41] par

$$PI(\text{agrégat}) = PI(\text{solide}) + \frac{3}{8R_a}, \quad (6.2)$$

où  $PI(\text{solide})$  est l'énergie nécessaire à l'extraction d'un électron du solide massif et le rayon  $R_a$  de l'agrégat est lié au nombre  $n$  d'atomes qu'il contient par

$$R_a = r_s n^{\frac{1}{3}} \quad (6.3)$$

où  $r_s$  est le rayon de Wigner-Seitz.



$PI(Cs) = 0.143 \text{ u.a.}$	$PI(Li - \text{solide}) = 0.088 \text{ u.a.}$	$r_s(Li) = 3.25 \text{ u.a.}$
$PI(K) = 0.160 \text{ u.a.}$	$PI(Na - \text{solide}) = 0.1 \text{ u.a.}$	$r_s(Na) = 3.93 \text{ u.a.}$

TAB. 6.1 – Valeurs en unités atomiques des potentiels d’ionisation atomiques, du solide et des rayons de Wigner-Seitz pour les trois couples  $Li_nCs$ ,  $Na_nCs$  et  $Li_nK$ .

Les valeurs en unités atomiques des potentiels d’ionisation atomiques, du solide et des rayons de Wigner-Seitz pour les trois systèmes collisionnels étudiés, sont résumés dans le tableau 6.1.

### 6.1.2 Transfert de l’électron par effet tunnel

D’après la règle d’Or de Fermi [56](d), la probabilité de transition par unité de temps entre un niveau et un continuum est proportionnelle au carré de la perturbation responsable de cette transition multipliée par la densité d’états du continuum. Dans notre modèle,  $W(t) = V^2(t)/\beta$  est donc, à un facteur  $2\pi$  près, la probabilité de transfert de l’électron à l’instant  $t$ .

Dans le cas d’une collision au cours de laquelle le défaut d’énergie est quasiment constant mais le couplage varie rapidement avec la distance internucléaire, la réaction se produit au voisinage de l’instant  $t_p$  auquel le couplage égale le défaut d’énergie. Comme cela est montré au paragraphe 6.1.3, à cet instant la distance internucléaire  $R_p$  est grande, l’échange de charge se fait donc par effet tunnel. Ainsi, le paramètre  $W(t_p)$  est relié à la probabilité de transfert de l’électron par effet tunnel,

$$W(t_p) = \frac{1}{2\pi} P_{eff.tun.} \quad (6.4)$$

En toute généralité, la fonction d’onde  $\psi$  d’un électron d’énergie  $E$  à la position  $r$  dans un potentiel  $U(r)$  se comporte comme

$$\psi \sim \exp\left(ir\sqrt{2[E - U(r)]}\right). \quad (6.5)$$

Ainsi la probabilité de présence de l’électron à la position  $r$  est donnée par

$$\psi\psi^* \sim \exp\left[-2 \operatorname{Im}\left(r\sqrt{2[E - U(r)]}\right)\right]. \quad (6.6)$$

Donc la probabilité de présence au point  $r$  d'une trajectoire  $\mathcal{J}$  d'un électron d'énergie  $E$  se déplaçant dans un potentiel  $U(r)$  est

$$\exp \left[ -2 \operatorname{Im} \left( \int_{\mathcal{J}} \sqrt{2[E - U(r')]} dr' \right) \right]. \quad (6.7)$$

L'expression (6.7) donne la probabilité que l'électron franchisse la barrière de potentiel lorsqu'il s'en approche. Cependant l'électron oscille dans le puits de potentiel, aussi n'est-il pas constamment en mesure de franchir la barrière. Afin d'obtenir la probabilité de transfert de l'électron par effet tunnel, il faut donc multiplier l'expression (6.7) par la fréquence d'oscillation de l'électron dans le puits de potentiel. Ainsi d'après la relation (6.4), le paramètre  $W(t_p)$  est donné par

$$W(t_p) = \frac{V^2(t_p)}{\beta} = \frac{1}{T} \exp \left[ -2 \operatorname{Im} \left( \int_{\mathcal{J}} \sqrt{2[E - U(r')]} dr' \right) \right], \quad (6.8)$$

où  $T$  est la période d'oscillation de l'électron.

### Énergie $E$ de l'électron

Pour l'étude de l'échange de charge,  $E$  est l'énergie nécessaire pour ioniser le système atome-agrégat.

Afin d'évaluer son expression, nous séparons la procédure d'ionisation du système en trois étapes.

Tout d'abord, nous éloignons l'atome neutre de l'agrégat, ce qui ne demande aucun travail car l'atome est neutre.

Lorsque les deux partenaires sont infiniment éloignés, nous ionisons l'atome, il faut pour cela une énergie égale au potentiel d'ionisation  $PI(\text{atome})$ .

Enfin, nous approchons à nouveau l'atome de l'agrégat, à la distance  $R_p$  à laquelle se fait l'échange de charge. L'énergie nécessaire à cette étape est l'énergie de répulsion coulombienne entre l'agrégat et l'atome portant chacun une charge élémentaire positive. L'atome est considéré comme ponctuel, alors que l'on tient compte de la taille finie de l'agrégat. Afin de considérer l'effet de la polarisation de l'agrégat lorsque l'atome s'en approche, nous utilisons le modèle de la charge image détaillé en annexe F'. Ainsi l'énergie  $E$  de l'électron s'écrit

$$E = -PI(\text{atome}) - \frac{R_p + R_a}{R_p^2} + \frac{R_a}{R_p^2 - R_a^2}, \quad (6.9)$$

où  $R_a$  et  $R_p$  sont respectivement le rayon de l'agrégat, donné en fonction de son nombre d'atomes par l'expression (6.3) et la distance internucléaire à la laquelle le couplage  $V(t)$  est égal au défaut d'énergie  $\Lambda$ .

**Potentiel  $U(r)$** 

Le potentiel dans lequel se déplace l'électron échangé est la somme des potentiels d'interaction électrostatique entre l'électron et, d'une part l'atome, d'autre part l'agrégat.

Si l'échange de charge a lieu, il intervient au voisinage de la distance inter-nucléaire  $R_p$  à laquelle le couplage devient égal au défaut d'énergie. Nous considérons que la distance entre l'atome et l'agrégat ne varie pas pendant l'échange de charge et reste donc égale à  $R_p$ .

Par ailleurs, l'atome est considéré comme ponctuel alors que l'on tient compte de la taille finie de l'agrégat, donc de sa polarisation en présence de l'électron et de l'atome chargé. Ainsi, grâce à la méthode des charges images, explicitée dans l'annexe F', on détermine les énergies d'interaction électrostatique  $U_{at}(r)$  et  $U_{ag}(r)$  de l'électron avec l'atome et l'agrégat respectivement situés aux distances  $r$  et  $R_p - r$ . On obtient

$$U(r) = U_{at}(r) + U_{ag}(r) - \frac{1}{R_p - r} + R_a \left( -\frac{1}{r^2 - R_a^2} + \frac{1}{rR_p - R_a^2} + \frac{1}{r^2} - \frac{1}{rR_p} \right) - \frac{1}{r} \quad (6.10)$$

où  $R_a$  est le rayon de l'agrégat donné par l'expression (6.3).

**Période d'oscillation  $T$** 

La période d'oscillation est donnée par

$$T = 2 \int_{r_a}^{r_b} dt \quad (6.11)$$

où  $r_a$  et  $r_b$  sont les points de rebroussement classiques où  $U(r) = E$ . Grâce à la relation entre la quantité de mouvement  $p$  de l'électron et son énergie  $E$ ,

$$p = \frac{dr}{dt} = \sqrt{2[E - U(r)]}, \quad (6.12)$$

la période  $T$  devient

$$T = \int_{r_a}^{r_b} \sqrt{\frac{2}{E - U(r)}} dr, \quad (6.13)$$

elle est calculée numériquement.

### Trajet $\mathcal{T}$ de l'électron

Dans le modèle considéré, l'électron est transféré de l'atome à l'agrégat lorsqu'ils sont séparés de la distance  $R_p$  à laquelle le couplage est égal au défaut d'énergie. La trajectoire suivie par l'électron échangé est donc la distance  $R_p - R_a$ .

Cependant, lorsque l'électron échangé approche de l'agrégat, sa présence influe sur la position du nuage d'électrons délocalisés. Leur déplacement est pris en compte dans le trajet  $\mathcal{T}$  qui est donc le déplacement dans un hyper-espace de dimension  $3n$  des  $n - 1$  électrons délocalisés de l'agrégat et de l'électron échangé. Ainsi le déplacement  $dr'$  apparaissant dans l'expression (6.8) est la somme

$$\begin{aligned} dr' &= \sqrt{(dr_0)^2 + \sum_{i=1}^{n-1} (dr_i)^2} \\ &= dr_0 \sqrt{1 + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{dr_i}{dr_0}\right)^2} \end{aligned} \quad (6.14)$$

des déplacements  $dr_0$  de l'électron échangé et  $dr_i$  des électrons délocalisés de l'agrégat.

La divergence de la position de l'électron  $i$  correspond à la variation relative locale de la densité  $\rho$  du nuage d'électrons de valence de l'agrégat

$$\operatorname{div} \vec{r}_i = \frac{\delta\rho}{\rho}. \quad (6.15)$$

La variation locale de densité  $\delta\rho$  est créée par le champ électrique  $\vec{E}(\vec{r}_i)$  produit par l'électron échangé au point  $\vec{r}_i$ . Ainsi  $\delta\rho$  est liée à  $\vec{E}(\vec{r}_i)$  par l'équation de Maxwell-Gauss, qui s'écrit, dans le vide et en unités atomiques,

$$\operatorname{div} \vec{E}(\vec{r}_i) = 16\pi^2 \delta\rho. \quad (6.16)$$

Le regroupement des équations (6.15) et (6.16) permet d'obtenir la position  $\vec{r}_i$  de l'électron  $i$  en fonction du champ  $\vec{E}$  créé par l'électron échangé, sous la forme

$$\vec{r}_i = \frac{\vec{E}(\vec{r}_i)}{16\pi^2\rho}, \quad (6.17)$$

avec

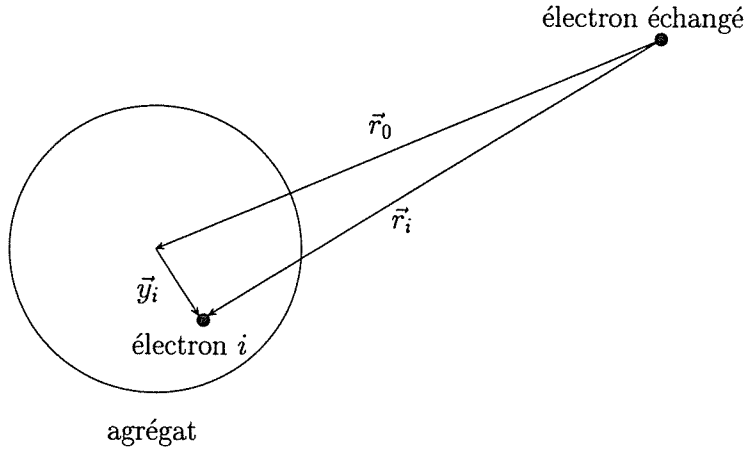


FIG. 6.1 – Positions relatives de l'électron échangé, de l'électron de valence  $i$  et de l'agrégat au cours de l'échange de charge.

$$\vec{E}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{r_i^2} \frac{\vec{r}_i}{r_i}, \quad (6.18)$$

où  $r_i$  est la distance entre l'électron échangé et l'électron  $i$  du nuage.

Afin de pouvoir estimer le déplacement  $dr'$ , expression (6.14), il nous faut déterminer l'influence  $\frac{dr_i}{dr_0}$  du déplacement de l'électron échangé sur la position de l'électron délocalisé  $i$ .

À cet effet, comme cela est schématisé sur la figure 6.1, la position  $\vec{r}_i$  de l'électron  $i$  par rapport à l'électron échangé est décomposée comme la somme de la position  $\vec{r}_0$  du centre de l'agrégat par rapport à l'électron échangé et de la position  $\vec{y}_i$  de l'électron  $i$  par rapport au centre de l'agrégat. Ainsi, grâce aux expressions (6.17) et (6.18), on trouve que le rapport  $\frac{dr_i}{dr_0}$  s'écrit

$$\frac{dr_i}{dr_0} = -\frac{r_0 + y_i \cos \theta_i}{8\pi^2 \rho r_i^4} \quad (6.19)$$

où  $\theta_i$  est l'angle entre les vecteurs  $\vec{r}_0$  et  $\vec{y}_i$ . Pour obtenir la relation (6.19), nous faisons l'hypothèse que la variation de densité  $\delta\rho$  est petite et considérons donc la densité  $\rho$  comme constante.

Afin de pouvoir effectuer la somme discrète sur l'indice  $i$  présente dans l'expression (6.14), nous considérons que la densité d'électrons délocalisés est suffisamment importante pour pouvoir remplacer la somme discrète par une intégrale sur l'ensemble du volume  $\mathcal{V}$  de l'agrégat. La relation (6.14) devient

alors

$$dr' = dr_0 \sqrt{1 + \int_{\mathcal{V}} \left( \frac{r_0 + y_i \cos \theta_i}{8\pi^2 \rho r_i^4} \right)^2 \rho d\mathcal{V}}. \quad (6.20)$$

L'intégrale sur le volume  $\mathcal{V}$  de l'agrégat est explicitée de sorte que  $dr'$  devient

$$dr' = \Gamma(r_0) dr_0 \quad (6.21)$$

où

$$\Gamma(r_0) = \sqrt{1 + \frac{r_s^3}{24\pi^2} \int_{-\pi}^{\pi} d(\cos \theta_i) \int_0^{R_a} dy_i \frac{y_i^2 (r_0 + y_i \cos \theta_i)^2}{(\vec{r}_0 + \vec{y}_i)^8}} \quad (6.22)$$

où nous avons utilisé la relation  $4\pi\rho = 3/r_s^3$  entre la densité électronique  $\rho$  et le rayon de Wigner-Seitz  $r_s$ .

L'expression (6.8) de  $W$  devient donc

$$W(R_p) = \frac{1}{T} \exp \left[ -2 \operatorname{Im} \left( \int_{R_a}^{R_p} \sqrt{2[E - U(r_0)]} \Gamma(r_0) dr_0 \right) \right] \quad (6.23)$$

où  $E$ ,  $U(r_0)$ ,  $T$  et  $\Gamma(r_0)$  sont respectivement donnés par les relations (6.1), (6.10), (6.13) et (6.22). Les intégrales sont évaluées à l'aide de *mathematica*<sup>®</sup>.

### 6.1.3 Distance internucléaire de réaction $R_p$

Dans les expressions (6.9) et (6.10) de l'énergie de l'électron échangé et du potentiel électrostatique dans lequel il se déplace, nous voyons intervenir la distance  $R_p$  définie comme la distance internucléaire à laquelle le couplage égale le défaut d'énergie. L'instant  $t_p$  correspondant à  $R_p$  est choisi comme origine de l'axe temporel, le couplage est donc réécrit sous la forme

$$V(t) = V e^{\gamma(t-t_p)}. \quad (6.24)$$

La définition de  $t_p$  stipule alors

$$V(t_p) = V = \Lambda. \quad (6.25)$$

Nous ne connaissons pas l'expression de  $V$  en fonction des paramètres expérimentaux, par contre, nous avons déterminé le rapport  $W = V^2/\beta$ , équation (6.8), précisément au point  $t_p$ . Afin d'obtenir la forme de  $V(t_p)$ , il nous

faut donc évaluer  $\beta^{-1}$ , c'est à dire la densité d'états typique d'un agrégat. Pour cela, nous calculons l'écart  $\Delta E$  entre les niveaux  $1s$  et  $2s$  d'un agrégat en fonction de sa taille et considérons  $(\Delta E)^{-1}$  comme une estimation de la densité d'états typique  $\beta^{-1}$ .

L'énergie  $E_l$  d'un niveau électronique  $l$  est lié au vecteur d'onde  $k_l$  par  $E_l = k_l^2/2$ . La quantification des vecteurs d'onde  $k_{1s}$  et  $k_{2s}$  des états  $1s$  et  $2s$  donne  $k_{1s} = \pi/R_a$  et  $k_{2s} = 2\pi/R_a$  où  $R_a$  est le rayon de l'agrégat. Ainsi la densité d'états électroniques  $\beta^{-1}$  d'un agrégat en fonction de sa taille est

$$\beta^{-1} = \frac{\pi^2}{E_{2s} - E_{1s}} = \frac{2R_a^2}{3}. \quad (6.26)$$

La définition (6.25) de l'instant  $t_p$  est alors

$$\sqrt{\beta W(t_p)} = \sqrt{\frac{3 W(t_p)}{2R_a^2}} = \Lambda \quad (6.27)$$

où  $\Lambda$  et  $W(t_p)$  sont données par les expressions (6.1) et (6.8).

Dans l'approximation de trajectoire linéaire, la distance internucléaire  $R_p$  est liée à l'instant  $t_p$  par

$$t_p = \frac{R_p \cos \theta}{v} \quad (6.28)$$

où  $v$  est la vitesse de collision et  $\theta$  l'angle définissant le paramètre d'impact comme cela est schématisé sur la figure 6.2.

#### 6.1.4 Paramètre $\gamma$

Le paramètre  $\gamma$  définit la vitesse de croissance du couplage. Grâce à la définition (6.24),  $\gamma$  est lié au rapport  $W(t) = V^2(t)/\beta$  par

$$\left. \frac{dW(t)}{dt} \right|_{t_p} = 2\gamma W(t_p). \quad (6.29)$$

Nous en déduisons que

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{1}{2} \left( \frac{d}{dt} [\ln W(t)] \right)_{t_p} \\ &= \frac{1}{2} \frac{v}{\cos \theta} \left( \frac{d}{dR} [\ln W(R)] \right)_{R_p} \end{aligned} \quad (6.30)$$

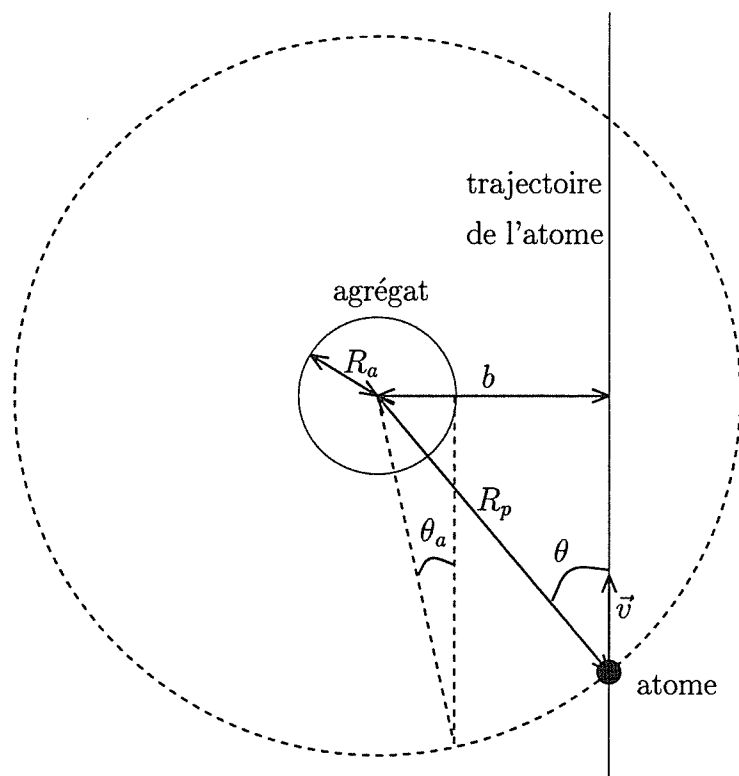


FIG. 6.2 – Définition de quelques paramètres géométriques de la collision.

où nous avons utilisé l'expression (6.28) liant la distance internucléaire au temps à l'instant  $t_p$ . Le paramètre  $W$  au point  $R_p$  est donné par l'expression (6.23).

## 6.2 Section efficace

Les paramètres  $\Lambda$ ,  $W$  et  $\gamma$  sont liés aux paramètres expérimentaux par les expressions (6.1), (6.23) et (6.30). La largeur  $\Delta$  du continuum reste pour le moment un paramètre libre.

Nous sommes donc en mesure d'exprimer la probabilité  $P_{trans}$  de transfert de l'électron de l'atome vers l'agrégat, donnée par les expressions (5.85) et (5.87), en fonction de la vitesse  $v$  de collision, le rayon  $R_a$  de l'agrégat, la nature de l'atome et de l'agrégat et le paramètre d'impact défini par l'angle  $\theta$ .

Dans les expériences telles qu'elles sont réalisées, c'est la section efficace intégrée sur les paramètres d'impact qui est mesurée. Afin de pouvoir compa-



rer les résultats théoriques aux mesures expérimentales, nous devons calculer la section efficace d'échange de charge en intégrant la probabilité  $P_{trans}$  sur les paramètres d'impact. La réaction ayant lieu au voisinage de la distance internucléaire  $R_p$ , l'intégration se fait sur les valeurs du paramètre d'impact  $b$  inférieures ou égales à  $R_p$ . La section efficace d'échange de charge s'écrit ainsi

$$\sigma_{th} = 2\pi \int_{R_a}^{R_p} P_{trans} b db, \quad (6.31)$$

où le paramètre d'impact  $b$  est défini sur la figure 6.2.

Dans les relations (6.28) et (6.30), le paramètre d'impact est représenté par l'angle  $\theta$  lui aussi défini sur la figure 6.2. La distance  $b$  et l'angle  $\theta$  sont géométriquement liés par  $b = R_p \sin \theta$ . L'expression de la section efficace  $\sigma$  devient alors

$$\sigma_{th} = 2\pi R_p^2 \int_0^{\cos \theta_a} P_{trans} \cos \theta d(\cos \theta) \quad (6.32)$$

où l'angle  $\theta_a$ , défini sur la figure 6.2 est donné par

$$\cos \theta_a = \frac{\sqrt{R_p^2 - R_a^2}}{R_p}. \quad (6.33)$$

## 6.3 Résultats et comparaison aux expériences

### 6.3.1 Applicabilité du modèle

Avant de confronter les sections efficaces théoriques et expérimentales, comparons les résultats théoriques obtenus sur les trois systèmes collisionnels  $Li_nCs$ ,  $Na_nCs$  et  $Li_nK$  afin de souligner les comportements communs et les différences.

Le modèle exponentiel décrit au paragraphe 5.3 a été développé dans la limite où le défaut d'énergie  $\Lambda$  est positif, c'est à dire que le niveau est situé sous le continuum semi-infini. Cette caractéristique, comme nous l'avons souligné, est à l'origine du comportement spécifique de la probabilité de transition.

Le regroupement des relations (6.1), (6.2) et (6.3) et des valeurs numériques du tableau 6.1 permettent de déterminer le défaut d'énergie  $\Lambda$  en fonction

de la taille de l'agrégat. La variation de  $\Lambda$  avec  $n$  pour chacun des systèmes collisionnels est présentée par la figure 6.3.

Quel que soit le couple agrégat-atome,  $\Lambda$  croît rapidement avec  $n$  pour les petits agrégats. À partir de vingt atomes, la pente est beaucoup plus faible. Par ailleurs,  $\Lambda$  est négatif pour (a)  $n < 10$ , (b)  $n < 12$ , (c)  $n < 5$ . Pour les systèmes  $Li_nCs$ ,  $Na_nCs$  et  $Li_nK$ , le modèle exponentiel n'est donc applicable que pour des agrégats d'au moins dix, douze et cinq atomes respectivement.

### 6.3.2 Distance internucléaire de réaction

Les équations (6.27) et (6.28) permettent de déterminer la distance internucléaire  $R_p$  à laquelle le couplage égale le défaut d'énergie, permettant à la réaction d'échange de charge d'avoir lieu dans son voisinage.

Notons que  $R_p$  telle qu'elle est définie par l'expression (6.28) et sur la figure 6.2, est la distance entre l'atome et le centre de l'agrégat. Lors d'une réaction d'échange de charge, ce sont les nuages électroniques qui réagissent, la distance caractéristique est alors celle entre l'atome et la surface de l'agrégat, c'est à dire  $R_p - R_a$  où  $R_a$  est le rayon de l'agrégat.

La figure 6.4 présente la variation de  $R_p - R_a$  avec la taille  $n$  de l'agrégat pour les trois systèmes (a)  $Li_nCs$ , (b)  $Na_nCs$  et (c)  $Li_nK$ .

Les trois courbes décroissent fortement pour les petites tailles d'agrégats puis, à partir de  $n = 20$  environ, la pente est beaucoup plus faible. Pour les trois systèmes,  $R_p > R_a$ , confirmant que l'échange de charge a bien lieu à grande distance internucléaire.

Quel que soit  $n$ ,  $R_p(Na_nCs) > R_p(Li_nCs) > R_p(Li_nK)$ .

### 6.3.3 Section efficace théorique d'échange de charge

Comme pour le modèle de Demkov dans le cas des collisions atomiques [47], la contribution principale à la section efficace  $\sigma_{th}$ , expression (6.32), vient des petits paramètres d'impact, c'est à dire des angles proches de  $\theta_a$ , défini par la figure 6.2.

La figure 6.5 présente la section efficace théorique  $\sigma_{th}$  d'échange de charge lors d'un collision de vitesse  $v$  entre un agrégat de taille  $n$  positivement chargé et un atome neutre, pour les trois couples (a)  $Li_nCs$ , (b)  $Na_nCs$  et (c)  $Li_nK$ . Nous nous cantonnons pour le moment aux valeurs de vitesse et de taille explorées expérimentalement. La largeur  $\Delta$  du continuum est ici fixée arbitrairement à  $\Delta = 10^4$ . Sa valeur n'a pas d'influence sur le comportement général de  $\sigma_{th}$  mais permet de faire globalement varier sa valeur.

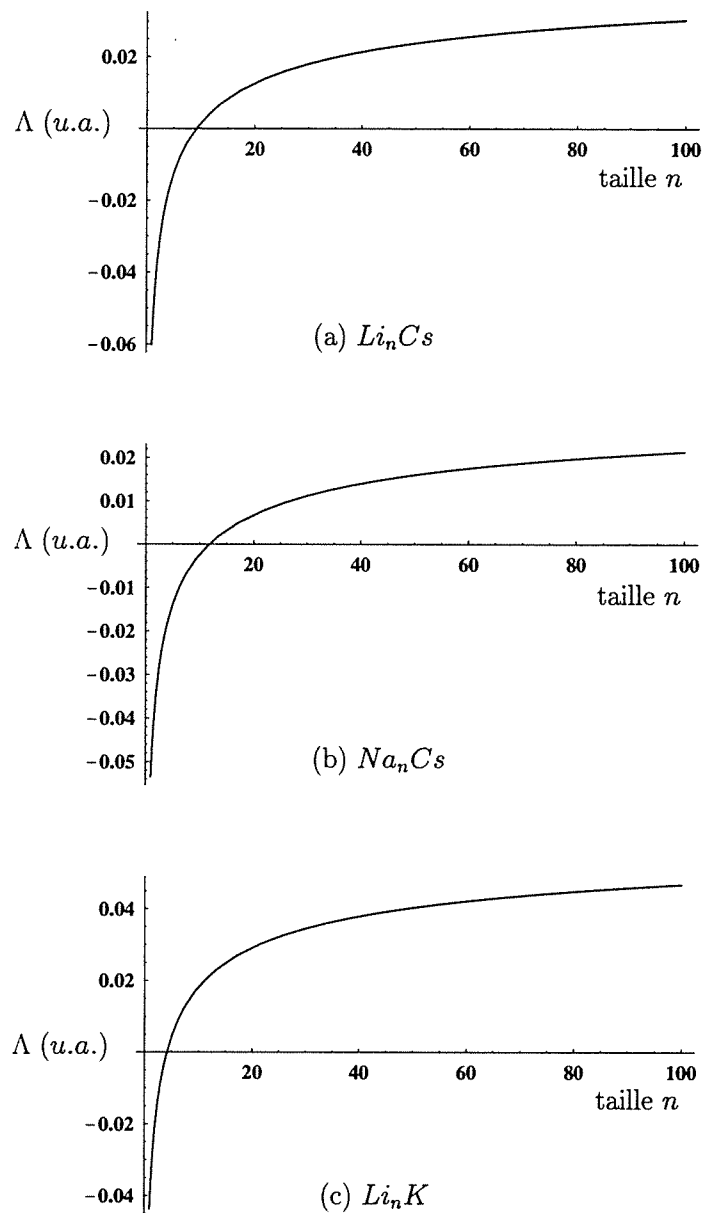


FIG. 6.3 – Défaut d'énergie entre les états fondamentaux de l'atome et de l'agrégat, en fonction du nombre  $n$  d'atomes de ce dernier, pour les systèmes collisionnels (a)  $Li_nCs$ , (b)  $Na_nCs$  et (c)  $Li_nK$ . Le modèle de couplage exponentiel n'est applicable que pour  $\Lambda > 0$ .

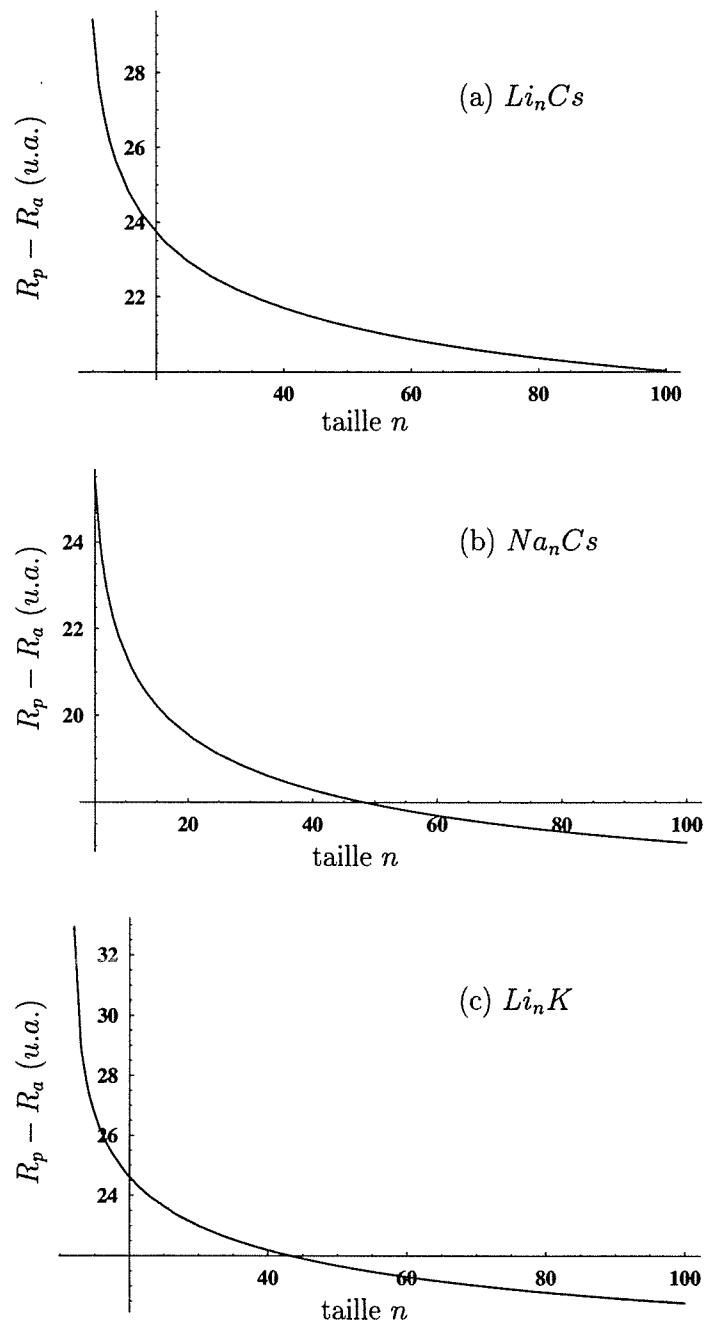


FIG. 6.4 – Distance internucléaire à laquelle a lieu l'échange de charge d'après le modèle de couplage exponentiel, en fonction du nombre d'atomes  $n$  de l'agrégat, pour les trois couples (a)  $Li_n Cs$ , (b)  $Na_n Cs$  et (c)  $Li_n K$ .

Nous observons que dans les trois cas, pour les petits agrégats,  $\sigma_{th}$  décroît fortement avec l'augmentation de la taille  $n$ , puis dès la taille  $n = 25$ ,  $\sigma_{th}$  ne varie plus. Ce comportement est très proche de celui de  $R_p$ . Pour une taille donnée,  $\sigma_{th}$  augmente doucement avec la vitesse.

Ces caractéristiques sont en très bon accord avec les tendances observées expérimentalement, comme le montre la figure 6.6.

Pour les systèmes collisionnels étudiés ici, la barrière de potentiel disparaît rapidement lorsque la distance internucléaire diminue. Ainsi, dans la relation (6.23) liant le paramètre théorique  $W$  à la probabilité de transfert de l'électron par effet tunnel, l'argument  $\int_{R_a}^{R_p} \sqrt{2[E - U(r_0)]} \Gamma(r_0) dr_0$  de la fonction exponentielle décroît fortement avec la diminution de la distance internucléaire.

En conséquence, la probabilité de transition par effet tunnel augmente rapidement avec le temps dans la première moitié de la collision, ce qui explique pourquoi le modèle de couplage exponentiel est plus adapté à la description du phénomène d'échange de charge que le modèle linéaire qui prévoit une croissance de la section efficace avec la taille.

Pour une largeur de bande donnée, la section efficace du système  $Na_nCs$  lorsque sa valeur s'est stabilisée, est une fois et demie plus grande que celle de  $Li_nCs$ , elle-même une fois et demie supérieure à celle de  $Li_nK$ .

Expérimentalement, les sections efficaces des systèmes  $Li_nCs$  et  $Na_nCs$  sont comparables et en moyenne cinq à six fois supérieures aux résultats obtenus pour le couple  $Li_nK$ . Afin que la courbe théorique reproduise correctement les valeurs des mesures expérimentales, la largeur  $\Delta$  de la bande doit donc varier avec le système collisionnel considéré et la taille  $n$  de l'agrégat.

Pour chaque taille d'agrégat et chaque vitesse de collision étudiée expérimentalement, plusieurs mesures de section efficace ont été effectuées. Les données forment donc un nuage statistique de points. La largeur de la bande est alors déterminée de façon à ce que la courbe théorique reproduise au mieux le comportement moyen des points expérimentaux en fonction de la vitesse et pour une taille donnée.

Les figures 6.7, 6.8 et 6.9 présentent, respectivement pour les couples  $Li_nCs$ ,  $Na_nCs$  et  $Li_nK$ , l'adéquation ainsi obtenue entre les sections efficaces théoriques  $\sigma_{th}$  et expérimentales  $\sigma_{exp}$ , pour trois tailles représentatives du comportement général avec la vitesse. Notons que lorsque cela est nécessaire, nous

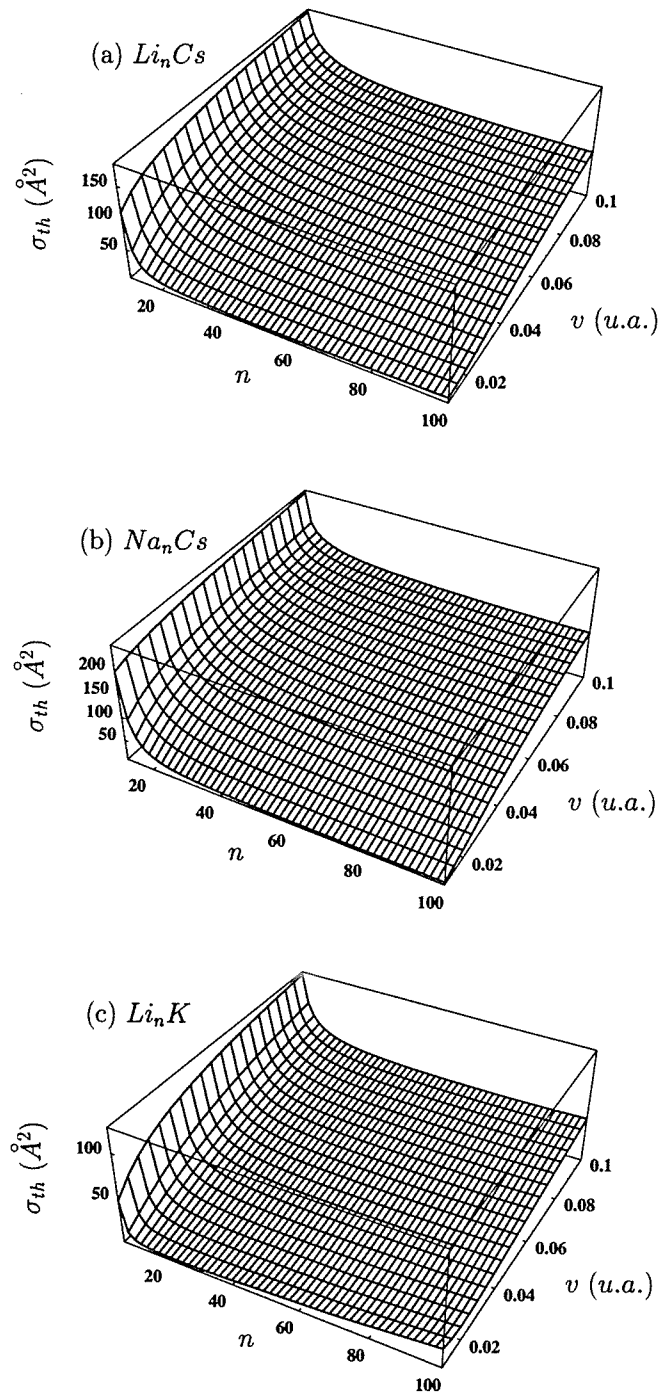


FIG. 6.5 – Sections efficaces théoriques d'échange de charge en fonction de la vitesse  $v$  de collision et du nombre d'atomes  $n$  de l'agrégat pour les trois systèmes collisionnels (a)  $Li_nCs$ , (b)  $Na_nCs$  et (c)  $Li_nK$ . Le paramètre  $\Delta$  est fixé à  $10^4$ .

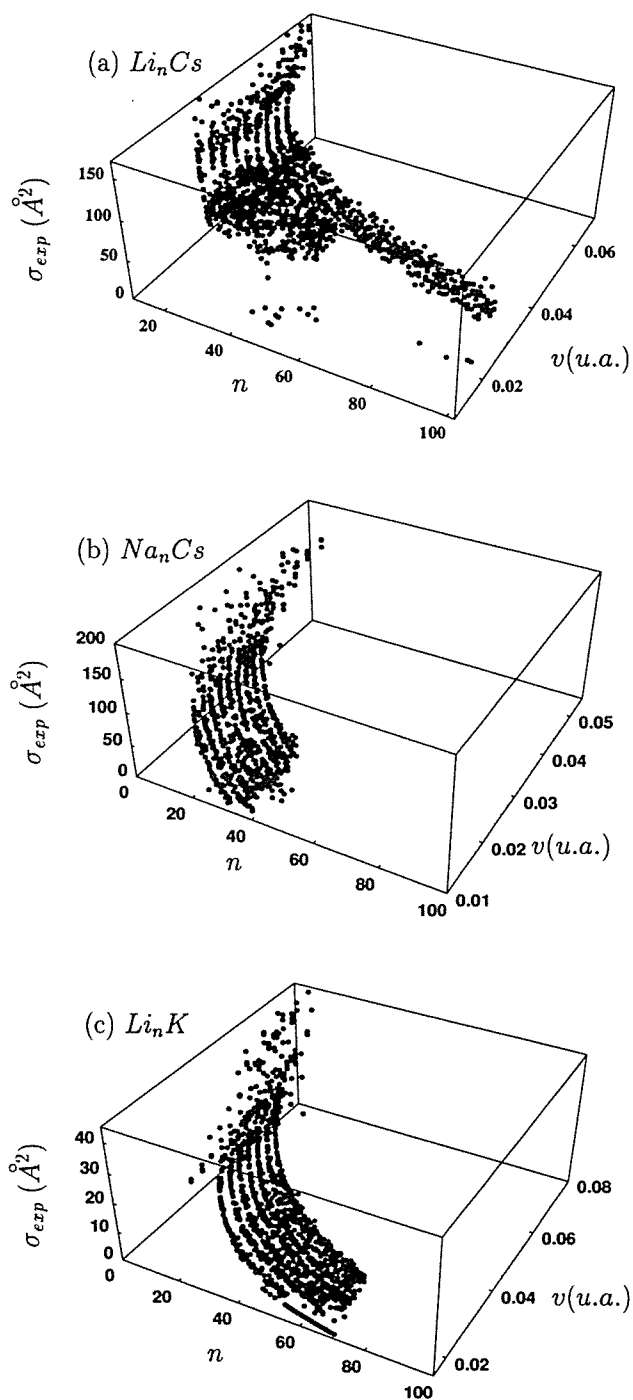


FIG. 6.6 – Sections efficaces expérimentales d'échange de charge, obtenues au Laboratoire Aimé Cotton [41], en fonction de la vitesse  $v$  de collision et du nombre d'atomes  $n$  de l'agrégat, pour les trois systèmes collisionnels (a)  $Li_nCs$ , (b)  $Na_nCs$  et (c)  $Li_nK$ .

avons choisi  $\Delta$  de façon à favoriser l'ajustement des points expérimentaux à grande vitesse au détriment des faibles vitesses. En effet, nous avons vu au paragraphe 2.4.6 que l'application des modèles utilisant l'approximation de trajectoire classique est limitée à basse énergie.

La dépendance empirique de  $\Delta$  avec la taille  $n$  de l'agrégat est présentée en échelle logarithmique, par la figure 6.10 pour chacun des systèmes collisionnels.

La largeur du continuum décroît exponentiellement pour les petites tailles et atteint une valeur quasiment constante à partir d'agrégats d'une vingtaine d'atomes. Pour le couple  $Li_nK$ , on observe que  $\Delta$  recommence à croître à partir de  $n = 50$ . Ce comportement peut s'expliquer par le fait que pour ces tailles d'agrégat, les données expérimentales sont peu nombreuses et ont été effectuées à très basse énergie, domaine dans lequel l'approximation de trajectoire classique, utilisée pour le développement du modèle, n'est plus valable.

Le continuum semi-infini représente les états accessibles par l'électron échangé lorsqu'il arrive sur l'agrégat, il semble naturel de lier sa largeur  $\Delta$  au potentiel d'ionisation de ce dernier, pouvant être déterminé grâce à l'expression (6.2) et aux données du tableau 6.1. Le potentiel d'ionisation décroît lorsque la taille de l'agrégat augmente mais, quel que soit le couple agrégat-atome, la variation se fait autour de valeurs de l'ordre de  $10^{-1} u.a.$ , nettement inférieures aux valeurs de  $\Delta$  déterminées empiriquement. L'écart est d'autant plus important que l'on considère des agrégats de petite taille. Pour les gros agrégats, le paramètre  $\Delta$  reste au minimum cinq fois supérieur au potentiel d'ionisation dans les collisions lithium-césium. Il sera sans doute intéressant de considérer les valeurs raisonnables de  $\Delta$  et, dans ce cadre, de déterminer empiriquement les valeurs de  $V^2(t)/\beta$  nécessaires à l'ajustement des courbes théoriques aux points expérimentaux, pour voir ce qu'il en est.

## 6.4 Discussion

Nous avons remarqué au paragraphe 6.3 que les valeurs de sections efficaces théoriques diffèrent sensiblement d'un système collisionnel à un autre. Cependant ces différences ne reproduisent pas les observations expérimentales, ce qui explique les grandes différences entre les valeurs de  $\Delta$  déterminées empiriquement pour chaque couple agrégat-atome.

Les écarts dans les distances internucléaires  $R_p$  des différents systèmes sont pour une part importante à l'origine des différences dans les valeurs des



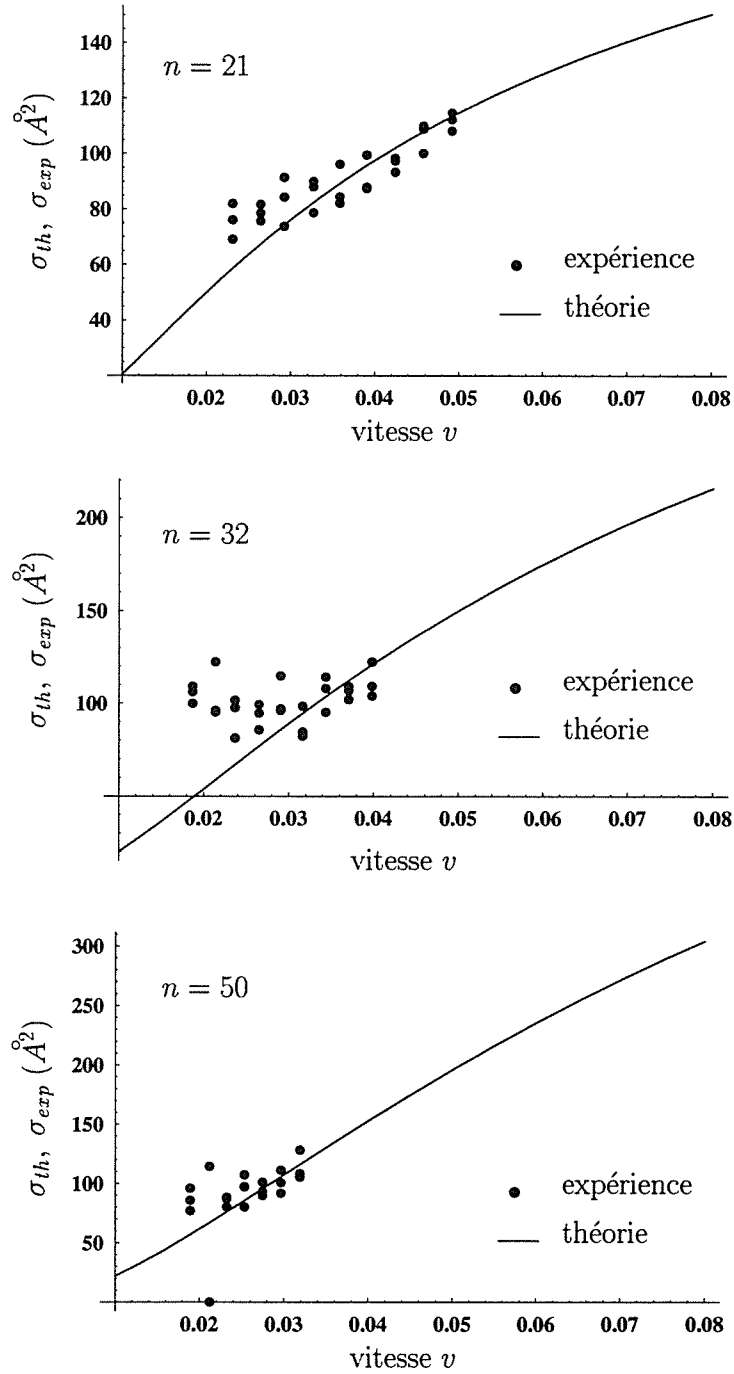


FIG. 6.7 – Sections efficaces théoriques et expérimentales d'échange de charge du couple  $Li_n Cs$  en fonction de la vitesse  $v$  de collision pour les trois tailles  $n = 21$ ,  $n = 32$  et  $n = 50$ .

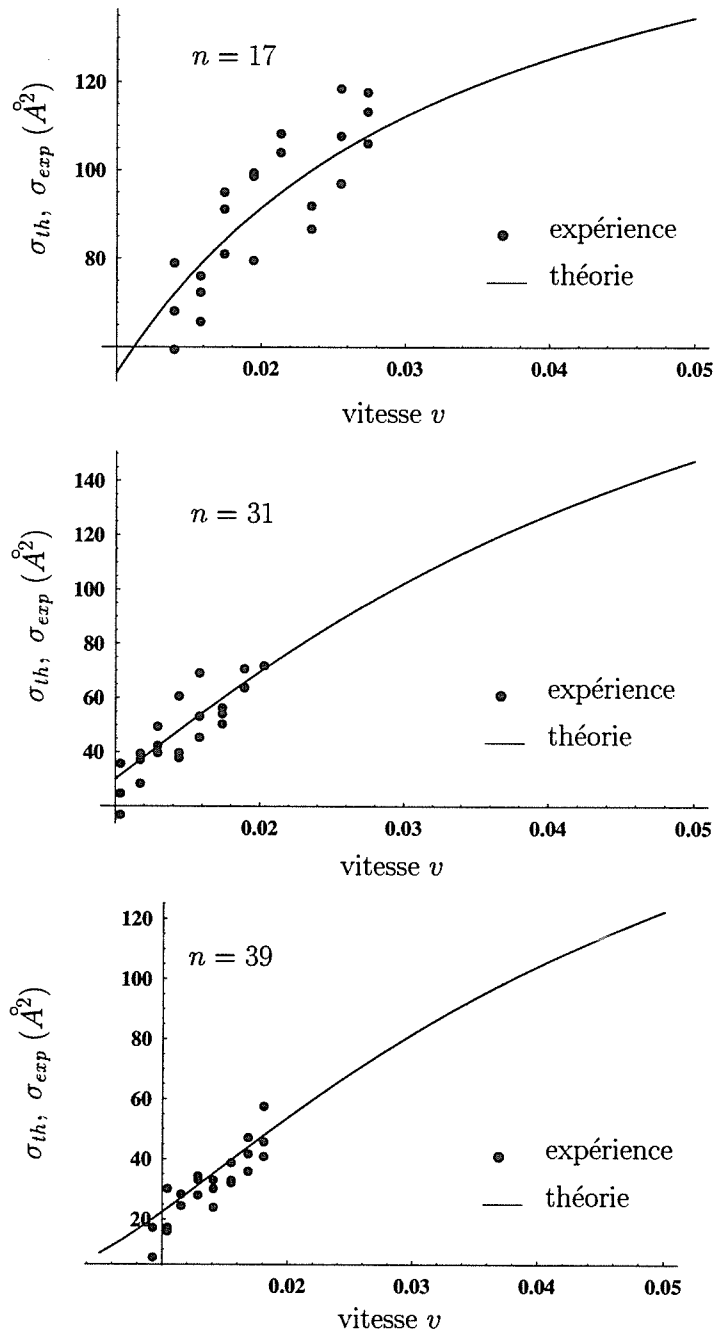


FIG. 6.8 – Sections efficaces théoriques et expérimentales d'échange de charge du couple  $Na_n C_s$  en fonction de la vitesse  $v$  de collision pour les trois tailles  $n = 17$ ,  $n = 31$  et  $n = 39$ .

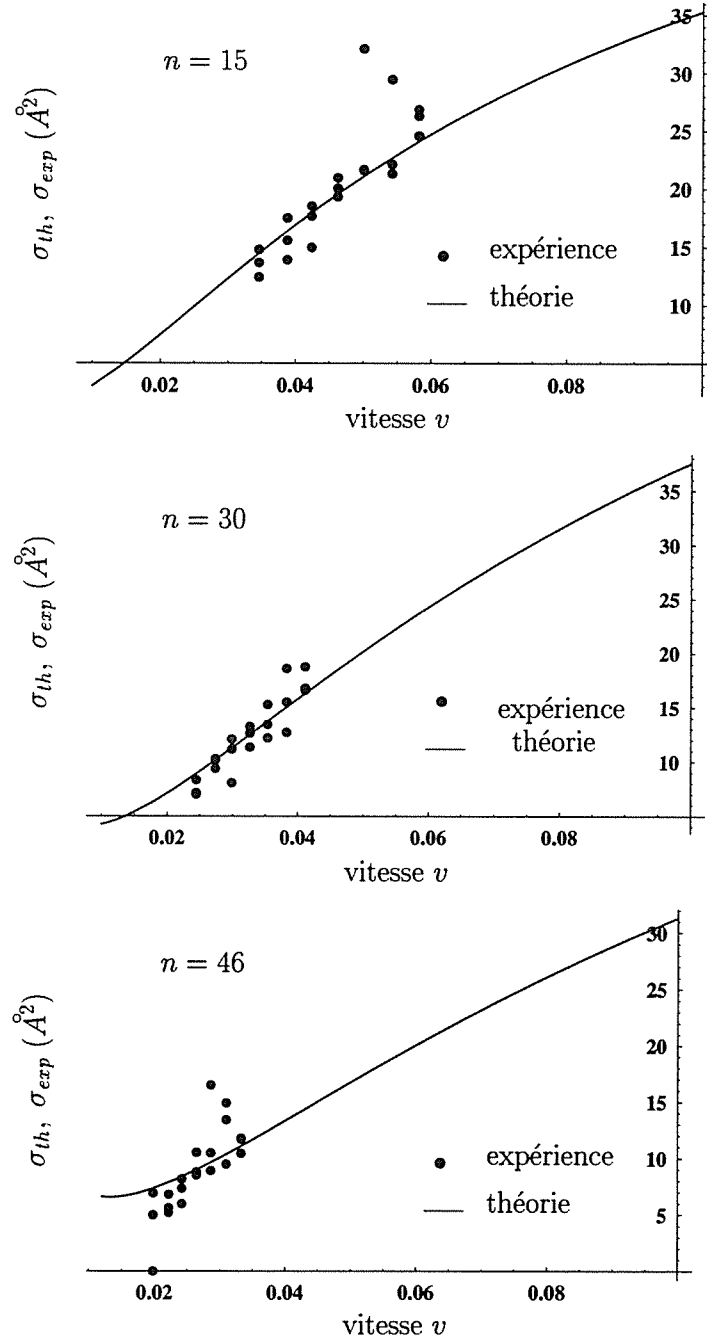


FIG. 6.9 – Sections efficaces théoriques et expérimentales d'échange de charge du couple  $Li_n K$  en fonction de la vitesse  $v$  de collision pour les trois tailles  $n = 15$ ,  $n = 30$  et  $n = 46$ .

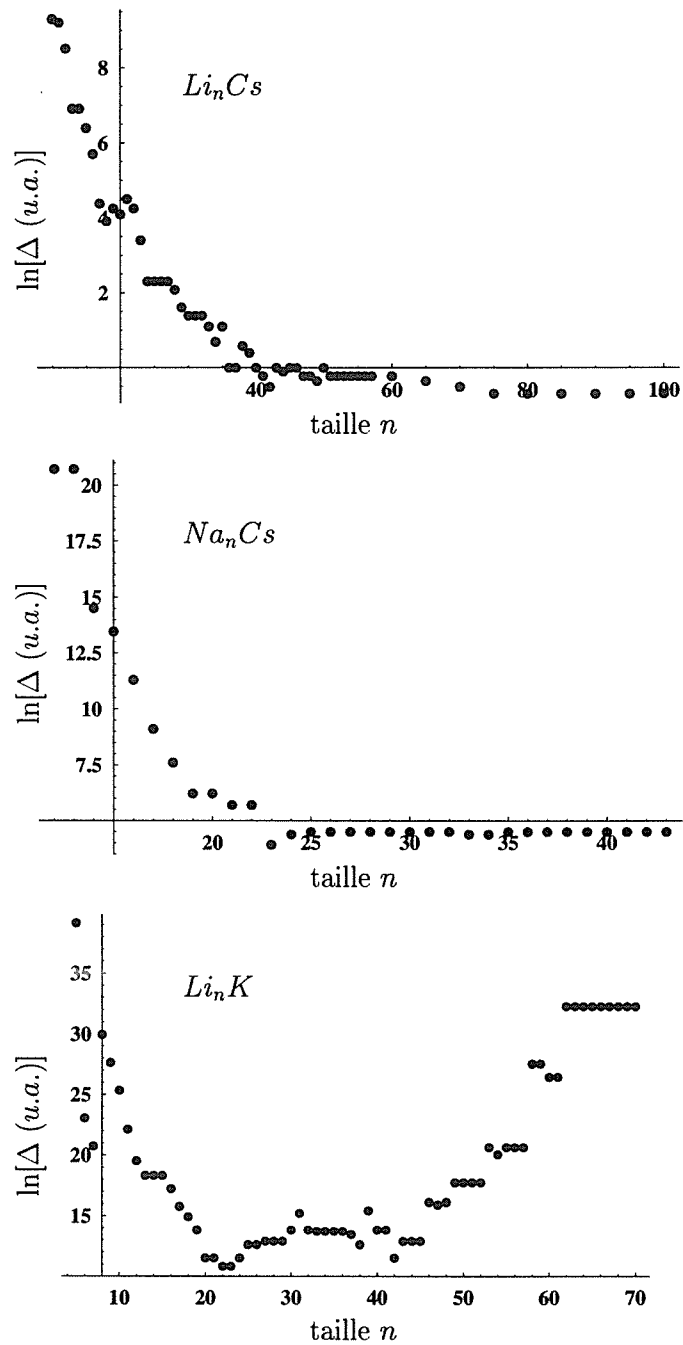


FIG. 6.10 – Dépendance empirique de la largeur du continuum, en échelle logarithmique, avec le nombre d'atomes de l'agrégat, permettant la coïncidence des résultats expérimentaux et théoriques respectivement présentés par les figures 6.7, 6.8 et 6.9 pour les systèmes (a)  $Li_nCs$ , (b)  $Na_nCs$  et (c)  $Li_nK$ .

sections efficaces théoriques correspondantes. En particulier, lorsque la section efficace du couple  $Na_nCs$  est calculée avec la distance internucléaire  $R_p(Li_nCs)$ , les valeurs obtenues deviennent comparables à celles du système  $Li_nCs$ , comme c'est le cas expérimentalement.

Il semble donc nécessaire d'affiner la détermination de la distance internucléaire de réaction qui influe fortement sur les valeurs de section efficace. Ceci entraînerait la correction des largeurs de bande  $\Delta$  et pourrait les amener à coïncider avec les potentiels d'ionisation, au moins pour les gros agrégats.

Les modèles que nous avons développés utilisent les approximations de trajectoire classique et de vitesse constante dont l'application est limitée à basse énergie. Or les résultats expérimentaux avec lesquels nous comparons les calculs ont été obtenus pour des vitesses de collision relativement basses. D'autres mesures dans une gamme de vitesses plus importantes permettraient également d'affiner les valeurs de  $\Delta$  déterminées empiriquement.

La figure 6.11 présente le comportement de la section efficace théorique d'échange de charge à grande vitesse, prévue par le modèle de couplage exponentiel pour chacun des couples (a)  $Li_nCs$ , (b)  $Na_nCs$  et (c)  $Li_nK$ .

Les trois courbes croissent rapidement avec l'augmentation de la vitesse pour les petites valeurs de celle-ci, présentent un maximum dont la position ne dépend ni de la taille de l'agrégat ni du système collisionnel étudié, puis décroissent lentement à grande vitesse. La position du maximum augmente avec la largeur  $\Delta$  du continuum. Là encore, des mesures de section efficace à plus haute énergie conduisant à l'observation de ce maximum permettrait de déterminer avec davantage de précision la valeur de  $\Delta$ .

Par ailleurs, nous pouvons remarquer que les sections efficaces théoriques des systèmes  $Li_nCs$  et  $Na_nCs$  semblent plus proches à grande vitesse qu'elles ne le sont à petite vitesse. Le rapport des sections efficaces de ces deux systèmes tend effectivement vers un lorsque la vitesse de collision et la taille de l'agrégat augmentent.

Ceci confirme que le modèle de couplage exponentiel est inadapté à la description des collisions à basse énergie et mettant en jeu de petits agrégats. La limitation à basse vitesse vient de l'approximation de trajectoire classique. L'inaptitude du modèle à décrire les petits agrégats vient plutôt du fait que l'on considère la bande d'états électroniques accessibles comme un continuum. Cette approximation est d'autant plus justifiée que le spectre de l'agrégat est dense, ce qui est de moins en moins le cas lorsque la taille de l'agrégat diminue. Cette caractéristique du modèle est renforcée par le fait que nous utilisons, afin de déterminer le potentiel d'ionisation de l'agrégat,

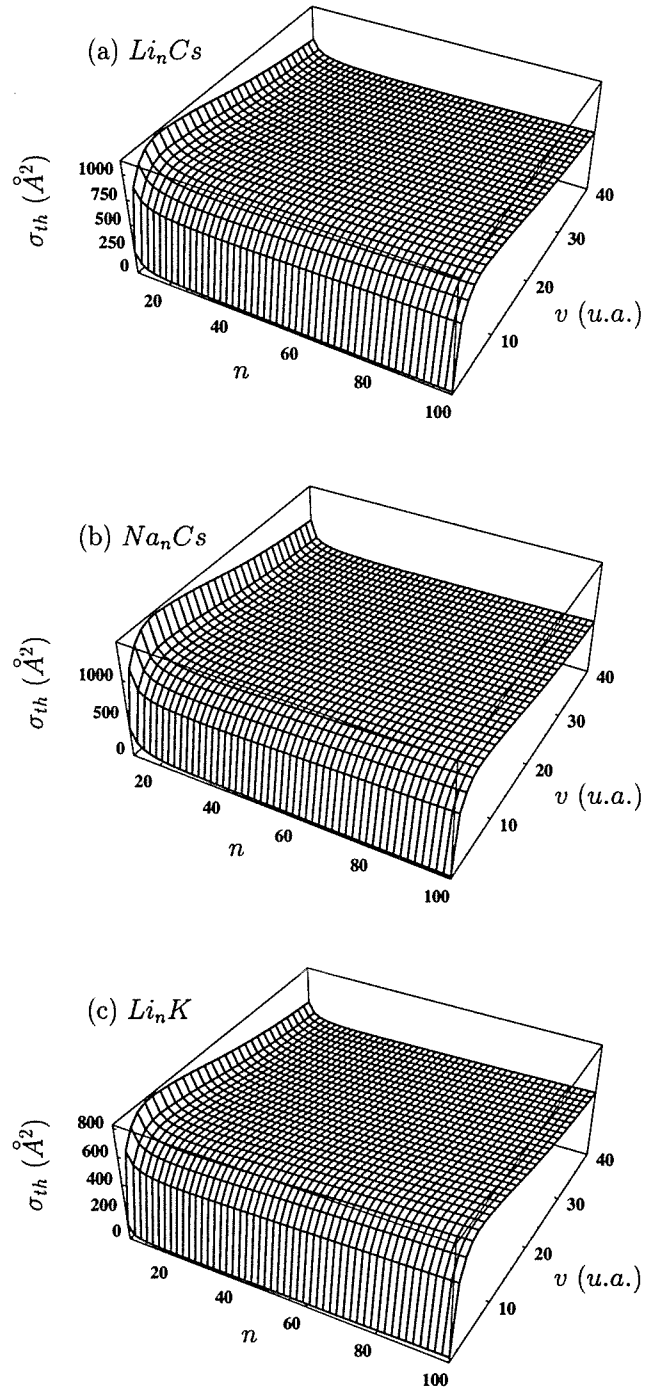


FIG. 6.11 – Comportement des sections efficaces théoriques d'échange de charge à grande vitesse  $v$  de collision pour les systèmes collisionnels (a)  $Li_nCs$ , (b)  $Na_nCs$  et (c)  $Li_nK$ .

la relation (6.2) issue du modèle de la goutte liquide, également inadapté aux agrégats de petite taille.





## Chapitre 7

### Conclusion

Dans cette seconde partie, nous avons modélisé la collision d'un agrégat et d'un atome d'alcalins par l'interaction d'un niveau avec un continuum semi-infini.

Deux variantes de ce modèle ont été développées permettant de décrire les collisions résonnantes et non-résonnantes, respectivement par le croisement linéaire du niveau et du continuum couplés par un terme constant et par le couplage exponentiel du niveau et du continuum séparés d'une énergie constante.

Pour chacune de ces variantes, l'état du système est déterminé tout d'abord sous une forme permettant son calcul numérique pour toutes les valeurs des paramètres, puis analytiquement pour les grandes valeurs du temps de collision, permettant ainsi de souligner simplement le comportement asymptotique.

L'évolution temporelle de la population du niveau présente des caractéristiques très différentes selon la dynamique considérée.

Dans le cas des collisions résonnantes, la population exhibe une décroissance exponentielle ralentie par rapport à celle prévue par la règle d'Or de Fermi dans le cas d'un couplage avec un continuum. Ce phénomène est la conséquence directe de l'interaction du niveau avec le bord du continuum semi-infini.

Pour les collisions non-résonnantes, la population présente des oscillations à la fréquence de Rabi, caractéristique typique des processus cohérents à faible défaut d'énergie. Ces oscillations disparaissent avec l'augmentation de ce paramètre. De plus, la décroissance de la population du niveau est rapidement supprimée au profit d'un comportement asymptotique constant. Ce phénomène est là aussi dû à la présence de la limite inférieure du continuum mais également à la forme exponentielle du couplage.

Afin de confronter les résultats des modèles à des données expérimentales, il est nécessaire de lier les paramètres théoriques et expérimentaux.

En particulier, le couplage du niveau et du continuum semi-infini est directement associé à la probabilité de transfert par effet tunnel de l'électron échangé. La détermination de cette probabilité se fait en tenant compte de la polarisation de l'agrégat à l'approche de l'électron échangé.

Le comportement avec la taille des agrégats, des sections efficaces théoriques d'échange de charge, calculées à partir de la probabilité de transition niveau-continuum semi-infini, diffèrent d'un modèle à l'autre.

Le modèle de croisement linéaire prévoit une croissance de la section efficace avec la taille alors que le modèle de couplage exponentiel prédit une décroissance rapide pour les petites tailles suivie d'un comportement constant en très bon accord qualitatif avec les observations expérimentales effectuées au Laboratoire Aimé Cotton.

La lente augmentation de la section efficace avec la vitesse est elle aussi reproduite par le modèle de couplage exponentiel. Cependant les écarts entre les valeurs de sections efficaces expérimentales des différents systèmes ne sont pas correctement reproduits par la théorie.

Différents indices montrent que les modèles développés possèdent des défaillances à basse énergie de collision et dans le domaine des petits agrégats. Ces limites sont les conséquences respectives de l'approximation de trajectoire classique à vitesse constante et du traitement du spectre de l'agrégat comme un continuum.

De nouvelles expériences à plus grande vitesse de collision permettraient de tester la validité du modèle à haute énergie. Celui-ci prévoit lorsque la vitesse de collision augmente, une croissance rapide de la section efficace jusqu'à un maximum puis une décroissance lente.

Lors d'une collision atome-agrégat, nous savons [88] que de l'énergie peut-être transférée à l'agrégat, conduisant à sa fragmentation. Le modèle d'interaction niveau-bande semble confirmer l'importance de ce phénomène puisque le fait de considérer les états électroniques excités de l'agrégat permet de reproduire les tendances observées expérimentalement.

Le modèle de couplage exponentiel tel qu'il a été développé permet de déterminer la probabilité globale d'échange de l'électron mais pas l'état d'énergie sur lequel il est transféré. L'étape suivante est donc de décrire précisément l'état énergétique de l'agrégat afin de comprendre l'importance de son excitation.

Des études théoriques ont déjà été menées sur la description de la fragmenta-

---

tion après une réaction d'échange de charge lors des collisions  $H^+ + Na_{20+q}^q$ ,  $q = -1, 0, 1, 2$  [89],  $Li_{31}^{2+} + Cs$  [90] et  $Na_n^+ + Cs$ ,  $n = 4 \rightarrow 11$  [91].



# Chapitre 8

## Annexes

### Annexe A'

Les fonctions d'onde électroniques  $\varphi_{k,\vec{R}}(\{\vec{r}_i\})$  sont de symétrie bien déterminée par rapport à l'échange des noyaux ou à l'inversion des électrons par rapport au centre géométrique de l'axe internucléaire, c'est à dire respectivement par les transformations  $\vec{R} \rightarrow -\vec{R}$  et  $\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i$ . Ainsi,

$$\varphi_{k,-\vec{R}}(\{\vec{r}_i\}) = \lambda_{k,R} \varphi_{k,\vec{R}}(\{\vec{r}_i\}), \quad (8.1)$$

$$\varphi_{k,\vec{R}}(\vec{r}_1, \dots, -\vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = \lambda_{k,i} \varphi_{k,\vec{R}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$$

où  $\lambda_{k,R}, \lambda_{k,i} = \mp 1$  selon que  $\varphi_{k,\vec{R}}(\{\vec{r}_i\})$  est symétrique ou antisymétrique. En terme d'opérateurs parité, les relations (8.1) s'écrivent

$$P_{\vec{R}} |\varphi_{k,\vec{R}}\rangle = \lambda_{k,R} |\varphi_{k,\vec{R}}\rangle, \quad (8.2)$$

$$P_{\vec{r}_i} |\varphi_{k,\vec{R}}\rangle = \lambda_{k,i} |\varphi_{k,\vec{R}}\rangle$$

où  $P_{\vec{R}}$  et  $P_{\vec{r}_i}$  sont les opérateurs parité, respectivement dans l'échange des noyaux et dans l'inversion des électrons par rapport au centre de l'axe internucléaire.

Les opérateurs  $\vec{\nabla}_R$  et  $\vec{\nabla}_i$  sont antisymétriques, respectivement lors des transformations  $\vec{R} \rightarrow -\vec{R}$  et  $\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i$ , ce qui signifie qu'ils anticommulent chacun avec leur opérateur parité respectif. Ainsi,

$$P_{\vec{R}} \vec{\nabla}_R + \vec{\nabla}_R P_{\vec{R}} = \vec{0}, \quad (8.3)$$

$$P_{\vec{r}_i} \vec{\nabla}_i + \vec{\nabla}_i P_{\vec{r}_i} = \vec{0}.$$

Calculons la projection des équations (8.3) entre les états  $\varphi_{k,\vec{R}}$  et  $\varphi_{l,\vec{R}}$ . Les opérateurs parité  $P_{\vec{R}}$  et  $P_{\vec{r}_i}$  étant auto-adjoints, on trouve, grâce aux relations (8.2)

$$(\lambda_{k,R} + \lambda_{l,R}) \langle \varphi_{k,\vec{R}} | \vec{\nabla}_R | \varphi_{l,\vec{R}} \rangle = \vec{0}, \quad (8.4)$$

$$(\lambda_{k,i} + \lambda_{l,i}) \langle \varphi_{k,\vec{R}} | \vec{\nabla}_i | \varphi_{l,\vec{R}} \rangle = \vec{0}.$$

Si  $k \neq l$ , on ne peut rien déduire, par contre si  $k = l$ , alors

$$\langle \varphi_{l,\vec{R}} | \vec{\nabla}_R | \varphi_{l,\vec{R}} \rangle = \vec{0}, \quad (8.5)$$

$$\langle \varphi_{l,\vec{R}} | \vec{\nabla}_i | \varphi_{l,\vec{R}} \rangle = \vec{0}.$$

De même, la multiplication à droite par  $\vec{\nabla}_j$ , des équations (8.3) et leur projection entre les états  $\varphi_{k,\vec{R}}$  et  $\varphi_{l,\vec{R}}$  conduit à

$$(\lambda_{k,R} + \lambda_{l,R}) \langle \varphi_{k,\vec{R}} | \vec{\nabla}_R \cdot \vec{\nabla}_j | \varphi_{l,\vec{R}} \rangle = 0, \quad (8.6)$$

$$(\lambda_{k,i} + \lambda_{l,i}) \langle \varphi_{k,\vec{R}} | \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j | \varphi_{l,\vec{R}} \rangle = 0$$

où nous avons utilisé le fait que les opérateurs  $P_{\vec{R}}$  et  $P_{\vec{r}_i}$  commutent avec  $\vec{\nabla}_j$ . Lorsque  $k = l$ , nous pouvons conclure que

$$\langle \varphi_{l,\vec{R}} | \vec{\nabla}_R \cdot \vec{\nabla}_j | \varphi_{l,\vec{R}} \rangle = 0, \quad (8.7)$$

$$\langle \varphi_{l,\vec{R}} | \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j | \varphi_{l,\vec{R}} \rangle = 0.$$

## Annexe B'

Nous admettons le résultat

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(\xi + \delta)^2}{\eta}\right) d\xi = \sqrt{\pi \eta} \quad (8.8)$$

où  $\eta$ ,  $\xi$ , et  $\delta$  sont des paramètres réels.

Afin d'évaluer une intégrale de la forme

$$\mathcal{J} = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(i \frac{(\xi + \delta)^2}{\eta}\right) d\xi, \quad (8.9)$$

on effectue les changements de variables  $\xi = e^{i\frac{\pi}{4}} \xi'$  et  $\delta = e^{i\frac{\pi}{4}} \delta'$ ,  $\mathcal{J}$  devient alors

$$\mathcal{J} = e^{i\frac{\pi}{4}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(\xi' + \delta')^2}{\eta}\right) d\xi' \quad (8.10)$$

et peut donc être évaluée grâce à la relation (8.8), ainsi

$$\mathcal{J} = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(i\frac{(\xi + \delta)^2}{\eta}\right) d\xi = e^{i\frac{\pi}{4}} \sqrt{\pi \eta}. \quad (8.11)$$

## Annexe C'

Le wronskien  $\mathcal{W}$  de deux fonctions  $f$  et  $g$  est défini par [27](f)  $\mathcal{W}\{f, g\} = fg' - f'g$ . Le wronskien des fonctions  $z^\nu J_\nu(z)$  et  $z^\nu J_{-\nu}(z)$ , où  $J_{\mp\nu}(z)$  sont les fonctions de Bessel du premier genre, s'écrit donc

$$\mathcal{W}\{z^\nu J_\nu(z), z^\nu J_{-\nu}(z)\} = z^{2\nu} [J_\nu(z) J'_{-\nu}(z) - J_{-\nu}(z) J'_\nu(z)]. \quad (8.12)$$

D'après la propriété (4.13) des fonctions de Bessel,  $\mathcal{W}$  devient

$$\mathcal{W}\{z^\nu J_\nu(z), z^\nu J_{-\nu}(z)\} = z^{2\nu} [J_\nu(z) J_{-(\nu+1)}(z) + J_{-\nu}(z) J_{\nu+1}(z)]. \quad (8.13)$$

## Annexe D'

Soit une intégrale  $\mathcal{J}$  définie par

$$\mathcal{J} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\Xi(\xi)} d\xi. \quad (8.14)$$

D'après l'approximation de phase stationnaire ou du point col [56](c), la contribution principale à l'intégrale  $\mathcal{J}$  vient du point  $\xi_0$  où  $\Xi'(\xi_0) = 0$ .

La fonction  $\Xi(\xi)$  peut être développée au voisinage du point  $\xi_0$  sous la forme

$$\Xi(\xi) = \Xi(\xi_0) + \frac{1}{2} \Xi''(\xi_0) (\xi - \xi_0)^2 + \dots \quad (8.15)$$

En ne gardant que les deux premiers termes du développement (8.15), l'intégrale  $J$  devient

$$J = e^{\Xi(\xi_0)} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{1}{2} \Xi''(\xi_0) (\xi - \xi_0)^2\right) d\xi. \quad (8.16)$$

Cette intégrale converge à la condition que  $\Xi''(\xi_0) < 0$ , dans ce cas,  $J$  est évaluée en utilisant l'annexe B', on trouve

$$J = \sqrt{2\pi} \frac{\exp[\Xi(\xi_0)]}{\sqrt{|\Xi''(\xi_0)|}}. \quad (8.17)$$

Afin de pouvoir utiliser l'approximation de phase stationnaire dans l'expression (5.71), le contour d'intégration  $\mathcal{C}$ , figure 5.5 doit être déformé de manière à varier de  $-\infty$  à  $+\infty$ . Ainsi la branche située dans le demi-plan complexe supérieur est amenée le long de l'axe réel, de sorte que la relation (8.17) est valable.

## Annexe E'

D'après la définition

$$\Gamma(z) = \lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{n!}{z(z+1)\dots(z+n)} n^z, \quad (8.18)$$

une fonction  $\Gamma(z)$  possède des singularités à chaque point  $z = -n$  où  $n$  est un entier positif ou nul.

En utilisant le théorème des résidus,[27](i), [80] on détermine que

$$\int_{\mathcal{C}} \frac{n^z}{z(z+1)\dots(z+n)} dz = 2i\pi \left( \frac{1}{n!} - \frac{1}{n!} + \frac{1}{2n^2(n-2)!} - \frac{1}{3!n^3(n-3)!} + \dots \right) \quad (8.19)$$

où  $\mathcal{C}$  est un contour englobant les singularités  $z = -n$ .

Ainsi d'après la définition (8.18), l'intégrale selon ce contour de la fonction  $\Gamma(z)$  est donnée par

$$\int_{\mathcal{C}} \Gamma(z) dz = 2i\pi \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-1)^k}{k!}. \quad (8.20)$$



## Annexe F'

Lors du calcul de  $E$ , nous cherchons à déterminer l'énergie de répulsion coulombienne entre l'agrégat et l'atome tous deux positivement chargés.

Pour la détermination de  $U(r)$ , nous sommes intéressés par l'énergie d'interaction électrostatique entre l'électron échangé et d'une part l'atome, d'autre part l'agrégat, tous deux chargés.

Dans ces deux cas, nous considérons la polarisation de l'agrégat par l'électron ou l'électron et l'atome, grâce à la méthode des charges images [87].

Le principe de cette méthode est le suivant, soit un agrégat métallique neutre de rayon  $R_a$ , en présence d'une charge ponctuelle  $q$  située à une distance  $r$ , l'agrégat se polarise, ce qui signifie qu'il apparaît à sa surface une distribution de charge, dipolaire dans ce cas.

Cette polarisation est modélisée par l'introduction de deux charges images  $q' = q R_a/r$  et  $-q'$ , la première est située au centre de l'agrégat, l'autre à la distance  $(r^2 - R_a^2) / r$  de la charge  $q$ .

Le calcul de l'interaction électrostatique entre la charge  $q$  et l'agrégat se fait alors en sommant la contribution des interactions des charges ponctuelles  $q$  et  $q'$  d'une part,  $q$  et  $-q'$  d'autre part. Lorsque l'agrégat est ionisé, sa charge est ajoutée à la charge image  $q'$  située au centre de l'agrégat.

### Calcul de $E$

Pour le calcul de  $E$ , l'agrégat et l'atome, séparés d'une distance  $R_p$ , portent chacun une charge  $q$ . Les charges images créées par l'atome sont  $q' = q R_a / R_p$  et  $-q'$ , respectivement situées au centre de l'agrégat et à la distance  $(R_p^2 - R_a^2) / R_p$  de l'atome.

La répulsion coulombienne entre l'agrégat et l'atome est donc la somme des énergies d'interaction de la charge  $q$  de l'atome avec les charges ponctuelles  $q + q'$  et  $-q'$  respectivement situées à la distance  $R_p$  et  $(R_p^2 - R_a^2) / R_p$  de l'atome. Cette énergie s'écrit donc

$$- \frac{R_p + R_a}{R_p^2} + \frac{R_a}{R_p^2 - R_a^2}. \quad (8.21)$$

### Calcul de $U(r)$

L'échange de charge, s'il a lieu, s'effectue lorsque l'atome et l'agrégat sont séparés de la distance  $R_p$  considérée comme constante pendant toute la durée du transfert de l'électron.

Le potentiel d'interaction électrostatique  $U_{at}$  entre l'électron et l'atome, con-

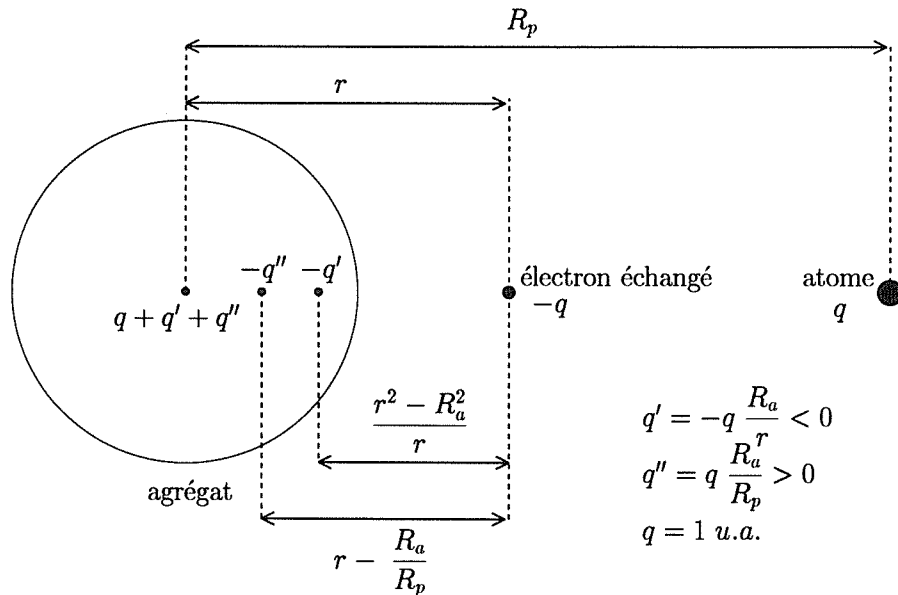


FIG. 8.1 – Modélisation, par la méthode des charges images, de la polarisation d'un agrégat de charge  $q$  par un atome de charge  $q$  et un électron  $-q$ .

sidéré comme ponctuel, lorsqu'ils sont séparés d'une distance  $R_p - r$  est donné en unités atomiques par

$$U_{at} = - \frac{1}{R_p - r}. \quad (8.22)$$

L'agrégat, qui porte une charge  $q$ , est polarisé non seulement par l'électron échangé de charge  $-q$ , situé à la distance  $r$ , mais également par l'atome ionisé de charge  $q$  et situé à la distance  $R_p$ .

Comme cela est schématisé sur la figure 8.1, les charges images créées par l'électron sont  $q' = -q R_a/r$  et  $-q'$  respectivement situées au centre de l'agrégat et à la distance  $(r^2 - R_a^2)/r$  de l'électron.

Les charges images créées par l'atome sont  $q'' = q R_a/R_p$  et  $-q''$  respectivement situées au centre de l'agrégat et à la distance  $(R_p^2 - R_a^2)/R_p$  de l'atome.

Le potentiel d'interaction électrostatique  $U_{ag}$  entre l'électron et l'agrégat est donc donné par la somme des interactions d'une charge ponctuelle  $-q$  avec les charges  $-q'$ ,  $-q''$  et  $q + q' + q''$  respectivement situées aux distances  $\frac{r^2 - R_a^2}{r}$ ,  $r - \frac{R_a^2}{R_p}$  et  $r$  de la charge  $-q$  de l'électron échangé. Ainsi  $U_{ag}$  est donné par

---

$$U_{ag} = R_a \left( -\frac{1}{r^2 - R_a^2} + \frac{1}{rR_p - R_a^2} + \frac{1}{r^2} - \frac{1}{rR_p} \right) - \frac{1}{r}. \quad (8.23)$$



## Et après . . .

Après ces études de la diffusion sur un agrégat, soit d'une onde électromagnétique, soit d'un atome, qui ont mis en évidence l'importance de la présence d'impuretés sur la diffusion de la lumière et les conséquences de la présence du bord d'un continuum sur l'interaction avec un atome, je pars vers d'autres horizons et d'autres systèmes complexes . . . les cristaux photoniques, afin d'enrichir mon expérience de recherche.

Le dépaysement géographique et culturel sera sans aucun doute total, c'est donc dans le domaine scientifique que se fera la continuité, en effet, comme nous l'avons évoqué en introduction, les systèmes complexes possèdent de nombreux points communs. Ainsi, le rôle des impuretés et des limites de continuum est également important dans le comportement des cristaux photoniques.

Les cristaux photoniques sont des structures bi- ou tridimensionnelles, dont l'indice de réfraction varie périodiquement. Tout comme la densité d'états électroniques d'un semi-conducteur, le spectre des ondes électromagnétiques pouvant se propager dans un cristal photonique possède des bandes interdites.

Lorsqu'une impureté vient troubler la périodicité de la structure, les bandes interdites peuvent être peuplées par un nombre fini de modes pouvant maintenant se propager.

Par ailleurs, lorsqu'un atome excité à deux niveaux est couplé à un cristal photonique, si la fréquence de la transition atomique se trouve dans une bande interdite du cristal, l'atome reste, en théorie indéfiniment, dans son état excité.

Toutefois si la fréquence de transition est proche du bord de la bande autorisée alors des échanges d'énergie peuvent survenir entre l'atome et le cristal photonique.

C'est donc dans ce domaine que va se poursuivre mon exploration des propriétés des systèmes complexes.



# Bibliographie

- [1] G. Mie, *Ann. Physik* **3**, 25 (1908).
- [2] P. Chýlek, J. T. Kiehl et M. K. W. Ko, *Phys. Rev. A* **18**, 2229 (1978).
- [3] K. H. Fung, I. N. Tang et H. R. Munkelwitz, *Appl. Opt.* **26**, 1282 (1987).
- [4] F. M. Bréon, D. Tanré et S. Generoso, *Science* **295**, 834 (2002).
- [5] A. A. Shvetsov, *Proceedings of the 4th International Kharkov Symposium, "Physics and Engineering of Millimeter and Sub-Millimeter Waves"* **1**, 454 (2001).
- [6] S. Platnick, J. Y. Li, M. D. King, H. Gerber et P. V. Hobbs, *J. Geoph. Res.* **106**, 15185 (2001).
- [7] S. Uetake et K. Hakuta, *Proceedings of the SPIE-The International Society for Optical Engineering* **4270**, 19 (2001).
- [8] P. Chýlek, *J. Opt. Soc. Am. A* **7**, 1609 (1990).
- [9] S. Uetake, R. S. D. Sihombing et K. Hakuta, *Opt. Lett.* **27**, 421 (2001).
- [10] G. Kurizki et A. Nitzan, *Phys. Rev. A* **38**, 267 (1988).
- [11] V. M. Akulin et G. Kurizki, *Phys. Lett. A* **174**, 267 (1993).
- [12] T. A. Bashkatova, A. N. Bashkatova, V. I. Kochubey et V. V. Tuchin, *Proceedings of the SPIE-The International Society for Optical Engineering* **4241**, 247 (2001).
- [13] N. L. Larionova et I. L. Maksimova, *Proceedings of the SPIE-The International Society for Optical Engineering* **4242**, 100 (2001).
- [14] T. Yamada, T. Sugimoto, Y. Higashiyama, M. Takeishi et T. Aoki, *Conference Record of 2001 IEEE Industry Applications Conference, 36th IAS Annual Meeting* **3**, 1530 (2001).
- [15] E. Wigner, *Ann. Math.* **53**, 36 (1951).
- [16] M. L. Mehta, *Random Matrices and the Statistical Theory of Energy Levels*, Academic Press, New-York (1967).
- [17] C. E. Porter, *Statistical Theories of Spectra: Fluctuations*, Academic Press, New-York (1965).
- [18] K. Efetov, *Supersymmetry in Disorder and Chaos*, Cambridge University Press (1997).

- [19] J. Imry, Introduction to Mesoscopic Physics, Oxford University Press, Oxford (1997).
- [20] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, A. Sarfati et V. M. Akulin, Phys. Rev. A **51**, 3902 (1995),  
V. M. Akulin, C. Bréchnignac et A. Sarfati, Phys. Rev. Lett. **75**, 220 (1995).
- [21] V. M. Akulin, C. Bréchnignac et A. Sarfati, Phys. Rev. B **55**, 1372 (1997),  
V. M. Akulin, E. Borsella, G. Onida, O. Pulci et A. Sarfati, Phys. Rev. B **57**, 6514 (1998).
- [22] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos et J. Ph. Roux, Phys. Rev. B **47**, 2271 (1993).
- [23] M. Born et E. Wolf, Principles of Optics, Pergamon Press, London (1959),  
(a) page 60, §1.6.4, Eq.(55),  
(b) page 37, §1.5.1, Eq.(8),  
(c) page 473, §9.4, Eq.(9),  
(d) page 657, §13.5.3,  
(e) page 660, §13.5.3, Eq.(116),  
(f) page 647, §13.5.1, Eqs.(74) et (76).
- [24] J. Pedersen, S. Bjørnholm, J. Borggreen, K. Hansen, T. P. Martin et H. D. Rasmussen, Nature **353**, 733 (1991).
- [25] R. Balian and C. Bloch, Ann. Phys. **69**, 76-160 (1972).
- [26] H. C. van de Hulst, Light Scattering by Small Particles, Dover Publication, Inc. New-York (1981).
- [27] G. Arfken, Mathematical Methods for Physicists, second edition, Academic Press, New-York, International Edition (1970),  
(a) page 559, Eq.(12.83),  
(b) page 482, Eq.(11.22),  
(c) page 541, Table(12.1) et page 559 Eq.(12.84),  
(d) page 450, § 10.1, Eqs. (10.2) et (10.23),  
(e) page 515, § 11.6, Eq. 11.131,  
(f) page 482, § 11.1, Eq. 11.22,  
(g) page 481, § 11.1, Eqs. 11.18 et 11.21,  
(h) page 451, § 10.1, Eq.10.5,  
(i) page 403, § 8.5, Eq. 8.52,  
(j) page 518, § 11.6, Eq. 11.144,  
(k) page 632, § 13.4,  
(l) page 350,  
(m) page 450, § 10.1, Eq. 10.2.

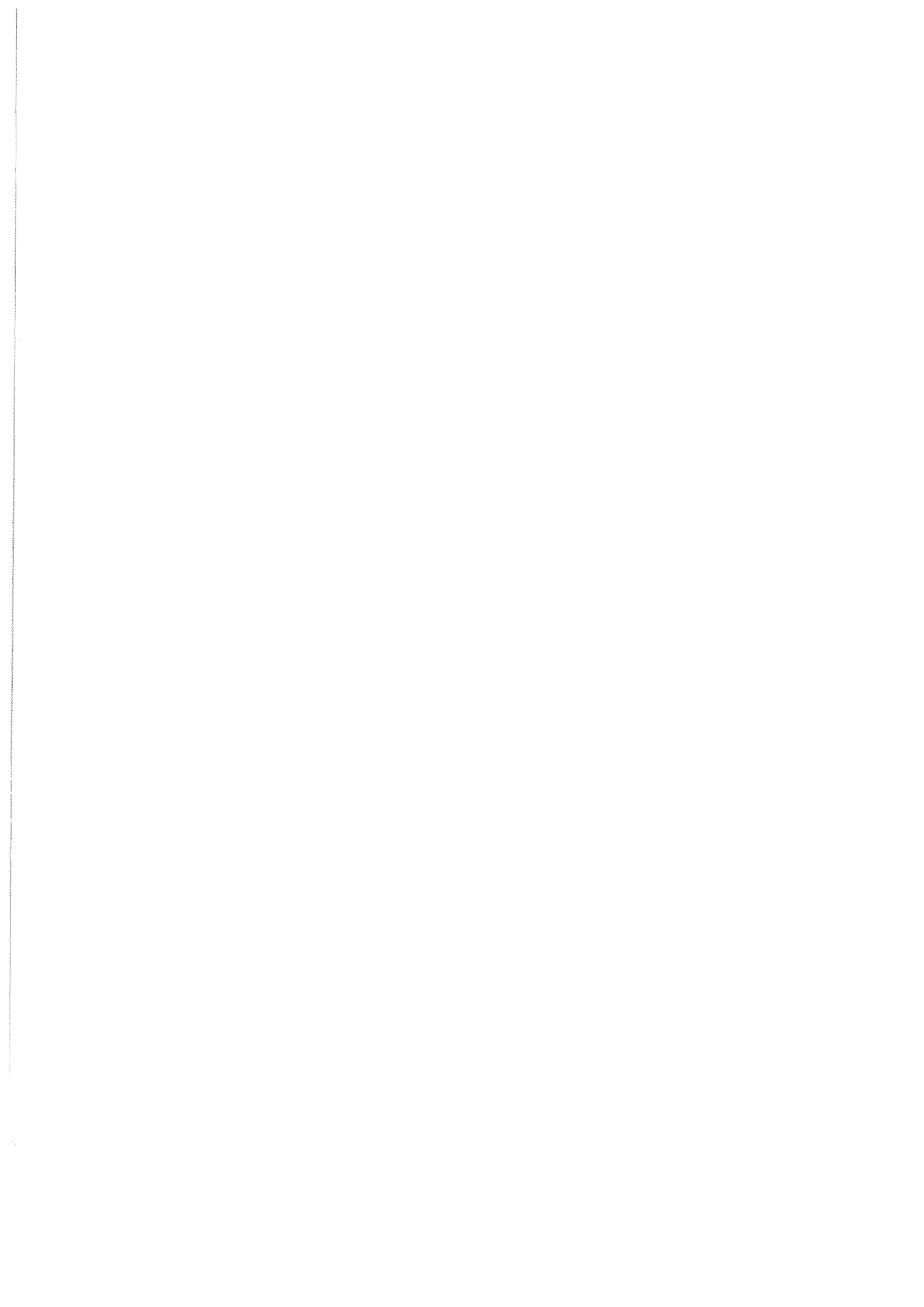


- [28] C. E. Porter et N. Rosenzweig, *Ann. Acad. Sci. fennicae: Ser. A VI*, No.44 (1960).
- [29] F. J. Dyson, *J. Math. Phys.* **3**, 140, 157 et 166 (1957).
- [30] A. Bohr et B. R. Mottelson, *Nuclear Structure*, vol. I, W. A. Benjamin, Inc. New-York (1969).
- [31] R. U. Haq, A. Pandey et O. Bohigas, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1086 (1982).
- [32] O. Bohigas, M. J. Giannoni et C. Schmit, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1 (1984).
- [33] E. P. Wigner dans C. E. Porter, *Statistical Theories of Spectra: Fluctuations*, Academic Press, New-York (1965) page 416.
- [34] V. M. Akulin et N. V. Karlov, *Intense Resonant Interactions in Quantum Electronics*, Springer Verlag (1987),  
(a) lecture 10,  
(b) lecture 2.
- [35] V. M. Akulin et A. M. Dykhne, *Sov. Phys. JETP* **46**, 1099 (1977).
- [36] V. M. Akulin, *Phys. Rev. A* **48**, 3532 (1993).
- [37] L. Landau et E. Lifchitz, *Électrodynamique des milieux continus*, Éditions Mir, Moscou (1969), page 340.
- [38] D. Ngo et R. G. Pinnick, *J. Opt. Soc. Am. A* **11**, 1352 (1994).
- [39] Je remercie Sondes Trabelsi pour cette donnée.
- [40] S. Pellegrin, A. Kozhekin, A. Sarfati, V. M. Akulin et G. Kurizki, *Phys. Rev. A* **63**, 033814 (2001).
- [41] I. Tignères, thèse de Doctorat, Cergy-Pontoise (2000),  
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, B. Concina, J. Leygnier et I. Tignerres, *Eur. Phys. J. D* **12**, 185 (2000),  
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, B. Concina et J. Leygnier, *Eur. Phys. J. D* **16**, 91 (2001).
- [42] L. Landau, *Z. Phys. Sowjet* **2**, 46 (1932).
- [43] C. Zener, *Proc. Roy. Soc.* **A137**, 696 (1932).
- [44] Yu. N. Demkov, *Sov. Phys. JETP*, **18**, 138 (1964).
- [45] R. E. Olson et F. T. Smith, *Phys. Rev. A* **7**, 1529 (1973).
- [46] B. Friedrich, Š. Pick, L. Hladek, Z. Herman, E. E. Nikitin, A. I. Reznikov et S. Ya. Umanskii, *J. Chem. Phys.* **84**, 807 (1986),  
R. E. Olson, *Phys. Rev. A* **2**, 121 (1970),  
I. I. Fabrikant, *J. Phys. B* **31**, 2921 (1998).
- [47] R. E. Olson, *Phys. Rev. A* **6**, 1822 (1972).
- [48] H. W. Lee et T. F. George, *Phys. Rev. A* **35**, 4977 (1987),  
M. De Castro, R. Candori, F. Pirani, V. Aquilanti, M. Garay et A. González Ureña, *J. Phys. Chem. A* **102**, 9537 (1998).

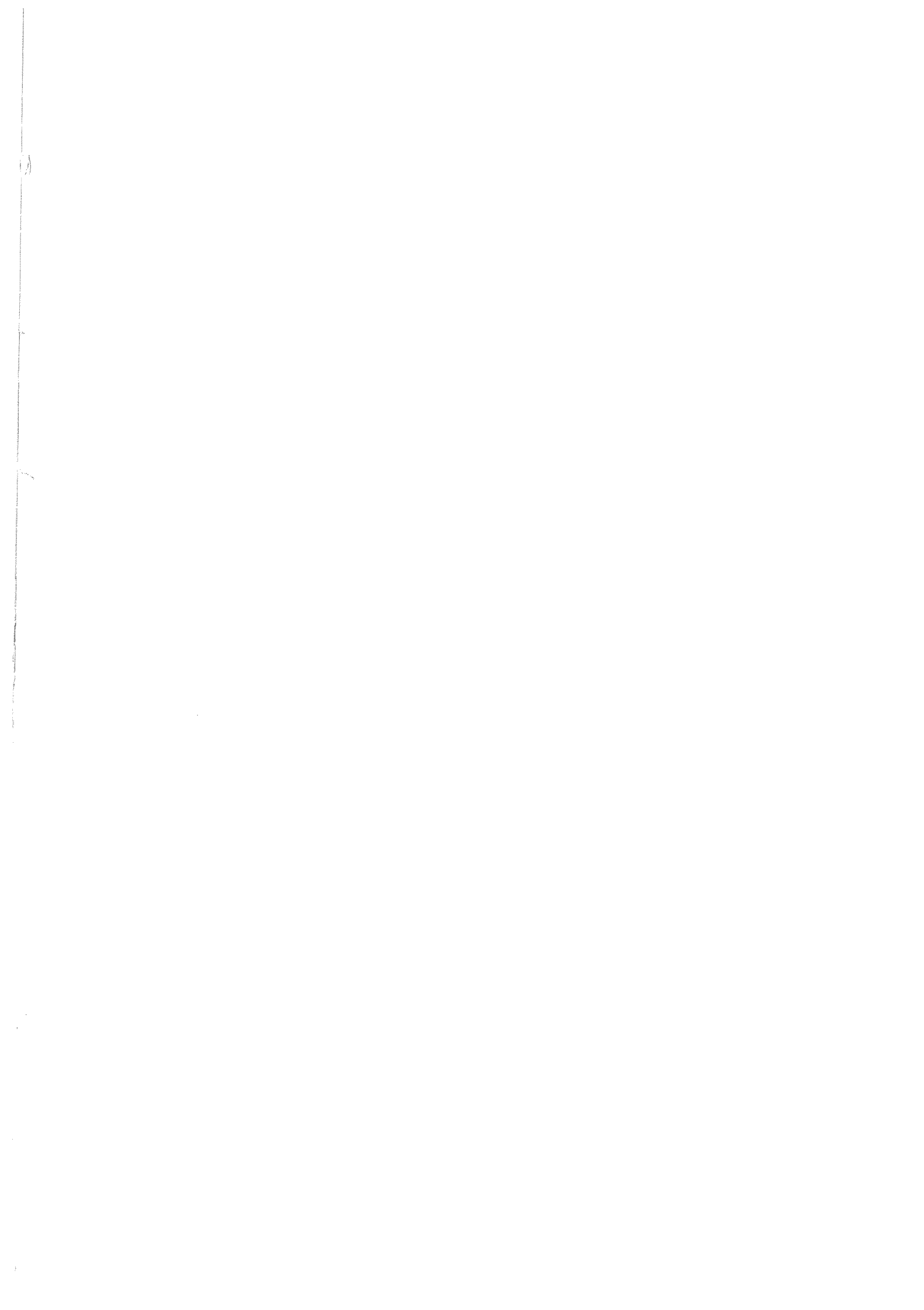
- [49] H. Laue, *J. Chem. Phys.* **46**, 3034, (1966).
- [50] E. E. Nikitin, *Chemische Elementarprozesse*, Springer-Verlag, Berlin, page 43, (1968).
- [51] P. J. Kuntz, *Dynamics of molecular collisions*, part B, Plenum Press, New-York (1976), page 55.
- [52] J. C. Tully, *Dynamics of molecular collisions*, part B, Plenum Press, New-York (1976), page 217.
- [53] B. H. Bransden et C. J. Joachain, *Physics of atoms and molecules*, Longman, J. Wiley, London (1988), page 387.
- [54] A. Carrington et R. A. Kennedy, *Spectroscopy and Structure of the Hydrogen Molecular Ion*, Academic Press (1984).
- [55] A. L. Hughes et C. Eckart, *Phys. Rev.* **36**, 694 (1930).
- [56] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique quantique*, Hermann (1993),  
(a) page 1380,  
(b) page 1280, Eq. B-11,  
(c) page 27,  
(d) page 1291.
- [57] H. S. W. Massey, *Rep. Progr. Phys.* **12**, 248 (1949).
- [58] E. E. Nikitin, *Advances in Quantum Chemistry* **5**, Academic Press Inc., New-York (1970), page 135.
- [59] E. E. Nikitin, *Atomic, Molecular, and Optical Physics Handbook*, page 561.
- [60] R. E. Olson, F. T. Smith et E. Bauer, *Appl. Opt.* **10**, 1848 (1971).
- [61] L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique quantique théorie non relativiste*, Éditions Mir, Moscou (1967),  
(a) §90,  
(b) §§52 et 53,  
(c) page 389.
- [62] J. C. Tully dans *Dynamics of Molecular Collisions*, Part B, Ed. W. H. Miller, Plenum Press, New-York (1976), chap. 5.
- [63] A. M. Wolley et S. E. Nielsen, *Chem. Phys. Lett.* **21**, 491 (1973).
- [64] M. S. Child dans *Atom Molecule Collision Theory, A Guide for the Experimentalist*, Ed. R. Bernstein, Plenum Press, New-York (1979), chap. 13.
- [65] D. R. Bates dans *Atomic and Molecular Processes*, Ed. D. R. Bates, Academic Press, New-York (1962), chap. 14.
- [66] V. K. Bychkovskii, E. E. Nikitin et M. Ya. Ovchinnikova, *Sov. Phys. JETP* **20**, 500 (1965).

- [67] M. S. Child, *Molecular Collision Theory*, Academic Press, London (1974), chap. 8.
- [68] E. E. Nikitin, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **50**, 1 (1999).
- [69] F. T. Smith, *Phys. Rev.* **179**, 111 (1969).
- [70] D. R. Bates, *Proc. Roy. Soc. A* **257**, 22 (1960).
- [71] E. C. G. Stückelberg, *Helv. Phys. Acta* **5**, 369 (1932).
- [72] L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique quantique théorie non relativiste*, Éditions Mir, Moscou (1977).
- [73] I. S. Gradshteyn et I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series, and Products*, Academic Press (1965),  
(a) page 1067, Eq. 9.255.1,  
(b) pages 967-968, Eqs. 8.472.1 et 8.472.2,  
(c) page 959, Eq. 8.440,  
(d) page 937, Eqs. 8.334.3 et 8.335.1,  
(e) page 968, Eq. 8.474,  
(f) page 961, Eq. 8.451.1,  
(g) page 939, Eq. 8.341.1.
- [74] M. J. Sánchez, E. Vergini et D. A. Wisniacki, *Phys. Rev. E* **54**, 4812 (1996).
- [75] Yu. N. Demkov and V. I. Osherov, *Sov. Phys. JETP* **26**, 916 (1968).
- [76] Yu. N. Demkov et V. N. Ostrovsky, *J. Phys. B* **28**, 403 (1995),  
Yu. N. Demkov et V. N. Ostrovsky, *Phys. Rev. A* **61**, 32705 (2000).
- [77] R. E. Olson, J. R. Peterson et J. Moseley, *J. Chem. Phys.* **53**, 3391 (1970).
- [78] N. Rosen et C. Zener, *Phys. Rev.* **40**, 502 (1932).
- [79] N. Vitanov et G. Panev, *J. Phys. B* **25**, 239 (1992).
- [80] J. Mathews et R. L. Walker, *Mathematical Methods of Physics*, W. A. Benjamin, Inc., New-York (1965), page 65.
- [81] Pour cela l'intégrale est réécrite sous la forme  
$$\int_{-i\infty}^0 e^{((2k-1)\gamma+i\Lambda)\tau} \frac{1 - e^{i(\delta_M - \Lambda)\tau}}{\tau} d\tau.$$
- [82] V. M. Akulin et W. P. Schleich, *Phys. Rev. A* **46**, 4110 (1992).
- [83] Yu. N. Demkov et I. V. Komarov, *Sov. Phys. JETP* **23**, 189 (1966).
- [84] V. A. Yurovsky, A. Ben-Reuven, P. S. Julienne et Y. B. Band, *J. Phys. B* **32**, 1845 (1999).
- [85] M. Guissani et V. Sidis, *J. Chem. Phys.* **102**, 1288 (1995),  
M. Guissani, thèse de Doctorat, Université Paris-Sud (1996),  
M. Guissani et V. Sidis, *Z. Phys. D* **40**, 221 (1997).

- [86]  $1 \text{ u.a.} = 2.2 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ .
- [87] F. Carlier, thèse de Doctorat, Orsay (1991).
- [88] B. Concina, thèse de Doctorat, Orsay (2002).
- [89] F. Martín, P. A. Hervieux, J. Hanssen, M. E. Madjet et M. F. Politis, Phys. Rev. B **58**, 6752 (1998),  
M. F. Politis, P. A. Hervieux, J. Hanssen, M. E. Madjet et F. Martín, Phys. Rev. A **58**, 367 (1998),  
B. Zarour, J. Hanssen, P. A. Hervieux, M. F. Politis et F. Martín, Phys. Rev. A **65**, 033201 (2002).
- [90] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, B. Concina, J. Leygnier, L. F. Ruiz, B. Zarour, P. A. Hervieux, J. Hanssen, M. F. Politis et F. Martín, Phys. Rev. Lett. **89**, 183402 (2002).
- [91] O. Knospe, J. Jellinek, U. Saalman et R. Schmidt, Phys. Rev. A **022715** (2000).







# Modèles de diffusion par des systèmes complexes, application aux agrégats.

## Résumé

La diffusion d'une onde ou d'un atome par un agrégat est un moyen de sonder sa structure. Dans les années 50, Wigner a initié la description des systèmes complexes, comme les agrégats, par des moyennes d'ensemble.

L'influence d'impuretés dans une goutte, sur la diffusion d'une onde est traitée par la théorie des matrices aléatoires, adaptée de façon à prendre en compte les statistiques différentes de chaque mode.

En plus de l'accord entre théorie et expérience sur l'élargissement des résonances avec l'accroissement du désordre, les calculs prévoient leur scindement.

Nous modélisons la collision d'un agrégat et d'un atome par l'interaction d'un état et d'un continuum semi-infini. Le bord du continuum joue un rôle crucial sur la dynamique de la population du niveau dont la décroissance présente de nouvelles caractéristiques.

Le modèle est appliqué au processus d'échange de charge entre agrégats et atomes d'alcalins et prédit le comportement à grande vitesse d'une telle réaction.

## Mots-Clés

- systèmes complexes
- agrégats
- matrices aléatoires
- Demkov-Osherov
- diffusion
- désordre optique
- interaction niveau-continuum
- échange de charge