

N° d'ordre

THÈSE

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Elisabeth MARIÉ

LABORATOIRE AIMÉ COTTON

C. N. R. S.

POUR OBTENIR

le titre de DOCTEUR de troisième cycle

SPECIALITÉ

Physique Atomique et Moléculaire

Optique Quantique

Etude expérimentale et théorique de l'élargissement et du déplacement par collisions de la raie ($\lambda = 3,51 \mu\text{m}$) correspondant à la transition $5p^5 5d [7/2]_3 - 5p^5 6p [5/2]_2$ du xénon .

SOUTENUE LE 23 Juin 1978 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. P. JACQUINOT : Président

MM. J. BROCHARD
N. TRAN MINH
O. VALLÉE
R. VETTER } Examineurs

Avant la présentation de ce mémoire, je tiens à remercier bien sincèrement tous ceux qui m'ont permis d'accomplir ce travail dans les meilleures conditions :

Monsieur le Professeur P. JACQUINOT et Monsieur S. FENEUILLE, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui m'ont accueillie au Laboratoire Aimé Cotton,

Monsieur le Professeur J. BROCHARD dont j'ai apprécié les conseils avisés,

Monsieur R. VETTER qui m'a proposé cette étude et m'a dirigée très attentivement et très efficacement tout au long de ce travail,

Monsieur N. TRAN MINH et Monsieur O. VALLÉE qui m'ont initiée à l'aspect théorique du problème des collisions,

Madame O. ROBAUX qui m'a toujours très bien conseillée pour l'analyse informatique et statistique des données expérimentales,

et Mademoiselle D. MERLE dont la gentillesse aussi bien que l'aide technique m'ont été très précieuses.

J'adresse aussi mes remerciements à tous les techniciens du Laboratoire, en particulier à Monsieur M. FREVILLE et à Monsieur M. OPPENHEIMER, ainsi qu'à Madame G. FONTAINE qui a pu assurer très rapidement la frappe du manuscrit et à Monsieur M. REY qui s'est chargé de l'illustration.

Que tous soient remerciés du très bon accueil qu'ils m'ont réservé, qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
PARTIE EXPERIMENTALE	
I - <u>DISPOSITIF EXPERIMENTAL et ENREGISTREMENT des DONNEES</u>	6
A - Le montage	7
B - Enregistrement des données	11
II - <u>METHODES de DEPOUILLEMENT</u>	14
A - Utilisation du programme de minimisation	15
B - Cas où L est petite devant G	17
C - Variation du poids attribué à chaque point d'un profil	20
III - <u>RESULTATS</u>	24
A - Mesure de l'élargissement en xénon pur	27
B - Mesure de l'élargissement dans les mélanges xénon-autre gaz rare à la température ordinaire	33
C - Mesure de l'élargissement dans les mélanges xénon-hélium et xénon-argon à la température de l'azote liquide	34
D - Mesure des déplacements	39
E - Tableau récapitulatif	40

IV - <u>ESSAIS d'INTERPRETATION par les MODELES de VAN DER WAALS</u>	
<u>et de LENNARD JONES</u>	41
A - Potentiel de Van der Waals	41
B - Potentiel de Lennard Jones	47

PARTIE THEORIQUE

V - <u>PRESENTATION des BASES THEORIQUES</u>	51
A - Théorie de l'élargissement de raies spectrales par pression	51
B - Théorie des collisions élastiques	55
C - Déphasages	58
D - Application à la transition étudiée	62
VI - <u>POTENTIEL d'INTERACTION ATOMIQUE GAZ RARE-GAZ RARE</u>	65
A - Développement multipolaire	65
B - Partie répulsive : terme d'échange	73
C - Courbes de potentiel	77
VII - <u>CALCULS et RESULTATS</u>	80
<u>CONCLUSION</u>	87
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	89

Au cours de ces dernières années, l'utilisation des lasers accordables en spectroscopie a donné lieu à un développement considérable des études de collisions entre atomes. Dans le domaine de l'analyse des profils de raie, la théorie de l'élargissement collisionnel prévoit, à basse pression, un profil de Lorentz. Elle annonce une variation linéaire, en fonction de la densité du gaz perturbateur, de la largeur et du déplacement de la raie correspondante et tient compte de leur dépendance en température.

Par leurs qualités respectives, les lasers à colorants dans le domaine visible d'une part, et les lasers à gaz dans l'infrarouge d'autre part, apportent des améliorations décisives par rapport aux méthodes classiques d'absorption. En particulier, la finesse de la raie émise permet l'enregistrement de signaux libérés d'une fonction d'appareil trop large et souvent mal connue. Au Laboratoire Aimé Cotton, J. Brochard et R. Vetter [71 et 12] ont tiré parti de cet avantage dans la mise au point d'une méthode d'analyse de profils par absorption linéaire. C'est le profil total de la raie qui est enregistré, c'est-à-dire, moyennant certaines précautions, un profil de Voigt, convolution d'une courbe de Lorentz (elle-même convolution des profils naturel et

collisionnel) et d'une courbe de Gauss due à l'effet Doppler. Une première application en a été faite à partir de 1972 sur la raie à $3,37 \mu\text{m}$ du xénon. Ce gaz présente l'avantage d'avoir de nombreuses raies laser dans l'infrarouge et d'être facilement excitable à très basse pression.

De plus, avec un faisceau laser, on peut disposer de densités d'énergie élevées. Cette propriété a permis l'utilisation de techniques plus élaborées comme l'absorption à deux photons et l'absorption saturée, techniques qui ont pour but de s'affranchir, non seulement de la fonction d'appareil, mais encore de l'élargissement Doppler. Avec l'absorption à deux photons, on atteint la composante homogène d'un profil indépendamment de la vitesse des atomes émetteurs, mais elle ne peut mettre en jeu que deux niveaux de même parité.

En absorption saturée, à l'origine, on pensait obtenir cette composante, élargie par saturation, et pouvoir ainsi étudier l'effet des collisions atomiques dans de bonnes conditions. C'est pourquoi la méthode a été utilisée au Laboratoire Aimé Cotton par Ph. Cahuzac et al. [18] pour mesurer l'élargissement, en fonction de la pression, de la raie particulièrement intense à $\lambda = 3,5 \mu\text{m}$ ($5p^5 5d[7/2]_3 \rightarrow 5p^5 6p[5/2]_2$) du Xénon I. Ils ont observé que, pour cette raie, la loi de variation de l'élargissement n'est pas linéaire en pression à basse pression. Ceci a également été observé sur d'autres éléments : Ne, I_2 , NH_3 et CO_2 par exemple. Kolchenko et al. [40] et Berman [7] ont traité ce problème sur le plan théorique. Ils ont montré que l'élargissement mesuré de la résonance étroite contient non seulement l'élargissement de phase cherché,

mais aussi un effet induit par les collisions élastiques "faibles", celles qui changent peu la vitesse des atomes. La sélection de vitesse, base de la méthode, est ainsi perturbée. En fait, beaucoup de paramètres, comme le taux de collisions faibles, le taux de collisions fortes, ainsi que l'élargissement de phase, entrent dans la description du profil de raie.

Pour une meilleure compréhension de ces phénomènes, il faut réduire le nombre des paramètres inconnus, et c'est ce qui nous a incités à reprendre le montage d'absorption linéaire mis au point au laboratoire pour l'adapter au cas de la raie à $\lambda = 3,51 \mu\text{m}$. Nous avons ainsi observé une variation linéaire de la largeur de la composante homogène en fonction de la pression et mesuré les constantes d'élargissement de phase correspondant aux différents gaz rares. Ces constantes ont été introduites dans la formule de Berman [8] qui donne le profil d'absorption saturée en présence de collisions élastiques. De cette façon, on a pu comparer l'absorption saturée et l'absorption linéaire pour la raie à $\lambda = 3,51 \mu\text{m}$, en présence de xénon [19], puis d'hélium [43].

Nos mesures ont donc permis une meilleure compréhension du rôle des collisions faibles en absorption saturée, ce qui était le but recherché au départ. De plus, en absorption linéaire, l'analyse des profils de Voigt fournit des informations sur la gaussienne de l'effet Doppler, et donc sur la distribution des vitesses. Ainsi, nous avons mis en évidence une anomalie de celle-ci, en xénon pur, à basse pression. Toujours à $\lambda = 3,51 \mu\text{m}$, nous avons aussi obtenu les constantes d'élargissement de phase pour les mélanges xénon-hélium et xénon-argon à la

température de l'azote liquide. Enfin, nous avons mesuré le déplacement de cette même transition sous l'influence des différents gaz rares, et pour les deux températures envisagées.

Par ailleurs, il est bien connu que la mesure de ces quantités, élargissement et déplacement de raies spectrales, permet de tester le potentiel d'interaction entre atomes émetteur et perturbateur. Si elle ne mène pas à la détermination du potentiel, elle permet au moins de dire si celui qui est envisagé est correct et conduit aux résultats expérimentaux. Tout d'abord, nous avons considéré un potentiel de Van der Waals dans le cadre de la théorie classique des collisions, mais, ce potentiel purement attractif n'est pas réaliste. Nous avons ensuite essayé un potentiel semi-empirique du type Lennard Jones, avec lequel nous n'avons pas pu rendre compte des résultats expérimentaux, en particulier, des variations en température.

Nous avons donc été amenés à tester un potentiel d'interaction plus élaboré, celui proposé par O. Vallée et al. [69 et 70]. Ce potentiel, comme celui de Lennard-Jones, est composé de deux parties, l'une attractive, l'autre répulsive. La première contient le terme de Van der Waals dû à une interaction dipôle-dipôle, mais aussi une partie des termes suivants dans le développement multipolaire de l'interaction (dipôle-quadrupôle, etc...). La partie répulsive intervient pour des distances interatomiques plus courtes ; elle traduit le fait que les nuages électroniques des deux atomes se repoussent. Nous utilisons comme modèle d'interaction une version modifiée du potentiel de Fermi. Dans le calcul des élargissements et déplacements, nous avons utilisé une théorie

classique pour les paramètres d'impacts suffisamment grands et l'approximation JWKB dans le cas des plus faibles valeurs. A notre connaissance, c'est la première fois que l'on a utilisé un modèle de potentiel d'interaction gaz rare - gaz rare de ce type pour tenter la comparaison avec l'expérience.

Le mémoire que nous présentons a par conséquent deux aspects : l'un expérimental, l'autre théorique.

Après un bref rappel du principe de l'absorption linéaire et du montage expérimental, nous détaillons un peu plus la technique que nous avons employée pour obtenir les largeurs des composantes lorentzienne et gaussienne du profil enregistré. Nous présentons ensuite les résultats des mesures et leur analyse et terminons cette première partie par les essais d'interprétation avec les potentiels de Van der Waals et de Lennard Jones.

Dans la deuxième partie, nous présentons les bases des théories de l'élargissement de raies spectrales et des collisions élastiques, et introduisons les expressions du déphasage dans les différentes approximations envisagées. Nous exposons ensuite le modèle d'interaction à tester et les méthodes de calcul utilisées. Enfin, nous comparons les résultats.

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET ENREGISTREMENT DES DONNEES.

Etant donné que nous avons repris un montage mis au point et utilisé successivement par R. Vetter [71], D. Reymann [60] et M. Hugon [37], nous n'indiquons ici que ses caractéristiques essentielles et les modifications qu'il a fallu y apporter pour l'adapter aux particularités de la raie à $\lambda = 3,51 \mu\text{m}$.

Le principe en est simple. Un laser à xénon fournit un faisceau monochromatique, de fréquence variable dans un petit domaine autour de la transition étudiée et d'intensité constante. Ce faisceau traverse un tube à décharge contenant du xénon ; il y est soit amplifié, soit absorbé. Dans les conditions expérimentales que nous envisageons, il s'agit d'une amplification. Lorsque l'on fait varier la fréquence du laser, on observe une variation de l'amplification dont on peut enregistrer le profil.

A - LE MONTAGE.

Nous distinguons trois parties importantes dans le montage : le laser, les dispositifs de contrôle de la fréquence ν et de l'intensité I_0 du laser et la partie source proprement dite.

1°) Le laser.

Le tube amplificateur est placé dans une cavité résonnante dont la monture, très stable, est en invar. La première condition à réaliser est d'avoir un laser monomode, oscillant sur un mode dominant $TEM(k,0,0)$. La raie étudiée a un gain particulièrement élevé qu'il a fallu limiter. Pour cela, la longueur de la cavité a été réduite à 30 cm, l'un des miroirs est semi-transparent et deux diaphragmes de petit diamètre, disposés de façon symétrique dans la cavité, permettent un ajustement final des pertes et favorisent les modes $TEM(k,0,0)$ par rapport aux autres.

Le deuxième miroir, totalement réflecteur, est monté sur une membrane pneumatique derrière laquelle un système de pompage permet de faire un vide primaire. En laissant pénétrer de l'air petit à petit, on déplace le miroir de manière à raccourcir la cavité laser et à balayer ainsi en fréquence les modes $TEM(k,0,0)$, $TEM(k+1,0,0)$, ... successivement.

La pression de xénon dans le tube est de l'ordre de 100 mT. En y ajoutant cinq à six Torr d'hélium, nous obtenons une plage de balayage

utilisable sur environ 300 MHz*, valeur que nous pouvons comparer à la largeur Doppler : 91 MHz à 300 K. De plus, à cette pression, l'hélium introduit une diminution du gain et élargit beaucoup plus qu'il ne déplace la raie de xénon. Le profil d'amplification enregistré pourra donc rester à peu près centré sur la plage de balayage.

A la sortie du tube laser, successivement deux lames semi-réfléchissantes prélèvent chacune une part du faisceau principal pour en faire deux faisceaux de référence.

2°) Les faisceaux de référence.

La figure 1 indique leur trajet. Ils sont tous deux modulés mécaniquement à 750 Hz, passent dans un monochromateur à réseau qui isole la longueur d'onde étudiée et sont détectés par des cellules photovoltaïques à l'antimoniure d'indium, très sensibles dans l'infrarouge moyen. Ces cellules sont refroidies à la température de l'azote liquide et leur sortie est reliée à un amplificateur à détection synchrone.

L'un des deux faisceaux est utilisé pour asservir électroniquement l'intensité émise par le laser à une valeur constante au cours du balayage en fréquence. Le signal de sortie de l'amplificateur à détection synchrone est comparé à une tension de référence ajustable ; la différence est amplifiée puis presque réduite à zéro en agissant sur l'intensité du

* 30 MHz de l'échelle des fréquences correspondent à 1 mK, soit 10^{-3} cm^{-1} de l'échelle des nombres d'onde.

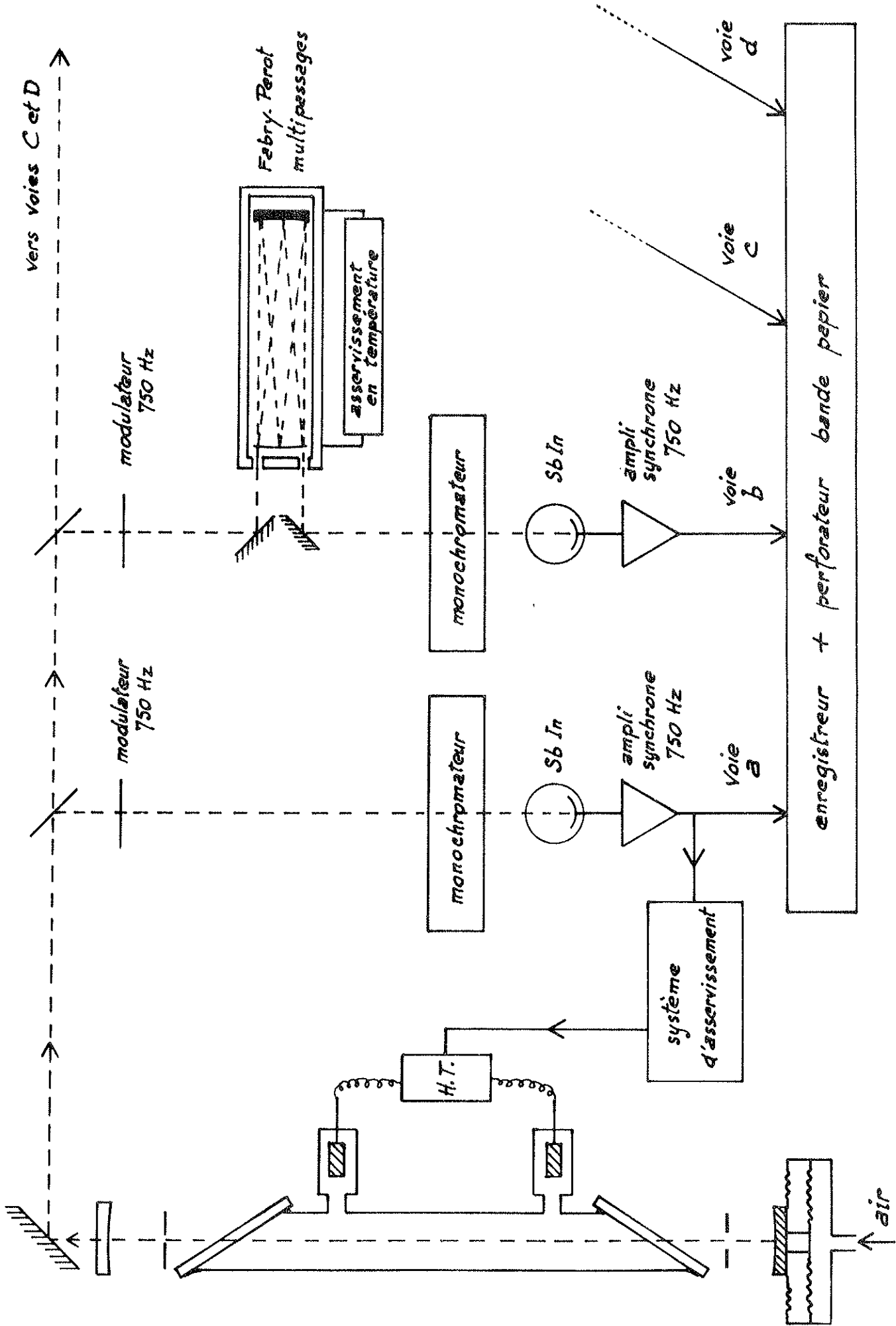


Figure 1

courant de décharge du laser. Pendant l'exploration d'un mode, l'intensité du faisceau laser commence par croître jusqu'à une valeur fixée à l'avance, reste constante sur un certain intervalle de fréquences qui définit les limites d'un enregistrement, puis commence à décroître. Le laser oscille ensuite sur le mode suivant.

L'autre faisceau de référence traverse un Fabry-Perot multipassage très stable, d'un type mis au point au laboratoire [11]. Sa monture en invar est placée sous pression et température constantes. Un asservissement en température, au dixième de degré, minimise toute dérive. Les faisceaux qui interfèrent ont une différence de marche de 16 fois la distance entre miroirs (0,90 m). Ceci nous donne, par plage de balayage, 12 à 15 franges espacées de 20,85 MHz. Elles permettent donc un contrôle serré de la fréquence.

3°) Les faisceaux de mesure.

Une troisième lame semi-réfléchissante sépare le faisceau laser incident en deux faisceaux dont les trajets sont schématisés sur la figure 2. Chacun d'eux est amplifié au cours de la traversée d'un tube à décharge. Dans le premier tube, on maintient une pression constante et faible (20 mT) de xénon. Dans l'autre, on fera varier cette pression et on introduira d'autres gaz rares de façon à pouvoir étudier simultanément le profil de la raie et son déplacement. La partie utile de la décharge de ce second tube est entièrement contenue dans un vase Dewar à double paroi (figure 3), que nous pouvons remplir d'azote liquide pour les mesures à basse température.

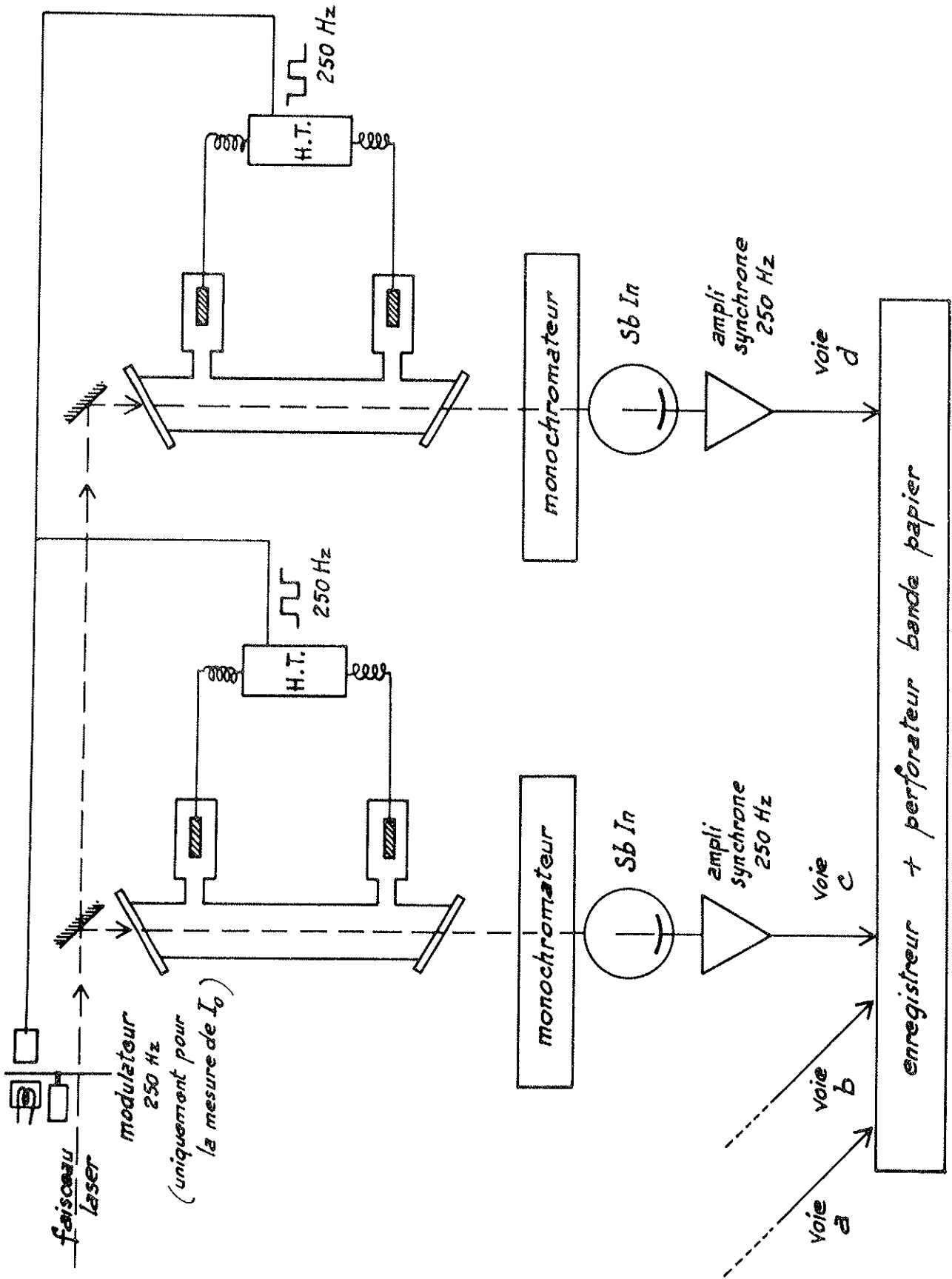
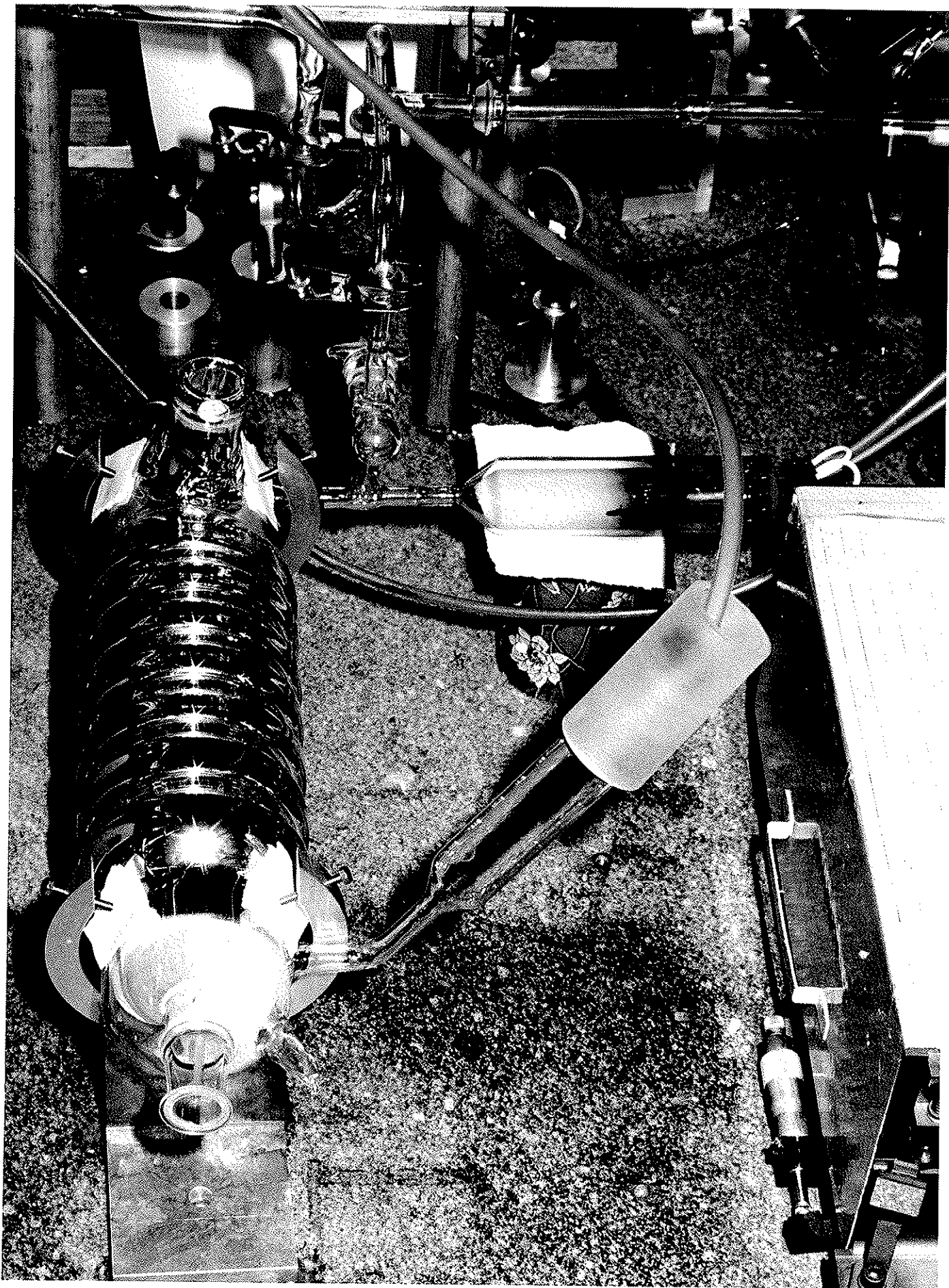


Figure 2



L'intensité I_0 du faisceau laser incident est amplifiée, au cours de la traversée d'un tube à décharge, de la quantité $\Delta I(\nu)$ de l'ordre de 5 à 25% de la valeur de I_0 . Pour enregistrer $\Delta I(\nu)$ sans être gênés par le flux incident, c'est le courant de décharge que nous modulons en créneaux carrés (d'intensité moyenne 5 mA) à 250 Hz. De cette façon, l'amplificateur synchrone couplé à la cellule ne détecte que les seuls signaux en phase avec le courant (c'est-à-dire $\Delta I(\nu)$ et non I_0).

Pour enregistrer I_0 , et ainsi vérifier que ce signal est bien constant, il suffit d'éteindre la décharge et d'intercaler, sur le trajet du faisceau, un modulateur mécanique à 250 Hz.

Les tubes à décharge utilisés ont des caractéristiques identiques. Ils sont courts (30 cm de longueur de décharge) pour que l'amplification reste faible et que l'on évite ainsi tout phénomène collectif ("super-radiance"), possible à $3,51 \mu\text{m}$ à cause du gain élevé de cette raie. Par ailleurs, leur diamètre est grand (20 mm) par rapport au diamètre du faisceau qui les traverse (2,5 mm). Ceci limite le gain et en évite de trop grandes variations dans la zone où passe le faisceau [75].

l'excitation de la décharge à très basse pression devient possible et, enfin, l'effet des parois sur les phénomènes collisionnels observés peut être négligé.

B - ENREGISTREMENT DES DONNEES.

Les signaux détectés sont envoyés à la fois sur un enregistreur potentiométrique et sur un dispositif électronique de digitalisation, en vue d'un traitement informatique. Les quatre signaux que reçoit l'enregistreur potentiométrique sont notés "a", "b", "c" et "d" sur les figures 4 et 5. "a" représente le flux asservi du laser, "b", les franges du Fabry-Perot, "c" et "d", les profils amplifiés $\Delta I(\nu)$ dans chacun des deux tubes amplificateurs respectivement. Les courbes "c" et "d" ne sont pas directement les profils de Voigt à étudier. En effet, soit $I(\nu)$ l'intensité totale du faisceau dans le tube. Elle dépend de la longueur ℓ de la décharge et du profil du coefficient d'amplification $\alpha(\nu)$, de façon que

$$I(\nu) = I_0 + \Delta I(\nu) = I_0 e^{\alpha(\nu)\ell}$$

d'où
$$\alpha(\nu) = \frac{1}{\ell} \text{Log}_n \left(1 + \frac{\Delta I(\nu)}{I_0} \right) \quad (1)$$

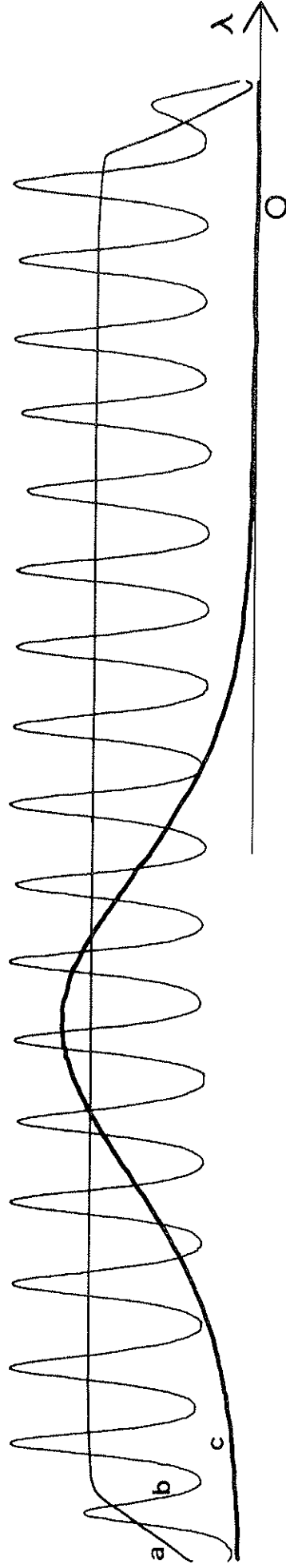
$\alpha(\nu)$ est le profil à étudier que nous pouvons déduire simplement du profil enregistré $\Delta I(\nu)$ et de la mesure de I_0 . Nous l'assimilons ensuite à un profil de Voigt, c'est-à-dire à la convolution d'une courbe de Lorentz de largeur L (largeur totale à mi-hauteur) et d'une courbe de Gauss de largeur G (largeur totale à mi-hauteur aussi).

Dans le cas de la mesure des déplacements, seul l'enregistreur potentiométrique a été utilisé. En effet, la précision obtenue de cette façon est suffisante et un traitement plus élaboré n'est pas utile.

T = 301 K
P. Xe = 1 Torr

20.85 MHz
> K

G = 91 MHz
L = 16 MHz



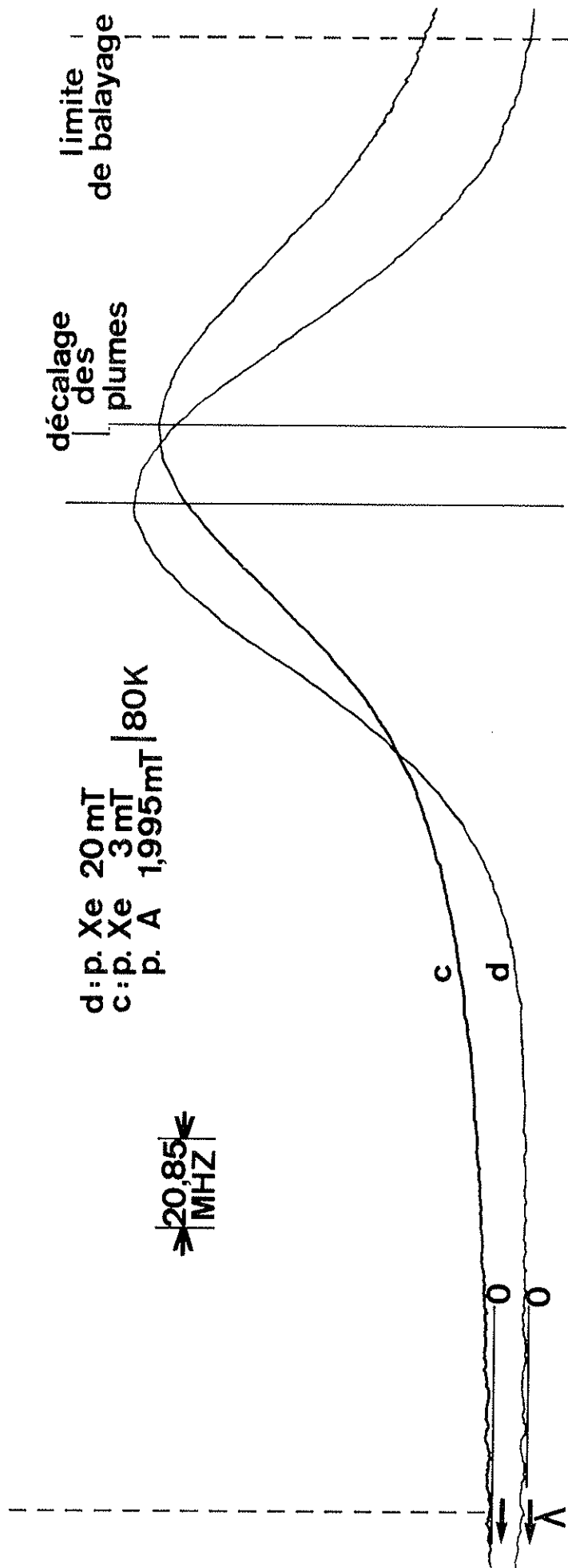


Figure 5

Par contre, pour la détermination de la largeur des différentes composantes, l'ordinateur devient nécessaire car il permet d'analyser les profils sur un très grand nombre de points. L'enregistrement se fait sur trois canaux, les voies "a", "b" et "c" (figure 4). A leur sortie des amplificateurs à détection synchrone, les trois signaux sont "hachés" par un multiplexeur, qui transmet successivement trois tensions correspondantes (de l'ordre du volt), à un convertisseur analogique-digital. Celui-ci transmet à son tour ses informations à un perforateur de bande papier. Il y a donc prélèvement quasi-simultané d'un groupe de trois nombres correspondant à chacun des trois signaux enregistrés. La fréquence de ces prélèvements a été choisie de l'ordre de grandeur des constantes de temps des amplificateurs (par exemple 0,5 s). Au cours d'une prise de données sur bande, l'enregistreur potentiométrique sert à contrôler le bon déroulement des opérations, c'est-à-dire des enregistrements successifs de $\Delta I(v)$, de I_0 et de leurs zéros.

Nous commençons par vérifier que, lorsque la décharge est éteinte, le flux laser (non modulé) reçu par la cellule photoélectrique ne change pas le zéro de l'appareillage à mieux que 2×10^{-3} près. Puis, nous enregistrons le signal constant dû à l'émission spontanée. Ceci correspond à la situation suivante : la décharge est allumée mais le flux laser est interrompu et ne traverse pas le tube. Le signal obtenu est de l'ordre de 1% du profil à son maximum. Après l'avoir moyenné sur les quelques dizaines de points qui constituent son enregistrement, nous le retranchons du profil $\Delta I(v)$. Viennent ensuite cinq profils (au

minimum) $\Delta I(v)$ successifs, puis l'enregistrement de I_0 et de son zéro. I_0 doit être constant sur tout l'ordre.

Ce mode d'enregistrement a été réalisé pour chacune des pressions de travail envisagées.

Chapitre II

METHODES DE DEPOUILLEMENT.

Dans le cas simple des déplacements, nous enregistrons deux profils du type de ceux de la figure 5. Ces deux profils sont symétriques et nous en traçons les axes. Lorsque la pression de gaz est la même dans les deux tubes, nous vérifions que les deux axes sont confondus à 0,5 MHz près. Nous introduisons ensuite dans le tube de la voie "c" un gaz perturbateur (qui peut être le xénon lui-même) dont nous faisons varier la pression. Le décalage qui apparaît alors entre les axes est rapporté à l'interfrange qui représente 20,85 MHz. Nous avons ici aussi enregistré cinq profils successifs pour chaque pression. La valeur retenue du déplacement est une moyenne sur les cinq déplacements affectée d'une incertitude de $\pm 0,5$ MHz .

La détermination de l'élargissement collisionnel à partir des informations de la bande perforée est beaucoup plus compliquée. Nous présentons dans la suite de ce chapitre, les techniques informatiques utilisées.

A - UTILISATION DU PROGRAMME DE MINIMISATION.

Dans un premier temps, un programme (ECLATE) écrit par P. Luc, traduit les informations de la bande papier en une suite de nombres.

Un programme de transition reconnaît ensuite les différentes parties de l'enregistrement, en particulier les limites des ordres $\Delta I(\nu)$ successifs. Ces limites sont déterminées par l'accrochage et le décrochage de l'asservissement en intensité du laser, ceux-ci étant repérés grâce au signal correspondant à la voie "a". A ce niveau, le programme calcule les ordonnées $\alpha(\nu)$ des profils (expression (1)) à partir des valeurs de $\Delta I(\nu)$ (voie "c") et linéarise l'échelle des fréquences à partir des franges de Fabry-Perot (voie "b").

Ainsi, pour la dernière étape, un profil est déterminé par un certain nombre de points (entre 250 et 450) définis par leurs abscisses et ordonnées. Chaque point est affecté d'un poids identique. Nous supposons que $\alpha(\nu)$ est un profil de Voigt dont nous voulons connaître les largeurs des composantes lorentzienne et gaussienne, respectivement L et G (largeurs totales à mi-hauteur du maximum). Dans ce qui suit, nous désignons par V la largeur totale à mi-hauteur du profil de Voigt résultant.

Le programme utilisé a été écrit par O. Robaux [6] pour l'algorithme de minimisation]. Avant tout calcul, une homothétie sur l'ensemble des ordonnées du profil expérimental permet de ramener le maximum à l'unité. La courbe est ensuite comparée à un profil de Voigt calculé dont les

composantes ont des surfaces normalisées. Deux paramètres (L et G) caractérisent ce profil dont la position est définie par deux autres paramètres : I_{\max} , l'intensité maximale et X_0 , l'abscisse de l'axe. L'accord entre les deux courbes est caractérisé par la variance s^2 de leurs écarts point par point :

$$s^2 = \frac{N \sum_{i=1}^N (y_i^E - y_i^C)^2 - [\sum_{i=1}^N (y_i^E - y_i^C)]^2}{N(N-1)} \quad (2)$$

où y_i^E est l'ordonnée du i er point expérimental, y_i^C l'ordonnée du i er point calculé et N le nombre total de points définissant le profil. Le programme minimise la valeur de s^2 en ajustant au mieux les quatre paramètres disponibles. Des valeurs de départ "raisonnables" sont choisies : l'unité pour I_{\max} , la position correspondant au maximum du profil expérimental pour X_0 et des valeurs estimées a priori à partir de la pression et de la température de la décharge pour L et G . Une des possibilités de ce programme est très appréciable : les quatre paramètres peuvent être libres, mais on peut réduire leur nombre à 3 , en fixant L ou G , ou à 2 en fixant L et G . Cette propriété a été largement exploitée dans ce travail.

Pour confirmer les résultats donnés par le programme de calcul, nous avons utilisé la méthode simple qui consiste à mesurer les largeurs ℓ_p du profil à différentes hauteurs p et à reporter le rapport $\ell_p/\ell_{0,5}$ dans les tables de J. Tudor Davies et J. M. Vaughan [66]. Dans ces conditions, la largeur à mi-hauteur $\ell_{0,5}$ a beaucoup d'importance et la mesure de ℓ_p est en général limitée à un petit nombre de points choisis le plus possible dans les ailes, là où la lorentzienne se

distingue le plus de la gaussienne. Les résultats obtenus de cette façon, compte tenu de leur précision moindre, sont en accord général avec les résultats donnés par le calcul informatique qui, lui, traite chaque profil sur une moyenne de 300 points.

Nous avons obtenu des résultats satisfaisants en minimisant s^2 grâce au jeu des quatre paramètres laissés libres, dans les cas où L et G sont du même ordre de grandeur. Les valeurs de L présentent alors une dispersion de ± 1 MHz sur les cinq ordres d'un enregistrement. Cependant, à basse pression et à température ordinaire, nous avons abordé des domaines où L est petite devant G (20 fois plus petite par exemple). La minimisation sur les quatre paramètres n'est alors plus assez précise et peut même conduire à des résultats faux. Pour ces cas-là, il a fallu utiliser une procédure plus complexe dont l'exposé fait l'objet du paragraphe suivant.

B - CAS où L EST PETITE DEVANT G.

La détermination des largeurs L et G à partir d'un profil expérimental assimilé à un profil de Voigt est d'autant plus accessible que les deux composantes sont d'importance comparable et que le rapport signal-sur-bruit obtenu est plus grand. Les valeurs extrêmes trouvées ici pour le rapport G/L sont, d'une part : $G/L = 0,33$ pour le mélange xénon-hélium à 4 Torr et 80 K (c'est-à-dire 50×10^{16} atomes/cm³) et, d'autre part : $G/L = 24$ pour le xénon pur à 100 mT et à la température

ordinaire ($0,3 \times 10^{16}$ atomes/cm³). Dans cette dernière situation, la lorentzienne est "noyée" dans la gaussienne et il devient très difficile de les séparer.

Plaçons-nous dans un cas typique : $G/L \approx 10$, par exemple 350 mT de xénon pur (figures 9 et 10) où $L \approx 8,6$ MHz . Cherchons à calculer le rapport signal-sur-bruit maximum nécessaire pour obtenir une certaine précision sur L , par exemple 1 MHz . Traçons les profils de Voigt, de même surface, correspondant à la même largeur de gaussienne et successivement à $L = 7,6$ MHz, 8,6 MHz et 9,6 MHz . La figure 6 montre que, dans les ailes où les trois profils se distinguent le mieux, par exemple au point au centième du maximum, le rapport $y_0/\Delta y$ de l'ordonnée $y_0 = 0,01$ à l'écart Δy des ordonnées est de l'ordre de 5 . Pour pouvoir faire la différence entre les courbes correspondant à $L = 8,6$ MHz, 7,6 MHz et 9,6 MHz , il faut donc expérimentalement un rapport signal-sur-bruit de l'ordre de 500 au sommet. Cette valeur est atteinte dans les conditions habituelles de travail. Par ailleurs, on peut considérer que l'abscisse d'un point est définie sensiblement à ± 1 MHz, c'est-à-dire le centième de la largeur de raie et le vingtième de l'interfrange. Cette précision est suffisante pour que l'estimation précédente soit significative.

Ainsi, les situations où G/L est supérieur à 10 sont à la limite des possibilités expérimentales ; ceci se traduira par des barres d'erreur assez grandes relativement aux valeurs mesurées des largeurs. Nous les avons déterminées par une procédure plus complexe dans l'utilisation du programme de minimisation. C'est cette méthode que nous exposons ici.

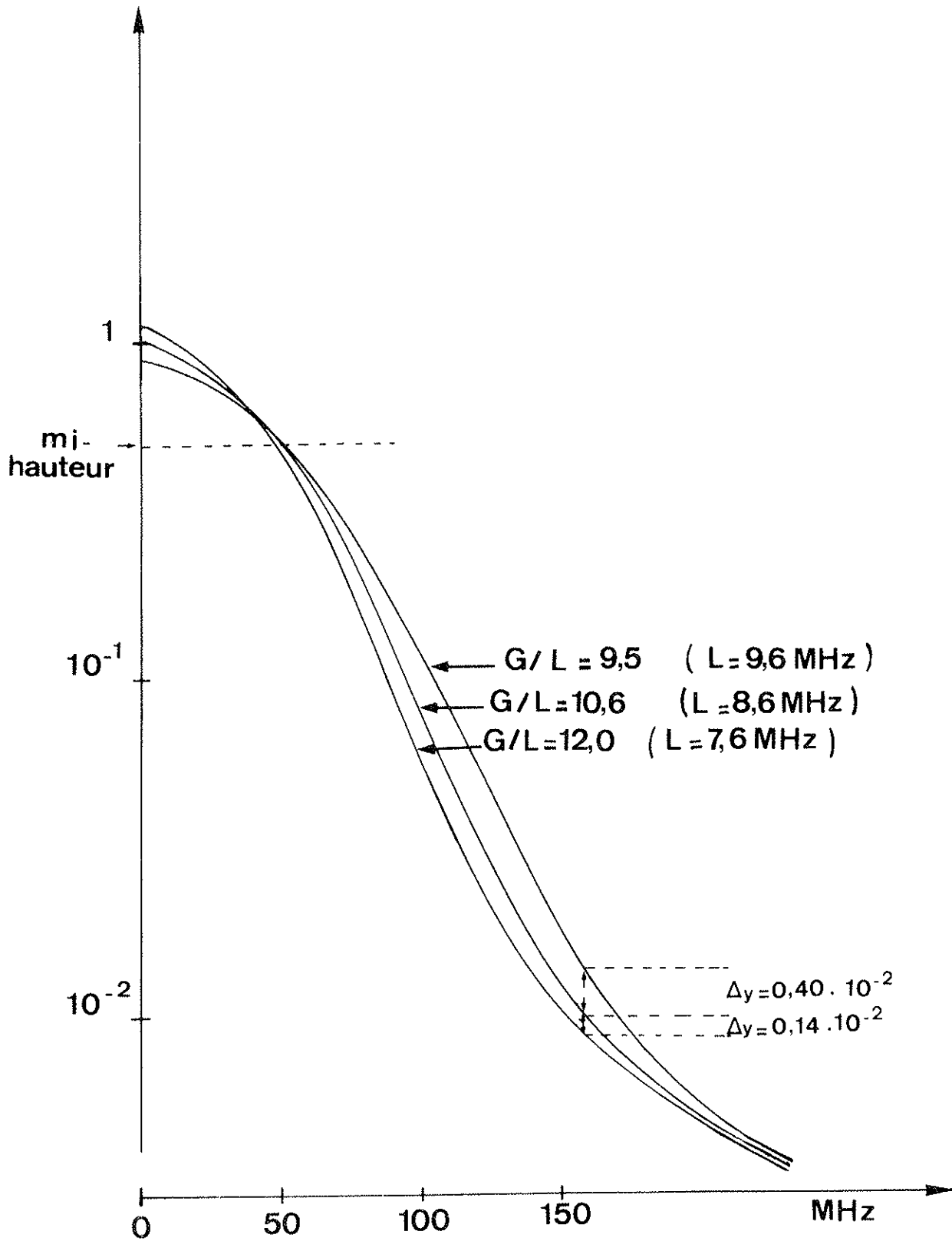


Figure 6

L et G sont fixées à des valeurs L_0 et G_0 et il est demandé au programme une minimisation sur I_{\max} et X_0 seulement. L'accord optimal ainsi trouvé est caractérisé par la valeur de s^2 , quantité définie par l'expression (2). Si, tout en gardant la valeur G_0 de G, nous recommençons ce calcul pour une autre valeur de L, nous obtenons de proche en proche une courbe s^2 en fonction de L, qui présente un minimum. La valeur de L correspondant à ce minimum n'est pas significative puisqu'une autre valeur G'_0 de G peut conduire à choisir une autre valeur de L pour un accord presque aussi bon (c'est-à-dire s^2 comparable). Chercher toutes les valeurs de L correspondant à un minimum de s^2 revient donc à tracer un réseau de courbes tel que celui de la figure 7 où G_0 varie de 0,9 en 0,9 MHz (c'est-à-dire de 0,03 en 0,03 mK) d'une courbe à l'autre. Cet exemple concerne un des six profils enregistrés à 250 mT de xénon pur. En tirets est représentée la courbe joignant les minima qui montre que s^2 varie très lentement dans un domaine très large de valeurs de L et G. Le minimum minimorum de s^2 : $\sigma_0^2 = 0,156 \times 10^{-4}$ se place à $L = 7,7$ MHz pour $G = 91,6$ MHz. A ce stade, se pose la question de la détermination de la limite supérieure σ^2 de s^2 au-delà de laquelle nous ne pouvons plus considérer que le profil expérimental est un profil de Voigt défini par les paramètres choisis. Pour cela, nous utilisons le test de Pearson (ou test du χ^2) [21], qui fixe σ^2 de la façon suivante :

$$\sigma^2 = \frac{\chi^2}{N-1} \sigma_0^2 \quad (3)$$

où N est le nombre total de points du profil et

$$\chi^2 = \frac{1}{2} (u + \sqrt{2N-3})^2 \quad (4)$$

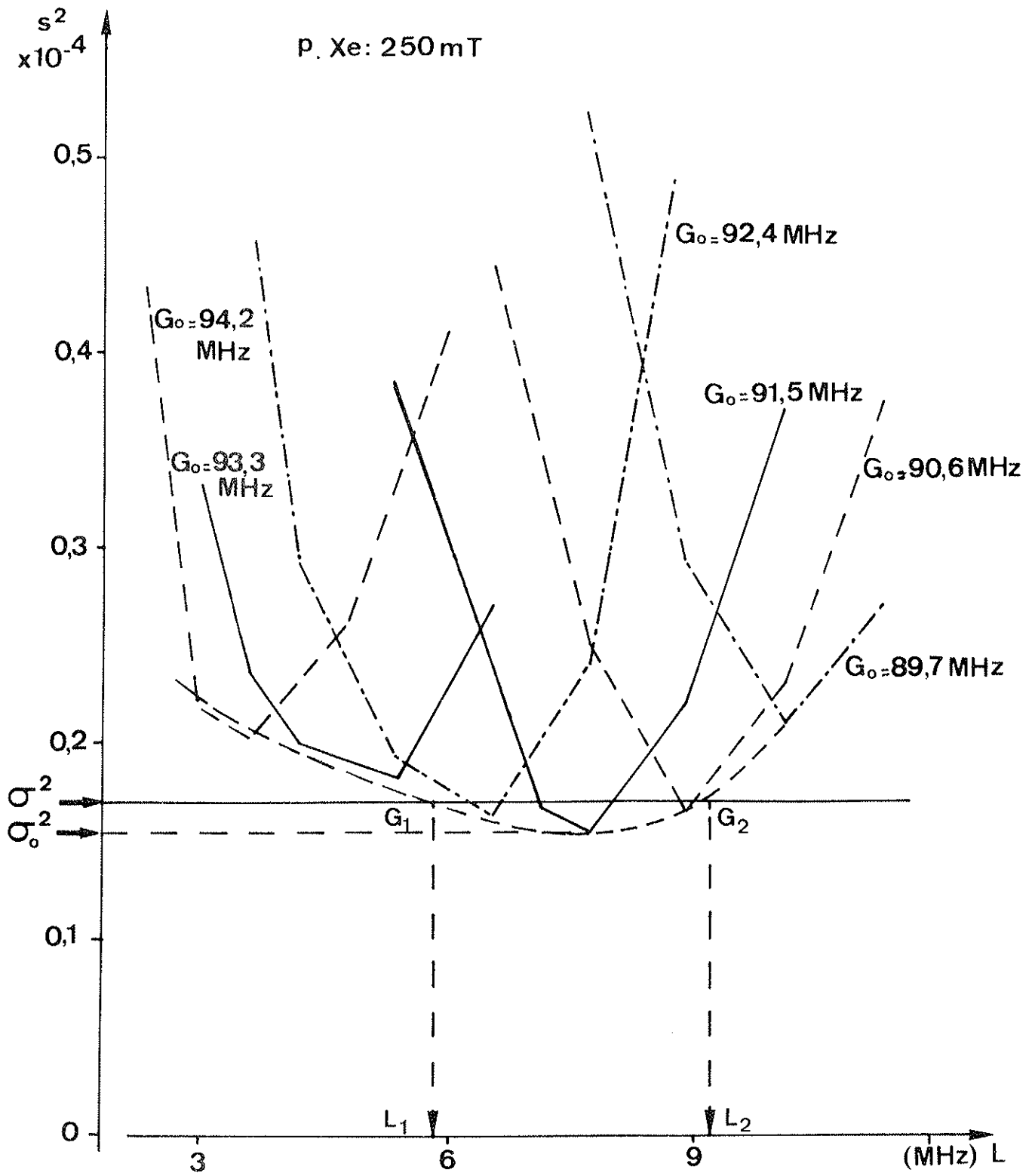


Figure 7

la valeur de u dépend du degré de fiabilité que l'on veut pouvoir attribuer au résultat. Si l'on considère que les erreurs systématiques sont éliminées, et donc que l'écart entre les deux courbes n'est dû qu'à du bruit blanc, et si l'on veut pouvoir attribuer 90% de confiance au résultat, les tables [21] donnent : $u = 1,2820$. Pour l'exemple envisagé : $N = 443$, et donc $\sigma^2 = 0,170 \times 10^{-4}$. Cette limite coupe la courbe en tirets de la figure 7 en deux points à partir desquels nous définissons les limites L_1 , L_2 , G_1 et G_2 . Il y a donc une probabilité de 90% pour que, pour ce profil particulier, la vraie valeur de L soit comprise entre L_1 et L_2 et que celle de G soit comprise entre G_1 et G_2 . Nous procédons de la même façon pour chacun des profils enregistrés à cette même pression et obtenons les valeurs suivantes :

Profil	N	σ_0^2 $\times 10^4$	σ^2 $\times 10^4$	L_1 MHz	L_2 MHz	G_1 MHz	G_2 MHz	$\frac{1}{2}(L_1+L_2)$ MHz	$\frac{1}{2}(G_1+G_2)$ MHz
1	520	0,305	0,330	4,4	8,6	93,3	91,2	6,5	92,25
2	443	0,156	0,170	5,8	9,2	92,7	90,6	7,0	91,65
3	434	0,247	0,259	4,4	9,2	93,3	90,6	6,8	91,95
4	421	0,227	0,247	4,2	8,0	93,3	91,2	6,1	92,25
5	410	0,215	0,234	4,2	7,7	94,1	91,5	6,0	92,80
6	392	0,154	0,168	5,0	8,0	93,3	91,2	6,5	92,25

Prenons pour valeurs de L et G les moyennes sur les six profils et, comme incertitudes, les moyennes des écarts. On obtient pour cette pression : $L = 6,5 \pm 2$ MHz et $G = 92,2 \pm 1,1$ MHz .

Cette méthode est lourde et fastidieuse. Avec le pas que nous avons choisi pour faire varier L et G de proche en proche, le temps de calcul nécessaire pour obtenir les courbes de la figure 7 est déjà long. Il deviendrait prohibitif si l'on songeait à diminuer ce pas en vue d'augmenter la précision sur la détermination des barres d'erreur.

Remarquons que, d'après le tableau précédent, les différents profils enregistrés, pour 250 mT de xénon pur, conduisent à des résultats suffisamment cohérents en comparaison de la barre d'erreur finale de ± 2 MHz sur chaque ordre pour une dispersion entre les cinq enregistrements de l'ordre de ± 1 MHz. C'est de cette constatation que nous sommes partis pour choisir ± 2 MHz comme barre d'erreur, aussi dans les cas où la méthode simple est utilisée seule puisque, comme nous l'avons vu, la dispersion des résultats est aussi de l'ordre du mégahertz. Ainsi, la précision absolue que nous proposons est la même pour tous les points de mesures. Par contre, la précision relative de chaque point augmente avec la pression. Ceci traduit le fait que, lorsque la pression devient plus forte, la lorentzienne est plus importante devant la gaussienne et sa largeur s'extrait plus aisément du profil total.

C - VARIATION DU POIDS ATTRIBUE A CHAQUE POINT D'UN PROFIL.

Etant donné que c'est dans les ailes qu'une courbe de Lorentz se distingue le mieux d'une courbe de Gauss, on peut penser attribuer une importance plus grande aux points qui définissent ces ailes. Nous avons donc envisagé les quatre cas suivants :

1 - attribution d'un même poids à chaque point et minimisation par la méthode complète que nous venons d'exposer (L et G fixées de proche en proche) ;

2 - attribution à chaque point d'un poids égal à l'inverse de son ordonnée et minimisation par la même méthode que pour le cas précédent ;

3 - attribution d'un même poids à chaque point et minimisation par la méthode simple (L et G laissés libres) ;

4 - attribution, à chaque point, d'un poids égal à l'inverse de son ordonnée et minimisation par la méthode simple, comme pour le cas précédent.

Les résultats obtenus par chacune de ces méthodes, et pour deux pressions différentes de xénon pur peuvent être comparés dans le tableau suivant :

	1 L (MHz)	2 L (MHz)	3 L (MHz)	4 L (MHz)
300 mT de Xe	8,3 ± 2	7,9 ± 2	8	10
650 mT de Xe	12,2 ± 2	11,5 ± 2	10,7	8,5

Remarquons que la méthode 4 donne, pour ces deux exemples, des résultats nettement à part, représentés par les signes "▲" sur la figure 9. Nous n'avons donc pas utilisé cette méthode. Par rapport au cas 2, la méthode 1 présente l'avantage de conduire à des courbes du type de celles de la figure 7, beaucoup plus régulières. C'est donc cette dernière méthode

(n° 1) que nous avons adoptée pour les pressions inférieures au Torr et, à titre de vérification, pour quelques pressions plus fortes. La méthode 3 s'est révélée suffisante pour les cas où la pression dépasse le Torr.

Chapitre III

RESULTATS.

Avant toute mesure, il faut être sûr que l'intensité du flux laser incident et l'intensité du courant de décharge ne perturbent pas les phénomènes d'élargissement et de déplacement de raie par collisions.

Ainsi, la puissance du laser, limitée à quelques microwatts, correspond à de très faibles densités d'énergie et nous avons vérifié que le rapport $\frac{\Delta I(\nu)}{I_0}$ est le même, au millième près, pour des valeurs différentes de I_0 (dans un rapport 3).

Le tube à décharge est traversé par un courant suffisamment faible (5 mA) pour que le taux d'amplification soit maintenu au-dessous de 25% sur la longueur du tube. Les variations de ces taux d'amplification en fonction de la pression des gaz perturbateurs (5 courbes à la température ordinaire, 2 à celle de l'azote liquide) sont indiquées sur la figure 8. En xénon pur, l'amplification présente un maximum très marqué vers 100 mT (soit une densité de $0,03 \times 10^{17}$ atomes/cm³) et chute très rapidement dès

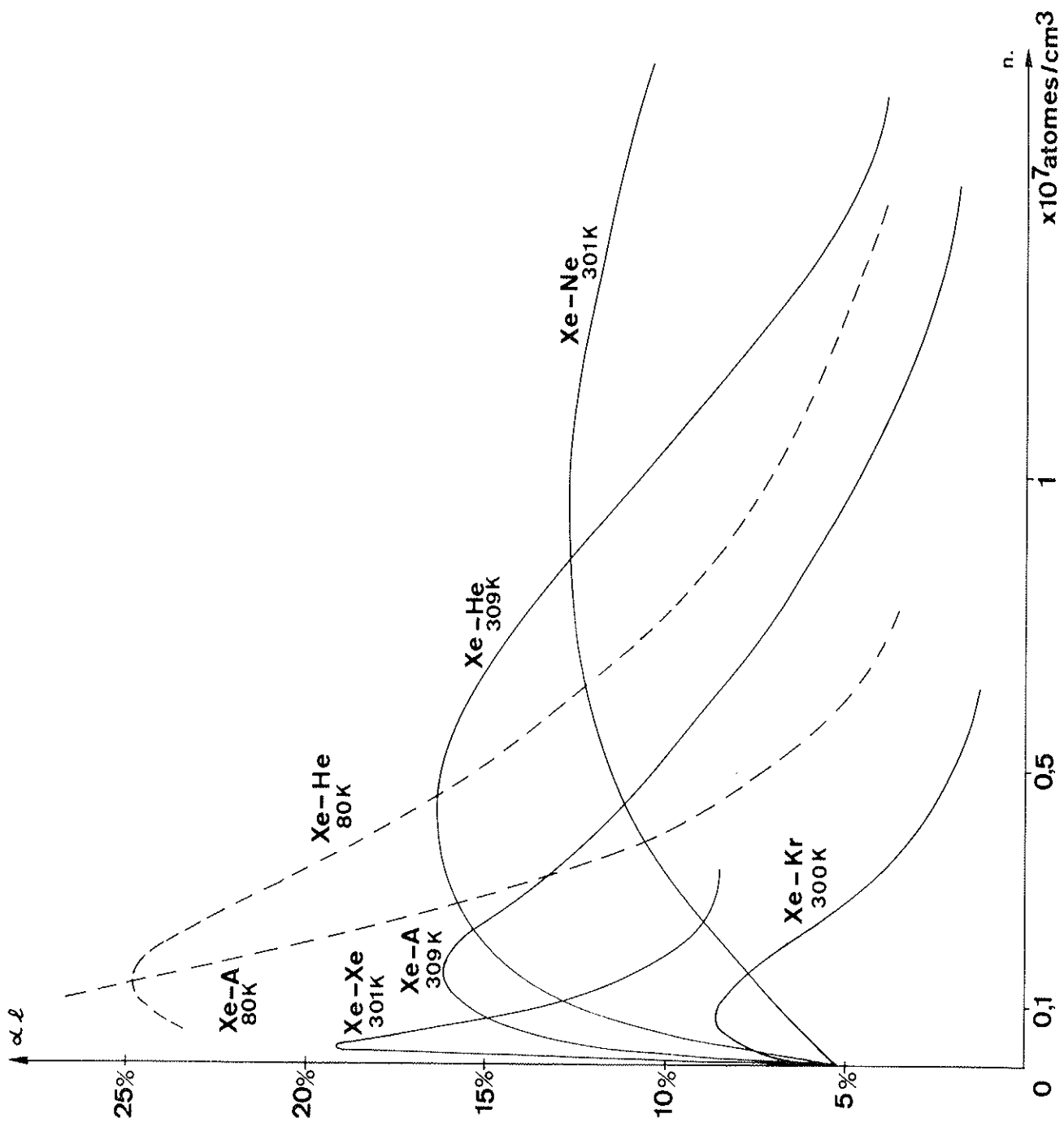


Figure 8

qu'on s'en écarte. L'introduction d'un gaz étranger a pour effet de décaler en pression le maximum et d'élargir les courbes sur un plus grand domaine de pressions. C'est la chute de l'amplification vers les fortes pressions qui a limité notre domaine de travail.

Nous avons aussi vérifié que la valeur du courant de décharge n'avait pas d'influence sur la détermination des largeurs L et G . A 100 mT et 880 mT de xénon pur, nous avons retrouvé les mêmes valeurs pour ces deux largeurs avec des courants de 3 mA, 5 mA et 7 mA. De plus, à partir de la mobilité des électrons dans le milieu et des caractéristiques de la décharge (géométrie, intensité, différence de potentiel aux bornes), on peut calculer le nombre n_e d'électrons présents [15]. Pour une mobilité minimale de l'ordre de $10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$, on arrive à un nombre d'électrons maximum de l'ordre de 10^{10} électrons/cm³. Le nombre total d'atomes neutres n_n à 300 K et 1 Torr est de l'ordre de $0,3 \times 10^{17}$ atomes/cm³. Nous évaluons donc le rapport du nombre d'électrons au nombre d'atomes neutres à : $\frac{n_e}{n_n} \approx 10^{-7}$. Dans les conditions de travail que nous envisageons, les collisions électron-atome sont donc très rares et l'élargissement collisionnel étudié n'est bien dû qu'aux collisions atome-atome.

Signalons également que, la décharge étant modulée à 250 Hz, le temps d'une alternance (4 ms) est long devant les durées de vie des niveaux : 1 200 ns pour le niveau supérieur [2] et 35 ns pour le niveau inférieur [2, 38]. Quant au laser, il fonctionne en continu. Il est ainsi possible de mesurer l'effet des collisions atome-atome en régime permanent à l'échelle de la durée de vie des niveaux considérés.

Pour analyser les profils expérimentaux, nous les assimilons à des profils de Voigt. Ceci suppose que l'élargissement collisionnel est lorentzien, c'est-à-dire que nous admettons que l'approximation des impacts est vérifiée : la durée d'une collision peut être considérée comme très petite devant l'intervalle de temps séparant deux collisions successives. Une autre formulation de cette approximation est la suivante : le volume défini par la portée moyenne de l'interaction est petit devant le volume moyen occupé par une particule et une seule, le milieu étant supposé homogène. Prenons le rayon de Weisskopf ρ_w comme portée du potentiel (ρ_w sera défini page 83). La condition à réaliser est donc :

$$\frac{4}{3} \pi \rho_w^3 \ll \frac{1}{n} \quad (5)$$

où n est la densité des atomes perturbateurs. Typiquement $\rho_w \approx 20 a_0$ où $a_0 = 0,529 \times 10^{-8}$ cm est le "rayon" de l'atome de Bohr. Dans le cas le plus défavorable (les densités les plus fortes considérées) :

$n \approx 7 \times 10^{17}$ atomes/cm³, l'approximation s'exprime par l'inégalité :

$$5 \times 10^{-3} \ll 1 \quad .$$

Nous considérons donc que l'approximation des impacts est bien justifiée pour nos mesures.

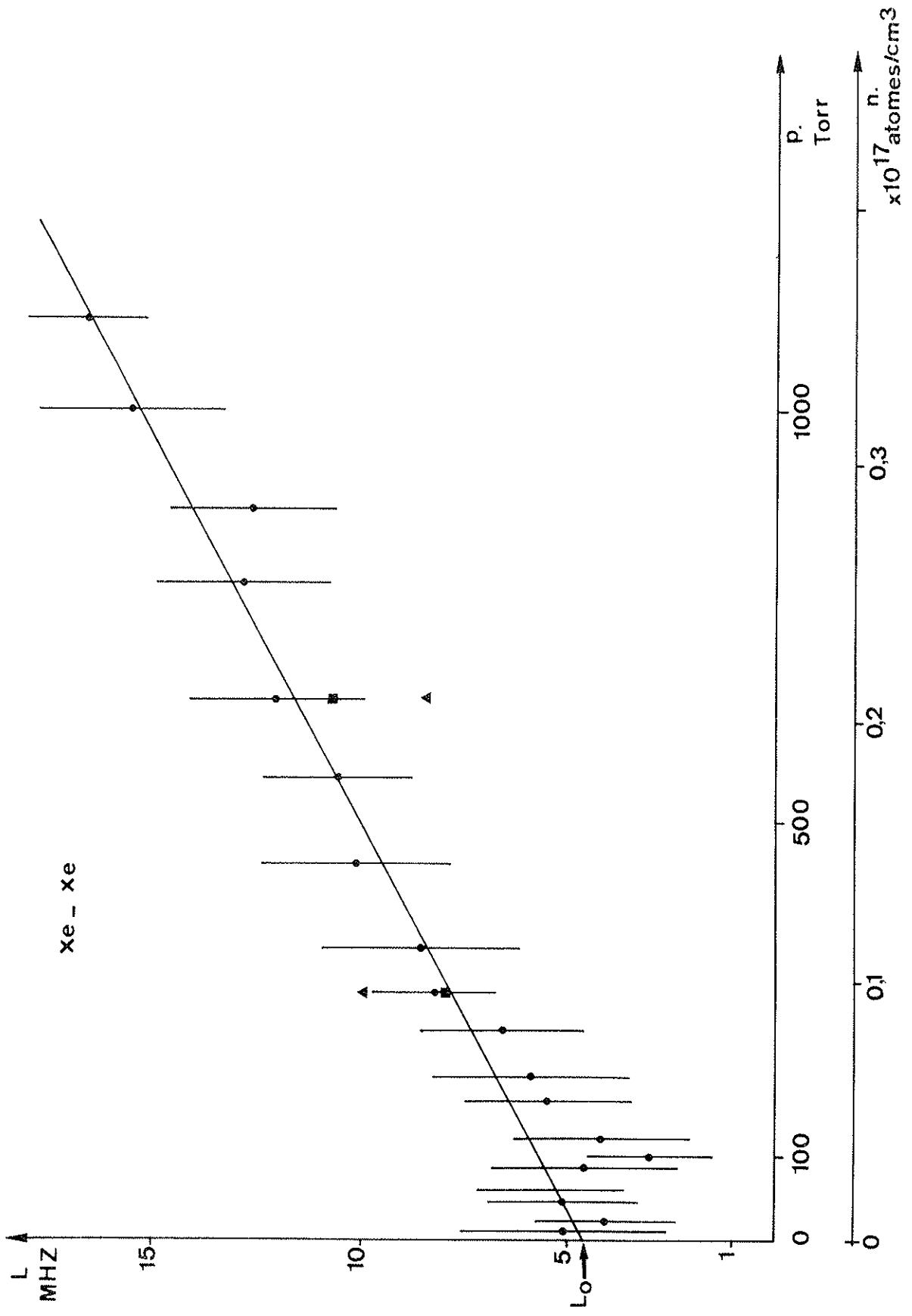
Les résultats, que nous présentons dans la suite de ce chapitre, concernent les variations des largeurs L et G , en fonction de la pression du gaz perturbateur, de la raie à $\lambda = 3,51 \mu\text{m}$ du xénon I ($5p^5 5d[7/2]_3 \rightarrow 5p^5 6p[5/2]_2$). Ils ont été obtenus par l'une ou l'autre des deux méthodes de dépouillement. La largeur totale à mi-hauteur V

du profil de Voigt a été calculée à partir des valeurs moyennes de L et G grâce aux tables de Tudor Davies et Vaughan [66] déjà mentionnées. La mesure des pressions a été faite à l'aide d'un capteur de pression absolue dont la précision est de l'ordre de 10 mT à 1 Torr (1%) et de 3 mT à 100 mT. Nous n'avons pas tenu compte de cette incertitude qui est petite devant celle sur les largeurs.

Nous présentons maintenant, les mesures d'élargissement, successivement en xénon pur, dans les mélanges xénon-autre gaz rare à la température ordinaire, et en xénon-hélium et xénon-argon à la température de l'azote liquide (77 K). Nous terminons le chapitre par les mesures de déplacements et regroupons les résultats.

A - MESURE DE L'ELARGISSEMENT EN XENON PUR.

Les variations de L , G et V en fonction de la pression p de xénon sont reportées sur les figures 9, 10 et 11 respectivement. La première observation que l'on peut faire est qu'entre 10 mT et 300 mT se produit sur $G(p)$ et $V(p)$ un accident à la linéarité. Cet écart est assez important, puisqu'il sort nettement des barres d'erreur, pour qu'on ne puisse pas le mettre en doute. Par contre, la variation de L n'est que peu perturbée par le phénomène : il semble que, dans ce domaine de pressions, les points soient systématiquement au-dessous de la variation linéaire, bien que les barres d'erreur soient suffisamment grandes pour que l'on ne puisse pas en tirer de conclusion claire. Notons que



▲ Cas n° 4 : L et G fibres, à chaque point du profil est affecté un poids égal à l'inverse de son ordonnée
 ■ Cas n° 3 : L et G fibres, le même poids est attribué à chaque point du profil

Figure 9

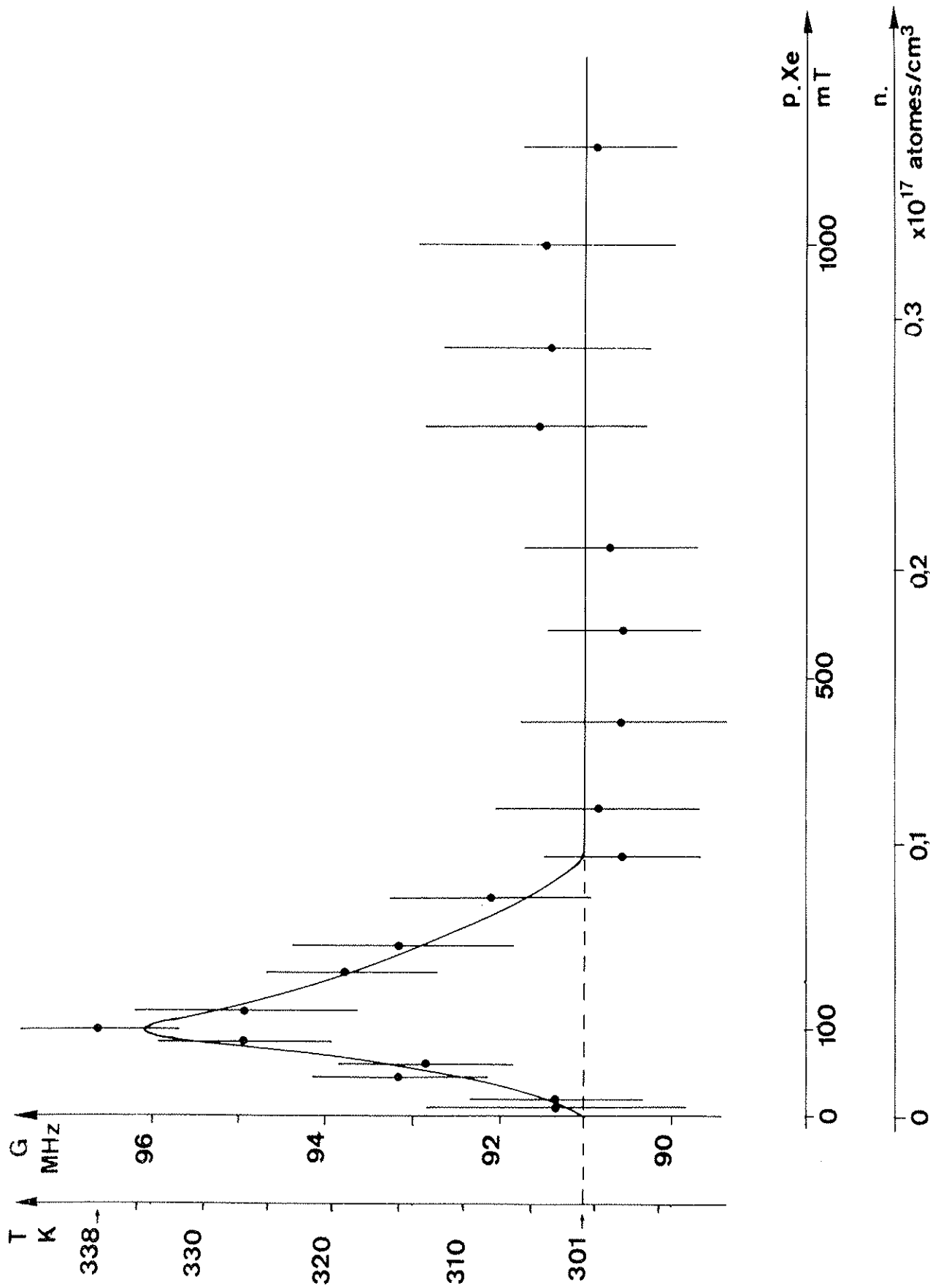


Figure 10

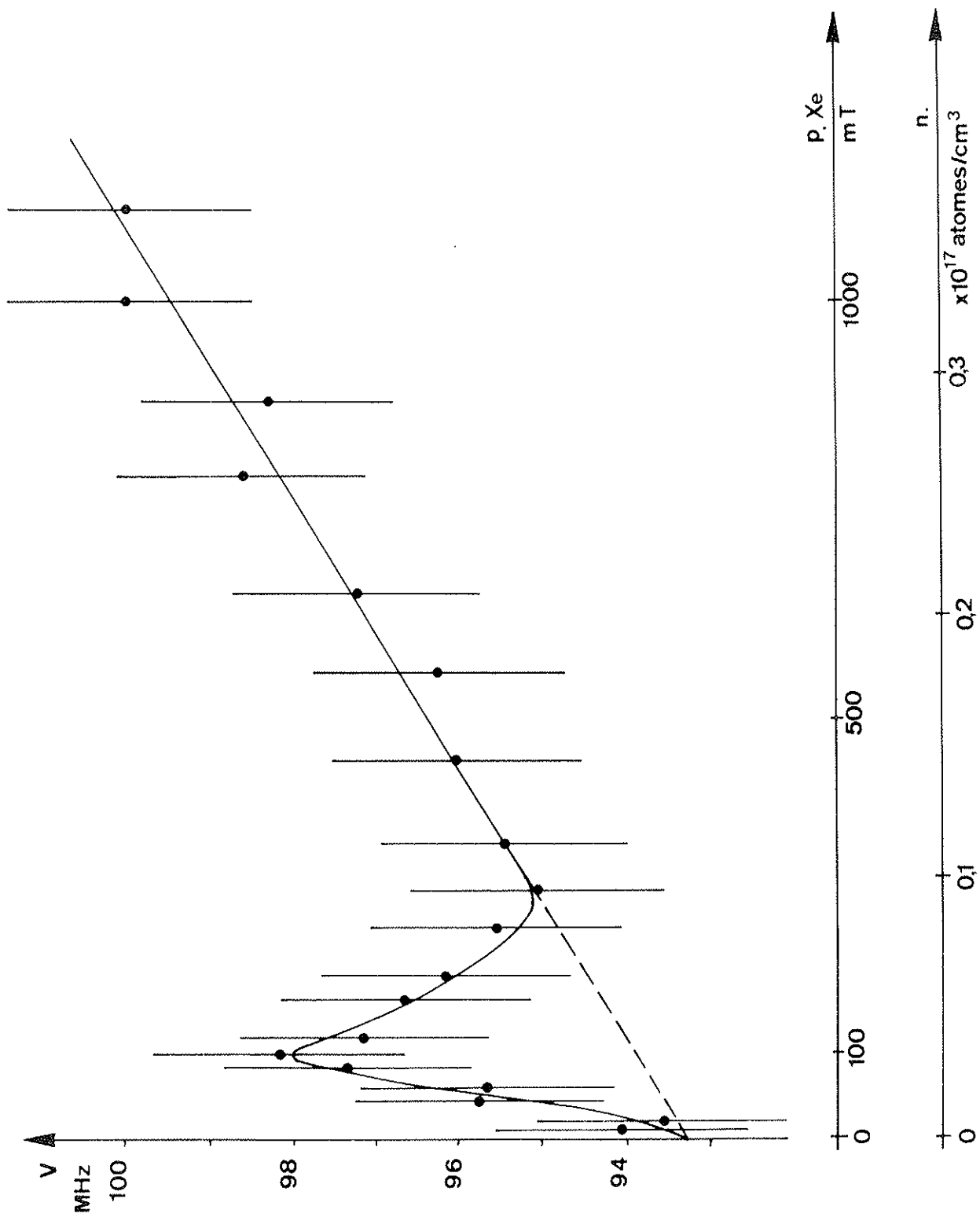


Figure 11

des valeurs trop faibles de L conduisent vraisemblablement à des valeurs un peu trop élevées pour G , sans pour autant estomper la perturbation puisqu'elle apparaît sur $V(p)$. On peut penser que l'écart observé est la conséquence d'une perturbation sur la distribution des vitesses, essentiellement sur sa largeur.

Au-dessus de 300 mT, L varie linéairement et G reste constante. La méthode des moindres carrés, pour les points de cette région, conduit à la détermination de la pente de la droite $L(p)$. Cette droite couperait l'axe des ordonnées à 5,2 MHz, valeur compatible avec celle de la largeur naturelle attendue : $L_0 = 4,6 \pm 0,2$ MHz [2 et 38]. Compte tenu des incertitudes sur les mesures (± 2 MHz), nous avons effectivement fixé l'origine de la droite à L_0 et avons obtenu, toujours par moindres carrés, la valeur

$$\gamma/p = 10,9 \pm 1,3 \text{ MHz/Torr}$$

pour cette constante d'élargissement. Dans le même domaine de pressions, la valeur constante de $G(p)$ est :

$$G = 91 \pm 0,7 \text{ MHz}$$

qui situe la décharge à la température

$$T = 301 \pm 5 \text{ K}$$

A 100 mT de xénon, nous sommes loin de cette température, puisque G atteint 96 MHz, soit 334 K pour la décharge. Cette variation, vraisemblablement liée à une perturbation de la distribution des vitesses,

n'est pas assez importante pour que l'on puisse en voir les effets sur la variance s^2 ; celle-ci reste du même ordre de grandeur pour toutes les pressions de mesure. Le profil étudié reste donc essentiellement un profil de Voigt, un peu perturbé par une distribution plus large des vitesses sur l'un ou l'autre des deux niveaux de la transition, ou sur les deux à la fois.

Remarquons que la pression de 300 mT, au-delà de laquelle $G(p)$ redevient constante correspond à celle où l'on compte au moins une collision thermalisante par durée de vie dans le niveau supérieur (1 200 ns). Ceci se déduit de l'étude des profils d'absorption saturée sur cette même transition [18] : en mesurant l'intensité du fond gaussien dû aux collisions thermalisantes par rapport à l'intensité de la composante étroite, on obtient directement le rapport du taux de collisions thermalisantes au taux de décroissance de la population du niveau [10]. Ainsi, une perturbation de la distribution des vitesses dans le niveau supérieur, si elle existe, ne peut être mise en évidence qu'aux basses pressions et disparaît au fur et à mesure que la pression augmente et que la thermalisation devient plus efficace. Dans le niveau inférieur, de durée de vie beaucoup plus courte (35 ns), la renormalisation de la distribution des vitesses par thermalisation n'est réalisée qu'au-delà d'une pression limite beaucoup plus élevée. Nous avons ainsi de bonnes raisons de penser que c'est dans le niveau supérieur que la distribution des vitesses est perturbée.

L'excitation électronique, qui est en partie responsable du peuplement des différents niveaux du xénon, pourrait donner des températures

plus fortes aux atomes excités ; mais cet effet, qui a été suggéré pour expliquer certaines anomalies observées dans des décharges d'hélium [51] est fort peu probable dans le xénon. Rappelons également qu'à 100 mT, où la perturbation est maximum, il n'y a pas de variation caractéristique de la largeur de la Doppler G en fonction du courant de décharge (intensités essayées : 3 mA, 5 mA et 7 mA).

Une autre explication possible serait fournie par l'existence de transferts d'excitation non résonnants peuplant en partie le niveau supérieur de la transition et conduisant ainsi à une distribution des vitesses plus large. En effet, dans un tel processus, les niveaux donneur et accepteur ne correspondent pas à la même énergie. Au cours de la collision, la différence d'énergie ΔW se transforme en énergie cinétique supplémentaire reçue par les deux atomes. Le profil de la distribution des vitesses des atomes excités par transfert non résonnant peut ainsi être "quasi-rectangulaire" [14] ; elle est observable à basse pression, c'est-à-dire tant que la thermalisation n'est pas trop efficace. Le niveau donneur pourrait être, dans notre cas, le niveau très résonnant $5p^55d[3/2]_1$ (schéma de niveaux figure 12) dont la probabilité de transition vers le fondamental est $600 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [2]. Il est situé à 2920 cm^{-1} du niveau $5d[7/2]_3$, c'est-à-dire suffisamment éloigné pour y induire une distribution des vitesses quasi-rectangulaire large et assez proche pour avoir encore une efficacité non négligeable. Ce niveau résonnant, très peuplé en raison de l'emprisonnement de radiation important qui a lieu même à basse pression, conduirait à une distribution des vitesses quasi-rectangulaire de la population transférée près de trois

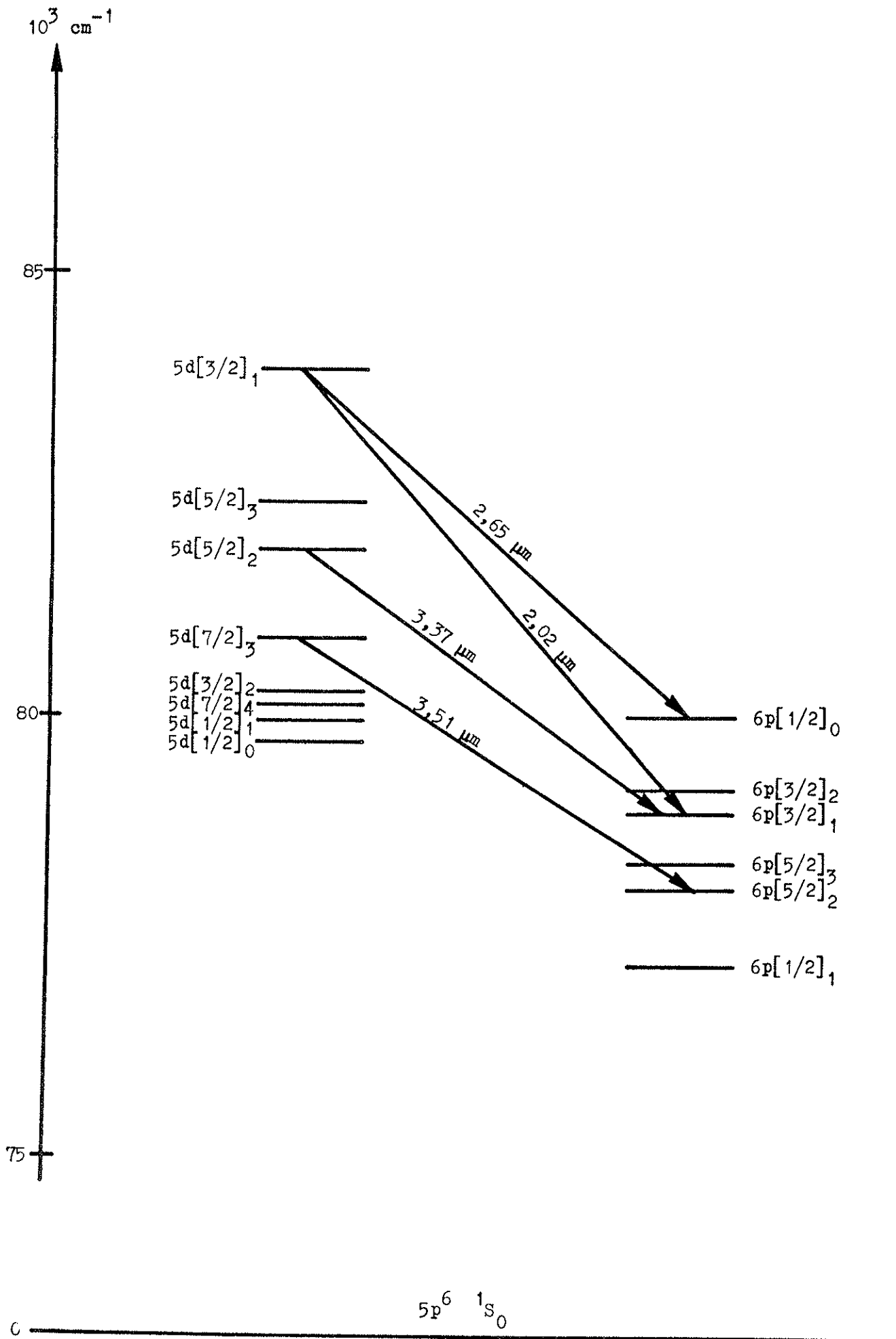


Figure 12

fois plus large que la normale, au moins quand il n'y a pas thermalisation, c'est-à-dire à très basse pression. Ainsi, la variation de la largeur Doppler G serait le résultat de la compétition entre deux mécanismes : l'augmentation avec la pression de la population transférée avec sa large distribution des vitesses et le retour à l'équilibre avec l'augmentation du taux de collisions thermalisantes.

On peut montrer par la théorie de Holstein [35] que, dans cette situation, la population du niveau résonnant augmente rapidement puis se stabilise avec l'augmentation de pression. On peut évaluer la pression pour laquelle la durée de vie apparente du niveau résonnant est limitée par le mécanisme de fuite par transitions radiatives vers les niveaux de la configuration $5p^5 6p$. La somme des probabilités de transition vers les niveaux $6p$ est $\Sigma A = 3,33 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ [2], ce qui limite la durée de vie apparente du niveau résonnant à 340 ns, nombre qui correspond à environ 200 réabsorptions-réémissions. Ceci est atteint pour des pressions très faibles, de l'ordre de 100 à 200 mT, quel que soit le profil (gaussien ou lorentzien) de la raie de résonance. En conséquence, il n'est pas surprenant que le maximum de la perturbation se produise vers 100-200 mT, où l'emprisonnement de radiation commence déjà à se saturer et où les collisions thermalisantes sont assez efficaces pour redonner une distribution des vitesses presque normale aux atomes transférés.

Ce mécanisme de peuplement du niveau supérieur de la transition ($5p^5 5d[7/2]_3$) à partir du résonnant $5p^5 5d[3/2]_1$ a été évoqué par divers auteurs [6, 45] pour expliquer l'amplification particulièrement

grande observée pour la raie à $\lambda = 3,51 \mu\text{m}$. De plus, une distribution plus large des vitesses a déjà été mise en évidence dans le niveau supérieur de la transition laser correspondant à $\lambda = 3,37 \mu\text{m}$ du xénon et attribuée, par analyse de profils, à des transferts venant du niveau résonnant considéré [13]. Dans ce cas, le défaut d'énergie est de $1\ 964 \text{ cm}^{-1}$.

Malheureusement, dans le cas de la raie à $\lambda = 3,51 \mu\text{m}$, nous n'avons pas trouvé de preuve directe de ce mécanisme qui aurait tendance à donner, lors de l'analyse des profils, une lorentzienne trop large (ce qui est contraire aux indications de la figure 9). De plus, l'analyse précise des profils que nous avons pu faire montre que la composante Doppler est très proche d'une courbe de Gauss et ne peut pas être interprétée comme la superposition de deux composantes de largeurs différentes. D'autres études expérimentales de profils d'absorption correspondant à des transitions concernant soit $5p^5 5d[3/2]_1$, soit $5p^5 5d[7/2]_3$, ne peuvent pas être faites dans l'état actuel des techniques laser.

On pourrait peut-être trouver une explication à ce phénomène dans la superposition des effets de plusieurs transferts de ΔW différents, comme on a pu l'observer en post-décharge pour la recombinaison dissociative dans le néon [28]. Ces transferts seraient favorisés à basse pression en raison d'une excitation plus efficace des niveaux plus élevés du spectre du xénon.

B - MESURE DE L'ELARGISSEMENT DANS LES MELANGES XENON-AUTRE GAZ RARE

A LA TEMPERATURE ORDINAIRE.

Nos mesures sont reportées sur les figures 13, 14 et 15 qui représentent, à la température ordinaire, les variations de L , G et V respectivement, en fonction de la pression du gaz perturbateur : hélium, néon, argon. Pour toutes ces mesures, la pression de xénon a été maintenue à 10 mT, pression pour laquelle l'effet des collisions xénon-xénon est négligeable.

Les variations des quantités envisagées, L , G et V sont régulières. Les différentes courbes $L(p)$ (figure 13) sont des droites coupant l'axe des ordonnées à une valeur compatible avec 4,7 MHz, largeur correspondant à 10 mT de xénon pur. Dans les trois cas de la figure 14, $G(p)$ est une constante G_0 . Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus :

	γ/p (MHz/Torr)	G_0 (MHz)	T (Kelvin)
Xe - He	$18,6 \pm 0,7$	$92,2 \pm 0,3$	309 ± 2
Xe - Ne	$8,3 \pm 0,5$	$91,0 \pm 0,4$	301 ± 3
Xe - A	$15,3 \pm 0,7$	$92,2 \pm 0,4$	309 ± 3

Remarquons que la décharge en présence d'hélium ou d'argon est légèrement plus chaude qu'en présence de néon ou qu'en xénon pur. Notons aussi que les points correspondants à 20 mT d'hélium et 15 mT d'argon (figure 14) se placent au-dessous de la moyenne, rejoignant ainsi la température correspondant à 10 mT de xénon pur.

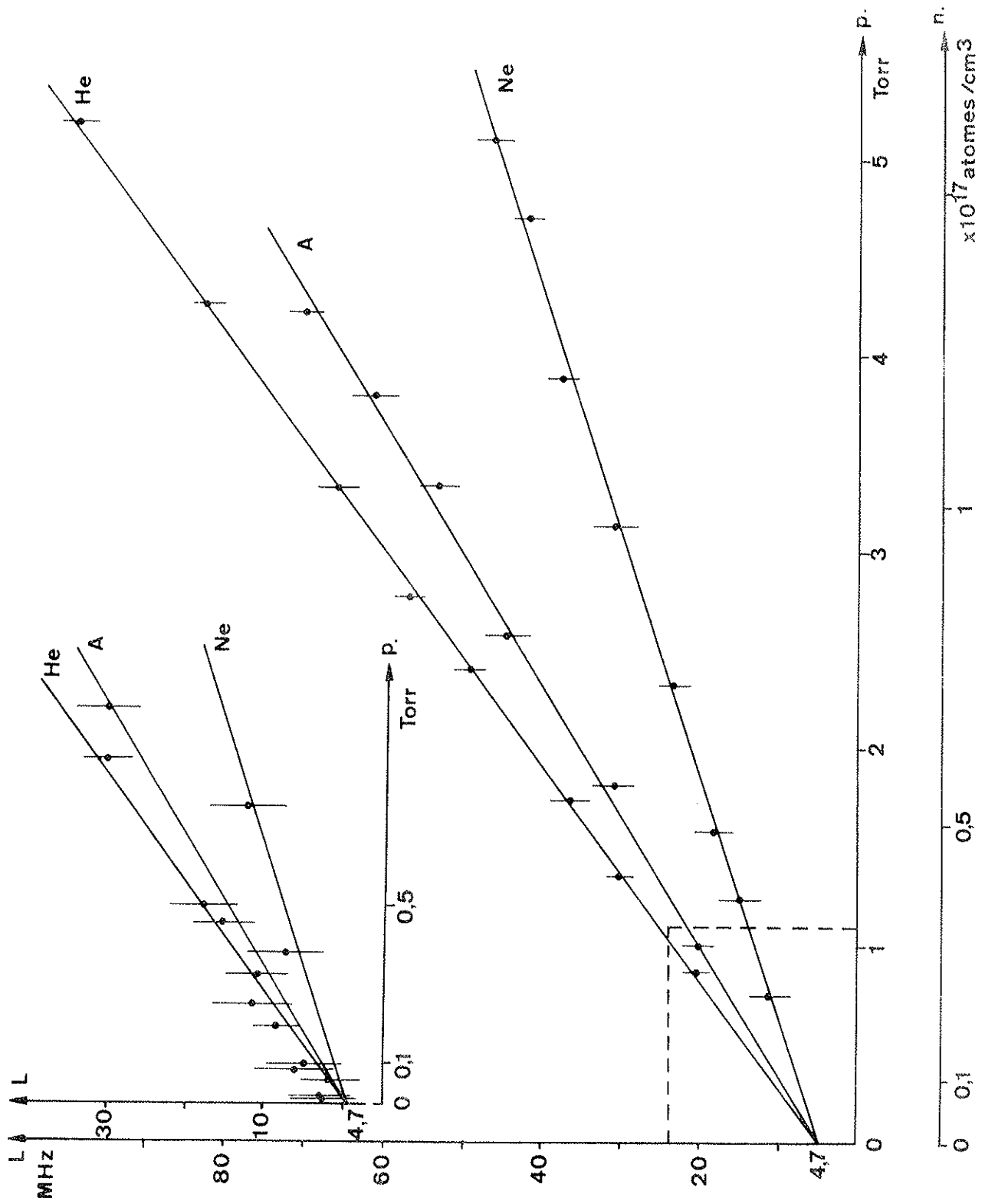


Figure 13

p. Xe: 10mT

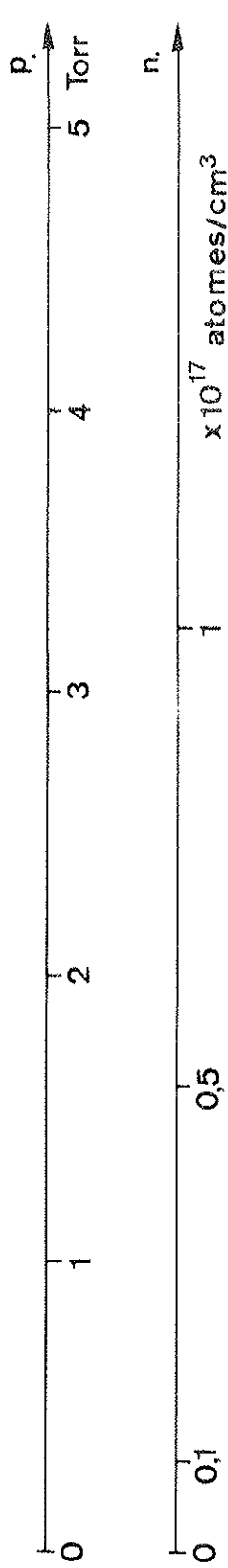
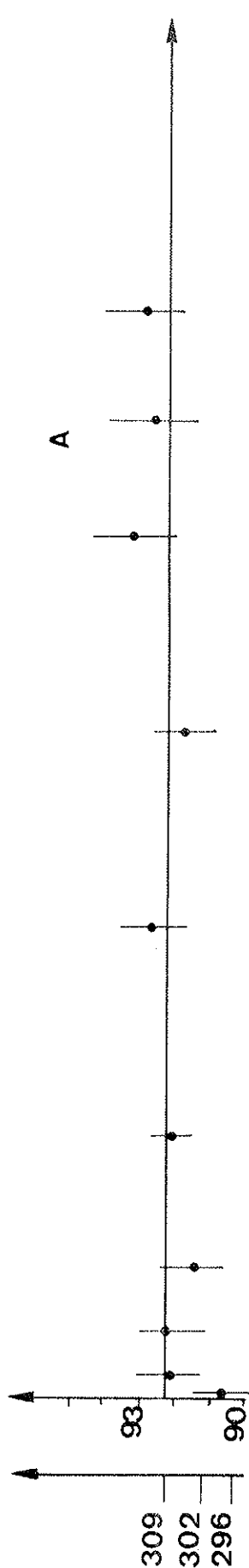
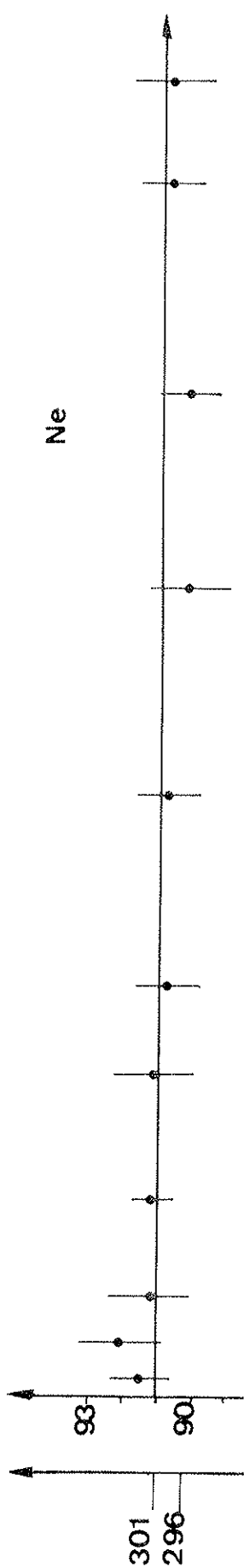
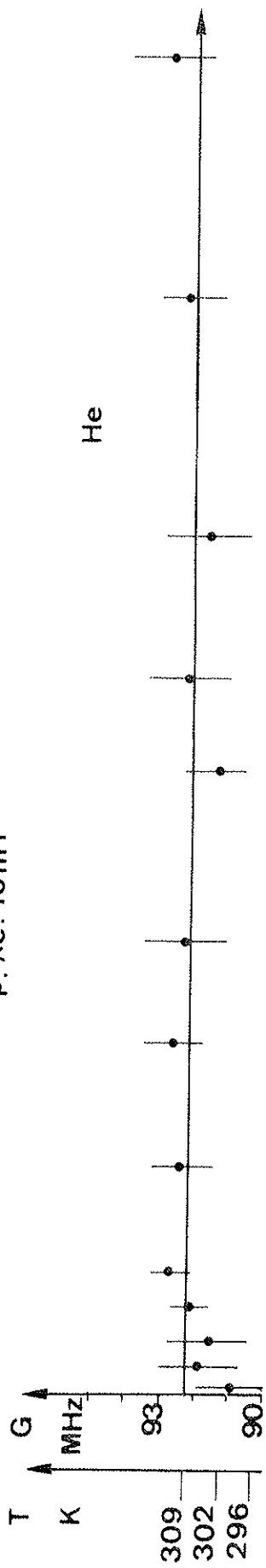


Figure 14

Nous avons aussi essayé le mélange xénon-krypton. Dans ce cas, l'amplification (figure 8) chute rapidement sans atteindre 10%. Les points obtenus par analyse des profils sont reportés sur la figure 16 composée de trois parties représentant respectivement $L(p)$, $G(p)$ et $\overline{\sigma_0^2}(p)$, où $\overline{\sigma_0^2}$ est la moyenne des σ_0^2 sur les cinq ordres. La variation de L est mal déterminée ; au-dessus de 400 mT, G diminue de façon inadmissible ; $\overline{\sigma_0^2}$, qui caractérise l'accord entre le profil expérimental et le profil de Voigt calculé, augmente de manière significative. Le profil de la raie n'est donc plus un profil de Voigt et ces mesures ne permettent pas de déterminer la constante d'élargissement. Ce même phénomène de déformation de profils en présence de krypton a été observé sur la raie à $\lambda = 3,37 \mu\text{m}$ du xénon [37 et 13] pour laquelle la déformation est cependant beaucoup plus apparente.

C - MESURE DE L'ELARGISSEMENT DANS LES MELANGES XENON-HELIUM ET XENON-ARGON A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE.

La décharge entière est placée dans un bain d'azote liquide (77 K) et les mesures sont faites de la même manière que précédemment.

Pour pouvoir comparer les résultats correspondants à des températures différentes, il faut les exprimer en fonction de la densité (véritable paramètre envisagé par la théorie) et non plus en fonction de la pression. Si l'on suppose que le gaz étudié est parfait, ces deux quantités sont liées par la relation :

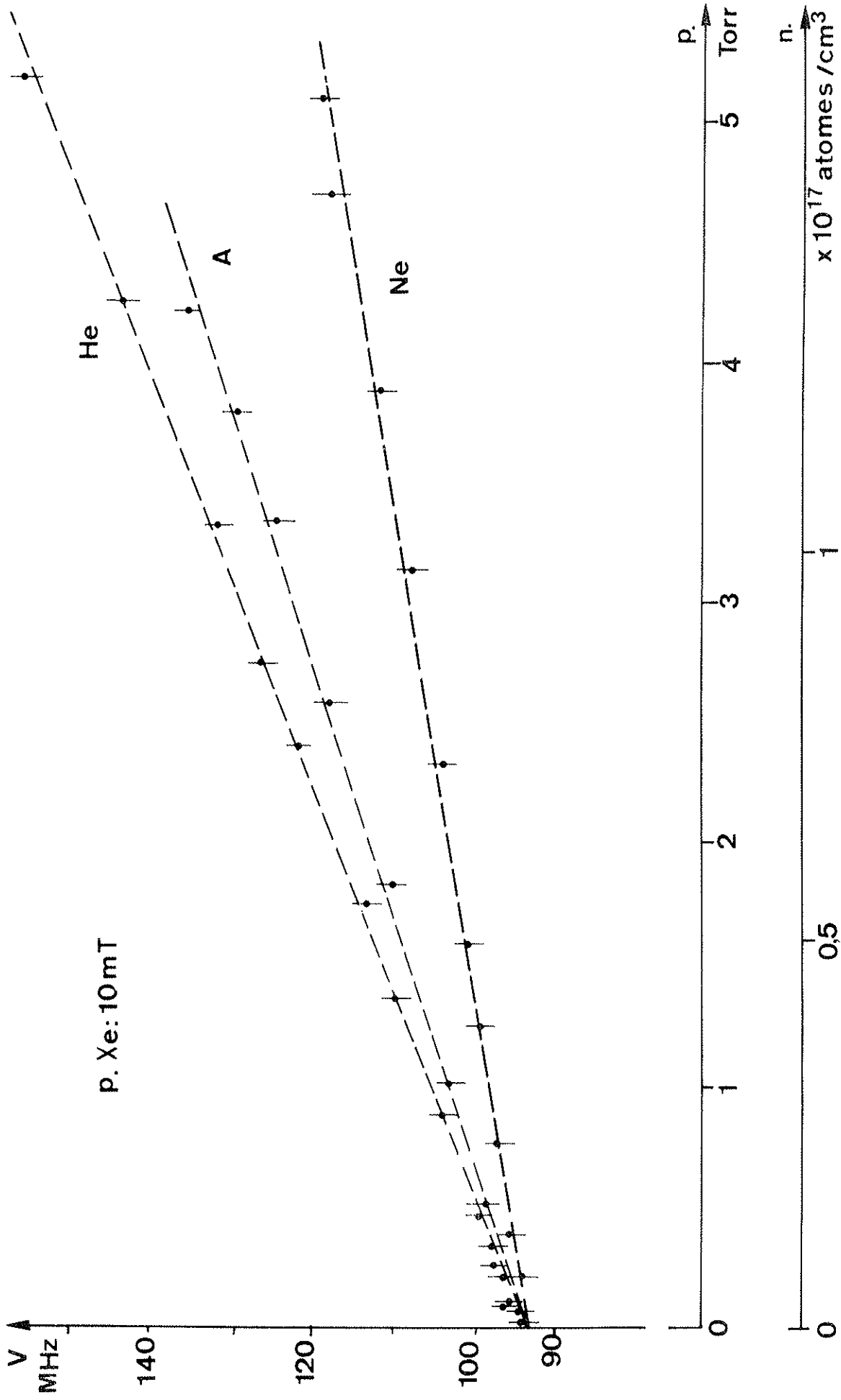


Figure 15

P. Xe: 10mT

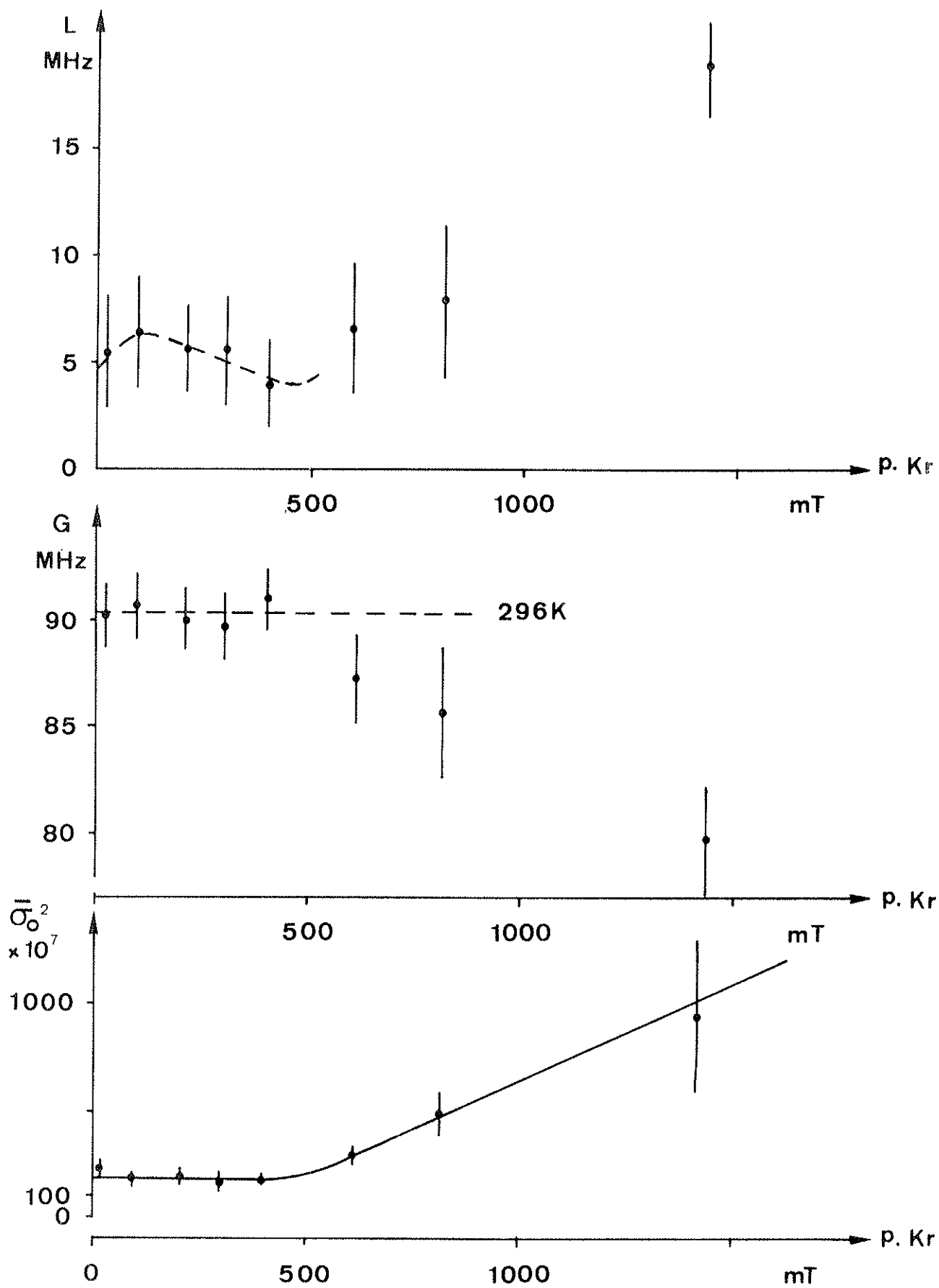


Figure 16

$$n = 96,26 \times 10^{17} \frac{p}{T} \quad (6)$$

où p est la pression exprimée en Torr, T la température en Kelvin et n le nombre d'atomes par centimètre-cube. Nous avons vérifié que la loi des gaz parfaits s'appliquait bien dans le cadre de notre expérience, de la façon suivante. Soit p_1 la pression mesurée à la température ordinaire T_1 . Sans changer le nombre d'atomes contenus dans l'ensemble capteur de pression-tube à décharge, nous refroidissons le tube à $T_2 = 77$ K et mesurons la nouvelle pression p_2 donnée par le capteur. La quantité $\frac{n_1}{n_2} = \frac{p_1 T_2}{p_2 T_1}$ représente la façon suivant laquelle les atomes se condensent dans les parties froides du montage et doit donc être une constante en fonction de p_1 (ou p_2). Nos mesures indiquent qu'aussi bien pour l'hélium que pour l'argon, le rapport $\frac{n_1}{n_2}$ ne s'écarte pas de plus de 3% de sa valeur moyenne, ce qui est compatible avec les incertitudes sur la mesure des pressions et sur l'estimation des températures.

Soit γ/p la constante d'élargissement en fonction de la pression (en MHz/Torr). La constante d'élargissement en fonction de la densité γ/n (en MHz.cm³) s'en déduit par la relation :

$$\gamma/n = \frac{T}{96,26} \times 10^{-17} \gamma/p \quad (7)$$

où T (en Kelvin) est la température du bain de perturbateurs.

Les variations de L et G , pour les mélanges xénon-hélium et xénon-argon, en fonction de la pression de perturbateurs, sont représentées sur les figures 17a et 17b. $L(p)$ est linéaire pour les

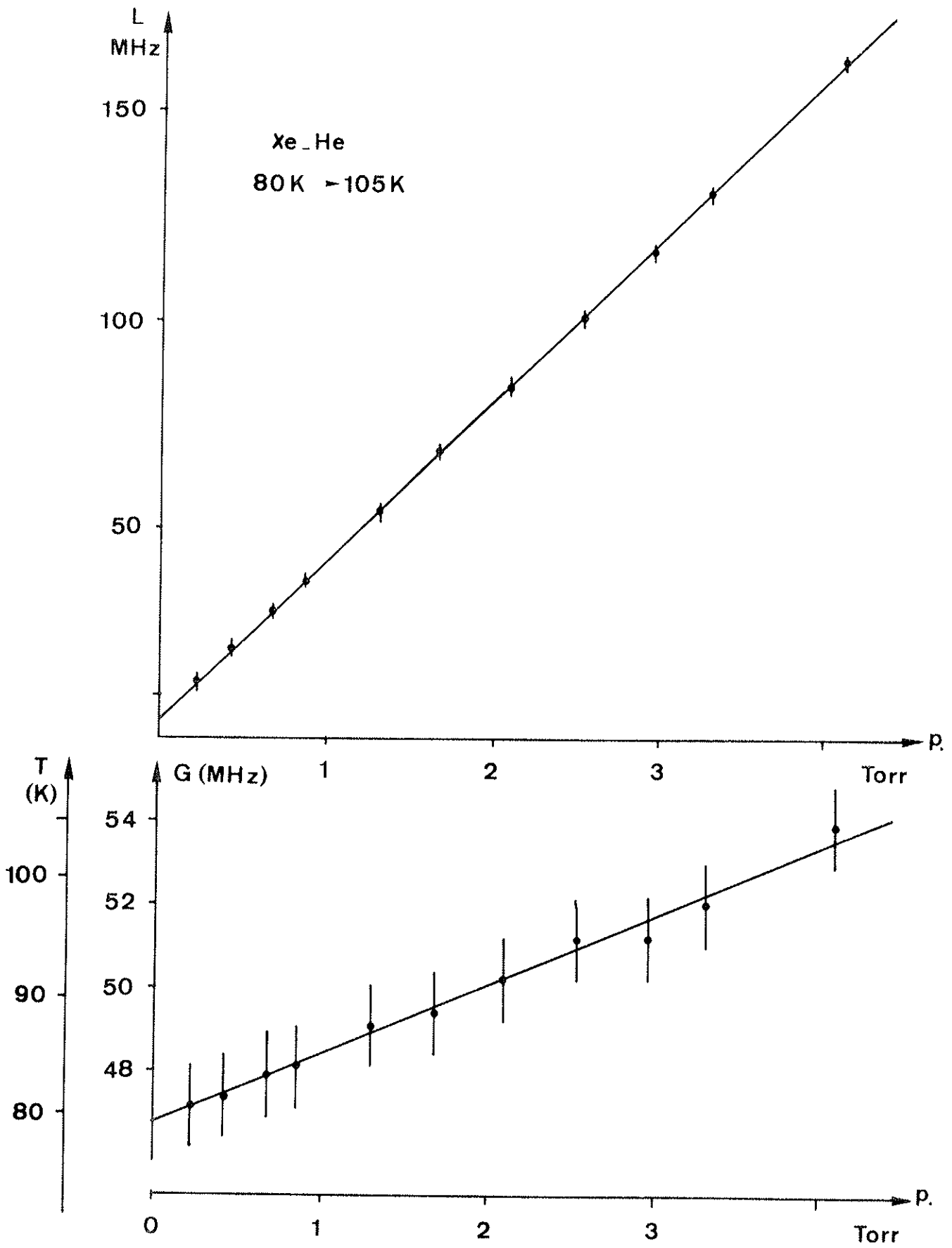


Figure 17a

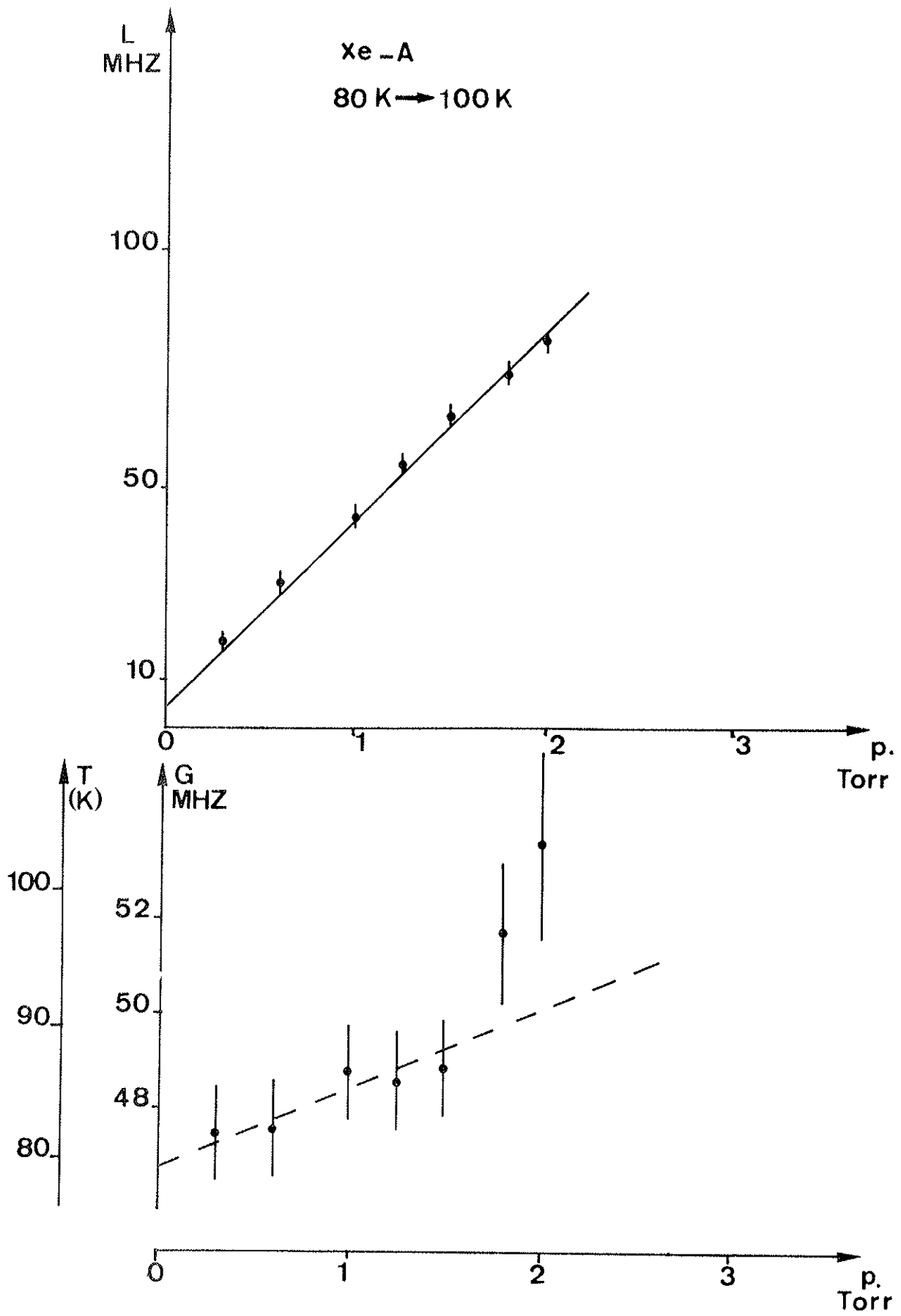


Figure 17 b

deux cas envisagés ($\gamma/p = 38,2 \pm 0,4$ MHz/Torr en xénon-hélium et $\gamma/p = 39,2 \pm 0,8$ MHz/Torr en xénon-argon) mais , contrairement aux mesures précédentes, $G(p)$ n'est pas constante et croît sensiblement dans le domaine de pression étudié. La variation de $G(p)$ apparaît plus régulière avec l'hélium qu'avec l'argon. Notons qu'à ces basses températures et pour des pressions mesurées dépassant le Torr, les gaussiennes, plus étroites que les lorentziennes, sont mal séparées lors de l'analyse en profil de Voigt des profils enregistrés.

Cette variation de la largeur de la gaussienne peut être attribuée a priori, soit à une variation de la température de la décharge avec la pression totale, soit à une variation de la température relative aux atomes actifs seuls.

Dans la première hypothèse, où tous les atomes (actifs et perturbateurs) auraient une température variant avec la pression des perturbateurs, on peut tracer la courbe de variation de la largeur de la lorentzienne en fonction de la densité des perturbateurs, cette dernière étant calculée à partir de la pression indiquée par le capteur et de la température mesurée par effet Doppler. Pour le cas de l'hélium, ceci est représenté par la courbe I de la figure 18. On constate, comme il fallait s'y attendre, une variation régulière mais non linéaire. On peut remarquer ici que cette non linéarité pourrait être due à la variation de la constante d'élargissement γ/n avec la température, variation dont la loi est mal connue puisqu'elle dépend du potentiel d'interaction entre atomes actifs et perturbateurs ; par exemple, pour un potentiel de Van der Waals, γ/n varie comme $T^{0,3}$ [voir p. 46].

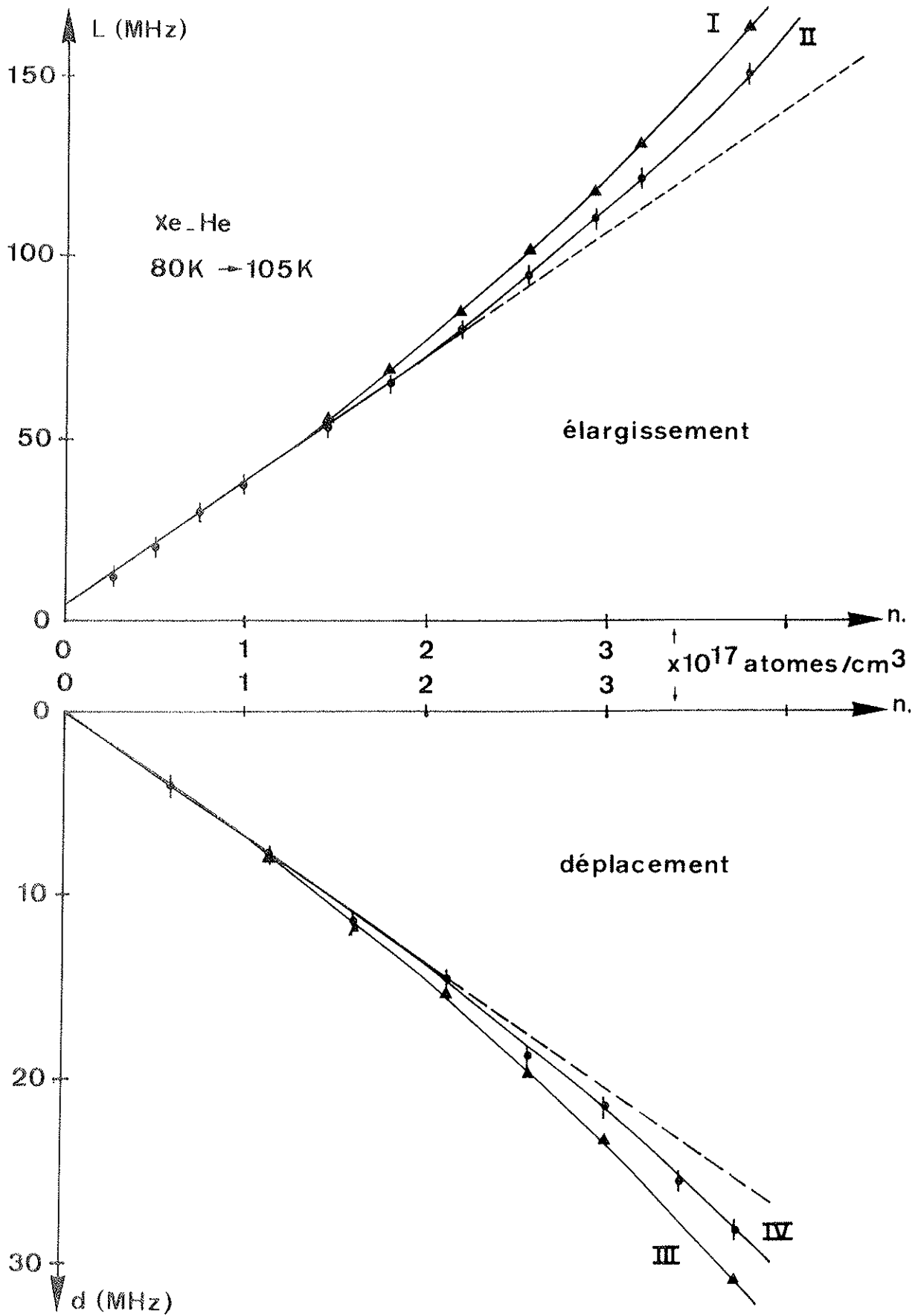


Figure 18

Dans le cas de l'hélium, on connaît, à une densité donnée, la largeur collisionnelle γ_{309} à 309 K et la largeur collisionnelle γ_T à la température T déduite de la mesure de la largeur G de la Doppler correspondant à cette même densité. Nous supposons que la loi de variation de l'élargissement est en T^x et déduisons donc la valeur de x de la relation :

$$\frac{\gamma_{309}}{\gamma_T} = \left(\frac{309}{T}\right)^x \quad . \quad (8)$$

Pour connaître la largeur collisionnelle γ_{80} que l'on aurait obtenue par exemple à 80 K, toujours à la densité choisie, nous appliquons la même loi. D'où :

$$\gamma_{80} = \left(\frac{80}{309}\right)^x \gamma_{309} \quad . \quad (9)$$

Ainsi, de la courbe I de la figure 18, on peut déduire la courbe II représentant γ/n , l'élargissement collisionnel en fonction de la densité à la température fixe de 80 K. Les courbes III et IV de cette figure ont été obtenues de la même manière, mais pour les déplacements (mesures présentées au paragraphe D). On peut ainsi constater que la correction apportée est insuffisante, aussi bien pour l'élargissement que pour le déplacement, puisque les variations obtenues ne sont toujours pas linéaires compte tenu de la précision expérimentale. Notons que les valeurs de l'exposant x, ainsi déduites des mesures, sont supérieures à 0,3* et conduisent donc à une correction plus grande que

* Ces valeurs de x sont comprises entre 0,32 et 0,40 pour les élargissements et entre 0,36 et 0,44 pour les déplacements.

celle que l'on serait amené à faire dans l'hypothèse d'une interaction du type Van der Waals, pour laquelle l'écart à la linéarité serait encore un peu plus marqué.

Pour le cas de l'argon, le domaine de pressions dans lequel nous avons pu faire des mesures est plus restreint ; aussi cet écart à la linéarité est-il moins net.

Pour expliquer simplement la variation de température de la décharge avec la pression, on pourrait admettre qu'elle est due aux meilleurs échanges avec les parties "chaudes" du tube à décharge (électrodes, fenêtres) ; mais ceci n'est pas réaliste, compte tenu des précautions que nous avons prises pour la construction de ce dernier.

Ainsi, nous sommes amenés à écarter l'hypothèse d'une variation de la température dans la décharge et à admettre que seule la température relative aux atomes actifs (Xe) est modifiée par la pression d'hélium. Dans cette hypothèse, où la température des perturbateurs reste constante, la variation des largeurs et déplacements est linéaire en fonction de la densité. La modification de la constante d'élargissement avec la température est beaucoup plus faible que précédemment puisqu'elle ne joue que sur les atomes actifs ; la correction reste à l'intérieur des barres d'erreur expérimentales. Nous n'avons pas trouvé d'explication simple pour ce phénomène, qui a été observé également en hélium pur très récemment [17]. Nous n'avons pas non plus dans la littérature trouvé trace de telles observations.

D - MESURE DES DEPLACEMENTS.

Les mesures des déplacements de la raie en fonction de la densité des perturbateurs sont reportées sur la figure 19. Nous estimons à $\pm 0,5$ MHz la précision obtenue sur chaque point. Les variations observées sont bien représentées par des droites passant par l'origine ; les valeurs des pentes sont rassemblées dans le tableau suivant :

	T (Kelvin)	d/p (MHz/Torr)	d/n ($\times 10^{-17}$ MHz.cm ³)
Xe - He	309 \pm 2	-3,82 \pm 0,1	-12,3 \pm 0,4
Xe - Ne	301 \pm 3	+1,1 \pm 0,1	+ 3,4 \pm 0,4
Xe - A	309 \pm 3	+6,0 \pm 0,2	+19,3 \pm 0,8
Xe - Xe	301 \pm 5	+4,7 \pm 0,5	+14,7 \pm 1,8
Xe - He	80 \pm 4	-7,76 \pm 0,2	- 6,5 \pm 0,5
Xe - A	80 \pm 4	+10,3 \pm 0,3	+ 8,6 \pm 0,5

Le signe "+" correspond à un déplacement vers les fréquences plus élevées ("blue shift"), le signe "-", à un déplacement vers les fréquences plus petites ("red shift"). Remarquons que le déplacement dû à la présence d'hélium est de sens opposé aux autres (c'est un résultat couramment observé) et que les mêmes signes ont été obtenus sur la raie à $\lambda = 3,37 \mu\text{m}$ du xénon [60, 72]. Nous verrons au chapitre suivant comment ceci s'interprète dans un modèle de potentiel d'interaction du type Van der Waals.

A basse température, on peut noter également que les déplacements sont proportionnels à la pression mesurée ; ils ne sont donc

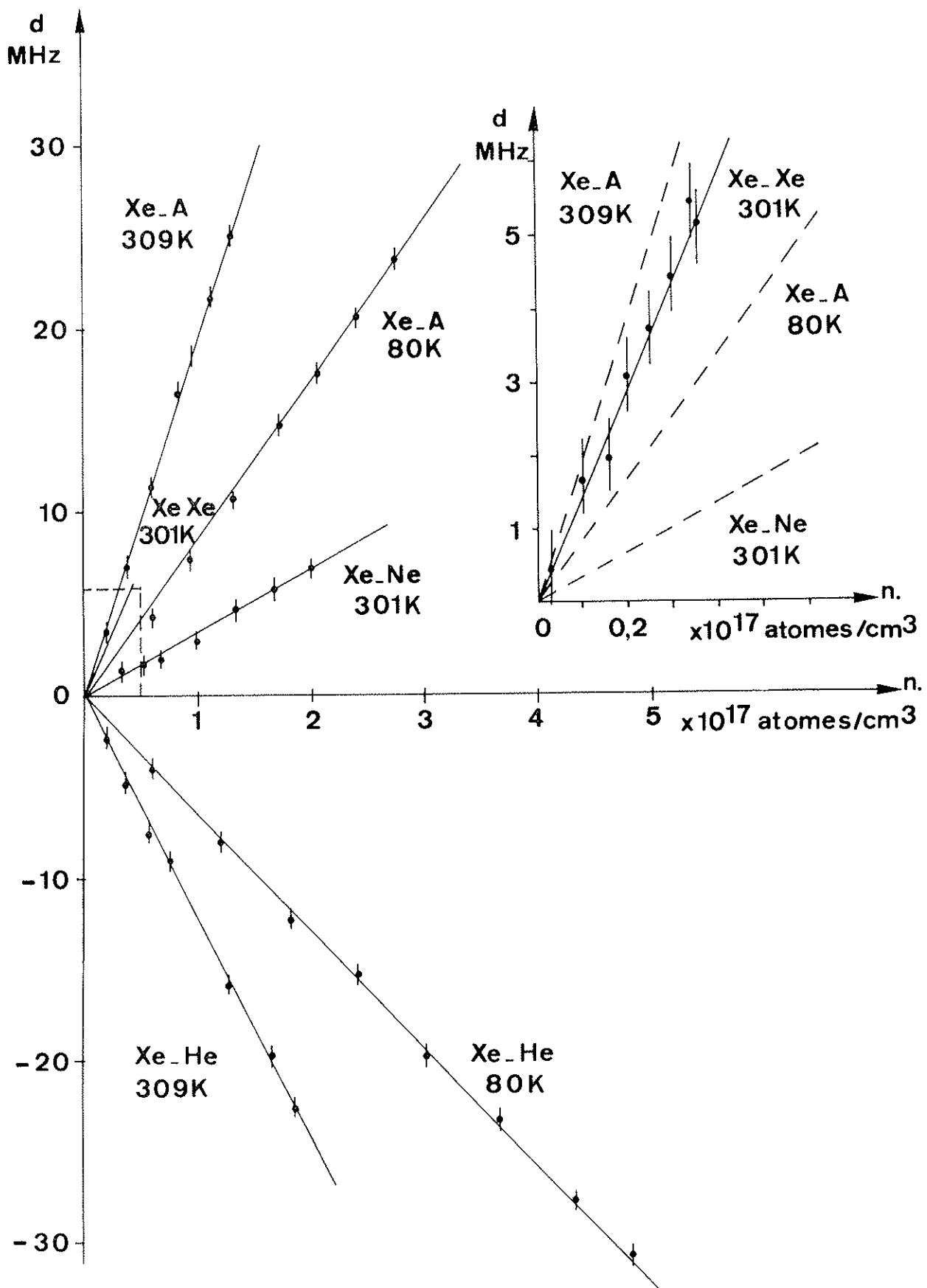


Figure 19

proportionnels à la densité que dans l'hypothèse où la température de la décharge reste constante.

E - TABLEAU RECAPITULATIF.

Le tableau suivant regroupe les résultats de nos mesures des élargissements γ/n et des déplacements d/n en fonction de la densité des perturbateurs.

	T (Kelvin)	γ/n $\times 10^{-17}$ MHz.cm ³	d/n $\times 10^{-17}$ MHz.cm ³
Xe - He	309 ± 2	59,7 ± 2,6	-12,3 ± 0,4
Xe - Ne	301 ± 3	25,9 ± 1,8	+ 3,4 ± 0,4
Xe - A	309 ± 3	49,1 ± 2,7	+19,3 ± 0,8
Xe - Kr			
Xe - Xe	301 ± 5	34,1 ± 4,6	+14,7 ± 1,8
Xe - He	80 ± 4	31,8 ± 1,9	- 6,5 ± 0,5
Xe - A	80 ± 4	32,5 ± 2,3	+ 8,6 ± 0,5

Les valeurs de ce tableau peuvent être directement confrontées aux prédictions théoriques. C'est ce que nous envisageons dans la suite.

Chapitre IV

ESSAIS D'INTERPRETATION

PAR LES MODELES DE VAN DER WAALS ET DE LENNARD JONES.

Dans le cadre de l'approximation des impacts, la théorie prévoit un profil de Lorentz déterminé par sa largeur et son déplacement. Pour calculer ces deux paramètres, il faut connaître le déphasage δ induit par collisions entre les atomes émetteur et perturbateur. Dans ce chapitre, nous envisageons deux modèles d'interaction : ceux de Van der Waals et de Lennard Jones, qui conduisent, dans l'approximation semi-classique de la théorie des collisions, à une résolution analytique. Nous pouvons ainsi comparer les valeurs calculées des paramètres aux résultats expérimentaux.

A - POTENTIEL DE VAN DER WAALS.

Ce potentiel concerne un atome actif neutre oscillant entre deux états non résonnants et un perturbateur neutre à l'état fondamental ; il correspond au deuxième ordre des perturbateurs d'une interaction

dipôle-dipôle, premier terme non nul d'un développement multipolaire [voir chap. VI - §.A.]. Dans ce cadre, élargissements et déplacements sont donnés par des expressions analytiques que nous avons calculées dans notre cas particulier.

Soit $V(R)$ l'énergie potentielle d'interaction en fonction de la distance R des deux atomes. On écrit :

$$V(R) = - \frac{C_6}{R^6} \quad . \quad (10)$$

Le signe "-" indique la nature attractive de l'interaction ; C_6 est une constante caractéristique du niveau d'excitation de l'atome actif. On fait l'approximation qui consiste à dire que l'interaction résultante, observée par l'intermédiaire des largeurs et déplacements de raie, est la différence des interactions dans les deux niveaux, de façon que la quantité intervenant dans les calculs est en fait :

$$\Delta C_6 = C_6^d - C_6^p \quad (11)$$

où d et p désignent respectivement les niveaux supérieur et inférieur de la transition.

Si l'on suppose également que le potentiel d'interaction est isotrope, on peut écrire :

$$\Delta C_6 = e^2 \alpha_d (\langle r^2 \rangle_d - \langle r^2 \rangle_p) \quad (12)$$

e étant la charge de l'électron, α_d la polarisabilité dipolaire du perturbateur à l'état fondamental et $\langle r^2 \rangle_d$ (respectivement $\langle r^2 \rangle_p$) le rayon carré moyen de l'orbite de l'électron optique de l'atome émetteur dans le niveau supérieur (inférieur) de la transition. Dans cette

hypothèse les élargissements et déplacements sont identiques pour des raies faisant intervenir les mêmes configurations électroniques. Le tableau suivant permet la comparaison de nos constantes d'élargissement et de déplacement avec celles obtenues, à température ordinaire, pour la raie à $\lambda = 3,37 \mu\text{m}$ [60] qui correspond à la transition $5p^5 5d[5/2]_2 - 5p^5 6p[3/2]_1$ (figure 12).

	$\lambda = 3,51 \mu\text{m}$ $\gamma/p(\text{MHz/Torr})$	$\lambda = 3,37 \mu\text{m}$ $\gamma/p(\text{MHz/Torr})$	$\lambda = 3,51 \mu\text{m}$ $d/n(\text{MHz/Torr})$	$\lambda = 3,37 \mu\text{m}$ $d/n(\text{MHz/Torr})$
Xe - He	$18,6 \pm 0,7$	$23,7 \pm 2,5$	$-3,82 \pm 0,1$	$-0,9 \pm 0,15$
Xe - Ne	$8,3 \pm 0,5$	$9,0 \pm 0,8$	$+1,1 \pm 0,1$	$+2,1 \pm 0,3$
Xe - A	$15,3 \pm 0,7$	$16,2 \pm 1,5$	$+6,0 \pm 0,2$	$+4,2 \pm 0,45$
Xe - Kr				
Xe - Xe	$10,9 \pm 1,3$	$5,1 \pm 1$	$+4,7 \pm 0,5$	$+3,6 \pm 0,45$

On constate, qu'à part l'élargissement en xénon pur et le déplacement en présence d'hélium, les constantes sont assez proches pour des deux raies. Ceci indique qu'effectivement la contribution isotrope de l'interaction est probablement la partie dominante.

Les valeurs des rayons carrés moyens isotropes peuvent s'obtenir à partir de la formule de Unsöld pour les hydrogénoides :

$$\langle r^2 \rangle = \frac{v^2}{2} [5v^2 + 1 - 3l(l+1)] \quad (13)$$

où l est le nombre quantique orbital du niveau considéré et v son nombre quantique effectif calculé à partir des énergies d'ionisation

de l'hydrogène (E_{∞}^H) et du xénon (E_{∞}^{Xe}) et de l'énergie E_n du niveau :

$$v = \left(\frac{E_{\infty}^H}{E_{\infty}^{Xe} - E_n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

Les valeurs de ces énergies ont été relevées dans les tables de C. Moore [56]. Ce modèle conduit aux rayons carrés moyens suivants :

$$\langle r^2 \rangle_d = 50,469 a_0^2 \quad \text{et} \quad \langle r^2 \rangle_p = 63,472 a_0^2 \quad (15)$$

(a_0 est le "rayon" de l'atome de Bohr : $a_0 = 0,529 \cdot 10^{-8}$ cm) .

Un calcul plus réaliste réalisé par M. Aymar [2] donne les valeurs suivantes pour le xénon :

$$\langle r^2 \rangle_d = 52,321 a_0^2 \quad \text{et} \quad \langle r^2 \rangle_p = 74,341 a_0^2 \quad , \quad (16)$$

valeurs comparables aux précédentes.

Dans le calcul de ΔC_6 , les valeurs des polarisabilités α_d que nous avons utilisées sont celles de Dalgarno [23 et tableau p. 78] . Dans les deux cas de valeurs des rayons carrés moyens que nous avons envisagés, ΔC_6 est négatif, ce qui conduit à définir des déplacements dans le sens que nous avons observé (hélium mis à part) et de sens opposés à ce qui est observé habituellement pour d'autres éléments.

D'après les calculs semi-classiques de Lindholm [46] et de Foley [27], γ/n et d/n s'expriment en fonction de ΔC_6 de la façon suivante :

$$\boxed{\begin{aligned} \gamma/n &= 0,7946 \times 10^5 (\bar{v})^{3/5} |\Delta C_6|^{2/5} \\ d/n &= -\frac{1}{2,75} \gamma/n \end{aligned}} \quad (17)$$

avec γ/n et d/n en MHz.cm^3 , \bar{v} en cm/s et ΔC_6 en erg.cm^6 .

\bar{v} est la vitesse relative moyenne des deux atomes en présence (émetteur et perturbateur) :

$$\bar{v} = \left(\frac{8k^B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

où k^B est la constante de Boltzmann et μ la masse réduite des deux atomes A et P : $\mu = \frac{m_A m_P}{m_A + m_P}$. Le fait d'utiliser \bar{v} sans introduire la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann pour effectuer cette moyenne, ne conduit pas à des résultats différant de plus de 3% pour ce type de potentiel [67]. Les résultats obtenus par ce calcul sont reportés dans les deuxième et troisième colonnes du tableau suivant et comparés aux valeurs expérimentales

	γ/n ($\times 10^{-17} \text{MHz.cm}^3$) expérimental	γ/n ($\times 10^{-17} \text{MHz.cm}^3$) $\langle r^2 \rangle$ hydrogénoïde	γ/n ($\times 10^{-17} \text{MHz.cm}^3$) $\langle r^2 \rangle$ M. Aymar [2]	$\frac{\gamma/n}{d/n}$ expérimental
Xe-He (309K)	$59,7 \pm 2,6$	28,9	35,7	$-4,9 \pm 0,4$
Xe-Ne (301K)	$25,9 \pm 1,8$	23,7	29,3	$+7,5 \pm 1,3$
Xe-A (309K)	$49,1 \pm 2,7$	35,7	44,1	$+2,5 \pm 0,3$
Xe-Xe (301K)	$34,1 \pm 4,6$	40,4	49,9	$+2,3 \pm 0,6$
Xe-He (80K)	$31,8 \pm 1,9$	19,3	23,8	$-4,9 \pm 0,7$
Xe-A (80K)	$32,5 \pm 2,3$	23,8	29,4	$+3,8 \pm 0,5$

Remarquons que le désaccord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est important dans le cas de l'interaction xénon-hélium. De plus, à température ordinaire, et abstraction faite du cas du néon,

l'élargissement mesuré diminue lorsque la masse du perturbateur augmente, alors que c'est l'inverse qui se produit pour les valeurs calculées.

Par ailleurs, Lindholm et Foley prévoient, dans une théorie semi-classique, un rapport élargissement-sur-déplacement constant, de signe opposé à ΔC_6 : $\frac{\gamma/n}{d/n} = +2,75$. Les valeurs expérimentales de ce rapport sont indiquées dans la dernière colonne du tableau précédent.

L'accord est possible à température ordinaire et pour des perturbateurs lourds, argon et xénon. L'hélium, lui, conduit au signe opposé : le potentiel de Van der Waals, comme on l'a déjà constaté très souvent, n'est donc pas du tout adapté dans ce cas. En effet, ce potentiel sans partie répulsive ne rend pas compte des interactions à courte portée où les nuages électroniques des deux atomes se repoussent. Ce fait est particulièrement sensible quand le perturbateur est un atome léger, rapide et pouvant passer très près de l'atome émetteur.

Un dernier test concerne la variation en température. D'après les formules (17), γ/n et d/n doivent varier comme $(\bar{v})^{3/5}$ et donc comme $T^{0,3}$. Les puissances de la température nécessaires pour rendre compte de nos mesures sont les suivantes :

	γ/n	d/n
Xe - He	0,47	0,47
Xe - A	0,31	0,60

Pour le mélange xénon-argon, la comparaison est satisfaisante dans le cas de l'élargissement, mais pas pour le déplacement. Quant à la

variation avec la température correspondant au mélange xénon-hélium, elle est proche de \sqrt{T} , variation que l'on attend sur les vitesses relatives [voir (18)]. Ceci semble indiquer que, dans ce cas, on a affaire à des collisions type "sphères dures" pour lesquelles la partie répulsive du potentiel joue un rôle prépondérant.

Pour obtenir un modèle de potentiel plus réaliste, l'introduction d'une interaction répulsive à courtes distances est donc nécessaire.

B - POTENTIEL DE LENNARD-JONES.

Utilisé en théorie cinétique des gaz [34], il prend la forme :

$$V(R) = \frac{C_{12}}{R^{12}} - \frac{C_6}{R^6} \quad . \quad (19)$$

Au terme de Van der Waals est donc ajouté un terme positif répulsif dont l'effet est prépondérant aux courtes distances internucléaires. La méthode graphique proposée par Hindmarsh et al. [32] permet de déterminer, à partir des données expérimentales, les différences ΔC_6 et ΔC_{12} des coefficients correspondant aux niveaux supérieur et inférieur de la transition. Les hypothèses de calcul (approximation des impacts, théorie semi-classique, potentiel isotrope et différence des coefficients) sont les mêmes que celles que nous avons considérées pour le potentiel de Van der Waals. Dans ces conditions :

$$\left. \begin{aligned} \gamma/n \text{ (Hz.cm}^3) &= 4 \left(\frac{3\pi}{8}\right)^{2/5} \frac{v^{-3/5}}{v} \left| \frac{\Delta C_6}{\pi} \right|^{2/5} B(\alpha) \\ d/n \text{ (Hz.cm}^3) &= - \left(\frac{3\pi}{8}\right)^{2/5} \frac{v^{-3/5}}{v} \left| \frac{\Delta C_6}{\pi} \right|^{2/5} S(\alpha) \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{avec } B(\alpha) &= \int_0^{\infty} x \sin^2 \left[\frac{1}{2} (\alpha x^{-11} - x^{-5}) \right] dx \\ \text{et } S(\alpha) &= \int_0^{\infty} x \sin (\alpha x^{-11} - x^{-5}) dx \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

$$\text{où } x = b \left(\frac{3\pi}{8} \cdot \frac{1}{v} \left| \frac{\Delta C_6}{\pi} \right| \right)^{-1/5} \quad (22)$$

(b est le paramètre d'impact du perturbateur par rapport à l'atome cible actif),

$$\text{et } \alpha = 0,536 v^{-6/5} \frac{\Delta C_{12}}{\pi} / \left| \frac{\Delta C_6}{\pi} \right|^{11/5} \quad (23)$$

Ici α varie en température comme $T^{0,6}$. Les fonctions $S(\alpha)$, $B(\alpha)$ et le rapport $\frac{S(\alpha)}{2B(\alpha)} = -\frac{2d}{\gamma}$ ont été calculés numériquement en fonction de α . Les trois courbes (I, II et III) de la figure 20 représentent respectivement les variations de $\frac{S(|\alpha|)}{2B(|\alpha|)}$, $\frac{S(-|\alpha|)}{2B(-|\alpha|)}$ et $B(|\alpha|)$ en fonction de $\log_{10} |\alpha|$.

Dans le cas du mélange xénon-hélium, le rapport $-\frac{2d}{\gamma}$ est égal à 0,41 aussi bien à la température ordinaire qu'à celle de l'azote liquide. D'après la figure 20, il n'est possible de trouver, ni sur I, ni sur II, un point ayant une telle ordonnée. Le modèle de Lennard Jones, ne représente donc pas l'interaction xénon-hélium.

Pour le mélange xénon-néon, le point obtenu à 301 K se place sur la courbe I. La courbe III permet d'obtenir la valeur $B(\alpha)$ correspondante. En utilisant (20) et (23), on détermine les valeurs de ΔC_6 et ΔC_{12} reportées dans le tableau suivant où les ΔC_6 sont comparés à la valeur de l'expression (12) calculée dans le cas du potentiel de Van der Waals. Les valeurs des rayons carrés moyens sont ici celles données par M. Aymar [2].

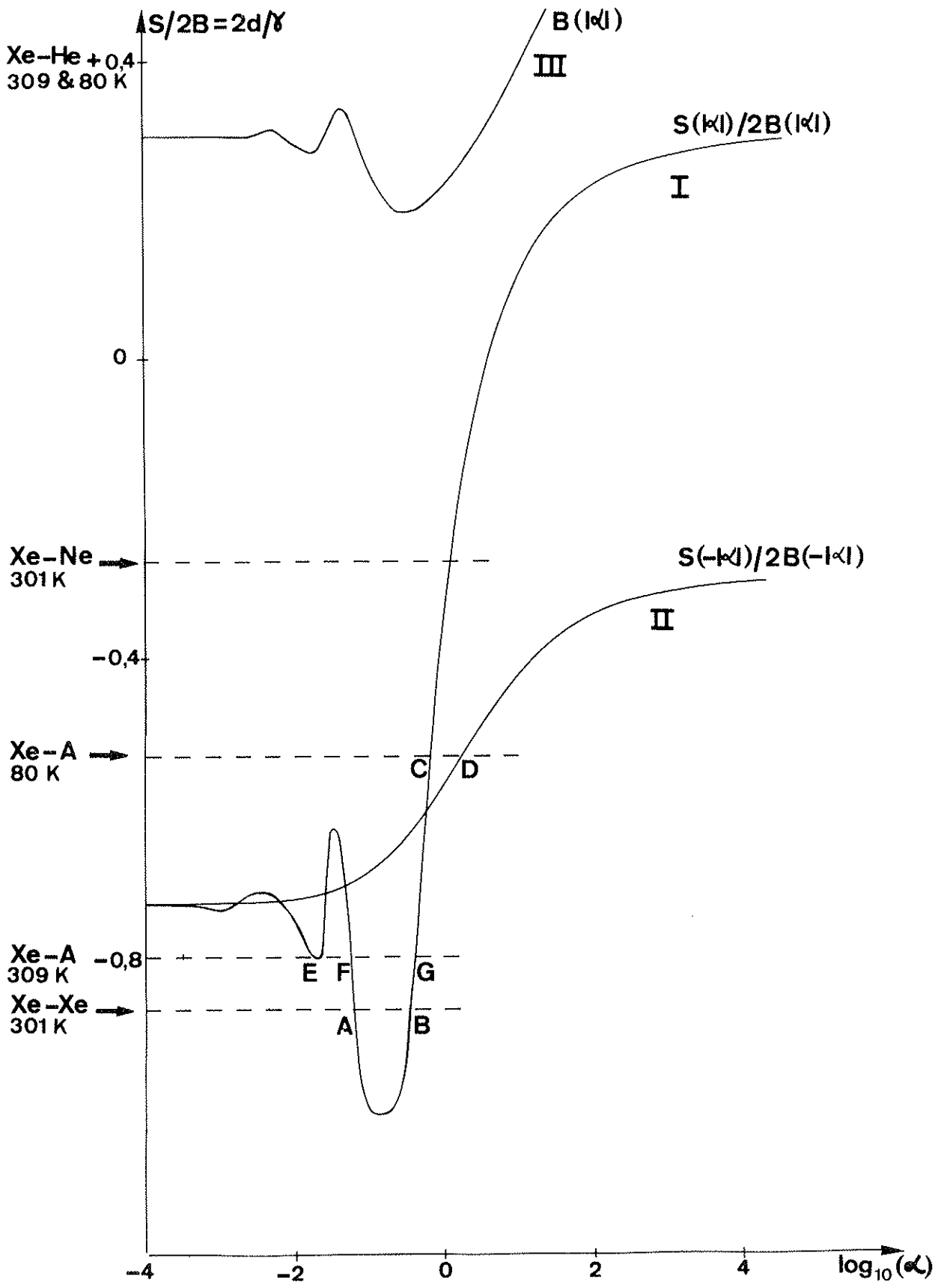


Figure 20

Pour le xénon pur, nous indiquons dans le même tableau les valeurs des ΔC_6 et ΔC_{12} correspondant aux possibilités A et B de la figure 20.

	ΔC_6 Van der Waals $\langle r^2 \rangle$ M. Aymar [2] $\times 10^{-60}$ erg.cm ⁶	ΔC_6 Lennard Jones $\times 10^{-60}$ erg.cm ⁶	ΔC_{12} Lennard Jones $\times 10^{-102}$ erg.cm ¹²
Xe - Ne	-56	-73	+1,02
Xe - Xe possibilité A	-586	-207	-275
Xe - Xe possibilité B		-663	-1357

Ainsi, c'est la possibilité B qui s'accorde le mieux avec le résultat donné par le potentiel de Van der Waals.

Pour ces deux perturbateurs, néon et xénon, nous ne connaissons pas la variation en température qui pourrait confirmer ou non ces valeurs.

Pour le mélange xénon-argon à 80 K, deux possibilités aussi se présentent : C sur I et D sur II. A 309 K, les trois possibilités E, F et G appartiennent à la courbe I, ce qui nous amène à éliminer D. Parmi les points E, F et G, nous pouvons choisir celui qui rend le mieux compte de la variation en $T^{0,6}$ du paramètre α mais, pour ces trois cas, la valeur de α correspondant à 309 K est plus petite que celle qui correspond à 80 K, alors que α devrait augmenter en valeur absolue avec la température.

Ainsi, nous ne pouvons pas interpréter nos résultats expérimentaux dans le cadre semi-classique du potentiel de Lennard-Jones. Dans la suite de ce travail, nous envisageons deux sortes d'améliorations possibles : d'une part, ne plus admettre les approximations de la théorie semi-classique lorsque les deux atomes, émetteur et perturbateur, approchent suffisamment l'un de l'autre au cours de la collision ; d'autre part, utiliser une forme mieux adaptée du potentiel d'interaction.

PARTIE THEORIQUE

Chapitre V

PRESENTATION DES BASES THEORIQUES.

A - THEORIE DE L'ELARGISSEMENT DE RAIES SPECTRALES PAR PRESSION.

La première [33] contribution importante à l'étude de l'élargissement des raies spectrales en fonction de la pression a été apportée par Michelson en 1895 [55]. Il a identifié ce phénomène à l'interruption soudaine du train d'onde émis par un atome, interruption provoquée par une collision de l'émetteur avec un atome perturbateur voisin. Une analyse de Fourier montre que la largeur de la raie est de l'ordre de $\frac{1}{\bar{\tau}}$ où $\bar{\tau}$ est le temps moyen séparant deux collisions. L'élargissement de la raie est donc proportionnel à la densité des perturbateurs. Cette idée fondamentale a été reprise par Lorentz (1906) [48] qui a montré que l'effet d'élargissement provoqué par des collisions soudaines et aléatoires pouvait s'interpréter, dans le modèle classique de l'émission, par un terme d'amortissement proportionnel à la vitesse des oscillations atomiques. Après Michelson et Lorentz, Weisskopf (1932-1933) [73 et 74]

fit faire un progrès important à cette théorie. Il a donné l'idée que l'interruption du train d'onde (hypothèse de Michelson) était essentiellement un changement de phase. Si ce déphasage, induit par collision, est plus grand qu'une valeur critique fixée par Weisskopf à un radian, alors le train d'onde est effectivement terminé et c'est le temps moyen $\bar{\tau}$ séparant de telles collisions fortes qui détermine la largeur du profil de Lorentz résultant. Un modèle de potentiel d'interaction entre atomes émetteur et perturbateur permet alors de calculer la largeur de la raie.

A partir de 1919, s'est développée parallèlement une approche différente du problème, avec Debye [25] et avec Holtsmark [36] dans le cas de perturbateurs chargés. Ils considèrent que c'est la présence des atomes environnants qui déplace légèrement les niveaux d'énergie de l'émetteur et modifie ainsi la fréquence du photon émis. L'intensité du profil de la raie se calcule en tenant compte de toutes les configurations possibles de perturbateurs, chacune étant affectée d'une certaine probabilité. L'extension de cette idée à des particules neutres a été introduite par Jablonski (1931) [39] et Margenau (1932) [52].

Dès 1933, Weisskopf [74] a discuté de la relation qui pouvait lier ces deux approches. La première néglige l'émission pendant la durée moyenne d'une collision, durée considérée comme très courte devant le temps moyen séparant deux collisions. C'est l'approximation des impacts s'appliquant à des domaines de densités inférieures à 10^{20} particules/cm³. La seconde approche est la limite, pour des vitesses relatives des atomes très faibles, d'une théorie plus générale. Il s'agit là de la

théorie quasi-statique et qui s'applique à des domaines de pressions de l'ordre de l'atmosphère. Par la suite, Lindholm (1945) [46] a proposé une solution approchée d'une théorie générale classique admettant les approximations des impacts et quasi-statiques comme cas limites.

L'approximation des impacts a été complètement développée dans le modèle classique de l'oscillateur atomique par Lenz (1933) [44], Lindholm (1945) [46] et Foley (1946) [27]. Ils ont tenu compte des collisions "faibles" qui induisent les petits changements de phases* (inférieurs au radian) et des collisions "fortes" définies par Weisskopf. La théorie quantique a été introduite par Spitzer (1940) [65] et développée par Baranger (1962) [4], Griem (1964) [31] et, d'un autre point de vue, par Fano (1961) [26].

Nous avons vu (page 26) que, dans le cas de nos conditions expérimentales, l'approximation des impacts est justifiée. Le problème posé est de déterminer, dans cette hypothèse, le profil $I(\omega)$ de la raie étudiée. Pour cela, nous utilisons en particulier les résultats des travaux de Baranger. $I(\omega)$ est défini à partir de la puissance totale rayonnée par le plasma ; pour la calculer, Baranger [3] admet l'approximation des perturbateurs indépendants qui permet de dire que l'interaction résultante est la somme des interactions particulières de l'émetteur avec chaque perturbateur. Le problème statistique à N corps

* à ne pas confondre avec les collisions "faibles" qui changent peu la vitesse et que nous avons mentionnées en introduction.

est ainsi ramené à un problème binaire et le calcul conduit à :

$$I(\omega) = \frac{w/\pi}{(\omega - \omega_0 - d)^2 + w^2} \quad (24)$$

Dans l'approximation des impacts, le profil de raie est donc une lorentzienne de largeur à mi-hauteur $\gamma = 2w$, centrée en $\omega_0 + d$ où ω_0 est la fréquence centrale de la transition non perturbée et d le déplacement de la raie. Baranger [4] donne les expressions de w et d dans le cas où élargissement et déplacement ne sont dus à la perturbation que d'un des deux niveaux de la transition étudiée ("one level approximation"). Il vient pour γ/n et d/n en $s^{-1} \text{ cm}^3$:

$$\begin{aligned} \gamma/n &= 4 \frac{\hbar}{\mu} \langle \Im_m f(0) \rangle \\ d/n &= - \frac{\hbar}{\mu} \langle \Re_e f(0) \rangle \end{aligned} \quad (25)$$

formules directement applicables, par exemple, pour une raie de résonance. μ est la masse réduite des atomes émetteur et perturbateur P :

$$\mu = \frac{m_A m_P}{m_A + m_P}$$

$\langle \rangle$ indique une moyenne sur les vitesses relatives v des couples $\{A, P\}$. $\Im_m f(0)$ et $\Re_e f(0)$ désignent respectivement les parties imaginaire et réelle de $f(0)$, l'amplitude de diffusion vers l'avant définie par le théorie des collisions. Dans le paragraphe suivant, nous indiquons comment s'exprime cette quantité en fonction du déphasage δ_ℓ pour le cas de collisions élastiques. Pour pouvoir appliquer les expressions (25) à des raies dont les deux niveaux sont perturbés, il faudra remplacer ce déphasage unique par la différence des déphasages apportés par chacun des deux niveaux (voir §.D. de ce chapitre).

B - THEORIE DES COLLISIONS ELASTIQUES.

Considérons le système quantique $\{A+P\}$ où P est le perturbateur à l'état fondamental et supposé sans structure interne. L'atome cible A excité possède une structure et une énergie interne E_i , mais dans le cas de collisions élastiques, celles-ci ne changent pas et l'énergie cinétique de A est conservée. De plus, dans l'hypothèse où l'interaction V ne dépend que de la distance R des deux atomes, on peut séparer les équations du mouvement du centre de masse et du mouvement relatif. Nous nous plaçons donc dans le référentiel du centre de masse et nous étudions le mouvement d'une particule fictive de masse μ . (Les résultats présentés dans ce paragraphe peuvent se retrouver aux références n° 42 et 54). Longtemps avant la collision, lorsqu'il n'y a pas encore d'interaction, cette particule est décrite par une onde plane e^{ikz} . Au cours de la collision, elle est diffusée sous un angle θ . Après, elle est décrite par une onde sphérique $\frac{e^{ikR}}{R}$ qui s'atténue lorsque R croît. La fonction asymptotique résultante s'écrit donc :

$$\tilde{\Phi}(\vec{R}) = e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikR}}{R} \quad . \quad (26)$$

Cette expression définit l'amplitude de diffusion $f(\theta)$.

Par ailleurs, $\tilde{\Phi}(\vec{R})$ est la forme asymptotique de la fonction d'onde $\Phi(\vec{R})$, solution de l'équation de Schrödinger du mouvement relatif. $\Phi(\vec{R})$ peut s'écrire sous la forme d'une superposition d'ondes partielles, c'est-à-dire :

$$\Phi(\vec{R}) = \sum_{\ell, m} (2\ell+1) \frac{F_{\ell}(R)}{R} Y_{\ell}^m(\hat{R}) \quad (27)$$

où ℓ est le moment cinétique de la particule fictive, Y_{ℓ}^m une harmonique sphérique fonction de la direction \hat{R} de \vec{R} . Dans le cas de collisions élastiques, $F_{\ell}(R)$ est solution de l'équation radiale :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{R^2} + k^2 - U(r) \right] F_{\ell}(R) = 0 \quad (28)$$

déduite de l'équation de Schrödinger et dans laquelle $U(R)$ est liée à l'énergie potentielle d'interaction $V(R)$ par la relation :

$$U(R) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(R) \quad (29)$$

et k^2 à l'énergie cinétique E_c du système par :

$$k^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2} E_c = \frac{p^2}{\hbar^2} \quad (30)$$

p est l'impulsion de la particule fictive.

Lorsque R tend vers l'infini, si $U(R)$ tend vers zéro plus vite que $1/R$, l'équation asymptotique déduite de (28) admet pour solution :

$$\tilde{F}_{\ell}(R) = a_{\ell} \sin(kR - \frac{\ell\pi}{2} + \delta_{\ell}) \quad (31)$$

où a_{ℓ} et δ_{ℓ} sont des constantes.

Si dans l'équation (28), $U(R) = 0$, on obtient l'équation radiale d'une particule fictive libre qui admet pour solution :

$$kR j_{\ell}(kR) \quad (\text{où } j_{\ell} \text{ est la fonction de Bessel sphérique d'ordre } \ell)$$

dont la forme asymptotique s'écrit :

$$\sin(kR - \frac{\ell\pi}{2}) .$$

Par comparaison avec l'expression (31) de $\tilde{F}_\ell(R)$, δ_ℓ apparaît comme un déphasage apporté à la fonction d'onde par le potentiel d'interaction. δ_ℓ a un rôle important puisque l'amplitude de diffusion $f(\theta)$ peut s'exprimer directement en fonction de cette quantité. Pour trouver cette expression, écrivons la forme asymptotique $\tilde{\Phi}(\vec{R})$ de la fonction d'onde totale, en remplaçant dans (27), $F_\ell(R)$ par sa forme asymptotique (31) :

$$\tilde{\Phi}(\vec{R}) = \sum_{\ell, m} (2\ell+1) \frac{a}{R} \sin(kR - \frac{\ell\pi}{2} + \delta_\ell) Y_\ell^m(\hat{R}) . \quad (32)$$

Si l'on considère que le problème présente une symétrie axiale, θ et φ étant les angles qui définissent la direction \hat{R} , l'harmonique sphérique $Y_\ell^m(\hat{R})$ doit être indépendante de φ . Cet angle n'apparaît que dans le facteur $e^{im\varphi}$ de l'expression de l'harmonique sphérique, ce qui nous impose $m=0$. $Y_\ell^0(\hat{R})$ est alors simplement proportionnelle au polynôme de Legendre $P_\ell(\cos \theta)$. L'expression obtenue est identifiée à la forme où le terme e^{ikz} a été décomposé en ondes partielles.

Il vient :

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) P_\ell(\cos \theta) (e^{2i\delta_\ell} - 1) \quad (33)$$

Et donc :

$$\begin{aligned} \Im_m f(0) &= \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \sin^2 \delta_\ell \\ \Re_e f(0) &= \frac{1}{2k} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \sin 2\delta_\ell \end{aligned} \quad (34)$$

L'étape suivante est donc le calcul du déphasage δ_ℓ .

C - DEPHASAGES.

Un calcul quantique exact de δ_ℓ nécessite la résolution de l'équation radiale complète (28). Il existe des méthodes numériques de résolution, par exemple celle de Numerov, mais le calcul est en général assez long. De plus, dès que le moment angulaire ℓ est suffisamment grand, on peut obtenir la précision que l'on souhaite, en utilisant les approximations J W K B, puis semi-classique.

1°) Approximations J W K B (Jeffrey, Wentzel, Kramers, Brillouin) [42, p. 191].

Partant de l'équation de Schrödinger, on cherche une solution radiale de la forme :

$$F_\ell(R) = e^{\frac{i}{\hbar} \sigma_\ell(R)} \quad (35)$$

L'approximation J W K B consiste à développer $\sigma_\ell(R)$ en série des puissances de \hbar :

$$\sigma_\ell(R) = \sigma_0(R) + \frac{\hbar}{i} \sigma_1(R) + \dots \quad (36)$$

et à négliger les termes en \hbar , \hbar^2 ,

Alors, la résolution de l'équation de Schrödinger, moyennant cette substitution, conduit à :

$$\sigma_\ell(R) = \sigma_0(R) = \pm \int \sqrt{2\mu(E_c - W(R))} \, dr \quad (37)$$

où E_c est l'énergie cinétique de la particule de masse μ et où $W(R)$ regroupe les termes potentiel et centrifuge (en $\frac{\ell(\ell+1)}{R^2}$).

L'omission du terme en \hbar dans le développement de $\sigma_\ell(R)$ revient à considérer :

$$\frac{\mu\hbar}{ps} \left[\frac{dW(R)}{dR} \right] \ll 1 \quad (38)$$

avec $p(R) = \sqrt{2\mu(E_c - W(R))}$.

Cette approximation s'applique donc aux régions où le potentiel d'interaction ne varie pas trop rapidement et où il correspond à des valeurs de l'impulsion p suffisamment grandes. Elle n'est plus valable lorsque p tend vers zéro, c'est-à-dire au voisinage des solutions de l'équation:

$$W(R) = E_c .$$

Soit R_c la plus grande des racines. La région $R > R_0$ est classiquement accessible et $F(R)$ y prend une forme oscillante. Pour $R < R_0$, $F(R)$ est une exponentielle décroissante. Le raccordement de ces solutions conduit, dans la région classiquement accessible, à :

$$F(R) = \frac{C}{\sqrt{p}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_{R_0}^R p(R) dr + \frac{\pi}{4} \right) \quad (39)$$

où C est une constante. La comparaison de cette expression avec la forme asymptotique (31) impose que leur limite à l'infini soit la même et donc que :

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{\hbar} \int_{R_0}^R p(R) dr + \frac{\pi}{4} \right] = \lim_{R \rightarrow \infty} \left(kR - \frac{\ell\pi}{2} + \delta_\ell \right) .$$

D'où la définition du déphasage $JWK B$, en redonnant à $p(R)$ son expression complète :

$$\delta_\ell^{JWKB} = \int_{R_0}^{\infty} \left(\sqrt{k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{R^2} - U(R) - k} \right) dR - kR_0 + \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{2} \quad (40)$$

qui peut s'écrire sous la forme équivalente [59] :

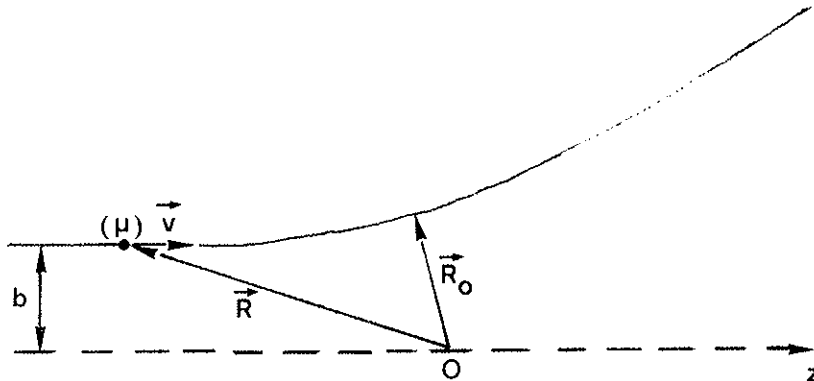
$$\delta_{\ell}^{JWKB} = \int_{R_0}^{\infty} \left(\sqrt{k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{R^2} - U(R)} - \sqrt{k^2 - \frac{k^2 R_0^2}{R^2}} \right) dr + (\ell - kR_0 + \frac{1}{2}) \frac{\pi}{2}$$

(41)

Pour obtenir l'amplitude de diffusion vers l'avant (formules (34)), il faut effectuer une somme sur ℓ de zéro à l'infini. Or, il existe une valeur ℓ_0 de ℓ au-delà de laquelle la particule fictive suit les lois de la mécanique classique. L'expression du déphasage s'obtient alors à partir de (41), moyennant l'approximation dite semi-classique, qui permet de remplacer la somme sur ℓ par une intégrale.

2°) Approximation semi-classique.

A la particule de masse μ (définie p. 55) déviée par le potentiel central $V(R)$, on peut associer une trajectoire et un paramètre d'impact b .



O est le centre diffuseur et R_0 représente la longueur minimum du vecteur position \vec{R} . On suppose de plus que la particule passe assez

loin du centre diffuseur pour que l'on puisse assimiler sa trajectoire à une droite. Dans ces conditions, le déphasage semi-classique δ_ℓ^{sc} s'obtient à partir du déphasage $J W K B$, en introduisant dans (41) les approximations suivantes :

$$R_0 \simeq b \quad , \quad \ell + \frac{1}{2} \simeq kb \tag{42}$$

et ℓ est suffisamment grand pour que : $\ell(\ell+1) \simeq (\ell + \frac{1}{2})^2$.

On obtient :

$$\delta_b^{sc} = \int_b^\infty \left(\sqrt{k^2 - \frac{k^2 b^2}{R^2} - U(R)} - \sqrt{k^2 - \frac{k^2 b^2}{R^2}} \right) dr \tag{43}$$

Dans la région où l'approximation semi-classique est valable, l'énergie potentielle est petite devant l'énergie cinétique. On peut donc utiliser la théorie des perturbations pour arriver à l'expression :

$$\delta_b^{sc} = - \int_b^\infty \frac{U(R)}{2\sqrt{k^2(1 - \frac{b^2}{R^2})}} dr$$

(44)

[42, formule

n° 123, 1].

La somme sur ℓ indiquée dans les expressions de l'amplitude de diffusion (34) sera donc composée de deux parties : une somme de termes contenant le déphasage $J W K B$ pour ℓ prenant les valeurs entières de zéro à $\ell_0 - 1$ et une intégrale sur une quantité contenant le déphasage semi-classique pour les valeurs du paramètre d'impact supérieures ou égales à $b_0 = \frac{\ell_0 + \frac{1}{2}}{k}$.

D - APPLICATION A LA TRANSITION ETUDIEE.

Il faut tenir compte du fait que l'on observe une raie d'émission pour laquelle deux niveaux atomiques interviennent. Le déphasage à calculer est la différence $\delta_{\ell}^i - \delta_{\ell}^f$ des contributions apportées par l'interaction lorsque l'atome cible est dans son état initial ou dans son état final. Nous négligeons ici les termes d'interférence, c'est-à-dire les produits croisés des amplitudes de diffusion des niveaux supérieur et inférieur respectivement [3, page 61]. D'après (25) et (34) :

$$\left. \begin{aligned} \gamma/n &= \frac{4\hbar}{\mu} \left\langle \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \sin^2 (\delta_{\ell}^i - \delta_{\ell}^f) \right\rangle \\ d/n &= - \frac{\hbar}{2\mu} \left\langle \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \sin 2 (\delta_{\ell}^i - \delta_{\ell}^f) \right\rangle \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

Lorsque ℓ est inférieur à la valeur ℓ_0 , les déphasages sont calculés suivant l'expression J W K B (41) et γ/n et d/n représentent une partie des sommes (45). Pour les valeurs de ℓ supérieures à ℓ_0 , on utilise la formule semi-classique (44) et la correspondance :

$$\frac{\pi}{k^2} \sum_{\ell=\ell_0}^{\infty} (2\ell+1) \rightarrow 2\pi \int_{b_0}^{\infty} b \, db \quad \text{avec} \quad b_0 = \frac{\ell_0 + \frac{1}{2}}{k} \quad (46)$$

Les parties semi-classiques de l'élargissement et du déplacement s'écrivent donc :

$$\left. \begin{aligned} \gamma^{sc}/n &= 8 \left\langle v \int_{b_0}^{\infty} b \sin^2 (\delta_i^{sc} - \delta_f^{sc}) \, db \right\rangle \\ d^{sc}/n &= - \left\langle v \int_{b_0}^{\infty} b \sin 2 (\delta_i^{sc} - \delta_f^{sc}) \, db \right\rangle \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

Par ailleurs, les niveaux $5p^5 5d[7/2]_3$ et $5p^5 6p[5/2]_2$ définissant la transition sont dégénérés. Le niveau supérieur est caractérisé par les nombres quantiques $L_i=2$ et $M_i=0, \pm 1, \pm 2$, le niveau inférieur par $L_f=1$ et $M_f=0, \pm 1$. Le perturbateur est supposé dans son état fondamental ($L_p=M_p=0$). On note respectivement Σ, Π, Δ , les sous-niveaux correspondant aux valeurs $0, \pm 1$ et ± 2 de la projection sur l'axe internucléaire du nombre quantique magnétique total M de la pseudo-molécule {atome cible + perturbateur}. Les règles de sélection des transitions dipolaires électriques interdisant un changement de deux unités de la valeur de M , la transition dipolaire $\Delta \rightarrow \Sigma$ est interdite. Les cinq autres transitions possibles sont permises et correspondent chacune à une largeur et un déplacement partiels tels que l'élargissement total s'écrit :

$$\gamma = \sum_{\substack{L_i M_i \\ L_f M_f}} \begin{pmatrix} L_f & 1 & L_i \\ M_f & m & M_i \end{pmatrix}^2 \gamma_{\substack{L_i M_i \\ L_f M_f}} \quad (48) [1]$$

et de même pour le déplacement. Dans le cas particulier de la raie à $\lambda = 3,51 \mu\text{m}$ étudiée :

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{1}{15} (2\gamma_{\Sigma\Sigma} + 3\gamma_{\Sigma\Pi} + \gamma_{\Pi\Sigma} + 3\gamma_{\Pi\Pi} + 6\gamma_{\Delta\Pi}) \\ d &= \frac{1}{15} (2d_{\Sigma\Sigma} + 3d_{\Sigma\Pi} + d_{\Pi\Sigma} + 3d_{\Pi\Pi} + 6d_{\Delta\Pi}) \end{aligned} \quad (49)$$

avec, d'après (45) et (47) et, par exemple, pour la largeur partielle $\gamma_{\Sigma\Pi}$:

$$\begin{aligned} \gamma_{\Sigma\Pi} / n &= \frac{4\pi}{\mu} \left\langle \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{\ell_0-1} (2\ell+1) \sin^2 [\delta_{\ell}^{\text{JWKB}}(\Sigma) - \delta_{\ell}^{\text{JWKB}}(\Pi)] \right\rangle \\ &+ 8 \langle v \int_{b_0}^{\infty} b \sin^2 [\delta_b^{\text{sc}}(\Sigma) - \delta_b^{\text{sc}}(\Pi)] db \rangle \end{aligned} \quad (50)$$

Des expressions analogues définissent les autres élargissements partiels.

De même pour les déplacements, par exemple :

$$d_{\Sigma\Pi}/n = -\frac{\hbar}{2\mu} \left\langle \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{\ell_0-1} (2\ell+1) \sin 2 [\delta_{\ell}^{\text{JWKB}}(\Sigma) - \delta_{\ell}^{\text{JWKB}}(\Pi)] \right\rangle$$

$$- \left\langle v \int_{b_0}^{\infty} b \sin 2 [\delta_b^{\text{SC}}(\Sigma) - \delta_b^{\text{SC}}(\Pi)] db \right\rangle$$

(51)

Ainsi, les déphasages J W K B et semi-classiques étant donnés par les formules (41) et (44), il ne manque plus que la forme de l'interaction $V(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu} U(R)$ [formule (29)] pour que l'on puisse effectivement calculer γ/n et d/n .

Chapitre VI

POTENTIEL D'INTERACTION ATOMIQUE GAZ RARE - GAR RARE.

Le modèle de potentiel que nous avons utilisé a été proposé par O. Vallée [69, 70] et décrit l'interaction entre un atome excité (l'émetteur) et un atome à l'état fondamental (le perturbateur). On peut y distinguer deux parties : l'une est déduite du développement multipolaire électrostatique et contient asymptotiquement le terme attractif de Van der Waals ; l'autre, répulsive, agit lorsque le recouvrement des nuages électroniques se fait à distance intermédiaire (entre 5 et 20 a_0 pour les collisions xénon excité - gaz rare considérées).

A - DEVELOPPEMENT MULTIPOLAIRE.

Le problème de l'interaction de deux nuages de charges en termes de moments multipolaires a été résolu par Carlson et Rushbrooke [20], Beuler et Hirschfelder [9], Rose [62] et a fait l'objet des travaux plus récents de Gray [30] et Wormer et al. [76].

Soient O_A et O_P les barycentres des deux nuages de charges $\{A\}$ et $\{P\}$, $\vec{R} = \overrightarrow{O_A O_P}$, \vec{r}_i (\vec{r}_j) les vecteurs position des charges e_i (e_j) formant $\{A\}$ ($\{P\}$ respectivement). On suppose ici que les deux nuages $\{A\}$ et $\{P\}$ ne se recouvrent pas : $|\vec{R}| = R \gg \text{Max}(r_i, r_j)$. Soit Q_k^q la composante q du moment 2^k -polaire d'une distribution quelconque de charges. Par définition :

$$Q_k^q = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_i e_i r_i^k Y_k^q(\omega_i) \quad (52)$$

où ω_i est la direction de \vec{r}_i et Y_k^q la composante q d'une harmonique sphérique d'ordre k .

Par des considérations sur la résolution de l'équation de Laplace en r_i , r_j et R , on démontre que l'énergie potentielle électrostatique d'interaction s'écrit :

$$\mathcal{U}(\vec{R}) = \sum_{k_1=0}^{\infty} \sum_{k_2=0}^{\infty} A_{k_1 k_2} \frac{1}{R^{k_1+k_2}} \left\{ Y_{k_1+k_2}(\Omega) \cdot (Q_{k_1} \otimes Q_{k_2}) \right\} \quad (53)$$

Ω est la direction de \vec{R} . \otimes désigne un produit tensoriel [pour l'algèbre angulaire, voir référence n° 64]. Le tenseur produit est d'ordre k_1+k_2 . Pour assurer le fait que $\mathcal{U}(\vec{R})$ est scalaire, il faut donc :

$$k = k_1 + k_2 \quad (54)$$

$A_{k_1 k_2}$ est une constante que l'on détermine par identification en se plaçant dans un cas particulier.

On arrive ainsi à l'expression générale suivante :

$$\mathcal{U}(\vec{R}) = \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ q_1 q_2 q}} (-1)^{k_1+q} \sqrt{\frac{4\pi (2k)!}{(2k_1)! (2k_2)!}} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & -q \end{pmatrix} \times \frac{1}{R^{k+1}} Y_k^{*q}(\Omega) Q_{k_1}^{q_1} Q_{k_2}^{q_2} \quad (55)$$

La valeur de q est liée à celles de q_1 et q_2 par $q = q_1 + q_2$ puisque le symbole $3j$ de l'expression n'est différent de zéro que dans ce cas.

L'application de cette formule à des cas particuliers bien connus par ailleurs, permet de retrouver par exemple :

a) l'interaction de deux charges :

$$k_1 = k_2 = k = q_1 = q_2 = q = 0, \quad \mathcal{U}(\vec{R}) = \frac{e_1 e_2}{R} \quad (56)$$

b) l'interaction charge-dipôle qui est en $1/R^2$ ($k_1 = 0, k_2 = k = 1$).

c) l'interaction dipôle-dipôle :

$k_1 = k_2 = 1, k = 2$. En choisissant un système d'axes adéquat et en revenant aux composantes x, y, z , on obtient :

$$\mathcal{U}_{dd}(\vec{R}) = \frac{1}{R^3} \sum_{ij} e_i e_j (-2z_i z_j + x_i x_j + y_i y_j). \quad (57)$$

Soit $V(\vec{R})$ l'énergie potentielle apportée au système total par l'interaction $\mathcal{U}(\vec{R})$. Lorsque les atomes sont assez éloignés l'un de l'autre, $\mathcal{U}(\vec{R})$ est suffisamment faible pour que l'on puisse faire le calcul de $V(\vec{R})$ par la méthode des perturbations stationnaires. Comme nous l'avons déjà supposé, dans ce cas, les nuages électroniques ne se

recouvrent pas et la fonction d'onde $|\phi\rangle$ du système se met sous la forme :

$$|\phi\rangle = |\alpha_1 L_1 M_1\rangle |\alpha_2 L_2 M_2\rangle \quad (58)$$

où les indices 1 sont relatifs à un atome et les indices 2 à l'autre. Pour faire le calcul de $V(\vec{R})$, il faut diagonaliser la matrice de (\vec{R}) sur la base des fonctions propres non perturbées $|\phi\rangle$. Désignons par $\mathcal{V}_{LL'}$ un tel élément de matrice.

$$\mathcal{V}_{LL'} = \langle \alpha_2 L_2 M_2 | \langle \alpha_1 L_1 M_1 | \mathcal{V}(\vec{R}) | \alpha_1' L_1' M_1' \rangle | \alpha_2' L_2' M_2' \rangle .$$

En utilisant l'expression de $\mathcal{V}(\vec{R})$ (55) et le théorème de Wigner-Eckart on obtient :

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{LL'} = \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ q_1 q_2}} (-1)^{k_1 + q_1 + L_1 - M_1 + L_2 - M_2} \sqrt{\frac{4\pi (2k)!}{(2k_1)! (2k_2)!}} \frac{1}{R^{k+1}} Y_k^{*q}(\Omega) \\ \times \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & -q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 & k_1 & L_1' \\ -M_1 & q_1 & M_1' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_2 & k_2 & L_2' \\ -M_2 & q_2 & M_2' \end{pmatrix} \langle \alpha_1 L_1 \| Q_{k_1} \| \alpha_1' L_1' \rangle \langle \alpha_2 L_2 \| Q_{k_2} \| \alpha_2' L_2' \rangle \end{aligned} \quad (59)$$

$\langle \alpha_i L_i \| Q_{k_i} \| \alpha_i' L_i' \rangle$ sont les éléments de matrice réduits indépendants des nombres quantiques magnétiques. Dans cette expression, les premiers termes de la somme sur k_1 et k_2 correspondent à $k_1=0$ et $k_2=0$. Or, d'après la définition des moments 2^k -polaires (52), $Q_0 = \sum_i e_i$ est la somme des charges de l'atome i , et pour des atomes neutres, le premier terme non nul de la somme (59) correspond donc à $k_1 = k_2 = 1$, c'est-à-dire à l'interaction dipôle-dipôle. De plus, les éléments de matrice dipolaires réduits ne sont différents de zéro que si $L_1' = L_1 \pm 1$ et $L_2' = L_2 \pm 1$. Au premier ordre des perturbations, $V(\vec{R}) = \mathcal{V}_{LL}$ (terme

diagonal) et la contribution des termes dipolaires est nulle, sauf dans le cas de résonance où la fonction d'onde $|\psi\rangle$ est une combinaison linéaire des états $|1\ 2\rangle$ (où $\alpha_1\ L_1\ M_1$ sont affectés à l'atome 1 et $\alpha_2\ L_2\ M_2$ à l'atome 2) et $|2\ 1\rangle$ (où $\alpha_1\ L_1\ M_1$ sont affectés à l'atome 2 et $\alpha_2\ L_2\ M_2$ à l'atome 1). Alors, $V(\vec{R})$ est en $1/R^3$; mais dans le cas de la raie à $\lambda = 3,51\ \mu\text{m}$, pour laquelle aucun des deux niveaux n'est connecté au niveau fondamental, ce terme est nul et il faut passer au second ordre du calcul des perturbations :

$$V(R) = \sum_{\substack{\alpha_1' L_1' \neq \alpha_1 L_1 \\ \alpha_2' L_2' \neq \alpha_2 L_2}} \frac{|\mathcal{V}_{LL'}|^2}{E_1' + E_2' - E_1 - E_2} \quad (60)$$

E_i est l'énergie de la fonction d'onde non perturbée $|\alpha_i\ L_i\ M_i\rangle$ ($i=1,2$). Si l'on suppose que l'interaction est isotrope, on peut simplifier le calcul de $|\mathcal{V}_{LL'}|^2$ en faisant une moyenne sur les nombres quantiques magnétiques M_1 et M_2 et grâce aux relations d'orthogonalité des symboles $3j$, on obtient :

$$V(R) = \sum_{k_1 k_2} \sum_{\substack{\alpha_1' L_1' \neq \alpha_1 L_1 \\ \alpha_2' L_2' \neq \alpha_2 L_2}} \frac{(2k)!}{(2k_1+1)! (2k_2+1)!} \frac{1}{(2L_1+1)(2L_2+1)} \frac{1}{R^{2(k+1)}} \\ \times \frac{|\langle \alpha_1 L_1 \| Q_{k_1} \| \alpha_1' L_1' \rangle|^2 |\langle \alpha_2 L_2 \| Q_{k_2} \| \alpha_2' L_2' \rangle|^2}{E_1' + E_2' - E_1 - E_2} \quad (61) \quad [76]$$

Pour $k=2$, et si l'on exprime les éléments de matrice réduits en fonction des forces d'oscillateur dipolaires, on retrouve ici la formule connue sous le nom de formule de London [47].

L'approximation que nous faisons maintenant a été décrite par Mahau [49, 50] . Elle consiste à négliger $\Delta E_1 = E'_1 - E_1$ devant $\Delta E_2 = E'_2 - E_2$, ce qui se justifie dans le cas de collisions gaz rare excitée (indices 1) - gaz rare à l'état fondamental (indices 2). Dans le cas particulier de nos mesures, $\Delta E_1 = 2\ 349\ \text{cm}^{-1}$ et les rapports $\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2}$ valent :

1,8% , 2,1% , 3,1% , 3,5% et 4,2%

respectivement pour les différents perturbateurs envisagés :

hélium, néon, argon, krypton et xénon .

Adoptons la définition de la polarisabilité α_{k_2} donnée par Dalgarno [23] :

$$\alpha_{k_2} = \frac{1}{(2k_2+1)(2L_2+1)} \sum_{\alpha'_2 L'_2 \neq \alpha_2 L_2} \frac{|\langle \alpha_2 L_2 || Q_{k_2} || \alpha'_2 L'_2 \rangle|^2}{E_2 - E'_2} \quad (62)$$

Soit $\langle r^{2k_1} \rangle$ le rayon $2k_1$ moyen de l'orbite de l'électron optique de l'atome émetteur 1 considéré comme hydrogénoïde :

$$\langle r^{2k_1} \rangle = \frac{1}{e^2(2L_1+1)} \sum_{\alpha'_1 L'_1 \neq \alpha_1 L_1} |\langle \alpha_1 L_1 || Q_{k_1} || \alpha'_1 L'_1 \rangle|^2 \quad (63)$$

De plus, posons :

$$c_{2(k+1)} = \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ \text{avec } k_1+k_2=k}} \frac{e^2}{2} \frac{(2k)!}{(2k_1+1)! (2k_2)!} \langle r^{2k_1} \rangle \alpha_{k_2} \quad (64)$$

L'énergie potentielle (61) apportée par l'interaction, au deuxième ordre des perturbations et au premier ordre de l'approximation de Mahan, s'écrit alors :

$$V(R) = - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{c_{2(k+1)}}{R^{2(k+1)}} \quad (65)$$

Puisque la somme des charges Q_0 de chacun des deux atomes est nulle, le premier terme non nul de cette somme est celui qui correspond à l'interaction dipôle-dipôle ($k_1 = k_2 = 1$), c'est-à-dire le terme de Van der Waals $-\frac{C_6}{R^6}$ avec (d'après (64)) : $C_6 = e^2 \alpha_d \langle r^2 \rangle$ où α_d est la polarisabilité dipolaire du perturbateur à l'état fondamental*.

Le terme suivant ($k=3$) de la somme (65) est $-\frac{C_8}{R^8}$ où C_8 est la somme des deux termes correspondant aux possibilités $k_1=2, k_2=1$ et $k_1=1, k_2=2$ de l'interaction dipôle-quadripôle (voir l'expression (64)) :

$$C_8 = \frac{3}{2} e^2 \alpha_d \langle r^4 \rangle + \frac{5}{2} e^2 \alpha_q \langle r^2 \rangle \quad (67) [24]$$

α_q est la polarisabilité quadripolaire du perturbateur.

Ainsi, lorsque k augmente, les coefficients $C_{2(k+1)}$ font intervenir des interactions d'ordre de plus en plus élevé. Cependant, dans la somme donnant les coefficients $C_{2(k+1)}$ (64), on peut montrer [70] que pour k donné, c'est le terme en α_d qui domine dès que k_2 est supérieur à 1 dans les autres termes. Si l'on ne garde que ces termes en α_d , $V(R)$ prend la forme :

$$V(R) = \frac{e^2 \alpha_d}{2R^4} \left\langle \sum_{k_1=1}^{\infty} (k_1+1) \frac{r^{2k_1}}{R^{2k_1}} \right\rangle \quad (68)$$

où l'on peut reconnaître la dérivée d'une série géométrique. Et donc :

$$V(R) = \frac{e^2 \alpha_d}{2R^4} \left\langle 1 - \frac{1}{\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)^2} \right\rangle \quad (69)$$

* Si l'on n'effectue pas la moyenne sur M_1 indiquée page 69, le calcul est plus compliqué, mais il permet d'obtenir un coefficient C_6 anisotrope :

$$C_6(L_1, M_1) = e^2 \alpha_d \langle r^2 \rangle \frac{5L_1(L_1+1) - 3(M_1^2+1)}{(2L_1+3)(2L_1-1)} \quad (66)$$

Pour calculer cette valeur moyenne, il faudrait effectuer une intégration de $r=0$ à $r=R$. On ne peut donc pas utiliser les fonctions d'onde asymptotiques. En écrivant :

$$V(R) \approx \frac{e^2 \alpha_d}{2R^4} \left[1 - \frac{1}{\left(1 - \frac{\langle r^2 \rangle}{R^2}\right)^2} \right] \quad (70)$$

on sous-estime, en valeur absolue, la valeur réelle de la moyenne, mais cela permet de constater une divergence du potentiel pour $R = \sqrt{\langle r^2 \rangle}$, condition de validité limite du développement multipolaire. A ce stade, introduisons une fonction de coupure qui compense cette divergence et s'évanouit rapidement lorsque R croît. Nous nous proposons d'adopter la forme suivante de potentiel d'interaction :

$$V(R) = \frac{e^2 \alpha_d}{2R^4} \left[1 - \frac{1}{\left(1 - \frac{\langle r^2 \rangle}{R^2}\right)^2} \right] \left[1 - e^{-\left(1 - \frac{R^2}{\langle r^2 \rangle}\right)^2} \right] \quad (71)$$

Un développement limité permet de retrouver le terme de Van der Waals aux grandes valeurs de R .

Dans la région $R < \sqrt{\langle r^2 \rangle}$, les calculs faits jusqu'ici ne sont plus valables ; cependant, lorsque R tend vers zéro, l'expression (71) conduit à une forme répulsive en $\alpha_d R^{-4}$ du potentiel que nous nous proposons d'utiliser également. Il se pose un problème quant à la validité de cette forme analytique dans la région considérée puisque, d'une part, aux distances intermédiaires telles que les nuages électroniques des deux atomes commencent à se chevaucher, la répulsion est

décrite par des potentiels de forme exponentielle [voir le paragraphe B de ce chapitre], et que, d'autre part, à très courtes distances, ce sont les forces coulombiennes des noyaux qui imposent une forme analytique en R^{-1} . Par ailleurs, en utilisant le modèle statistique de l'atome de Thomas-Fermi, on peut décrire les forces de répulsion intervenant lors de l'interaction entre deux atomes [5], et montrer [42 note page 289] qu'asymptotiquement le potentiel se comporte sensiblement en R^{-4} .

De plus, notons que même si l'allure globale du potentiel donné par (71) n'est pas strictement exacte, ce modèle présente l'avantage de décrire des creux suffisamment réalistes pour être utilisés dans la description de la collision et nous nous proposons de garder cette forme quelle que soit la distance R . Nous y ajouterons le terme d'échange qui intervient aux distances intermédiaires (ici de 5 à 20 a_0) et qui fait l'objet du paragraphe suivant.

B - PARTIE REPULSIVE : TERME D'ECHANGE.

L'atome émetteur A excité est composé d'un coeur compact et d'un électron périphérique qui peut s'en éloigner assez pour ne plus être que faiblement lié. Si nous considérons que cet atome a une structure hydrogénoïde, la probabilité de présence de l'électron est alors bien connue et indiquée sur les schémas de la figure 21 [16 p. 310]. Le perturbateur P, lui, est à l'état fondamental et donc très compact. Lorsqu'il atteint une région où la probabilité de présence de l'électron

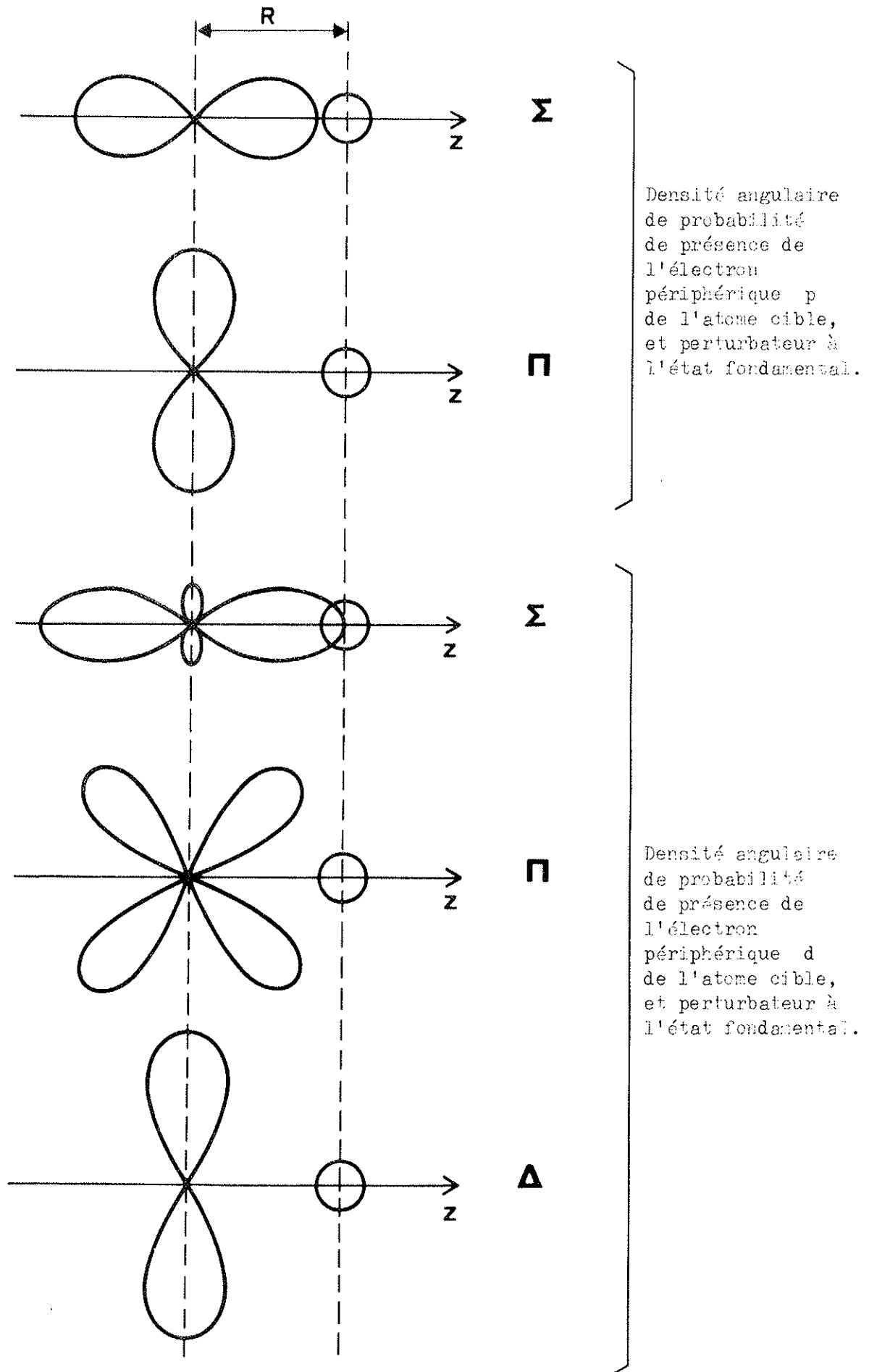
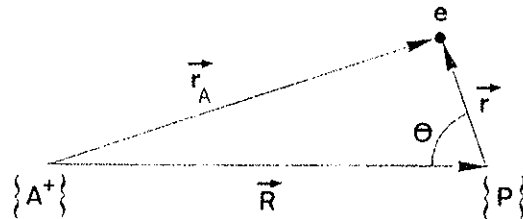


Figure 21

n'est pas négligeable, ces deux particules, perturbateur et électron, se repoussent. Nous nous proposons de décrire cette interaction qui intervient donc dans la région où les nuages électroniques des deux atomes commencent à se chevaucher, région que nous supposons située assez loin du coeur A^+ pour que l'on puisse négliger l'influence de ce dernier. D'après la figure 21, cette situation concerne les états Σ ($M=0$), pour lesquels la partie répulsive du potentiel total proposé contiendra, en plus du terme en R^{-4} introduit au paragraphe précédent (et qui intervient seul pour les états π et Δ), un terme exponentiel que nous définissons ici.

Soient θ , \vec{r}_A , \vec{r} et \vec{R} , l'angle et les vecteurs indiqués sur le schéma :



Puisque la distance r du perturbateur à l'électron est supposée petite devant la distance internucléaire R et la distance r_A de l'électron au coeur A^+ , on peut écrire :

$$r_A \approx R \left(1 - \frac{r}{R} \cos \theta \right) \quad . \quad (72)$$

Soit $\Phi(\vec{r}_A)$ la fonction d'onde non perturbée de l'électron, et E_A

l'énergie correspondante. Soit $\Psi(\vec{r}_A)$ la fonction d'onde perturbée correspondant à l'énergie E .

$$\left. \begin{aligned} H_A \Phi(\vec{r}_A) &= E_A \Phi(\vec{r}_A) \\ [H_A + \mathcal{U}_p(r)] \Psi(\vec{r}_A) &= E \Psi(\vec{r}_A) \end{aligned} \right\} \quad (73)$$

$\mathcal{U}_p(r)$ est le potentiel de polarisation $-\frac{e^2 \alpha_d}{2r^4}$.

Puisque Φ et Ψ ne diffèrent que dans une très petite région de l'espace, on admet : $\int \Phi \Psi d\tau \approx 1$ (74)

où $d\tau$ est l'élément de volume, on obtient :

$$V(R) = E - E_A = \int \Phi \mathcal{U}_p \Psi d\tau \quad . \quad (75) [63]$$

Choisissons pour $\Phi(\vec{r}_A)$ une fonction d'onde hydrogénoïde asymptotique :

$$\Phi(\vec{r}_A) = K r_A^\gamma e^{-\beta r_A} Y_L^M(\omega_A) \quad (76)$$

K, γ, β sont des constantes. ω_A est la direction de \vec{r}_A .

En remplaçant r_A par son expression approchée, on arrive à :

$$\Phi(\vec{r}_A) = \Phi(\vec{R}) e^{\beta r \cos \theta} \left(1 - \frac{Yr}{R} \cos \theta\right) \quad . \quad (77)$$

Le calcul de $V(R)$ ne tenant compte que du premier terme de l'expression de $\Phi(\vec{r}_A)$ a été détaillée par E. Roueff [63] ; on trouve aussi des développements récents de cette théorie dans un article de A. Omont [58]. Le calcul d'E. Roueff conduit à l'expression suivante où $V(R)$ est proportionnel à $\Phi^2(\vec{R})$, c'est-à-dire à la probabilité de présence de l'électron au voisinage du perturbateur

$$V(R) = E - E_A = \frac{2\pi \hbar^2}{m_e} \Phi^2(\vec{R}) \mathcal{L} \quad (78)$$

avec :

$$\mathcal{L}' = \left[\frac{1}{\mathcal{L}} - \frac{\pi \alpha_d \beta}{3 \mathcal{L}^2} - \frac{4 \alpha_d \beta^2}{3 \mathcal{L}} \log_n \frac{\sqrt{\alpha_d} \beta}{4} \right]^{-1} - \frac{\pi \alpha_d \beta}{3} \quad (79)$$

m_e est la masse de l'électron et \mathcal{L} la longueur de diffusion [57] associée au perturbateur. Ce type de potentiel a été utilisé avec succès pour des atomes à longueur de diffusion positive ; mais \mathcal{L} étant le terme dominant dans l'expression de \mathcal{L}' , lorsqu'il est négatif (c'est le cas de l'argon et du xénon), le potentiel devient attractif. Cet effet est corrigé lorsqu'on tient compte du deuxième terme dans l'expression de $\Phi(\vec{r}_A)$ [68].

En nous limitant aux termes en $\frac{r}{R}$ et en reportant $\Phi(\vec{r}_A)$ donné par (77) dans l'expression du potentiel (78), nous obtenons une somme de deux quantités, la première ayant déjà été calculée et la seconde pouvant s'interpréter comme la dérivée de la première par rapport au paramètre β :

$$V(R) = E - E_A = \frac{2\pi \hbar^2}{m_e} \Phi^2(\vec{R}) \left[\mathcal{L}' - \frac{2\gamma}{R} \frac{d\mathcal{L}'}{d\beta} \right] \quad (80)$$

Posons $\rho = \frac{2\gamma}{\mathcal{L}'} \frac{d\mathcal{L}'}{d\beta}$. (81)

Une expression simplifiée de ρ s'obtient en assimilant \mathcal{L}' à \mathcal{L} et en omettant le terme logarithmique qui, d'après A. Omont [58], est négligeable à basse énergie :

$$\rho = \frac{8}{3} \gamma \alpha_d \beta \quad (82)$$

Pour $\Phi^2(R)$, utilisons la fonction d'onde asymptotique de l'hydrogène

[42, p. 147] en remplaçant le nombre quantique principal n par le nombre quantique effectif ν défini par la formule (14). Par identification à la forme : $\Phi^2(\vec{R}) = K^2 r_A^{2\gamma} e^{-2\beta R} [Y_L^M(\hat{R})]^2$ adoptée plus haut, on obtient la correspondance :

$$\boxed{\gamma = \nu - 1} \quad \text{et} \quad \boxed{\beta = \frac{1}{\nu}} \quad (83)$$

Si on choisit l'axe internucléaire comme axe des z , $\hat{R} = 0$; alors, $Y_L^M(0)$, et donc $V(R)$ ne sont différents de zéro que si $M=0$. Finalement, nous écrivons cette partie répulsive du potentiel :

$$\boxed{V(R) = \delta_{M,0} D \left(1 - \frac{\rho}{R}\right) R^{2(\nu-1)} e^{-\frac{2R}{\nu}}} \quad (84)$$

où δ est le symbole de Kronecker et

$$\boxed{D = (L + \frac{1}{2}) \frac{2}{\nu} \left(\frac{2}{\nu}\right)^{2\nu} [\nu^2 \Gamma(\nu+L+1) \Gamma(\nu-L)]^{-1}} \quad (85)$$

C - COURBES DE POTENTIEL.

L'expression adoptée pour le potentiel regroupe les formules (71)

et (84) :

$$\boxed{V(R) = \frac{\alpha_d}{2R^4} \left[1 - \frac{1}{\left(1 - \frac{\langle r^2 \rangle}{R^2}\right)^2} \right] \left[1 - e^{-\left(1 - \frac{R^2}{\langle r^2 \rangle}\right)^2} \right] + \delta_{M,0} D \left(1 - \frac{\rho}{R}\right) R^{2(\nu-1)} e^{-2R/\nu}} \quad (86)$$

où ρ et D sont définis par les formules (82) et (85). Pour effectuer les calculs, nous avons utilisé les unités atomiques :

$e = 1$, $m_e = 1$, $\hbar = 1$ et l'unité de longueur est le "rayon" a_0 de

l'atome de Bohr : $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 1$. $\langle r^2 \rangle$ est le rayon carré moyen

anisotrope de l'orbite de l'électron extérieur de l'atome excité de

xénon. En a_0^2 :

$$\langle r^2 \rangle = \frac{v^2}{2} [5v^2 + 1 - 3L(L+1)] \left[\frac{5L(L+1) - 3(M^2+1)}{(2L+3)(2L-1)} \right] \quad (87) \quad [50]$$

Pour les grandes valeurs de R (domaine semi-classique) nous utiliserons la forme asymptotique de ce potentiel :

$$V(R) = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} \quad (88)$$

où C_6 est donné par la formule anisotrope (66) et C_8 par la formule isotrope (67).

Dans le tableau suivant, nous rassemblons les valeurs de \mathcal{L} , α_d et α_q utilisées :

	$\mathcal{L} (a_0)$	$\alpha_1 (a_0^3)$	$\alpha_q (a_0^5)$
He	1,19	1,384	2,36
Ne	0,24	2,663	8,94
A	-1,70	11,08	52,9
Kr	-3,7	16,73	(102)
Xe	-6,5	27,79	<u>218</u>

Les valeurs des longueurs de diffusion \mathcal{L} sont celles de Massey et Burhop [53] ; les polarisabilités sont celles de Dalgarno [23], sauf la valeur entre parenthèses [77] et celle qui est soulignée [24 en accord avec le modèle empirique de Gislason 29].

Le calcul de l'expression (86) mène aux courbes représentées sur les figures 22, 23 et 24, pour les perturbateurs suivants : hélium, argon et xénon respectivement. On peut remarquer que dans le cas de l'interaction xénon-hélium, les creux de potentiel ne sont que très faiblement marqués.

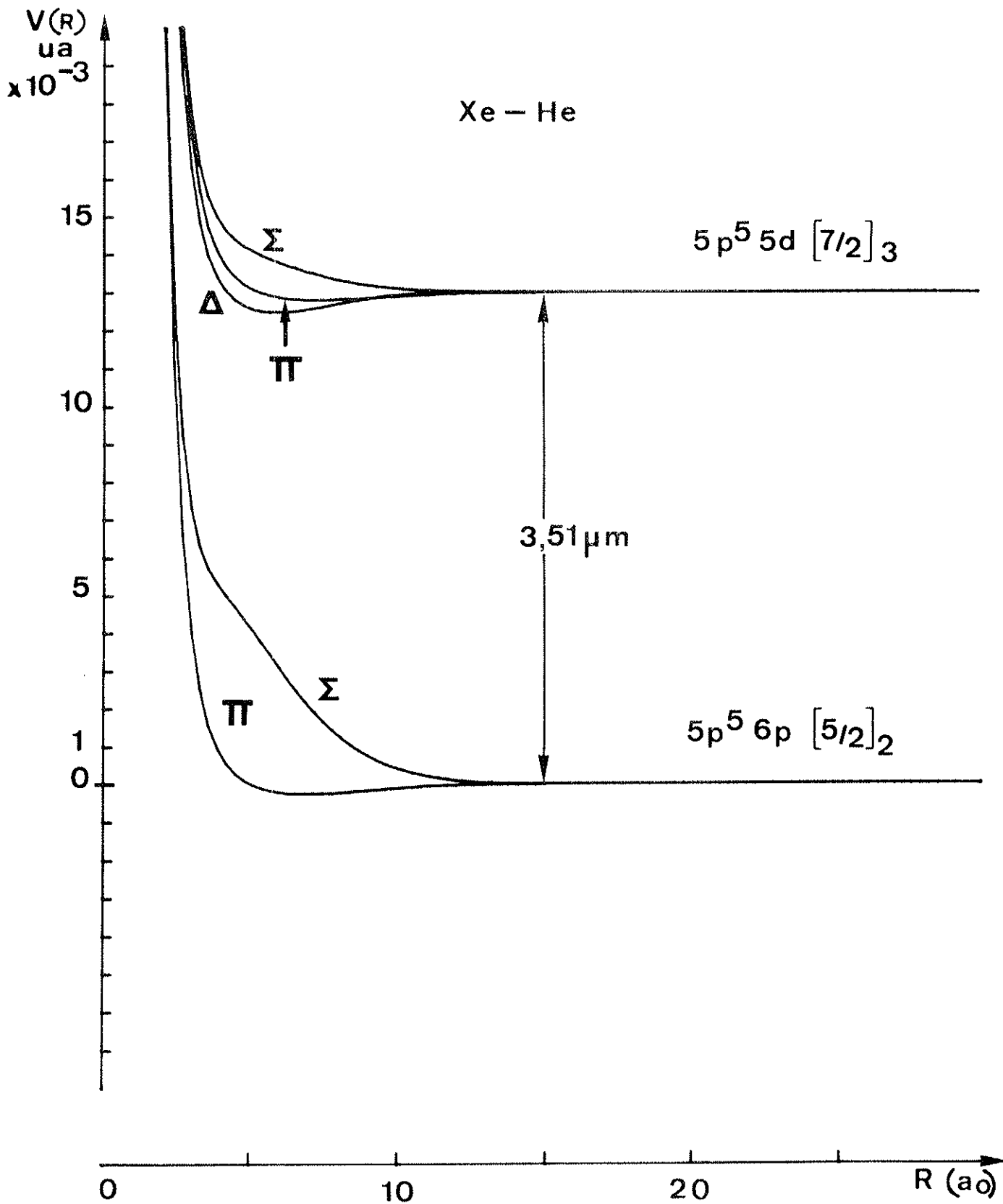


Figure 22

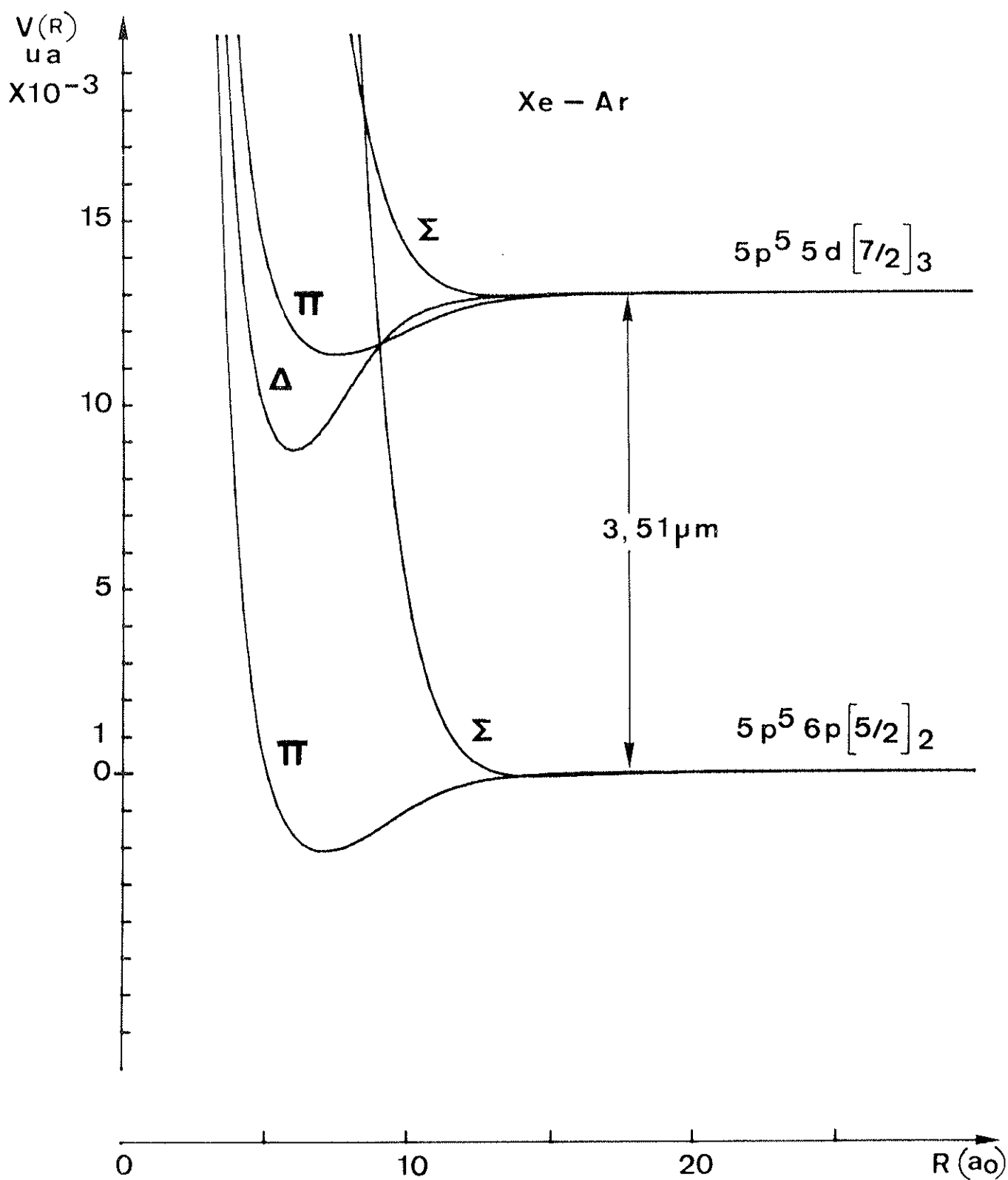


Figure 23

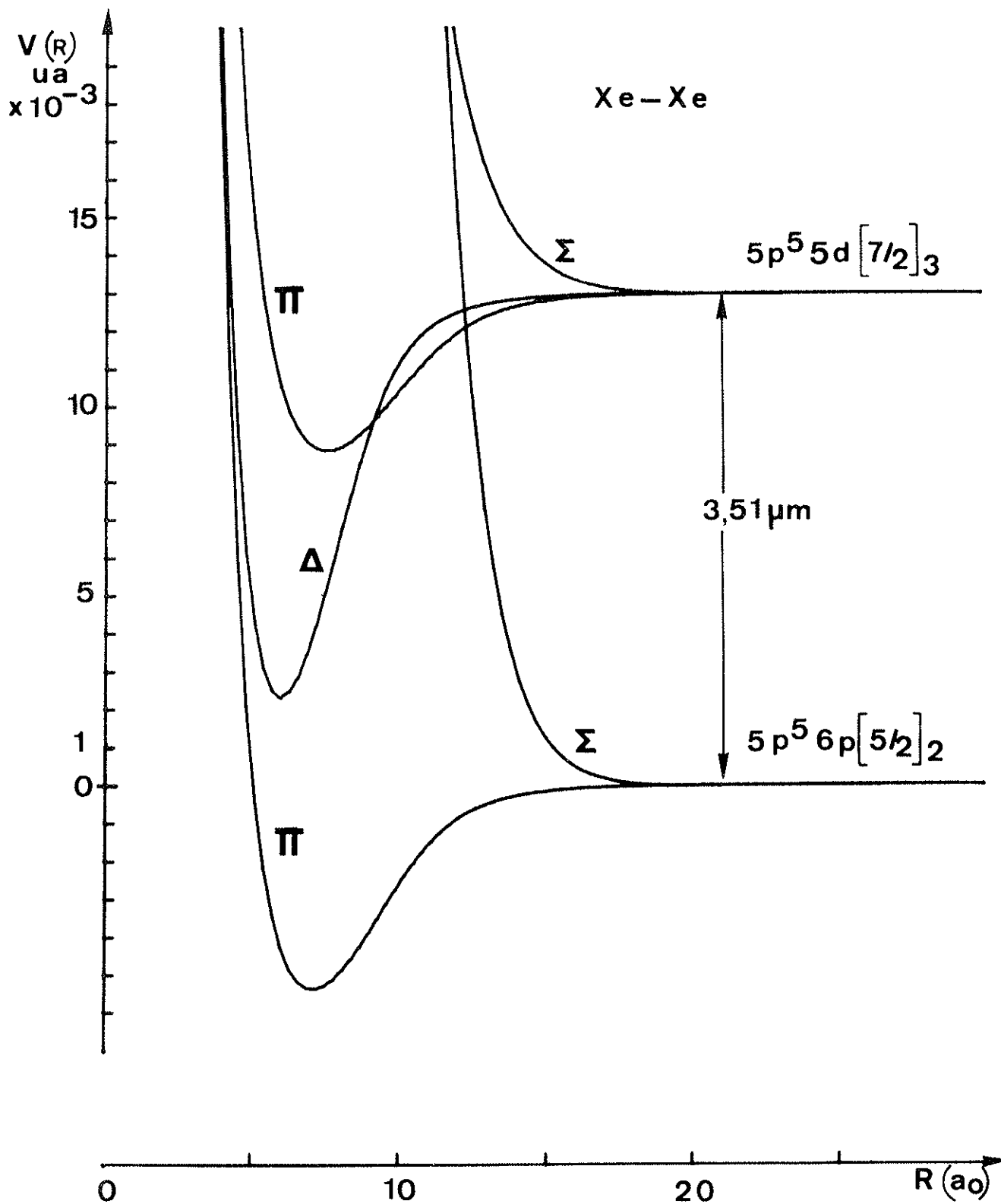


Figure 24

Chapitre VII

CALCULS ET RESULTATS

Nous cherchons donc à calculer les expressions de γ/n et d/n données par (49) où les élargissements et déplacements partiels, définis par (50) et (51) sont composés de deux parties : J W K B et semi-classique. Nous présentons d'abord le calcul du déphasage J W K B qui nécessite la détermination du point tournant R_0 , puis le calcul de la partie semi-classique et nous indiquons ensuite comment s'est fait le choix de la valeur limite ℓ_0 de ℓ . La dernière étape de ce calcul est l'introduction de la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann pour effectuer la moyenne (voir p. 54).

Dans le calcul des déphasages $\delta_\ell^{\text{JWKB}}$, l'expression utilisée pour le potentiel est la formule (86). Elle est introduite dans la formule donnant le déphasage J W K B (41) où intervient le point tournant R_0 , c'est-à-dire la plus grande des racines de l'équation :

$$2\mu (E - V(R)) - \frac{\ell(\ell+1)}{R^2} = 0 \quad (89)$$

en unités atomiques.

Pour calculer cette racine, nous utilisons un sous-programme de la bibliothèque IBM : DRTMI auquel il faut transmettre des bornes d'encadrement de R_0 . Celles-ci sont déterminées graphiquement à partir de courbes telles que celles de la figure 25 obtenues pour l'hélium à 80 K. Elles représentent la fonction de R :

$$y(R) = R \sqrt{2\mu(E-V(R))} - 1/2 \quad (90)$$

pour chacun des cinq sous-niveaux considérés. Les racines cherchées de l'équation (89) sont à l'intersection de ces courbes et des droites horizontales $y(R) = \ell$ (où nous admettons $\ell(\ell+1) \approx (\ell + \frac{1}{2})^2$). Remarquons que la détermination de la borne inférieure du point tournant R_0 est délicate, en particulier pour les petites valeurs de ℓ . En effet, si R est trop petit, la quantité placée sous le radical de l'expression de $y(R)$ (90) devient négative et le calcul ne peut aller plus loin. Aux valeurs de R atteignant 20 à 30 a_0 , $y(R)$ rejoint son asymptote : $kR - 1/2$.

Le point tournant R_0 étant ainsi déterminé, l'intégrale de l'expression du déphasage (41), calculée par la méthode de Gauss-Mehler, est approchée par une somme discrète à N points [41]. Cette méthode d'intégration a été utilisée entre autres par P. T. Pack [59]. Nous avons choisi de limiter N à 16, les résultats obtenus avec $N=8$ ne différant que par la quatrième décimale. Les différences deux à deux des déphasages ainsi calculés ($\delta_i^{JWKB}(\Sigma) - \delta_f^{JWKB}(\Sigma)$, $\delta_i^{JWKB}(\Sigma) - \delta_f^{JWKB}(\Pi)$, ...) et la sommation sur ℓ permettent d'obtenir les largeurs et déplacements J W K B partiels, c'est-à-dire les premiers termes de (50) et (51).

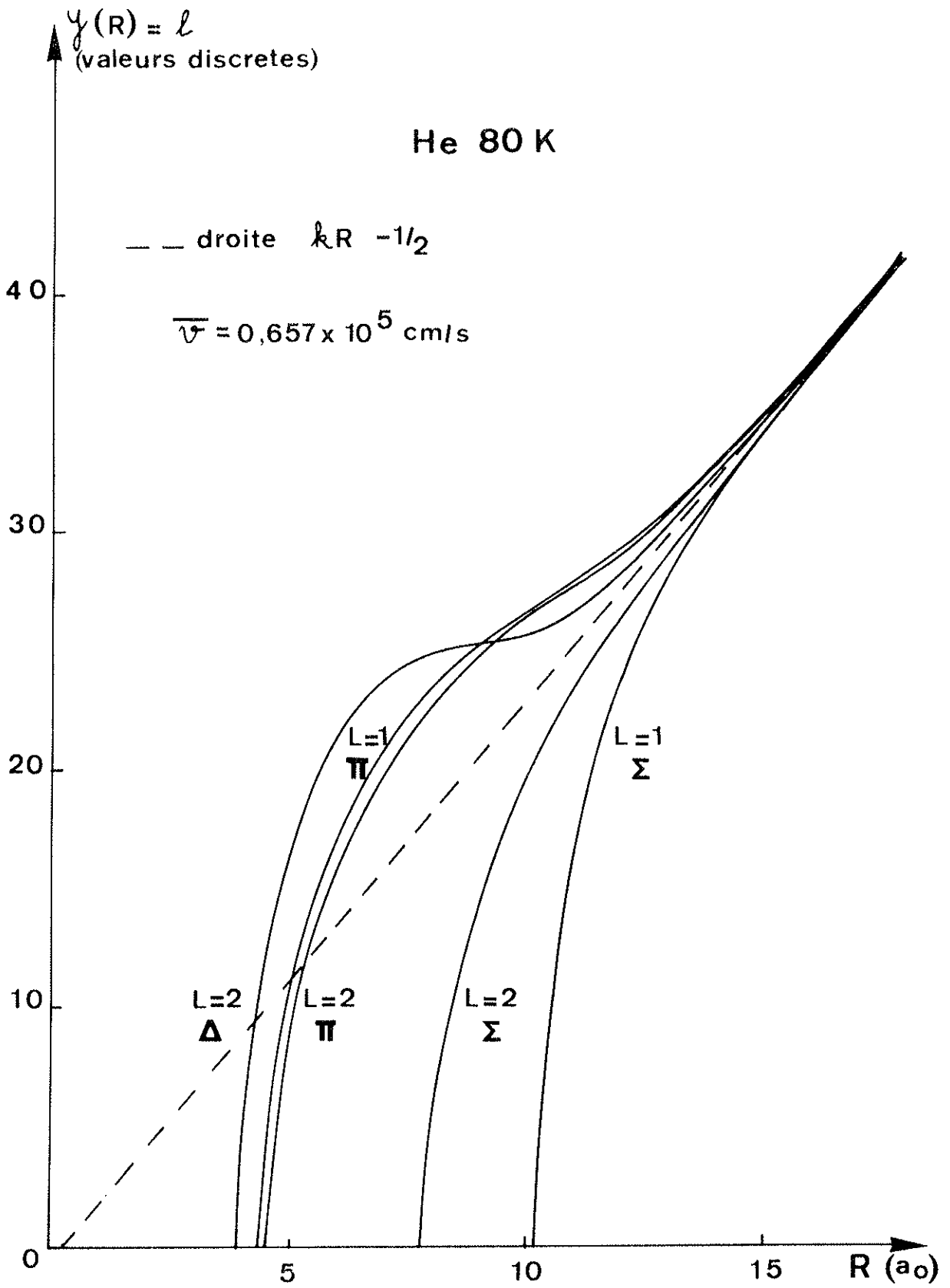


Figure 25

Pour les parties semi-classiques de ces expressions ((50) et (51)), nous utilisons la forme asymptotique du potentiel (88). Le déphasage semi-classique s'obtient par l'intégration (44) qui conduit à la forme analytique :

$$\delta_b^{sc} = \frac{3\pi}{16} \frac{C_6}{\hbar v} b^{-5} + \frac{5\pi}{32} \frac{C_8}{\hbar v} b^{-7} \quad (91)$$

Dans cette approximation, les différences des déphasages sont petites et dans les expressions des largeurs et déplacements partiels ((50) et (51)), nous confondons le sinus et son argument. L'intégration conduit, là aussi, à une forme analytique ; par exemple pour la transition partielle $\Sigma \rightarrow \Pi$, on obtient :

$$\gamma_{\Sigma\Pi}^{sc}/n = 8 \left\langle v \left(\frac{(\Delta A_6^{\Sigma\Pi})^2}{8} b_0^{-8} + \frac{(\Delta A_6^{\Sigma\Pi})(\Delta A_8^{\Sigma\Pi})}{5} b_0^{-10} + \frac{(\Delta A_8^{\Sigma\Pi})^2}{12} b_0^{-12} \right) \right\rangle \quad (92)$$

$$\text{avec } \Delta A_6^{\Sigma\Pi} = \frac{3\pi}{16} \frac{(C_6^\Sigma - C_6^\Pi)}{\hbar v} \quad \left. \vphantom{\Delta A_6^{\Sigma\Pi}} \right\} \quad (93)$$

$$\text{et } \Delta A_8^{\Sigma\Pi} = \frac{5\pi}{32} \frac{(C_8^\Sigma - C_8^\Pi)}{\hbar v}$$

$$d_{\Sigma\Pi}^{sc}/n = - \left\langle v \left(\frac{\Delta A_6^{\Sigma\Pi}}{3} b_0^{-3} + \frac{\Delta A_8^{\Sigma\Pi}}{5} b_0^{-5} \right) \right\rangle \quad (94)$$

où b_0 a été défini à partir de ℓ_0 : $b_0 = \frac{\ell_0 + \frac{1}{2}}{k}$ (p. 61).

Pour ℓ_0 , nous avons choisi une valeur au-delà de laquelle les déphasages J W K B et semi-classique diffèrent de moins de 1% (ce qui conduit à $\ell_0 = 150$ pour l'hélium, $\ell_0 = 400$ pour l'argon et $\ell_0 = 600$ pour le xénon). Pour les valeurs de ℓ inférieures à ℓ_0 , la différence entre les déphasages J W K B et semi-classique s'accroît. Elle est de l'ordre de 100% pour $\ell = \ell_w$ correspondant à des

paramètres d'impact égaux au rayon de Weisskopf ρ_w . On définit ce rayon ρ_w comme étant la distance pour laquelle le déphasage semi-classique vaut 1 radian lorsque l'on ne considère que la portée la plus longue du potentiel, celle en $\frac{C_6}{R^6}$:

$$\rho_w = \left(\frac{3\pi C_6}{16 h^2 v} \right)^{1/5} \quad (95)$$

et $\ell_w = k \rho_w - 1/2$. Nous obtenons $\rho_w \approx 10 a_0$ pour l'interaction xénon-hélium, $\rho_w \approx 19 a_0$ pour l'interaction xénon-argon et $\rho_w \approx 23 a_0$ pour l'interaction xénon-xénon. On peut comparer ces valeurs au rayon moyen de l'orbite de l'électron optique de l'atome de xénon qui est de l'ordre de $8 a_0$. Il est à remarquer que la collision forte xénon-hélium peut être représentée par l'image des sphères dures, tandis que la collision xénon-xénon en est loin (le rayon moyen de l'atome de xénon au fondamental est de l'ordre de $2 a_0$).

Dans un premier temps, nous pouvons calculer les sommes (50) et (51) puis (49) en prenant pour v sa valeur moyenne \bar{v} (donnée par (18)) et obtenir un élargissement et un déplacement pour un perturbateur et une température donnés. L'étape suivante consiste à tenir compte de la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann pour calculer la moyenne indiquée par le signe " $\langle \rangle$ " (formule (25)). Pour cela, nous avons utilisé une intégration de Gauss-Laguerre en N points où l'élargissement et de déplacement finals s'obtiennent par les formules :

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= \sum_{i=1}^N a_i \gamma(v_i) \\ d &= \sum_{i=1}^N a_i d(v_i) \end{aligned} \right\} \quad (96)$$

et

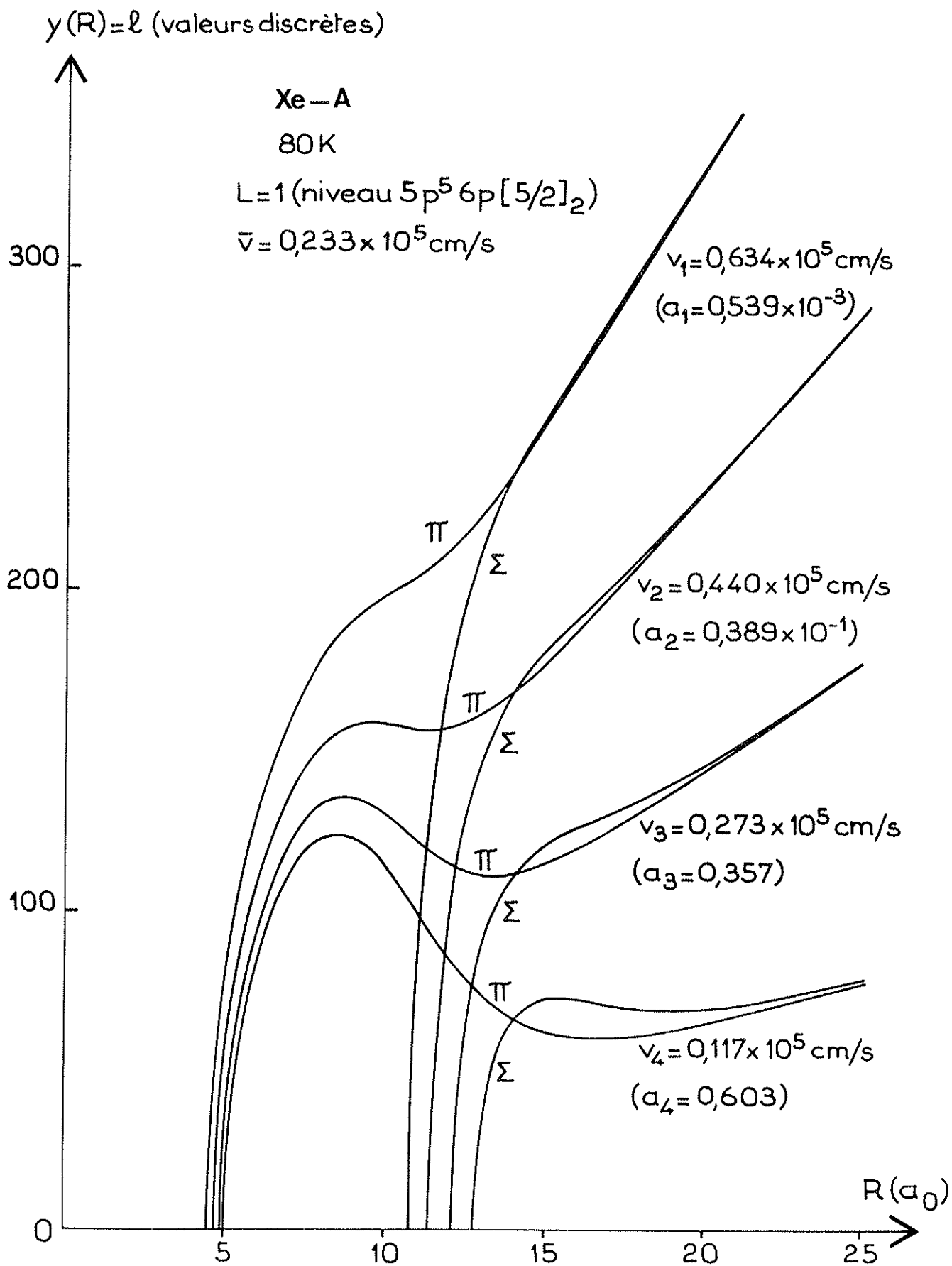


Figure 26

Les vitesses v_i et les coefficients de pondération a_i correspondants, dépendent du nombre N' choisi [Bibliothèque IBM]. Lorsque $N'=8$ (ce que nous avons choisi pour le mélange xénon-hélium), le rapport entre le plus grand et le plus petit des coefficients de pondération a_i s'élève à 10^8 . Pour le mélange xénon-argon et le xénon pur, nous nous sommes contentés d'une intégration en quatre points pour laquelle ce rapport est de 10^3 . Nous considérons donc comme inutile de tenir compte de résultats affectés d'un poids inférieur au millième du coefficient le plus important. Etant donné que le déphasage dépend de la vitesse, le calcul est à reprendre depuis le début pour chaque valeur v_i . En particulier, il faut déterminer les points tournants correspondant à chaque sous-niveau et à chaque vitesse. Ceci nous amène donc à tracer des courbes telles que celles de la figure 26 obtenues pour quatre vitesses et les deux sous-niveaux Σ et Π du niveau inférieur p . Nous avons utilisé systématiquement cette procédure pour calculer les élargissements et déplacements totaux, la correction qu'elle apporte au calcul utilisant la vitesse moyenne \bar{v} seule n'étant pas négligeable (40% pour le mélange xénon-hélium).

Le tableau suivant montre l'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques

	$\frac{\gamma}{n}$ expérimental $\times 10^{-17} \text{ MHz} \cdot \text{cm}^3$	$\frac{\gamma}{n}$ calculé $\times 10^{-17} \text{ MHz} \cdot \text{cm}^3$	$\frac{d}{n}$ expérimental $\times 10^{-17} \text{ MHz} \cdot \text{cm}^3$	$\frac{d}{n}$ calculé $\times 10^{-17} \text{ MHz} \cdot \text{cm}^3$
Xe-He 309K	59,7	87,2	-12,3	+ 9,1
Xe-A 309K	49,1	97,2	+19,3	+ 4,8
Xe-Xe 301K	34,1	95,4	+14,7	+ 6,8
Xe-He 80K	31,8	53,6	- 6,5	+14,4
Xe-A 80K	32,5	62,6	+ 8,6	+ 5,1

Nos calculs et le modèle de potentiel envisagé conduisent donc à des résultats ayant le bon ordre de grandeur. Les élargissements semblent systématiquement trop grands, mais on peut noter que la variation en température est assez bien rendue puisque les rapports des valeurs calculées et expérimentales sont sensiblement les mêmes à 309 K et 80 K. De plus, ce rapport reste inférieur à 2 sauf pour le cas du xénon pur où il atteint 2,8. En ce qui concerne les déplacements, dont les valeurs sont traditionnellement moins significatives, l'accord est moins bon ; en particulier, pour le mélange xénon-hélium, le signe reste mauvais. On peut cependant apporter une amélioration en introduisant un calcul quantique pour les premières valeurs de ℓ , où l'approximation J W K B surestime les déphasages.

De plus, étant donné que les niveaux initiaux et finals sont proches les uns des autres ($\sigma = 2849 \text{ cm}^{-1}$), l'approximation (faite page 62) qui consiste à négliger les termes croisés de l'amplitude de diffusion et à ne garder que ceux contenant la différence $\delta_i - \delta_f$ n'est peut-être

pas justifiée. On pourrait donc envisager ici un calcul plus complet mais beaucoup plus compliqué.

Nous avons aussi supposé que les collisions étudiées sont élastiques, mais il faudrait tenir compte de contributions inélastiques qui ne sont sans doute pas négligeables. En l'absence de toute information, nous ne pouvons pas prévoir leur importance.

D'un autre point de vue, on peut aussi songer à améliorer le modèle de potentiel, par exemple en augmentant le nombre de termes dans le développement multipolaire, mais l'introduction de ces termes, dont l'effet serait certainement petit, ne justifie pas la complexité des calculs qu'ils occasionneraient. Pour trancher cette question, l'idéal serait de disposer des courbes de potentiel calculées par des méthodes *ab initio*, ce qui n'est pas envisageable.

CONCLUSION

Nous avons trouvé dans ce travail un intérêt à la fois expérimental et théorique.

Les mesures et les techniques de dépouillement mises au point nous ont permis de déterminer de façon précise les constantes d'élargissement et de déplacement par collisions de la raie à $\lambda = 3,51 \mu\text{m}$ de Xe I, sous l'influence de divers perturbateurs (hélium, néon, argon, xénon) et pour deux températures différentes. Dans le cas du xénon pur, la précision expérimentale est moins bonne en valeur relative puisque, le domaine de pression considéré étant moins étendu, les largeurs mesurées sont plus faibles. Cette précision est cependant suffisante pour assurer les valeurs des constantes. Les constantes d'élargissement γ/n (Xe-Xe) et γ/n (Xe-He) ont été utilisées lors de l'interprétation des phénomènes observés en absorption saturée sur cette même transition ; en particulier, la non-linéarité de l'élargissement obtenu par ces techniques a pu être attribuée aux petits changements de vitesse associés aux collisions élastiques à grande portée dans le cas du Xe, à courte portée dans le cas de l'hélium.

La détermination conjointe de la largeur de la composante Doppler nous a permis de mettre en évidence des distributions non thermalisées des vitesses, ou des variations de la température avec la pression, mais nous n'avons pas trouvé d'explication satisfaisante de ces phénomènes qui nécessiteraient une étude expérimentale beaucoup plus complète, avec, par exemple, la mesure de la température et de la densité électroniques.

La comparaison des constantes mesurées à deux températures différentes s'est révélée très utile et a mis en échec les essais d'interprétation par les modèles de potentiel d'interaction de Van der Waals et de Lennard-Jones. Ces modèles habituels d'interaction ne suffisant pas à expliquer les résultats expérimentaux, nous avons été amenés à calculer les élargissements et les déplacements dans le cadre de l'approximation J W K B en utilisant par ailleurs un autre type de potentiel (proposé par O. Vallée) qui décrit l'interaction gaz rare - gaz rare de façon approchée mais réaliste. Nos résultats sont du bon ordre de grandeur et les élargissements calculés rendent compte de la variation en température. Pour améliorer, notamment les valeurs des déplacements, un calcul quantique semble nécessaire.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ANDERSON P.W., Phys. Rev. 76, n° 5, p. 647 (1949)
et TSAO C.J. et CURNUTTE B., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer
2, 41-91, Pergamon Press Ltd, Great-Britain (1961)
- [2] AYMAR M., Thèse Paris-Orsay (1973)
et communication privée (1973)
- [3] BARANGER M., New Developments in the Theory of Pressure
Broadening, Research Memorandum, RM-2118 - AEC, ASTIA
Document Number AD 150692 (1958)
- [4] BARANGER M., dans : Atomic and Molecular Processes, ed. by
D.R. BATES, Academic Press, New York (1962)
- [5] BAYLIS E., J. Chem. Phys. 51, 2665 (1969)
- [6] BENNETT W.R., Jr. Appl. Opt. Suppl. n° 1, 24-60 (1962)
- [7] BERMAN P.R., Phys. Rev. A 13, 2191-211 (1976)
- [8] BERMAN P.R., Advances in Atomic and Molecular Physics, vol. 13,
New York : Academic Press (1977)
- [9] BEULER R.B. et HIRSCHFELDER J.O., Phys. Rev. 83, 628 (1951)
- [10] BRECHIGNAC C., VETTER R. et BERMAN P.R.,
J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 10, 3443-50 (1977)
- [11] BROCHARD J. et CAHUZAC Ph., J. Opt. 8, 207-211 (1977)
- [12] BROCHARD J. et VETTER R., J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 7, n° 3
p. 315-322 (1974)
- [13] BROCHARD J., VETTER R., AYMAR M. et HUGON M.,
J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 8, 165-71 (1975)

- [14] BROCHARD J. et VETTER R., J. de Physique 38, 121-131 (1977)
- [15] BRUHAT G., Cours de Physique Générale, Electricité, 8ème édition,
Masson et Cie (1967)
- [16] CAGNAC B. et PEBAY-PEYROULA J. C., Physique Atomique,
Maîtrise de Physique C3, tome 2, Dunod (1971)
- [17] CAHUZAC Ph. et DAMASCHINI R., Communication personnelle (1978)
- [18] CAHUZAC Ph., ROBAUX O., VETTER R., J. Phys. B : Atom. Molec.
Phys. 9, 3165-72 (1976)
- [19] CAHUZAC Ph., MARIE E., ROBAUX O., VETTER R. et BERMAN P.R.,
J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 11, n° 4, 645-51 (1978)
- [20] CARLSON B.C. et RUSHBROOKE G.S., Proc. Camb. Phil. Soc. 46,
626 (1950)
- [21] C.E.A. Méthodes Statistiques en Chimie Analytique
Vol. 1 : Généralités sur le Calcul Statistique
Fascicule 2 : Tables Statistiques
Vol. 5 : Problèmes de Comparaison
Fascicule 1 : Comparaison de Résultats Expérimentaux
à des Valeurs de Références - Dunod (1969)
- [22] DALGARNO A. et KINGSTON A.E., Proc. Phys. Soc. 73, 455 (1959)
- [23] DALGARNO A., Adv. Phys. 11, 281 (1962)
- [24] DAVISON W.D., J. Phys. B. 1, 139 (1968)
- [25] DEBYE P., Phys. Zeit. 20, 160 (1919)
- [26] FANO U., Phys. Rev. 124, 1866 (1961)
- [27] FOLEY H.M., Phys. Rev. 69, 616 (1946)
- [28] FROMMHOLD L. et BIONDI M., Phys. Rev. 185, 244-52 (1969)
- [29] GISLASON E.A. et RAJAN M.S., Chem. Phys. Lett. 50, 251 (1977)

- [30] GRAY C.G., Can. J. Phys. 46, 135 (1968)
- [31] GRIEM H.R., Plasma Spectroscopy, Mc Graw-Hill Book Co-Inc.,
New York (1964)
- [32] HINDMARSH W.R., PETFORD A.D. et SMITH G.,
Proc. Roy. Soc. A297, 296 (1967)
- [33] HINDMARSH W.R. et FARR J.M., Collision Broadening of Spectral Lines
by Neutral Atoms, Prog. in Quantum Electronics, tome 2, 143 (1972)
- [34] HIRSCHFELDER J.O., CURTISS C.F. et BIRD R.B.,
Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley and Sons,
inc. New York-London-Sydney (1964)
- [35] HOLSTEIN T., Phys. Rev. 83, 1159-68 (1951)
- [36] HOLTSMARK J., Ann. Physik 58, 577 (1919)
- [37] HUGON M., Thèse de 3ème cycle, Paris-Sud (1976)
- [38] HUSSON X. et MARGERIE M., Opt. Commun. 5, 139-41 (1972)
- [39] JABLONSKI A., Zeit. f. Phys. 70, 723 (1931)
- [40] KOLCHENKO A.P., PUKHOV A.A., RAUTIAN S.G. et SHALAGIN A.M.,
Sov. Phys. J.E.T.P. 36, 619-28 (1973)
- [41] KOPAL Z., Numerical Analysis, Wiley, New York, 2nd Ed., 381 (1961)
- [42] LANDAU L. et LIFCHITZ E., Mécanique Quantique, Théorie non
relativiste, éd. MIR, Moscou (1967)
- [43] LE GOUËT J.L. (1978) A paraître
- [44] LENZ W., Z. Phys. 80, 423 (1933)
- [45] LINDFORD G.J., I.E.E.E., Qe-8, 477-82 (1972)
- [46] LINDHOLM E., Arkiv. Mat. Astr. Phys. 32A, n° 17 (1945)
- [47] LONDON F., Z. Physik 63, 245 (1930)
- [48] LORENTZ H.A., Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam 8, 591 (1906)

- [49] MAHAN G.D., J. Chem. Phys. 48, 950 (1968)
- [50] MAHAN G.D., J. Chem. Phys. 50, 2755 (1969)
- [51] MALVERN A.R., NICOL J.L. et STACEY D.N.,
J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 7, 518-21 (1974)
- [52] MARGENAU H., Phys. Rev. 40, 387 (1932)
- [53] MASSEY H.S. et BURHOP E.H., Electronic and Impact Phenomena,
vol. 1 (1969)
- [54] MESSIAH A., Mécanique Quantique, Tomes 1 et 2, Dunod (1962)
- [55] MICHELSON A.A., On the Broadening of Spectral Lines,
Astrophysical J., tome 2, n° 4, 251-263 (1895)
- [56] MOORE C., Atomic Energy Level, tomes 1, 2, 3, NSB Washington (1971)
- [57] O'MALLEY T., SPRUCH L. et ROSENBERG L., J. Math. Phys. 2, 491 (1961)
- [58] OMONT A., J. de Physique 38, 1343 (1977)
- [59] PACK R.T., Journal of Chemical Physics 60, n° 2, 633-639 (1974)
- [60] REYMAN D., Thèse de 3ème cycle, Paris-Sud (1973)
- [61] ROBAUX O., Thèse, Paris-Orsay (1971)
- [62] ROSE M.E., J. Math. Phys. 37, 215 (1958)
- [63] ROUEFF E., Astron. Astrophys. 7, 4 (1970)
- [64] De SHALIT A. et TALMI I., Nuclear Shell Theory, Academic Press,
New York-London (1963)
- [65] SPITZER L., Phys. Rev. 58, 348 (1940)
- [66] TUDOR DAVIES J. et VAUGHAN J.M., Astrophys. Journ., 137, 1302 (1963)
- [67] VALLEE O., Thèse de 3ème cycle, Université d'Orléans (1975)
- [68] VALLEE O., RANSON P., COMBIS P., CHAPELLE J.,
J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 10, n° 16, 1589-92 (1977)

- [69] VALLEE O., GLASSER J., RANSON P., CHAPELLE J.,
soumis à J. Chem. Phys. (1978)
- [70] VALLEE O., communication personnelle (1978)
- [71] VETTER R., Thèse, Paris-Orsay (1970)
- [72] VETTER R. et REYMANN D., J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 7,
n° 3, 323 (1974)
- [73] WEISSKOPF V., Z. f. Phys. 75, 287 (1932)
- [74] WEISSKOPF V., Phys. Z. 34, 1 (1933)
- [75] WOLFF P.A., ABRAHAM N.B. et SMITH S.R., I.E.E.E., Qe-11, 400-3 (1977)
- [76] WORMER P.E.S., MULDER F., VAN DER AVOIRD A.D.,
Int. J. Quant. Chem. 11, 959 (1977)
- [77] LITT C., Phys. Rev. A 7, 911 (1973)

Service de Reprographie
C.N.R.S.
Gif