

ORSAY

n° d'ordre :

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THÈSE

PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR

Le GRADE de DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Anne DEBARRE

Laboratoire Aimé Cotton - C.N.R.S.

SUJET DE LA THÈSE :

Transferts d'excitation assistés par laser et ionisation par collisions superélastiques dans des vapeurs atomiques

SOUTENUE LE 12 JUILLET 1985, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

S. LIBERMAN, Président
J. BAUDON
P. BERMAN
A. BESWICK
C. BRECHIGNAC
Ph. CAHUZAC
J. LUKASIK

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>PREMIERE PARTIE : TRANSFERTS D'EXCITATION ASSISTES</u> <u>PAR LASER : COLLISIONS RADIATIVES</u>	
<u>I. IMAGES PHYSIQUES DE LA COLLISION RADIATIVE</u>	13
1. Grandeurs caractéristiques - hypothèses.....	13
2. Images physiques de la collision radiative.....	16
a) La région d'impact.....	16
b) La région quasistatique.....	18
c) La région antistatique.....	20
<u>II. CALCUL DE LA SECTION EFFICACE D'UNE COLLISION RADIATIVE</u> ..	22
1. Généralités.....	24
2. Calcul de la probabilité de transition.....	26
a) Calcul perturbatif.....	26
b) Comparaison avec la méthode de Landau-Zener.....	29
3. Calcul de la section efficace dans une région d'impact étendue.....	33
4. Cas d'un champ fort : définition du champ critique.....	38
<u>III. COUPLAGE DIPOLAIRE : ETUDE EXPERIMENTALE ET INTERPRETATION</u> <u>DU PROFIL DE LA SECTION EFFICACE POUR UNE INTERACTION</u> <u>DIPOLE-DIPOLE INDUIT</u>	41
1. Caractéristiques générales de la section efficace.	41
2. Détermination expérimentale du profil spectral de la section efficace à haute résolution (mélange sodium-calcium).....	44
a) Montage expérimental.....	44
b) Le système.....	45
c) Résultats.....	47
d) Comparaison théorie-expérience.....	49
1. Coeur étendu.....	49
2. Aile quasistatique.....	53

e) Inversion de population.....	54
3. Cas particulier de l'ionisation induite par laser (mélange césium-strontium).....	56

ANNEXE I

1. Calcul des constantes $C_{MM'}$, de couplage pour une interaction dipôle-dipôle induit.....	59
2. Calcul des éléments de matrice dipolaires $D_{OM_i M'_i}^{M_f M'_f}$	62

<u>ANNEXE II</u> : Tables I à VI du chapitre III.....	65 (III à VIII)
---	--------------------

<u>IV. COUPLAGE DIPOLAIRE : ETUDE EXPERIMENTALE ET INTERPRETATION DES PROPRIETES DE COHERENCE POUR UNE INTERACTION DIPOLE-DIPOLE INDUIT.....</u>	66
1. Image physique des cohérences induites dans une collision radiative par un laser extérieur polarisé.....	66
2. Calcul du taux de polarisation de la fluorescence issue du niveau final.....	68
3. Cas particulier de l'interaction dipôle-dipôle induit.....	72
4. Comparaison théorie-expérience (mélange europium-strontium).....	74
<u>V. COUPLAGE D'ECHANGE : ETUDE EXPERIMENTALE ET INTERPRETATION DU PROFIL DE LA SECTION EFFICACE POUR UNE INTERACTION MULTIPOLAIRE.....</u>	78
1. Grandeurs caractéristiques.....	80
2. Calcul de la section efficace.....	82
a) Régions sans croisements de niveaux.....	82
b) Région quasistatique.....	84
c) Application au cas d'une interaction charge-dipôle induit.....	85
3. Etude expérimentale (mélange strontium-baryum)....	87
a) Conditions expérimentales.....	87
b) Résultats.....	89
c) Interprétation.....	90
4. Comparaison avec d'autres résultats (mélange calcium-strontium).....	94

DEUXIEME PARTIE : IONISATION SOUS L'EFFET DE
COLLISIONS SUPERELASTIQUES

1. <u>CARACTERES GENERAUX DE L'IONISATION PAR COLLISIONS SUPERELASTIQUES</u>	97
2. <u>IONISATION D'UNE VAPEUR DE STRONTIUM EXCITEE DE MANIERE RESONNANTE PAR UNE IMPULSION BREVE</u>	100
a) Etude expérimentale.....	100
b) Analyse des résultats de l'excitation directe du niveau de résonance de l'atome neutre.....	105
 <u>ANNEXE III</u> : "Ionization of laser-excited strontium vapor : The dynamics of superelastic collisions with metastable populations"	
 <u>CONCLUSION</u>	111
 <u>APPENDICE</u> : Etude de quelques effets liés à la propagation d'impulsions lumineuses quasirésonnantes dans une vapeur métallique.....	116
 <u>ANNEXE IV</u> : "Anomalous off-axis emission on the resonance strontium line, illuminated by a quasi-resonant pulsed laser light"	
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	121

* *
 *

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire Aimé Cotton. Monsieur Liberman a montré à l'égard de ce travail un intérêt et une disponibilité constants dont je lui suis particulièrement reconnaissante.

La direction en revient à Monsieur Cahuzac qui a introduit le thème des collisions radiatives au laboratoire. Son enthousiasme pour ce sujet, jamais démenti, a été un précieux appoint à mon propre intérêt pour ce travail. Sa grande expérience m'a permis de consolider mon savoir-faire et je lui en sais tout à fait gré. De nombreuses discussions stimulantes et entraînantes ont associé Madame Bréchnignac à cette recherche. Je lui suis très reconnaissante de son apport décisif dans l'étude des collisions superélastiques.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à tous les membres du jury qui ont accepté de se distraire de leurs multiples occupations pour s'intéresser à ce travail. Monsieur Luhasik a, en outre, accepté aimablement d'assumer le rôle prenant de rapporteur et je lui en suis très reconnaissante.

Monsieur Manus, mon parrain au CNRS, a suivi de près l'évolution de ces travaux, et je le remercie de ses conseils avisés.

Je ne saurais oublier mes voisins de bureau et de salle d'expérience, Madame Crance, Messieurs Le Gouët et Keller qui ont partagé, par la force des choses, les élans mais aussi parfois les déceptions inhérentes au travail expérimental. Leurs compétences remarquables et leur gentillesse quotidienne m'ont permis, à maintes reprises, de surmonter des difficultés. Je les en remercie vivement.

Il n'est pas possible de citer tous les chercheurs qui se sont intéressés, de manière peut-être plus épisodique, à cette thèse. Je dirais simplement que je n'ai jamais trouvé de porte fermée et je tiens à exprimer à tous ces "anonymes" ma vive reconnaissance.

Cette atmosphère amicale, je l'ai également trouvée dans tous les services techniques qui sont la pierre angulaire de tout édifice expérimental. J'ai pu admirer la compétence, le sérieux, le soin et la diligence avec lesquels les morceaux du puzzle "manip" ont été réalisés. Je tiens à remercier chaleureusement tous ces collègues de travail sans lesquels il n'y aurait pas eu d'aboutissement.

A la fin de la chaîne se trouve le service administratif dont le personnel a assuré avec le doigté, le métier et l'amabilité qui le caractérisent, la frappe des articles et mille autres services indispensables. Je les en remercie vivement.

Je voudrais faire, enfin, une mention spéciale à Mademoiselle Hoffman qui, à de nombreuses reprises, a participé à la tâche ingrate d'entretien du matériel. Elle m'a rendu des services essentiels dans la mise en route de nouvelles expériences avec une bonne humeur communicative. Par ailleurs, sa plume habile a su donner à la collision radiative son aspect photogénique.

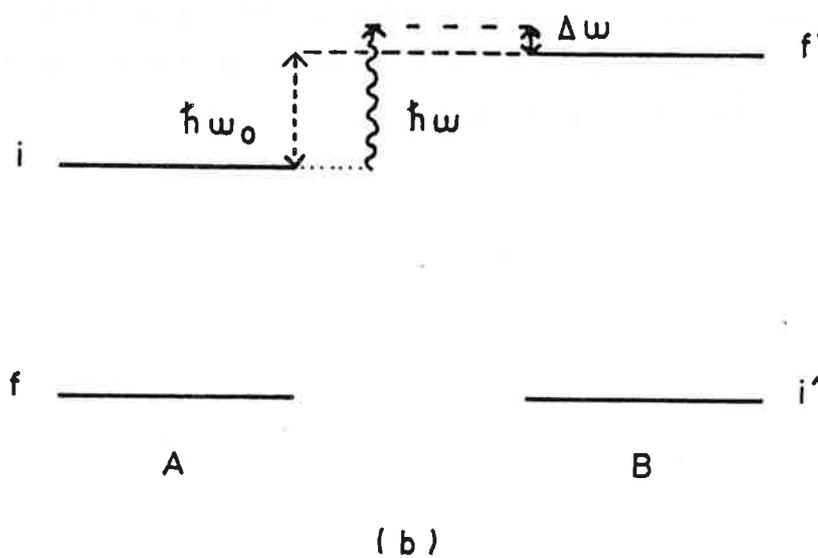
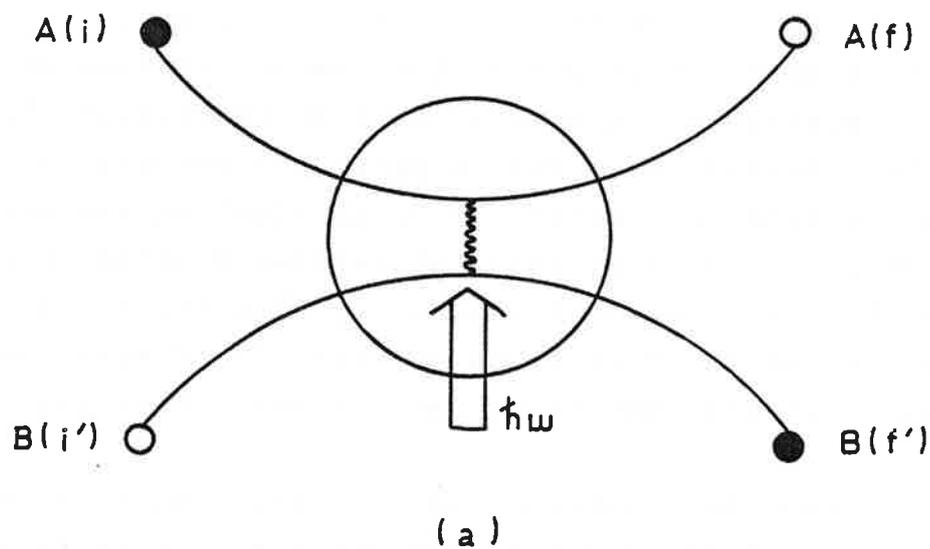
Pour conclure, j'ajouterai que s'il est conventionnel de voir figurer des remerciements dans un tel mémoire, ils n'en sont pas moins sincères.

Abstract :

During a radiative collision, the excitation transfer to the final state results from the combined action of the collisional and field interactions. The relevant cross section σ reflects the nature of the collisional process. It depends both on the atomic system and on the characteristics of the field. This dissertation is devoted to high resolution studies of the spectral profile of σ and to coherence effects in the presence of an external polarised field, in alkaline and alkaline-earth mixtures. The related physical systems experience multipolar interactions, whereas the coupling with the field is either dipolar in nature or of exchange type. These measurements provide a probe of the long range part of the interatomic potentials.

When the laser-induced collision leads to ionisation, the process is often hidden by the efficient ionisation through superelastic collisions which proceeds from a pure collisional mechanism. The study of this phenomenon, achieved in a strontium vapor, clears up the dynamics of the transfert of the energy, conveyed by the hot electrons from the storage metastable levels to the ion ground level.

FIGURE 1 : Schéma de principe de la collision radiative



(a) : la liaison ondulée symbolise l'interaction collisionnelle.
 (b) : la flèche ondulée symbolise le photon laser.

I N T R O D U C T I O N

Les collisions à deux corps ont été largement étudiées dans les années passées, par le biais de l'analyse des profils spectraux des raies en phase vapeur qui permet d'accéder à des informations sur les potentiels d'interaction. Plus récemment, une nouvelle voie d'étude a été ouverte par les collisions radiatives. L'intérêt suscité par ce thème de recherche est lié au rôle actif joué par un rayonnement extérieur sur la dynamique collisionnelle.

Ce processus peut être décrit comme l'absorption d'un ou plusieurs photons au cours d'une collision binaire provoquant un changement de structure électronique des deux partenaires selon la réaction : $A(i) + B(i') + n\hbar\omega \rightarrow A(f) + B(f')$ $i \neq i'$, $f \neq f'$. Le principe de la collision radiative est symbolisé sur la figure 1. A et B peuvent être deux espèces quelconques atomiques ou moléculaires, neutres ou ionisées (le processus spontané inverse, qui correspond à l'émission de photons est également possible). Dans le cas de l'absorption, la réaction conduit à une excitation (ou une ionisation) rapide et sélective de l'une des espèces, éventuellement des deux. En l'absence de champ extérieur, la réaction est fortement endothermique et la section efficace correspondante est très faible. Le changement d'état interne des deux partenaires implique que la fréquence du champ pour lequel le processus est résonnant diffère d'une fréquence du spectre des atomes A et B isolés. L'absorption du ou des photons est impossible en dehors de la collision, dans laquelle s'opère le transfert vers les états finals de l'énergie totale qui provient à la fois du photon extérieur et de l'énergie initiale des atomes.

Pendant la durée de la collision, les atomes constituent une quasimolécule. La forme des courbes de potentiel des états moléculaires initiaux et finals, dont dépend la fréquence du

photon pour laquelle l'absorption est possible, est déterminée par l'interaction collisionnelle. La possibilité de faire varier continuellement la fréquence ω du champ, conduit à la détermination du profil spectral de la section efficace $\sigma(\omega)$. Son analyse permet de rendre compte des interactions mises en jeu, comme dans toute analyse de profil de raie. En outre, dans le cas des collisions radiatives, la section efficace dépend explicitement des caractéristiques du champ (fréquence, intensité, polarisation) qui permet la transition entre les états initiaux et finals qu'il couple. En particulier, elle croît avec l'intensité du champ qui ouvre et contrôle la voie du transfert de $A(i) + B(i')$ vers $A(f) + B(f')$, adiabaticquement interdite en son absence. Les forces qui sont à l'origine du couplage sont de nature électrostatique. Elles sont induites entre les atomes, sous l'action du champ. A longue portée, les forces de polarisation dominent et le couplage est de type multipolaire, à plus courte portée lorsque les nuages électroniques commencent à se recouvrir, les forces d'échange sont prépondérantes.

D'un point de vue théorique, une description complète du système suppose la connaissance de l'interaction collisionnelle, du couplage avec le champ et du mouvement des atomes au cours de la collision.

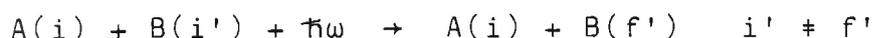
Il n'est pas possible d'obtenir une expression de la section efficace directement comparable à l'expérience sans se placer dans le cadre d'hypothèses restrictives ou d'approximations. L'approximation de Born-Oppenheimer et l'hypothèse des trajectoires rectilignes permettent de décrire le mouvement des atomes. Des formes simples sont retenues pour les interactions où seuls les termes dominants sont pris en compte. Formellement, le calcul conduit alors à la résolution d'équations couplées équivalentes à celles d'un système à deux niveaux où les deux états considérés sont deux états du système total "atome A + atome B + champ électromagnétique". Dans le cas d'un champ d'intensité modérée, le résultat est celui d'un calcul perturbatif. La section efficace $\sigma(\omega)$ est simplement proportionnelle à

l'intensité du champ quelle que soit la fréquence du champ : c'est le régime du champ faible. En utilisant des méthodes asymptotiques de calcul, il est possible d'obtenir des expressions analytiques de $\sigma(\omega)$ dans des domaines de fréquence distincts qui correspondent à la région quasistatique et à une zone étroite de la région d'impact. Un calcul numérique est nécessaire pour obtenir le profil spectral dans sa totalité. Ce modèle prévoit que la section efficace est maximum à la fréquence ω_0 de la transition interatomique $A(i) - B(f')$ pour une interaction dipôle-dipôle induit ou dipôle-quadrupôle induit. Dans le cas d'interactions multipolaires d'ordre plus élevé, un déplacement du maximum de la section efficace peut être observé. Il est attendu dans le cas où des interactions d'échange sont mises en jeu.

Dans le cas d'un champ intense, les effets collisionnels sont masqués par les effets du champ et d'autres méthodes sont nécessaires pour calculer l'expression de la section efficace dans les limites de certains domaines spectraux. Au delà d'une valeur critique qui détermine le régime de champ fort, la section efficace maximale croît moins vite que l'intensité du champ. Cette valeur critique dépend de la nature du couplage avec le champ. Elle est plus élevée dans le cas d'un couplage d'échange pour lequel, en pratique, il n'est pas possible d'atteindre le régime de champ fort, avec les sources actuellement disponibles.

Les collisions radiatives ont été prévues et décrites pour la première fois par Gudzenko et Yakovlenko en 1972 [1]. Ces dernières années, le sujet a donné lieu à de nombreuses publications à caractère théorique [1-9], toutes issues du cadre de la théorie classique de l'élargissement spectral des raies atomiques. D'un point de vue expérimental, les progrès technologiques des sources accordables en ont permis l'observation en 1976 [10]. Elles ont été précédées par l'étude des collisions optiques [11-14], qui sont observables avec des sources classiques. Une collision optique peut être décrite comme l'absorption (ou l'émission) d'un photon du champ extérieur au cours d'une

collision provoquant le changement de structure électronique que d'une seule des espèces, selon la réaction :



L'atome A (ou l'espèce A) est alors considérée comme un perturbateur, contrairement au cas des collisions radiatives, où les deux atomes jouent un rôle symétrique. La fréquence de la transition est cette fois voisine d'une fréquence de l'atome B pris isolément et en l'absence de collisions, le processus est adiabatiquement possible si la transition B(i')-B(f') est permise.

En un sens, le rôle d'une collision optique est de modifier les propriétés d'absorption intrinsèques à un atome alors que le résultat d'une collision radiative est une absorption de photons à une fréquence différente d'une fréquence atomique, en présence des deux partenaires. Il est possible, cependant, de donner une image unifiée des deux processus dans la région quasistatique où le mécanisme est une absorption dans une quasimolécule [2,11-12].

La plupart des études sur les collisions optiques concernent des atomes alcalins perturbés par des atomes de gaz rare au voisinage de la raie de résonance [11-15], pour lesquels il est possible d'obtenir des expressions ab-initio ou semi-empiriques des potentiels. Des études sur les effets de température permettent d'obtenir des renseignements sur les potentiels d'interaction en analysant le profil spectral de la section efficace et la position des satellites. Plus récemment, ces études ont été étendues au cas de transitions interdites dans l'atome isolé [16-19]. L'absorption dans la quasimolécule devient possible grâce au mélange des états sous l'effet de l'interaction collisionnelle. Si le potentiel d'interaction dans l'état initial est connu, ces expériences permettent à la fois d'accéder à la forme du potentiel dans l'état excité et de déterminer la force de raie de la transition interdite.

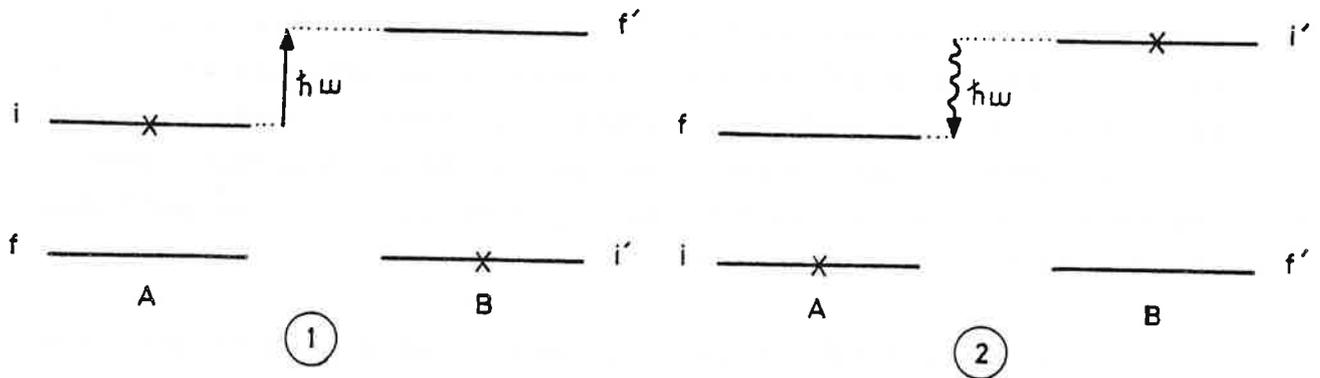
Ces dernières années une autre ligne de recherche a été développée dans le domaine des collisions optiques pour étudier l'influence des collisions proches sur la destruction des cohérences induites par un laser polarisé. A cet effet, des mesures de polarisatoïn dans l'aile quasistatique ont été réalisées [20-22].

Les collisions radiatives offrent la possibilité d'étendre ces investigations au cas d'états excités ou très excités, difficilement accessibles par les collisions optiques où l'énergie d'excitation provient uniquement du champ. Cependant, on ne peut pas obtenir des informations parfaitement analogues dans les deux cas, car les conditions expérimentales et les méthodes de détection sont différentes.

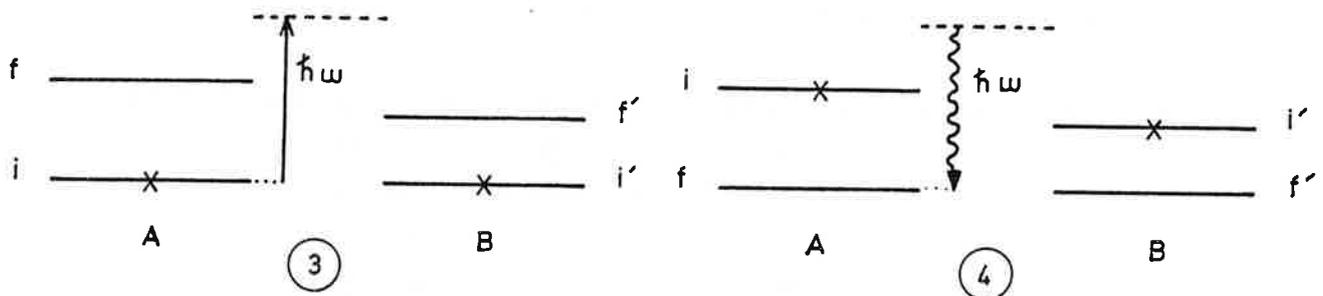
Les profils spectraux sont obtenus généralement dans des conditions de pression plus élevée dans les collisions optiques. En effet, dans le cas d'une transition permise dans l'atome B, les intensités des signaux obtenus en absorption ou en émission au centre du profil et dans l'aile quasistatique diffèrent de plusieurs ordres de grandeur. Seule l'utilisation de pressions élevées de gaz rare (perturbateur) permet d'augmenter l'importance de l'aile. En outre, la partie centrale du profil n'est en général pas exploitable. Dans le cas des collisions radiatives, au contraire, le profil est analysé dans sa totalité. L'intensité de la section efficace au coeur du profil dépend en particulier de la nature du couplage induit par le champ.

La plupart des résultats obtenus dans les expériences sur les collisions optiques sont déduits de mesures d'absorption (ou de mesures de la fluorescence émise à partir d'un état final dissociatif). Dans les collisions radiatives au contraire, le profil spectral se déduit des variations de la population du niveau final de l'un des atomes et le signal dans l'aile quasistatique ne provient que des molécules qui se sont dissociées. Ceci peut se traduire par un manque d'information dans la région des interactions proches.

FIGURE 2 : Processus de collisions radiatives entre états liés



- ① Transfert collisionnel d'énergie assisté par laser :
 $A(i) + B(i') + \hbar\omega \longrightarrow A(f) + B(f')$; i, f' niveaux excités
- ② Processus spontané inverse de ① :
 $A(i) + B(i') \longrightarrow A(f) + B(f') + \hbar\omega$; i', f niveaux excités



- ③ Absorption de paire :
 $A(i) + B(i') + \hbar\omega \longrightarrow A(f) + B(f')$; f, f' niveaux excités
- ④ Processus spontané inverse de ③ : fluorescence radiative :
 $A(i) + B(i') \longrightarrow A(f) + B(f') + \hbar\omega$; i, i' niveaux excités

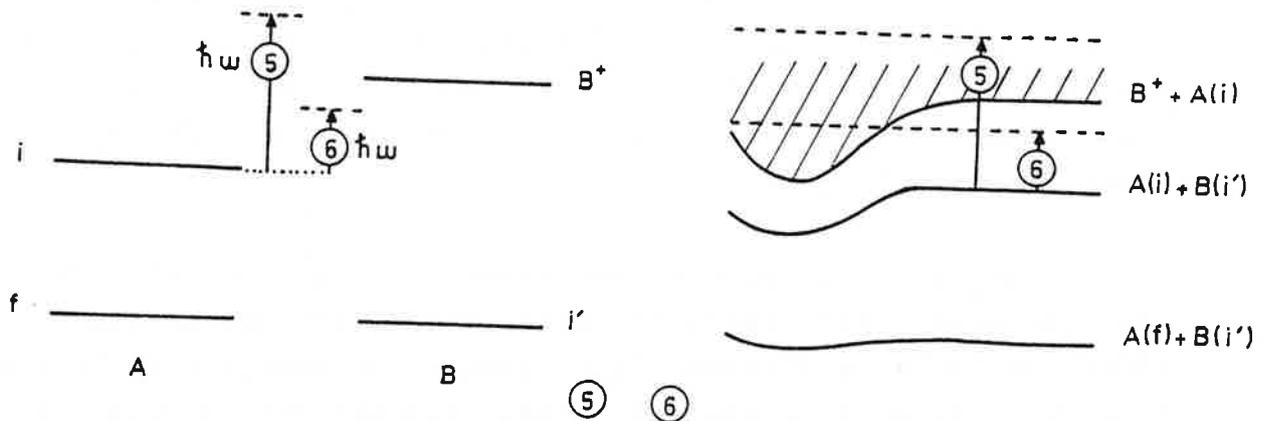
Les collisions radiatives peuvent être regroupées en trois classes selon qu'elles correspondent à des transitions entre états liés (classe I), qu'elles conduisent à l'ionisation d'une espèce (classe II) ou que l'une des espèces soit initialement ionisée (classe III).

Classe I : La plupart des expériences qui ont été réalisées concernent ces réactions. Elles conduisent aux sections efficaces les plus élevées. Elles sont illustrées sur la figure 2 et décrites dans la table I. Elles correspondent à deux réactions différentes : (i) Le transfert d'énergie collisionnel assisté par laser et le processus spontané inverse (processus ① et ②, fig. 2), (ii) l'absorption de paire et son processus inverse spontané de fluorescence radiative (processus ③ et ④, fig. 2). Dans la première réaction (i), l'atome A est dans un état initial excité et l'énergie acquise par B provient de l'énergie de A et de l'énergie du photon extérieur. Ce type de réaction a donné lieu à la première observation expérimentale [10] et a été largement étudié par la suite.

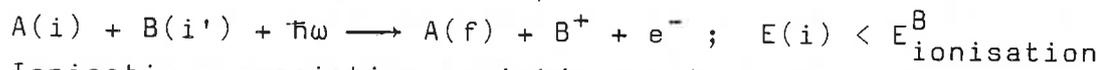
Dans le deuxième cas (ii), l'énergie du photon voisine de la somme des énergies des niveaux f et f' est partagée entre les deux atomes portés dans un état final excité.

La nature multipolaire du couplage est commune à toutes les réactions. Un accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et les prévisions des modèles simples est obtenu en ce qui concerne la position du maximum de la section efficace d'une part, la dépendance avec l'intensité du champ, en champ faible et en champ fort d'autre part. L'ordre de grandeur des sections efficaces est de 10^{-17} $\text{cm}^2/\text{MW}/\text{cm}^2$. Des valeurs plus élevées sont obtenues dans le cas des collisions radiatives entre atomes de Rydberg en présence d'un champ microonde [33]. Les propriétés particulières des atomes excités dans ces niveaux

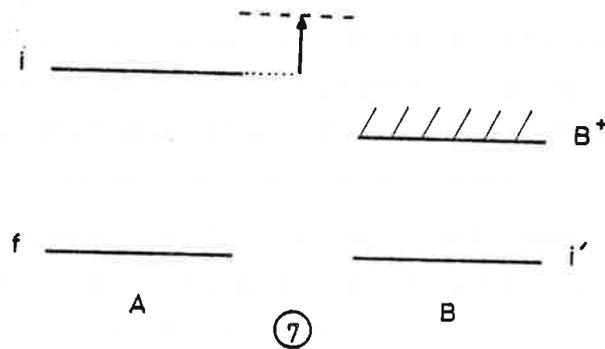
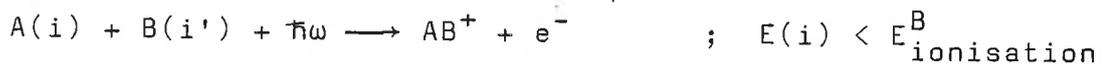
FIGURE 3 : Processus de collisions radiatives en présence d'ions



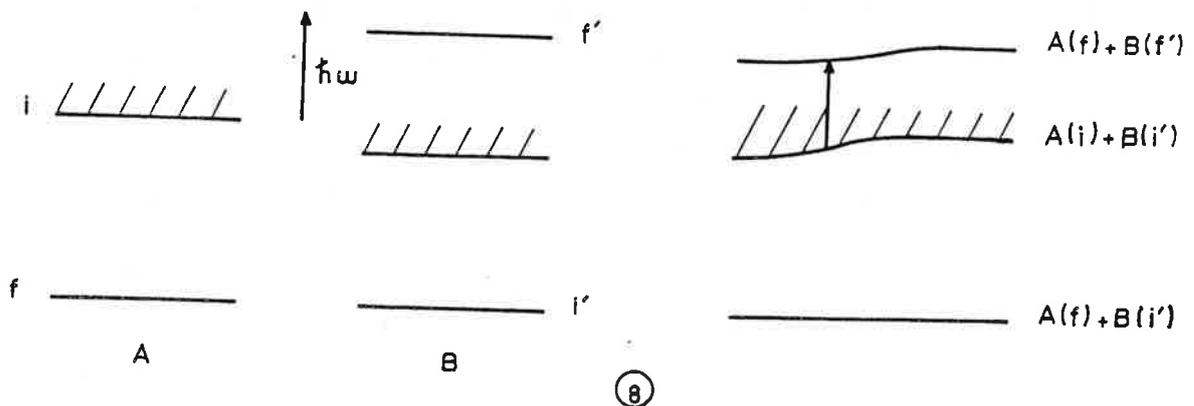
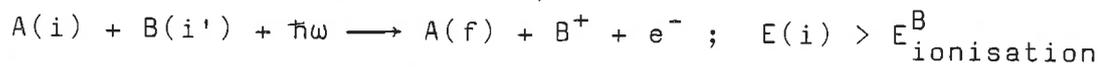
(5) Ionisation Penning assistée par laser :



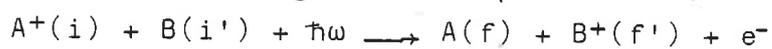
(6) Ionisation associative assistée par laser :



(7a) Ionisation Penning modifiée par laser :



(8) Echange de charge assisté par laser :



auxquels correspondent des moments dipolaires induits très élevés permettent d'observer les effets de déviation à la loi linéaire de croissance de la section efficace en fonction de l'intensité pour des puissances modérées du champ. Ces effets non linéaires qui traduisent l'influence d'un champ fort sur la dynamique de la collision sont, par ailleurs, difficiles à observer car ils nécessitent de fortes puissances.

Une expérience dans une vapeur de monoxyde de carbone a permis de mettre en évidence un processus de collisions radiatives entre molécules [30]. C'est la seule expérience réalisée jusqu'à présent dans le domaine moléculaire. Avec d'autres expériences, elle a montré la non-linéarité de la section efficace en régime de champ fort.

Classe II : Deux types différents de réactoins ont été étudiés ; ils sont répertoriés dans la table II.

(i) L'énergie initiale des atomes est inférieure à l'énergie d'ionisation de chacune des espèces. En l'absence de champ, l'ionisation est interdite. L'ionisation est alors réellement induite par le champ. Ce cas concerne les réactions d'ionisation Penning et associative assistées par laser (processus ⑤ et ⑥, fig. 3).

(ii) En l'absence de champ, l'ionisation est possible. La présence du champ se traduit par une augmentation de la section efficace ou par la création de nouvelles voies d'ionisation. Dans ce cas, l'ionisation est simplement modifiée par laser (processus ⑦a, fig. 3).

Le mécanisme de ces réactions peut être décrit comme la formation d'un état intermédiaire $A(i)B(i') + \hbar\omega$ autoionisant couplé à un continuum (processus ⑤, ⑥, ⑦b) ou à un état lié (processus ⑦a). Plusieurs calculs traitent des différents cas, soit en considérant un couplage induit par des forces de polarisation [51-53], soit par des forces d'échange [40,54].

Toutefois l'interprétation des résultats se heurte à l'absence d'expression du moment dipolaire induit pour les collisions à courte portée qui ne peuvent pas être négligées dans ces réactions où le couplage fait intervenir un continuum d'états excités. Les données expérimentales sont donc particulièrement importantes dans ce domaine. Dans toutes ces expériences, (à l'exception du cas du processus ⑦a où une détection de fluorescence est possible) la mise en évidence du processus assisté qui fait intervenir une transition liée-libre, résulte de l'analyse par spectrométrie de masse des ions formés en présence du champ.

Classe III : La collision radiative produit l'ionisation d'une espèce initialement neutre au cours d'un transfert de charge en présence du champ (processus ⑧, fig. 3). Jusqu'alors, le mécanisme de ce type de réactions était encore mal connu. Le déplacement entre la fréquence du maximum de la section efficace et la fréquence de la transition interatomique $A(i) - B(f')$, prévu pour des forces d'échange, a été observé expérimentalement dans un mélange calcium-strontium [49-50] (table II) sans qu'il soit possible de conclure quant au mécanisme de la réaction.

Les collisions radiatives apparaissent comme un moyen de peupler rapidement et sélectivement un état excité d'une espèce, d'autant plus efficace que la source est puissante, dans la mesure où la section efficace est proportionnelle à l'intensité du champ dans une large gamme. La collision radiative se substitue à un laser pour l'excitation de transitions qui peuvent être interdites optiquement dans l'atome isolé. La possibilité de contrôler les effets de la réaction au moyen de paramètres directement accessibles à l'expérience - intensité et fréquence du champ - est particulièrement attrayante.

La production de nouvelles sources laser dans des domaines variés (VUV, IR) a souvent été évoquée comme application possible des collisions radiatives. Le transfert d'énergie assisté (processus ①, fig. 2) illustre cette possibilité :

l'énergie est stockée dans le niveau B(f') et au terme de la collision radiative, une inversion de population peut être réalisée entre le niveau B(f') et un niveau de plus faible énergie B(r'). Au contraire du niveau B(f'), ce dernier n'est peuplé que lentement par le transfert d'excitation direct A(i) → B(r') sous l'effet des collisions non-résonnantes dont la section efficace est faible par rapport à celle des collisions radiatives. Ainsi, au cours de ce travail, une émission laser a été observée sur une transition de l'atome de strontium dont le niveau supérieur est peuplé par collisions radiatives avec des atomes d'euprotium [chapitre IV, première partie].

Si on se limite aux processus directs ① et ③ (fig. 2) entre états liés, il est facile de calculer le niveau final B(f'), connaissant la section efficace σ de la collision radiative, la vitesse relative V des atomes et la durée τ de l'impulsion de transfert :

$$\frac{dN[B(f')]}{dt} = \sigma(I, \omega) V N[A(i)] N[B(i')]$$

N désigne la densité de population des états correspondants et σ croît avec I . Le champ induit l'émission stimulée selon le processus inverse et la population de B(f') résulte de la balance entre les deux effets :

$$\frac{dN[B(f')]}{dt} = \sigma(I, \omega) V \left\{ N[A(i)] N[B(i')] - N[A(f)] N[B(f')] \right\}$$

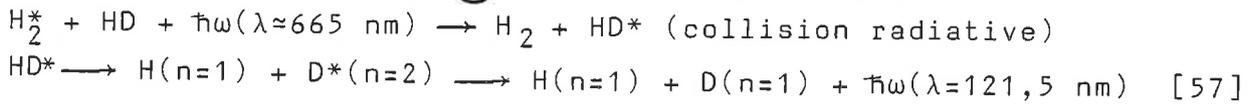
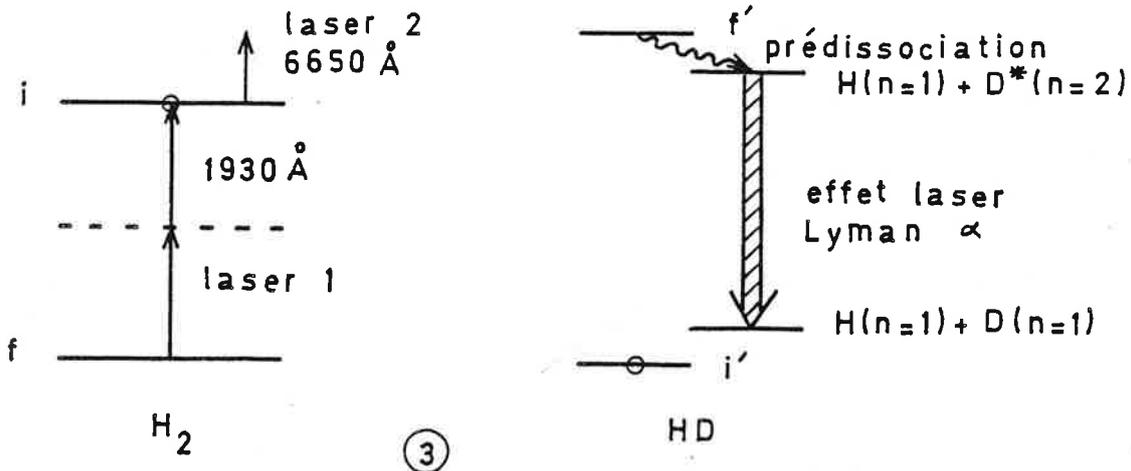
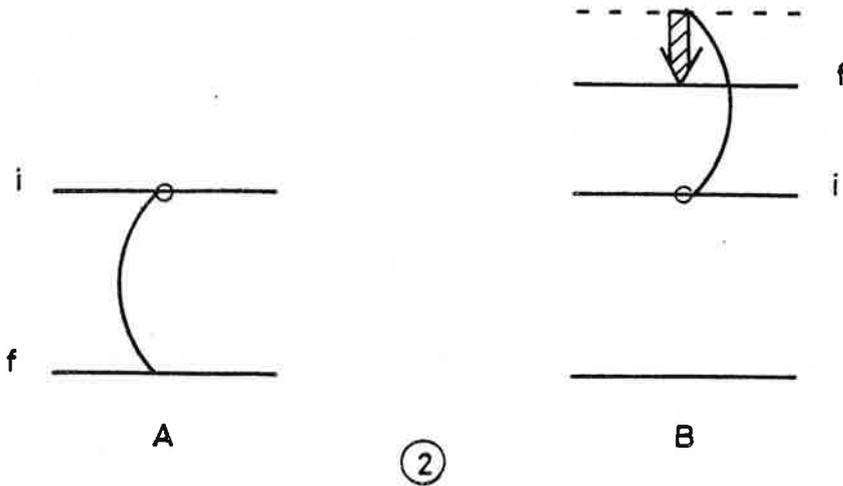
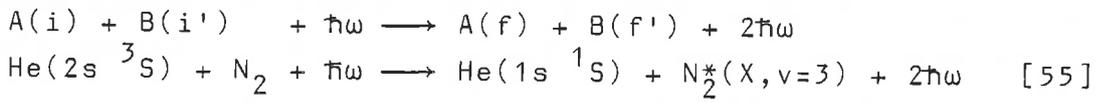
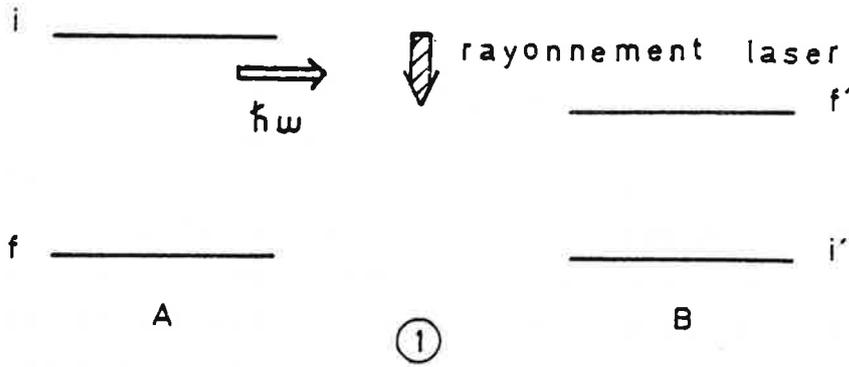
Le gain, G , défini par rapport au flux de photons ρ est donné par la relation :

$$G = \frac{d\rho}{\rho dz} = \frac{\hbar \omega \sigma(I, \omega) V}{\rho} \left\{ g_i g_{i'} N[A(i)] N[B(i')] - g_f g_{f'} N[A(f)] N[B(f')] \right\}$$

où g désigne le poids statistique des niveaux. Il ne dépend pas de l'inversion de population entre deux niveaux, mais de l'inversion des produits des densités des espèces.

Un schéma-type de laser est représenté sur la figure 4 (cas 1), où le rayonnement est amplifié à la fréquence de la

FIGURE 4 : Schémas pour un laser à collisions radiatives



transition interdite. Une proposition a été faite pour obtenir un effet laser à 3538 \AA selon ce principe, dans un mélange hélium-azote. Elle semble irréaliste compte-tenu du faible rendement attendu [55].

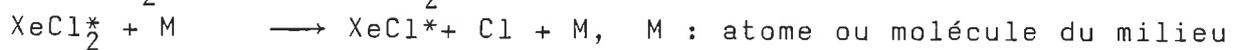
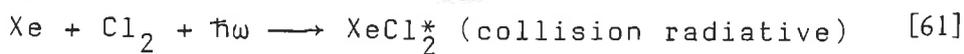
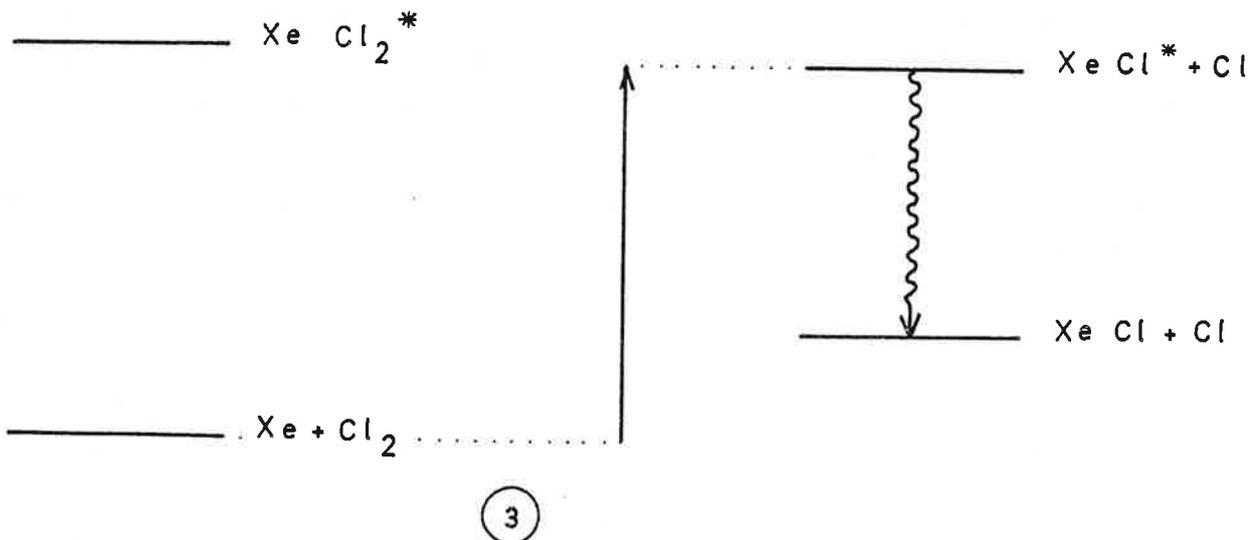
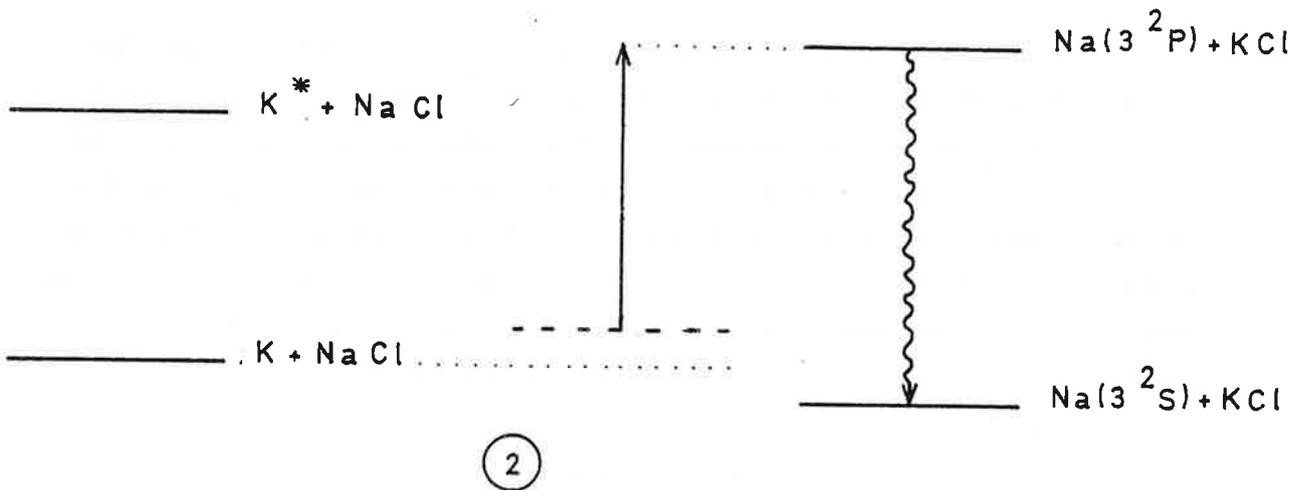
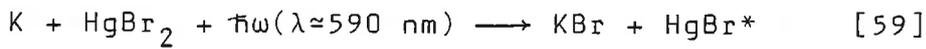
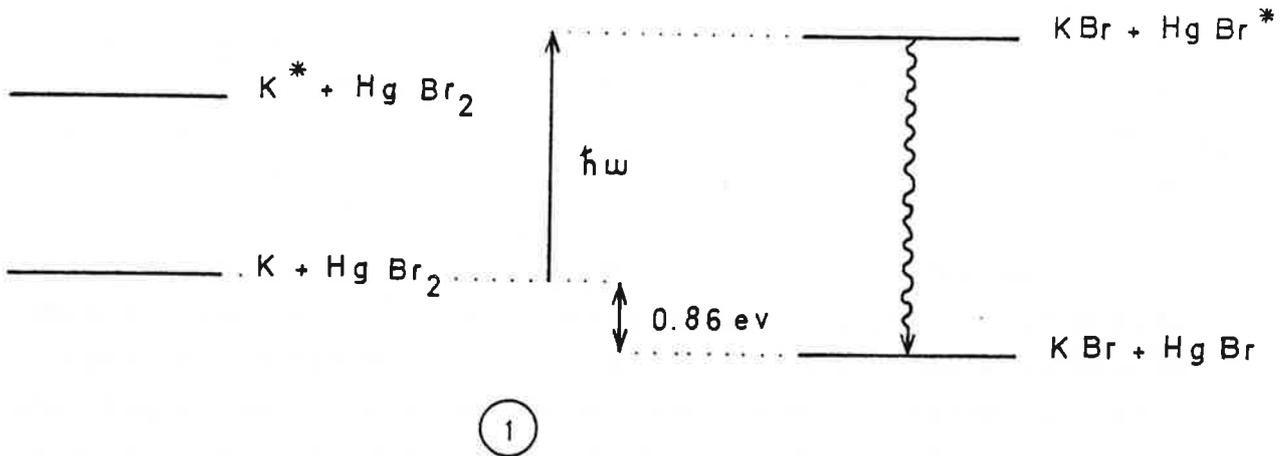
Une autre proposition concerne des mélanges alcalins, dans le but de produire des rayonnements à des longueurs d'onde de quelques microns [cas 2, fig. 4]. Dans ce cas les niveaux sont initialement peuplés par une décharge et le processus convertit l'énergie électrique en énergie lumineuse. Un gain appréciable ne pourrait être obtenu que pour des densités d'atomes très importantes dans l'état excité [56].

Enfin, il a été suggéré d'utiliser les inversions de population dans l'atome B pour créer des lasers à des fréquences de transitions de certaines espèces [cas 3, fig. 4]. Dans le cas 3 décrit sur la figure 4, les effets laser sont attendus dans le domaine de l'ultraviolet lointain, mais ils ne peuvent être observés qu'en utilisant une source intense à 1930 \AA pour peupler efficacement les niveaux initiaux [57]. Là encore, le rendement de conversion de l'énergie reste faible.

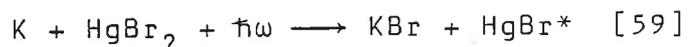
Les collisions radiatives avec des espèces moléculaires offrent des possibilités nombreuses pour induire des rayonnements à des longueurs d'onde difficilement accessibles par d'autres méthodes, mais les études jusqu'à présent réalisées mettent en évidence la difficulté de sélectionner un processus unique quand un système complexe est irradié par un champ intense [30, 58]. La connaissance approfondie des mécanismes, la difficulté technologique inhérente à la production de mélanges de vapeurs dans des conditions stables et le faible rendement des sources obtenues n'autorisent pas à envisager de façon sérieuse ces applications.

Par contre une voie séduisante s'ouvre aux collisions radiatives avec l'orientation et le contrôle de réactions chimiques induites par laser.

FIGURE 5 : Réactions chimiques induites par laser



Le premier pas dans ce domaine est l'étude de la réaction induite par laser (fig. 5 - cas 1)



la réaction $K + \text{HgBr}_2 \longrightarrow \text{KBr} + \text{HgBr}$ est exoénergétique mais l'énergie libérée est insuffisante pour la formation de HgBr^* dans l'état excité. Les résultats préliminaires obtenus en 1980 [59] ont montré la complexité de l'étude liée à la présence de nombreux processus compétitifs non assistés. Récemment, la confirmation de l'existence de la réaction chimiluminescente induite par laser a été obtenue par la mise en évidence de la formation de HgBr^* en présence des trois faisceaux K , HgBr_2 , $h\nu$. Une réaction similaire a été étudiée avec succès par le même groupe où HgBr_2 est remplacé par NaCl [60] (fig. 5 - cas 2). La section efficace mesurée du processus est très faible. Wilcom et Burnham ont par ailleurs montré que la formation du complexe XeCl_2^* dans un mélange de vapeurs Xe et Cl_2 irradié par un laser à longueur d'onde fixe $\lambda = 193.3$ nm pouvait être expliquée par les collisions radiatives [61] (fig. 5 - cas 3).

Un autre thème de recherche abordé dans ce mémoire, est celui de l'ionisation, sous l'effet des collisions superélastiques, d'une vapeur dense en présence d'une excitation résonnante. Sous l'action du rayonnement les atomes sont portés dans un niveau excité et des électrons primaires sont créés par différents processus (ionisation Penning assistée, ionisation associative, ionisation multiphotonique...). Ces électrons gagnent de l'énergie par collisions avec les atomes excités (collisions superélastiques). A leur tour, ils cèdent leur énergie à la vapeur qui est finalement ionisée. Si l'énergie initiale fournie au milieu est suffisante, un effet d'avalanche peut être observé, qui conduit à une ionisation presque totale du milieu où se crée un plasma froid. Cet effet a été mis en évidence pour la première fois par Lucatorto et Mac Ibrath en 1976 [62].

Dans ce travail, l'étude de ce phénomène est étroitement liée à l'étude des collisions ionisantes en phase vapeur. En

effet, dans toutes les expériences qui ont été réalisées dans le cadre de cette thèse, le système est préparé dans son état initial par un laser dont la fréquence est résonnante avec une transition de l'atome A. Il conditionne la présence de collisions superélastiques. Celles-ci provoquent non seulement l'ionisation des atomes A, mais aussi celle des atomes B vers des niveaux excités de l'ion. Il est donc impossible d'observer un signal sur fond noir dans les expériences de collisions radiatives ionisantes (classe II). Les résultats de l'étude du transfert efficace d'énergie d'excitation qui résulte des collisions superélastiques seules, de nature purement collisionnelle et lent par rapport aux transferts par collisions radiatives, montrent que les deux effets peuvent être discriminés par une étude résolue dans le temps de la fluorescence issue du niveau B(f').

La présentation comprend deux parties. L'essentiel est consacré aux collisions radiatives et à ce qu'on peut déduire d'une comparaison théorie-expérience. La deuxième partie, plus réduite, est consacrée à l'étude des transferts par collisions superélastiques. Certains effets de propagation toujours présents sont décrits en annexe.

TABLE I : Expériences réalisées sur les collisions radiatives de la classe I (fig. 2)

Les lettres A, I, F désignent la méthode de détection ; A : absorption, I : détection des ions ; F : détection de la fluorescence.
Les lettres C et J désignent les expériences en cellule ou en jets croisés.

processus ① :

réaction		section efficace expérimentale (cm ² /MW/cm ²)	détection	C/J	références	
interaction dipôle-dipôle induit					expérience	calcul
$Sr(5s5p\ ^1P_1) + Ca(4s^2\ ^1S_0) + \hbar\omega \longrightarrow Sr(5s^2\ ^1S_0) + Ca(4s4d\ ^1D_2)$		$3 \cdot 10^{-17}$	F	C	[10]	[23]
$Sr(5s5p\ ^1P_1) + Ca(4s^2\ ^1S_0) + \hbar\omega \longrightarrow Sr(5s^2\ ^1S_0) + Ca(4p^2\ ^1D_2)$		$2 \cdot 10^{-17}$	F	C	[24,25]	[3,4,26,46]
$Sr(5s5p\ ^1P_1) + Ca(4s^2\ ^1S_0) + \hbar\omega \longrightarrow Sr(5s^2\ ^1S_0) + Ca(4s5d\ ^1D_2)$		-	F	C	[24]	[4,26]
$Ca(4s4p\ ^1P_1) + Sr(5s^2\ ^1S_0) + \hbar\omega \longrightarrow Ca(4s^2\ ^1S_0) + Sr(5s6d\ ^1D_2)$		$3 \cdot 10^{-18}$	F	C	[25]	
$Eu(6s6p\ ^8P_J) + Sr(5s^2\ ^1S_0) + \hbar\omega \longrightarrow Eu(6s^2\ ^1S_0) + Sr(5p^2\ ^1D_2)$		$5 \cdot 10^{-17}$	F	C	[27,28]	[26,29]
$J = 9/2, 7/2, 5/2$						
$CO(1) \left\{ \begin{array}{l} A\ ^1\Pi, v_1=5 \\ \\ \\ \end{array} \right\} + CO(2) \left\{ \begin{array}{l} X\ ^1\Sigma^+, v_2=0 \\ \\ \\ \end{array} \right\} + \hbar\omega \longrightarrow$		$6 \cdot 10^{-20}$	F	C	[30]	
$CO(1) \left\{ \begin{array}{l} X\ ^1\Sigma^+, v_1=1 \\ \\ \\ \end{array} \right\} + CO(2) \left\{ \begin{array}{l} B\ ^1\Sigma^+, v_2=0 \\ \\ \\ \end{array} \right\}$						
$et\ CO(1) \left\{ \begin{array}{l} X\ ^1\Sigma^+, v_1=0 \\ \\ \\ \end{array} \right\} + CO(2) \left\{ \begin{array}{l} B\ ^1\Sigma^+, v_2=0 \\ \\ \\ \end{array} \right\}$						
$Na(3s) + Ba(6s6p\ ^1P_1) + \hbar\omega \longrightarrow Na(4d) + Ba(6s^2\ ^1S_0)$		$7 \cdot 10^{-18}$	I	C	[31]	
interaction dipôle-quadrupôle induit						
$Sr(5s5p\ ^1P_1) + Ca(4s^2\ ^1S_0) + \hbar\omega \longrightarrow Sr(5s^2\ ^1S_0) + Ca(3d4p\ ^1F_3^0)$		$4 \cdot 10^{-18}$	F	C	[32]	

TABLE I (suite)

processus ② :

réaction		détECTION	C/J	références (expérience)
interaction dipôle-dipôle induit				
$\text{Na}(ns) + \text{Na}(np) \longrightarrow \text{Na}(n-1)p + m\hbar\omega$ $17 \leq n \leq 22, m = 1-4$		I	C	[33]
section efficace expérimentale ($\text{cm}^2/\text{MW}/\text{cm}^2$) (champ microonde)				
	10^{-8}			

processus ③ :

interaction dipôle-dipôle induit		détECTION	C	références
$\text{Cs}(6s^2S_{1/2}) + \text{Rb}(5s^2S_{1/2}) + \hbar\omega \longrightarrow \text{Cs}(5d^2D_{3/2,5/2}) + \text{Rb}(5p^2P_{1/2,3/2})$				
$\text{Cs}(6s^2S_{1/2}) + \text{Ca}(6s^2S_{1/2}) + \hbar\omega \longrightarrow \text{Cs}(6p^2P_{1/2}) + \text{Cs}(5d^2D_{3/2,5/2})$		A	C	
$\text{Ba}(6s^2^1S_0) + \text{Ba}(6s^2^1S_0) + \hbar\omega \longrightarrow \text{Ba}(6s6p^1P_1) + \text{Ba}(6s5d^1D_2)$		A	C	[35,36]
$\text{He}(2s^1S_0) + \text{Ba}(6s^2^1S_0) + \hbar\omega \longrightarrow \text{He}(2p^1P) + \text{Ba}(6s5d^1D_2)$		optogalvanique	C	[36]
$\text{Ba}(6s^2^1S_0) + \text{I}(\ell(6p^2P_{1/2}) + \hbar\omega \longrightarrow \text{Ba}(6s6p^1P_1) + \text{I}(\ell(6p^2P_{3/2}))$		A	C	[35]
interaction dipôle-quadrupôle induit				
$2\text{Ba}(6s^2^1S_0) + \hbar\omega \longrightarrow 2\text{Ba}(6s5d^1D_2)$		A	C	[37]
section efficace expérimentale ($\text{cm}^2/\text{MW}/\text{cm}^2$)				
	$3 \cdot 10^{-17}$			
	$6 \cdot 10^{-17}$			

processus ④ :

interaction dipôle-dipôle induit		détECTION	C	références
$\text{Ba}(6s6p^1P_1) + \text{Ba}(6s5d^1D_2) \longrightarrow 2\text{Ba}(6s^2^1S_0) + \hbar\omega$				
$\text{Ba}(6s6p^1P_1) + \text{I}(\ell(6p^2P_{3/2})) \longrightarrow \text{Ba}(6s^2^1S_0) + \text{I}(\ell(6p^2P_{1/2})) + \hbar\omega$		F	C	[39]
interaction dipôle-quadrupôle				
$2\text{Ba}(5s5d^1D_2) \longrightarrow 2\text{Ba}(6s^2^1S_0) + \hbar\omega$		F	C	[37]
section efficace expérimentale ($\text{cm}^2/\text{MW}/\text{cm}^2$)				
	$3 \cdot 10^{-20}$			
	$3 \cdot 10^{-23}$			

TABLE II : Expériences réalisées sur les collisions radiatives de la classe II et III (fig. 3)

(Les symboles sont ceux utilisés dans la table I)

processus ⑤ :

réaction	section efficace expérimentale (cm ² /MW/cm ²)	détection	C/J	références expérience	références théorie
$\text{Li}(2p) + \text{Li}(2p) + \hbar\omega \longrightarrow \text{Li}^+ + \text{Li}(2s) + e^-$	$5 \cdot 10^{-19}$	I	J	[40]	[41, 42]
$\text{Na}(3p) + \text{Na}(3p) + \hbar\omega \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Na}(3s) + e^-$	$2 \cdot 10^{-16}$	I	J	[43]	

processus ⑥ :

$\text{Li}(2p) + \text{Li}(2p) + \hbar\omega \longrightarrow \text{Li}_2^+ + e^-$		I	J	[40]	[42]
$\text{Na}(3s) + \text{Na}(3s) + 2\hbar\omega \longrightarrow \text{Na}_2^+ + e^-$		I	C	[44]	
$\text{Na}(3p) + \text{Li}(2s) + \hbar\omega \longrightarrow \text{NaLi}^+ + e^-$	$2 \cdot 10^{-18}$	I	J	[45]	

processus ⑦a :

$\text{Ar}(^3P_2) + \text{Ca}(4s^2 1S_0) + \hbar\omega \longrightarrow \text{Ar}(^1S_0) + \text{Ca}^+(5p^2 P_{1/2, 3/2}) + e^-$		F	C	[47]	
---	--	---	---	------	--

processus ⑦b : ionisation induite par laser

$\text{He}(1s2s^1, ^3S) + \text{He}(1s^2 1S_0) + \hbar\omega \longrightarrow \text{He}^+(1s^2 S_{1/2}) + \text{He}(1s^2 1S_0) + e^-$	$\approx 5 \cdot 10^{-19}$	I	J	[48]	
--	----------------------------	---	---	------	--

processus ⑧ :

$\text{Ca}^+(4s^2 S_{1/2}) + \text{Sr}(5s^2 1S_0) + \hbar\omega \longrightarrow \text{Ca}(4s^2 1S_0) + \text{Sr}^+(5p^2 P)$	$5 \cdot 10^{-19}$	F	C	[49, 50]	
---	--------------------	---	---	----------	--

P R E M I E R E P A R T I E

T R A N S F E R T S D ' E X C I T A T I O N A S S I S T E S P A R L A S E R :

C O L L I S I O N S R A D I A T I V E S

I. IMAGES PHYSIQUES DE LA COLLISION RADIATIVE

Ce chapitre est consacré à donner du phénomène des images physiques simples. Elles permettent une interprétation qualitative du profil spectral de la section efficace qui est une signature de la collision radiative. Dans la suite de ce travail, quelques grandeurs caractéristiques des problèmes collisionnels sont fréquemment utilisées. Il est utile d'en rappeler dès maintenant les définitions et de donner les principales hypothèses simplificatrices que nous admettrons dans la suite de ce mémoire.

1. GRANDEURS CARACTERISTIQUES, HYPOTHESES

Comme dans tout problème collisionnel, on distinguera dans l'analyse du profil spectral de la section efficace la région d'impact (coeur du profil) et la région quasistatique (aile quasistatique). La première correspond à des interactions lointaines, la seconde à des interactions à plus proche distance. Les temps caractéristiques du système permettent de les distinguer.

La durée de la collision τ_c est le temps de traversée d'une sphère de rayon ρ_w , égal au rayon de Weisskopf, avec la vitesse relative v .

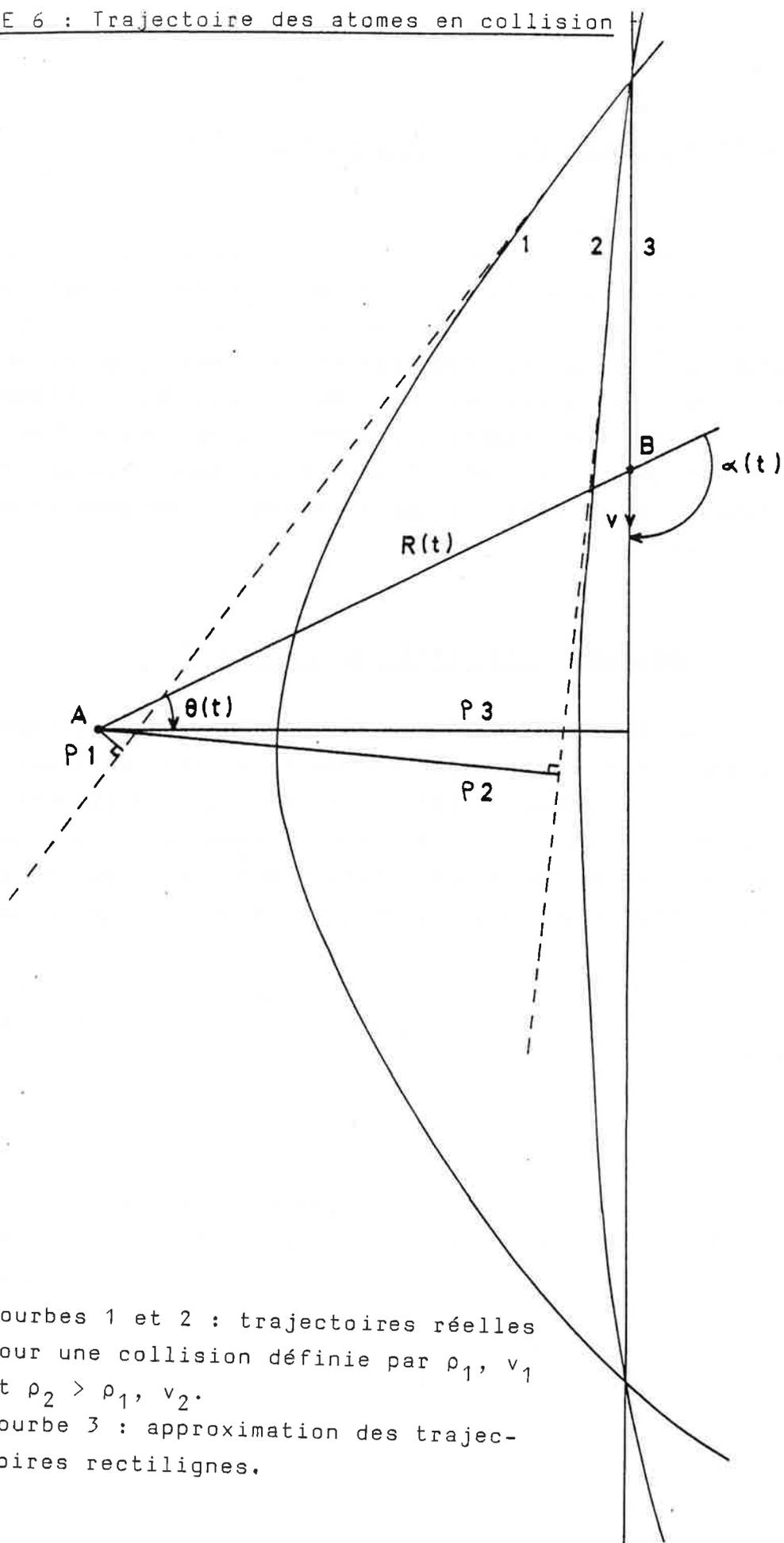
$$(1) \quad \tau_c = \frac{\rho_w}{v}$$

Le rayon de Weisskopf est le plus grand paramètre d'impact de l'ordre de l'unité qui produit un changement significatif de la phase des fonctions d'onde électroniques au cours de la collision :

$$(2) \quad \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta U(t) dt \approx 1$$

où $\Delta U(t)$ est la variation en énergie des états initiaux et finals qui traduit l'interaction collisionnelle.

FIGURE 6 : Trajectoire des atomes en collision



Courbes 1 et 2 : trajectoires réelles pour une collision définie par ρ_1, v_1 et $\rho_2 > \rho_1, v_2$.
Courbe 3 : approximation des trajectoires rectilignes.

Le temps d'intérêt τ_i , pour l'absorption du photon de fréquence ω est $\tau_i = \frac{1}{\omega - \omega_0} = \frac{1}{\Delta\omega}$ où ω_0 est la fréquence de la transition interatomique $A(i) - B(f')$. Il caractérise la durée pendant laquelle le système et le champ peuvent évoluer en phase. L'approximation d'impact suppose que la collision est instantanée à l'échelle des temps caractéristiques du système et en particulier par rapport au temps d'intérêt : $\tau_c \ll \tau_i$. L'approximation quasistatique suppose que les atomes sont immobiles l'un par rapport à l'autre pendant le temps d'intérêt : $\tau_i \ll \tau_c$.

Ce chapitre traite le cas où l'interaction collisionnelle, de nature électrostatique, peut être représentée par un développement multipolaire en fonction de la distance internucléaire R , dominé par le terme d'ordre n , R^{-n} . On fera également l'hypothèse que des forces de polarisation, par nature à longue portée, sont à l'origine du couplage entre le champ et les atomes en collision, représenté par un terme de la forme R^{-p} dans le cas d'un couplage pur d'ordre p . Le cas des forces d'échange sera évoqué dans le chapitre V. Les couplages collisionnel et par le champ de ce type sont, en effet, ceux qui conduisent aux sections efficaces les plus élevées et donc, ceux qui ont été les plus étudiés à la fois expérimentalement et théoriquement. La validité des approximations ainsi admises, en particulier la description des interactions par un terme unique quelle que soit la distance entre les atomes sera discutée sur chaque exemple, ainsi que leurs conséquences sur les résultats expérimentaux obtenus.

Dans ces conditions, la dynamique du système est décrite en utilisant l'approximation des trajectoires rectilignes pour lesquelles le paramètre d'impact ρ est la distance minimale d'approche des deux atomes. Cette approximation n'est légitime que dans la mesure où le processus peut être entièrement décrit à des distances intermédiaires R grandes devant la taille des espèces mises en jeu (fig. 6). R et ρ sont alors simplement reliés :

$$(3) \quad R^2 = \rho^2 + v^2 t^2 .$$

(Au cours de la collision, t varie de $-\infty$ à $+\infty$).

Ces approximations concernant le couplage et la dynamique du système se justifient par la possibilité d'obtenir avec ces hypothèses, des expressions analytiques de la section efficace de la réaction de façon simple alors que des formes plus réalistes du couplage et des trajectoires conduisent très vite à des calculs lourds qui doivent être résolus numériquement cas par cas.

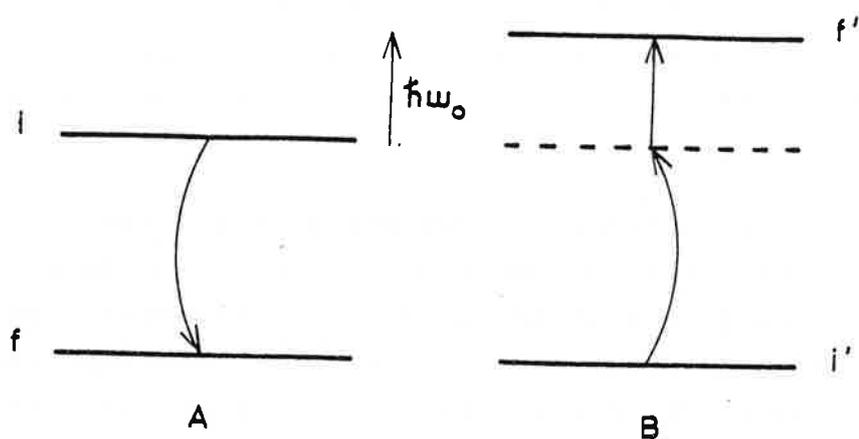
En ce qui concerne le couplage avec le champ, l'hypothèse est celle de la région de champ faible. Le champ sera considéré comme faible pour un système donné, si l'interaction des atomes en collision et du champ peut être traitée comme une perturbation. La probabilité de transition vers l'état final est petite devant un et les effets de saturation et de déplacement de niveaux induits par le champ sont négligeables. Par opposition aux conditions de champ faible, le champ sera considéré comme fort au delà d'une valeur critique pour laquelle la probabilité de transition est égale à l'unité pour une collision dont le paramètre d'impact est voisin du rayon de Weisskopf. Dans ce cas, les effets de saturation provoquent une déformation du profil de la section efficace qui masque, en grande partie, les effets collisionnels. Les expériences décrites dans ce travail ont été réalisées en champ faible. On verra que dans ces conditions, la section efficace est proportionnelle à l'intensité du champ quelle que soit sa fréquence. Dans le cas où $\Delta U(t) = \frac{C_n}{R^n(t)}$, le calcul de ρ_w conduit à l'expression :

$$(4) \quad \rho_w = \left(\frac{1}{v} \frac{C_n}{\hbar} \alpha_n \right)^{1/n-1}$$

La constante α_n prend les valeurs π , 2 , $\frac{\pi}{2}$ et $\frac{3\pi}{8}$ pour les valeurs $n = 2, 3, 4, 6$. $n = 2$ décrit l'interaction électrostatique entre deux ions hydrogénoïdes, $n = 3$ l'interaction de résonance, $n = 4$ l'interaction ion-dipôle induit et $n = 6$ l'interaction dipôle-dipôle induit. Par convention et pour obtenir des expressions universelles de différentes grandeurs, quel que soit l'ordre de l'interaction, par la suite nous définirons le rayon de Weisskopf en prenant α_n égal à 1 dans l'expression (4)

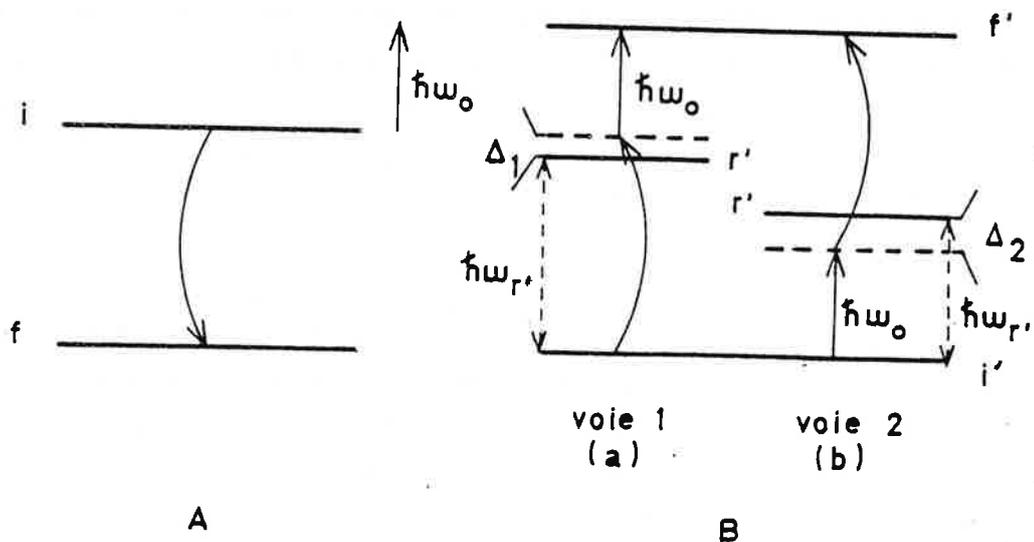
$$(5) \quad \rho_w = \left(\frac{1}{v} \frac{C_n}{\hbar} \right)^{1/n-1}$$

FIGURE 7 : Image atomique de la collision radiative dans la région d'impact



Les flèches curvilignes symbolisent l'interaction collisionnelle, la flèche rectiligne représente le photon.

FIGURE 8 : VOIES D'EXCITATION VERS LE NIVEAU FINAL B(f')



- (a) la voie 1 est prédominante.
- (b) la voie 2 est prédominante.

Pour une interaction du type dipôle-dipôle induit, l'ordre de grandeur de ρ_w est 30 \AA , ce qui conduit à des temps de collision de l'ordre de quelques picosecondes. La région d'impact ($\Delta\omega \ll \tau_c^{-1}$) ne concerne donc qu'un domaine spectral très étroit au voisinage du sommet du profil de l'ordre du cm^{-1} .

2. IMAGES PHYSIQUES DE LA COLLISION RADIATIVE

a) La région d'impact

Pour cette région, l'absorption du photon se produit lorsque les atomes sont très éloignés et les collisions efficaces correspondent à des paramètres d'impact supérieurs au rayon de Weisskopf. Les niveaux atomiques sont peu perturbés au cours de l'interaction et le système est décrit de façon appropriée dans un modèle atomique. Le mécanisme d'excitation de l'atome B vers l'état final f' est équivalent à un processus à deux photons dans B. L'interaction collisionnelle entre l'atome A et l'atome B est équivalente à un échange de photons virtuels de fréquence $\omega_i - \omega_f$, puis l'absorption du photon qui assiste le transfert complète l'excitation de B (fig. 7). Le calcul de la section efficace σ de la réaction se ramène alors à un calcul classique de probabilité de transition à deux photons [63,64]. Comme pour tout processus d'absorption à deux photons, la section efficace est d'autant plus grande qu'il existe, parmi toutes les transitions atomiques de B, une transition (ou plusieurs) dont la fréquence est proche de celle d'un des photons absorbés. Le caractère de l'interaction dominante est alors déterminé par la nature de la transition $A(i) - A(f)$ et de cette transition particulière de l'atome B. Une interaction dipôle-dipôle par exemple, résulte de l'interaction électrostatique entre les atomes A et B oscillant sur des transitions dipolaires.

En général, l'une des deux voies possibles d'excitation pour l'absorption de deux photons de fréquences différentes sera privilégiée (fig. 8) et l'autre chemin pourra être négligé.

Le calcul de la section efficace de la réaction traitée comme une absorption à 2 photons dans un atome unique en présence d'un champ a été initialement proposé par Milonni [63] dans le cas d'une interaction dipôle-dipôle, en champ faible ; il conduit à :

$$(6) \quad \sigma(v, \Delta\omega) = \frac{4\pi}{\hbar^4} \frac{\mathcal{E}^2}{\Delta^2} \left(\mu_{if}^A \mu_{i'r'}^B \right)^2 \times \frac{\Delta\omega^2}{v^4} \int_{\rho_w}^{\infty} \frac{d\rho}{\rho} \times K_1^2 \left(\frac{\Delta\omega\rho}{v} \right)$$

ce qui donne comme valeur au sommet du profil :

$$(7) \quad \sigma(v, \Delta\omega=0) = \frac{2\pi}{\hbar^4} \left(\frac{\mathcal{E} \mu_{if}^A \mu_{i'r'}^B}{\rho_w v \Delta} \right)^2$$

Dans ces expressions, \mathcal{E} est l'amplitude du champ, $\mu^{A(B)}$ est le moment dipolaire de l'atome A(B) pour la transition considérée, $\Delta\omega$ est le désaccord $\omega - \omega_0$ entre la fréquence du champ et la fréquence de la transition A(i) - B(f'), v est la vitesse relative des atomes.

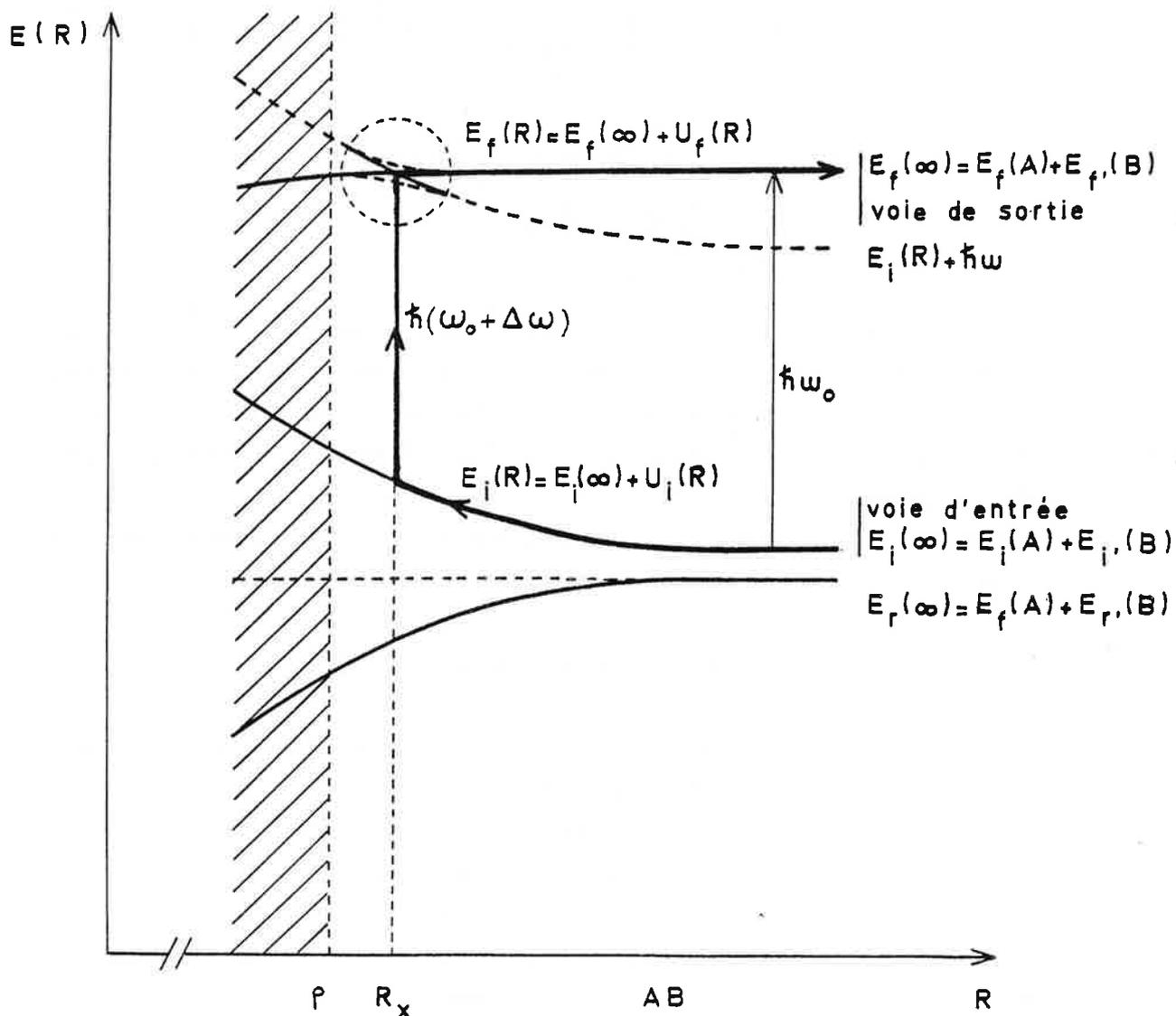
Le calcul suppose qu'un seul niveau relais intervient dans le processus d'absorption avec un écart en fréquence Δ :

$$\Delta = \omega_i - \omega_{r'} \quad (\text{ou } \Delta = \omega - \omega_{r'})$$

La fonction K_1 est la fonction de Bessel modifiée d'ordre 1 qui varie comme $\left(\frac{\Delta\omega\rho}{v} \right)^{-1}$ quand $\Delta\omega$ est petit.

Les expressions (6) et (7) présentent la dépendance caractéristique $\frac{1}{\Delta^2}$ de la probabilité d'absorption à deux photons. On remarque aussi que σ est proportionnelle à l'intensité du champ. Dans le cas de collisions radiatives dans un mélange de vapeurs sodium-calcium, étudiées expérimentalement au cours de ce travail, la valeur de la section efficace au sommet déduite de l'expression (7) est $54 \text{ \AA}^2/\text{MW}/\text{cm}^2$ [chapitre III] [65]. C'est l'ordre de grandeur des sections efficaces que l'on peut obtenir pour ce type d'interaction avec des atomes alcalins ou alcalino-terreux. Cette image de la région d'impact permet également d'analyser les cohérences induites dans une collision radiative par un laser polarisé. Ce sujet est traité au chapitre IV.

FIGURE 9 : Image de la collision radiative dans
la région quasistatique



$E_i(R)$ et $E_f(R)$ sont les énergies de la quasimolécule AB . La dynamique de la collision est schématisée par le tracé en caractères gras de la voie d'entrée à la voie de sortie. L'anti-croisement entre les courbes $E_i(R) + \hbar\omega$ et $E_f(R)$ est centré en R_X tel que :

$$\hbar\Delta\omega = U_f(R_X) - U_i(R_X)$$

b) La région quasistatique

La région spectrale décrite par l'approximation quasistatique est celle des ailes lointaines du profil qui correspondent à un grand désaccord en fréquence ($\Delta\omega \gg \tau_c^{-1}$). L'absorption du photon se produit lorsque les atomes sont situés à des distances internucléaires inférieures au rayon de Weisskopf et les niveaux atomiques sont déplacés par l'interaction collisionnelle. Le système est décrit de façon plus appropriée par un modèle moléculaire. On distingue alors l'aile quasistatique proprement dite pour laquelle il existe des croisements de niveaux du système total "champ + atomes", ce qui permet l'absorption effective d'un photon et l'aile antistatique pour laquelle un tel croisement ne se produit pas quel que soit $\Delta\omega$ (fig. 9) qui sera décrite dans le paragraphe suivant. La collision radiative correspond à une transition entre deux états de la quasimolécule formée pendant la collision et caractérisés par les potentiels $E_i(R)$ et $E_f(R)$.

L'approximation quasistatique, qui suppose que les noyaux sont immobiles pendant la durée de la transition, équivaut au principe de Franck-Condon qui considère des transitions verticales entre les deux états. Pour une fréquence donnée ω , l'absorption du photon par la quasimolécule se produit à une distance internucléaire R_X telle que

$$\hbar\omega = E_f(R_X) - E_i(R_X)$$

soit en fonction du désaccord en fréquence $\Delta\omega$:

$$(8) \quad \hbar\Delta\omega = \Delta U(R_X) = U_f(R_X) - U_i(R_X)$$

La dégénérescence des niveaux $E_f(R)$ et $E_i(R) + \hbar\omega$ du système complet "atomes + champ" au point de croisement R_X est levée par la perturbation qui résulte de couplage avec le champ. Ceci se traduit par un anticroisement entre les niveaux (fig. 9). Seules les collisions dont le paramètre d'impact est inférieur à R_X sont efficaces.

Pour un équilibre thermodynamique, la probabilité d'absorption d'un photon de fréquence ω est proportionnelle au nombre de molécules dont la distance internucléaire est R à dR près et au carré de l'élément de matrice de transition $\langle V(R) \rangle$.

$$P(\omega)d\omega \propto N_i^A N_i^B \times |\langle V^2(R) \rangle| \times e^{-U_i(R)/kT} \times R^2 dR$$

Compte tenu de la relation (8), cette expression conduit à :

$$(9) \quad \sigma(\Delta\omega) \propto \frac{R_X^2 |\langle V(R_X) \rangle|^2}{V \left| \frac{\partial}{\partial R} \Delta U(R) \right|_{R=R_X}} e^{-U_i(R_X)/kT}$$

V est la vitesse relative moyenne des atomes.

En général le terme $U_i(R_X)$ est petit devant kT et le terme exponentiel peut être négligé.

L'opérateur $V[R(t)]$ traduit le couplage avec le champ.

Il correspond à l'énergie du dipôle induit dans la quasimolécule $\vec{d}(R)$ en présence du champ \vec{E} .

$$(10) \quad V[R(t)] = \vec{d}(R) \cdot \vec{E}$$

et d'après les hypothèses de départ :

$$d(R) = \frac{C_p}{R^p}, \quad \Delta U(R) = \frac{C_n}{R^n}.$$

Ceci conduit à une loi de dépendance de la section efficace en $\frac{(n+3-2p)}{\Delta\omega^n}$ directement reliée à la nature des forces mises en jeu et qui déterminent les valeurs de n et p . Pour des potentiels moléculaires en $\frac{C_6}{R^6}$, ce modèle simple prévoit que la section efficace est maximum à R infini, c'est-à-dire à la fréquence de la transition interatomique $A(i) - B(f')$, pour un couplage dipôle-dipôle ($p = 3$) et pour un couplage dipôle-quadrupôle ($p = 4$). Un déplacement du maximum est attendu dans le cas d'un couplage quadrupôle-quadrupôle.

c) La région antistatique

La région antistatique est définie par l'absence de croisements de niveaux du système complet "champ + atomes A,B", c'est-à-dire :

$$\Delta\omega\Delta U(R) < 0$$

$$\text{et } |\Delta\omega| \gg \tau_c^{-1}$$

Pour un désaccord $\Delta\omega$ donné, les niveaux $E_i(R) + \hbar\omega$ et $E_f(R)$ sont séparés par un écart en énergie de l'ordre de $\Delta\omega$. Si le temps d'intérêt est petit devant la durée de la collision, l'approximation adiabatique est satisfaite et la probabilité de passage vers l'état final excité est faible. La section efficace du processus décroît exponentiellement avec le désaccord en fréquence selon l'expression [2,66] :

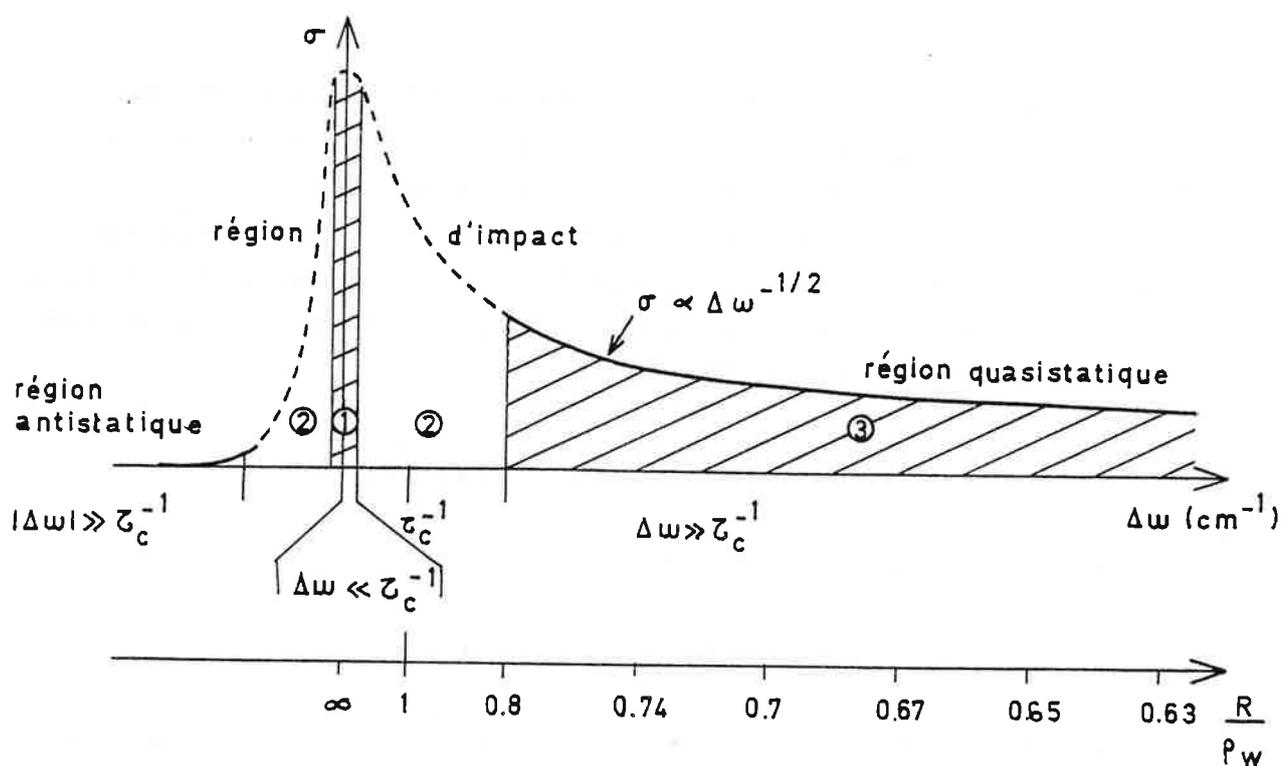
$$(11) \quad \sigma(v) \propto \exp\left[-2\alpha_n R_0 |\Delta\omega|/v\right] \quad \alpha_n = \sin\left(\frac{\pi}{2n}\right)$$

où R_0 est défini par la relation :

$$\Delta U(R_0) = \hbar|\Delta\omega|$$

Le paramètre $\frac{R_0|\Delta\omega|}{v}$ dont dépend la forme du profil est égal au rapport du temps de la collision défini ici comme $\frac{R_0}{v}$ et du temps d'intérêt. Il est équivalent au paramètre de Massey $\xi = \frac{\Delta E}{\hbar} \tau_c$ introduit pour décrire la section efficace de collisions inélastiques atome-atome dans le cas d'un défaut d'énergie ΔE [67]. La section efficace d'un tel processus ne devient importante que si $\xi \lesssim 1$ en accord avec le principe d'incertitude d'Heisenberg. Par analogie, la loi de décroissance exponentielle de la section efficace dans l'aile antistatique est souvent décrite comme étant gouvernée par le paramètre de Massey [2]. Dans cette région, le signal est très faible et tend rapidement vers zéro avec $\Delta\omega$ et je ne m'y intéresserai pas par la suite.

FIGURE 10 : Profil des collisions radiatives pour
 une interaction dipôle-dipôle ($n = 6, p = 3$)



Les zones hachurées correspondent à la région d'impact (①)
 et à la région quasistatique (②).

Les courbes en pointillés correspondent aux zones pour les-
 quelles il n'existe pas de modèle simple pour décrire la
 réaction (③).

Les modèles simples qui viennent d'être décrits donnent une idée d'ensemble des profils de la section efficace dans le cas des couplages multipolaires. Ils permettent d'obtenir des expressions analytiques de la section efficace dans deux domaines spectraux bien définis : une zone étroite centrée autour du maximum de la section efficace, pour laquelle le mécanisme est décrit comme une absorption à deux photons dans un atome, l'aile quasistatique où le mécanisme est plus simplement décrit par une transition moléculaire. Le résultat est illustré sur la figure 10. En régime de champ faible, le profil est dissymétrique : l'aile quasistatique décroît lentement avec le désaccord en fréquence $\Delta\omega$, alors que l'aile antistatique chute très rapidement à zéro. On retiendra essentiellement que l'information collisionnelle est contenue dans le sens de la dissymétrie déterminée par $\Delta U \Delta\omega > 0$, dans le profil de l'aile quasistatique et dans la valeur absolue de $\sigma(\omega_0)$. A priori, seules les interactions relativement lointaines sont prises en compte. On verra par la suite, que dans le cas où des forces d'échange interviennent, les profils sont sensiblement plus complexes et que le processus n'est pas résonnant à la fréquence interatomique ω_0 contrairement au cas des interactions dipôle-dipôle ou dipôle-quadrupôle.

II. CALCUL DE LA SECTION EFFICACE D'UNE COLLISION RADIATIVE

Une description complète du mécanisme nécessite un calcul global de la section efficace pour rendre compte en particulier, des régions intermédiaires qui s'étendent du maximum de la section efficace aux ailes, et pour lesquelles ni l'image atomique, ni l'image moléculaire ne prévoient d'expression simple. Les limites asymptotiques de ce calcul au voisinage du maximum de la section efficace et dans l'aile quasistatique coïncident avec les expressions analytiques données par les modèles simples décrits au chapitre précédent et le calcul complet permet donc de "raccorder" les courbes correspondantes.

Plusieurs auteurs ont proposé des méthodes pour un tel calcul de la section efficace dans le cas de champs faibles [1-4,6-8,23,26,68]. Il conduit à une expression de la probabilité de transition analogue à celle calculée dans le cas d'un système à deux niveaux pour des collisions atome-atome. Les états considérés sont ici deux états d'un système total "atome A + atome B + champ". La solution ne peut, en général, être obtenue sous forme analytique et la connaissance du profil dans son ensemble suppose une intégration numérique. Le cas d'un couplage quelconque a été traité par Yakovlenko [6], celui d'un couplage dipôle-dipôle par Gudzenko et Yakovlenko [1], Lisitsa et Yakovlenko [2], Gallagher et Holstein [4], Payne et al. [7], Harris et White [3]. La dégénérescence des niveaux initiaux et finals est implicitement prise en compte par l'intermédiaire d'opérateurs effectifs [3,7], ou négligée et on ne considère alors que la partie isotrope du potentiel d'interaction collisionnelle [1,2,6]. Dans le premier cas, les opérateurs effectifs sont déterminés en supposant que l'orientation aléatoire des moments dipolaires des atomes reste inchangée pendant la collision. Cette approximation a le mérite de réduire un problème complexe à celui de la résolution d'un système de deux équations couplées et conduit à une solution où la dépendance caractéristique de la section efficace en fonction des paramètres optiques et collisionnels apparaît de façon simple. Toutefois certains effets

comme les cohérences induites par un laser de transfert polarisé, sont alors masqués.

L'effet de la dégénérescence des niveaux est pris explicitement en compte par Gallagher et Holstein [4] et la section efficace est obtenue comme une somme de contributions en nombre égal à celui de la dégénérescence, en supposant une distribution initiale statistique de la population dans les différents niveaux. Le profil, dans la région d'impact étendue est décrit par trois facteurs de forme convenablement pondérés, qu'il est possible d'exprimer en fonction de la variable sans dimension $\Delta\omega\tau_c$ dans le cas d'une interaction collisionnelle multipolaire. Une tabulation des facteurs de forme est donnée dans la référence [4], dans les cas de couplage dipôle-dipôle, et dipôle-quadrupôle. C'est ce modèle qui est développé dans ce chapitre, en comparant les résultats obtenus avec ceux des calculs plus simples déjà cités [1-3,6,7]. Dans les chapitres III et V, ces différents modèles seront utilisés pour analyser le profil spectral de la section efficace obtenu dans le cas de collisions radiatives en mélange sodium-calcium pour des forces de polarisation en mélange strontium-baryum pour des forces d'échange.

Lorsque le champ laser atteint une valeur critique, une déformation du profil apparaît, qui traduit les effets de saturation et les théories perturbatives ne permettent plus de décrire le processus. La section efficace de collisions radiatives en champ fort a été calculée par Payne et al. [7], Yakovlenko [6], Lisitsa et Yakovlenko [2]. Dans la mesure où les effets collisionnels auxquels je m'intéresse sont alors en grande partie masqués, seules les principales étapes du calcul seront résumées à la fin de ce chapitre afin de dégager une expression du champ critique dont la valeur dépend de la nature du couplage, et de donner quelques indications quant à l'effet d'un champ fort sur le profil de la section efficace.

1. GENERALITES

Lorsque les caractéristiques du champ sont données - fréquence et intensité - la section efficace du processus s'obtient à partir de la probabilité de transition P pour une collision unique, repérée par le paramètre d'impact ρ et la vitesse relative des deux atomes v .

$$(12) \quad \sigma(\omega, I) = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} 2\pi\rho d\rho \int_0^{\infty} f(v)vP(\rho, v, \omega, I)dv$$

$f(v)$ est la distribution maxwellienne des vitesses, v la vitesse relative moyenne des atomes.

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mu}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}}, \quad v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$$

μ est la masse réduite des atomes.

Le calcul de P implique celui de l'élément de matrice du moment dipolaire de la quasimolécule $\vec{d}[R(t)]$ entre les états initial et final. Au prix de quelques approximations, il est possible de conduire ce calcul de façon simple.

Quelques unes de ces approximations ont déjà été mentionnées, mais il est utile de les regrouper ici. Elles sont relatives :

- 1) au couplage avec le champ
- 2) à l'interaction collisionnelle
- 3) à la dynamique des atomes en collision.

1) En régime de champ faible, par définition, le couplage avec le champ est considéré comme une perturbation et la probabilité de transition se calcule à partir de la théorie des perturbations dépendant du temps, limitée au premier ordre. Les déplacements des niveaux par les effets de saturation dus au champ sont négligés.

2) L'interaction collisionnelle, considérée comme une perturbation, détermine la forme des courbes de potentiel et les états moléculaires correspondants. Son expression est déduite du développement multipolaire à longue portée de l'interaction électrostatique entre les atomes, dont on ne retient que les termes prépondérants.

3) La dynamique du système est décrite à travers deux approximations. La première est l'approximation de Born Oppenheimer qui permet de découpler le mouvement très rapide des électrons de celui des noyaux supposés au repos pour calculer les énergies $E(R)$ du système électronique. On néglige le couplage non adiabatique entre les états non dégénérés du système. La deuxième approximation précédemment décrite (éq. 3, fig. 1) est celle des trajectoires rectilignes qui n'est valable que pour des collisions dont le paramètre d'impact est grand devant la dimension des atomes.

Néanmoins, en ce qui concerne les collisions radiatives induites par des forces de polarisation, le calcul montre que les collisions à court paramètre d'impact n'interviennent de façon majeure que dans l'aile quasistatique très lointaine. Dans ce domaine spectral, où les transitions se produisent à "courte portée", il est probable que l'erreur introduite en se limitant à un développement multipolaire de l'interaction électrostatique pour calculer les courbes de potentiel est prépondérante par rapport à l'erreur liée à l'utilisation de trajectoires rectilignes. D'autre part la description de la dynamique par des trajectoires rectilignes permet un calcul général de la section efficace, impossible par ailleurs. La validité du modèle limite donc son application au domaine spectral qui s'étend du centre de la raie à une partie seulement de l'aile quasistatique. Ces effets commencent à jouer un rôle pour des collisions de paramètres d'impact inférieurs à 10 \AA . Dans le cas d'une interaction dipôle-dipôle pour laquelle le rayon de Weisskopf est de l'ordre de 30 \AA , cela correspond à des désaccords en fréquence $\Delta\omega$ supérieurs à $65 \tau_c^{-1}$ (fig. 10).

2. CALCUL DE LA PROBABILITE DE TRANSITION

a) Calcul perturbatif

La base d'états moléculaires est construite à partir des états atomiques isolés de A et de B infiniment éloignés. Les nombres quantiques des atomes A et B sont indicés selon l'état auquel ils réfèrent, i et f désignant l'état initial et final, r un état intermédiaire. L'état moléculaire $|\alpha M_i M'_i\rangle$ est obtenu alors de façon adiabatique à partir des états isolés $|A(n_i M_i)\rangle$, $|B(n'_i M'_i)\rangle$ où α correspond aux nombres quantiques $n_i, S_i, L_i, J_i, n'_i, S'_i, L'_i, J'_i$. Le système est quantifié selon un axe fixe. Le mélange des états moléculaires $|\alpha M_i M'_i\rangle$ sous l'effet de la rotation de l'axe de la molécule est négligé et le couplage est du type L-S. $U[\vec{R}(t)]$ désigne l'opérateur collisionnel dont l'effet est de perturber les niveaux moléculaires d'énergie à l'infini $E_n + E_{n'}$. Les expressions de $|\alpha MM'(\vec{R})\rangle$ et des énergies sont données au premier ordre par la théorie des perturbations dépendant du temps :

$$(13) \quad |\alpha MM'[\vec{R}(t)]\rangle = |A(nM)B(n'M')\rangle +$$

$$\sum_{\substack{n_r n'_r \\ M_r M'_r}} \frac{\langle A(n_r M_r)B(n'_r M'_r) | U(\vec{R}) | A(nM)B(n'M') \rangle}{E_n + E_{n'} - E_{n_r} - E_{n'_r}} |A(n_r M_r)B(n'_r M'_r)\rangle$$

$$(14) \quad E_{\alpha MM'}(\vec{R}) = E_n + E_{n'} +$$

$$\sum_{\substack{n_r n'_r \\ M_r M'_r}} \frac{|\langle A(n_r M_r)B(n'_r M'_r) | U(\vec{R}) | A(nM)B(n'M') \rangle|^2}{E_n + E_{n'} - E_{n_r} - E_{n'_r}}$$

Le dernier terme de cette équation sera désigné par $U_{MM'}$. En supposant négligé le couplage non adiabatique des états $|\alpha MM'(\vec{R})\rangle$, l'évolution de l'état électronique en fonction du temps lorsque les deux atomes en collision parcourent la trajectoire $\vec{R}(t)$ se déduit de l'expression :

$$(15) \quad |\alpha_{MM'}(t)\rangle = |\alpha_{MM'}[\vec{R}(t)]\rangle \exp \frac{i}{\hbar} \int^t E_{\alpha_{MM'}}[\vec{R}(t')] dt'$$

La probabilité de transition des atomes A et B, des états initiaux $|A(n_i M_i)\rangle$, $|B(n_i' M_i')\rangle$ aux états finals $|A(n_f M_f)\rangle$, $|B(n_f' M_f')\rangle$, en présence du champ, dont le couplage est représenté par l'opérateur à un électron $V[R(t)]$ (éq. 10), est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$(16) \quad P_{if}(n_i M_i, n_i' M_i' \rightarrow n_f M_f, n_f' M_f') = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \alpha_{M_i M_i'}(t) | V[R(t)] | \alpha_{M_f M_f'}(t) \rangle \right|^2$$

En utilisant l'approximation du champ tournant, compte tenu de l'expression de $\vec{E} = \vec{\mathcal{E}} \cos \omega t$, l'expression (16) devient :

$$(17) \quad P_{if}(n_i M_i, n_i' M_i' \rightarrow n_f M_f, n_f' M_f') = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} dt \mathcal{V}(t)_{M_i M_i'}^{M_f M_f'} e^{-i \left[\Delta \omega t - \frac{1}{\hbar} \int_0^t (U_{M_f M_f'} - U_{M_i M_i'}) dt' \right]} \right|^2$$

où

$$(18) \quad \mathcal{V}(t)_{M_i M_i'}^{M_f M_f'} = \langle \alpha_{M_f M_f'}[\vec{R}(t)] | \frac{1}{2} \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{d}(R) | \alpha_{M_i M_i'}[\vec{R}(t)] \rangle$$

Cette expression est effectivement analogue à celle obtenue en résolvant les équations couplées d'un système à deux niveaux. Dans le cas où les niveaux ne sont pas dégénérés, elle coïncide avec le résultat obtenu par Gudzenko et Yakovlenko [1], Payne et al. [7], Harris et al. [3].

En supposant que la distribution des populations dans l'état initial est statistique, la probabilité pour les atomes d'être portés dans l'état final $|A(n_f M_f)\rangle$, $|B(n_f' M_f')\rangle$ est donnée par l'expression :

$$(19) \quad P_{if}(\rightarrow n_f M_f, n_f' M_f') = \sum_{M_i, M_i'} \frac{1}{(2J_i+1)(2J_i'+1)} P_{if}(n_i M_i, n_i' M_i' \rightarrow n_f M_f, n_f' M_f')$$

Si l'on ne s'intéresse pas à la polarisation induite dans l'état final par un champ polarisé, la probabilité de passage vers l'état final s'écrit :

$$(20) \quad P_{if} = \sum_{M_f, M_f'} P_{if}(\rightarrow n_f M_f, n_f' M_f') .$$

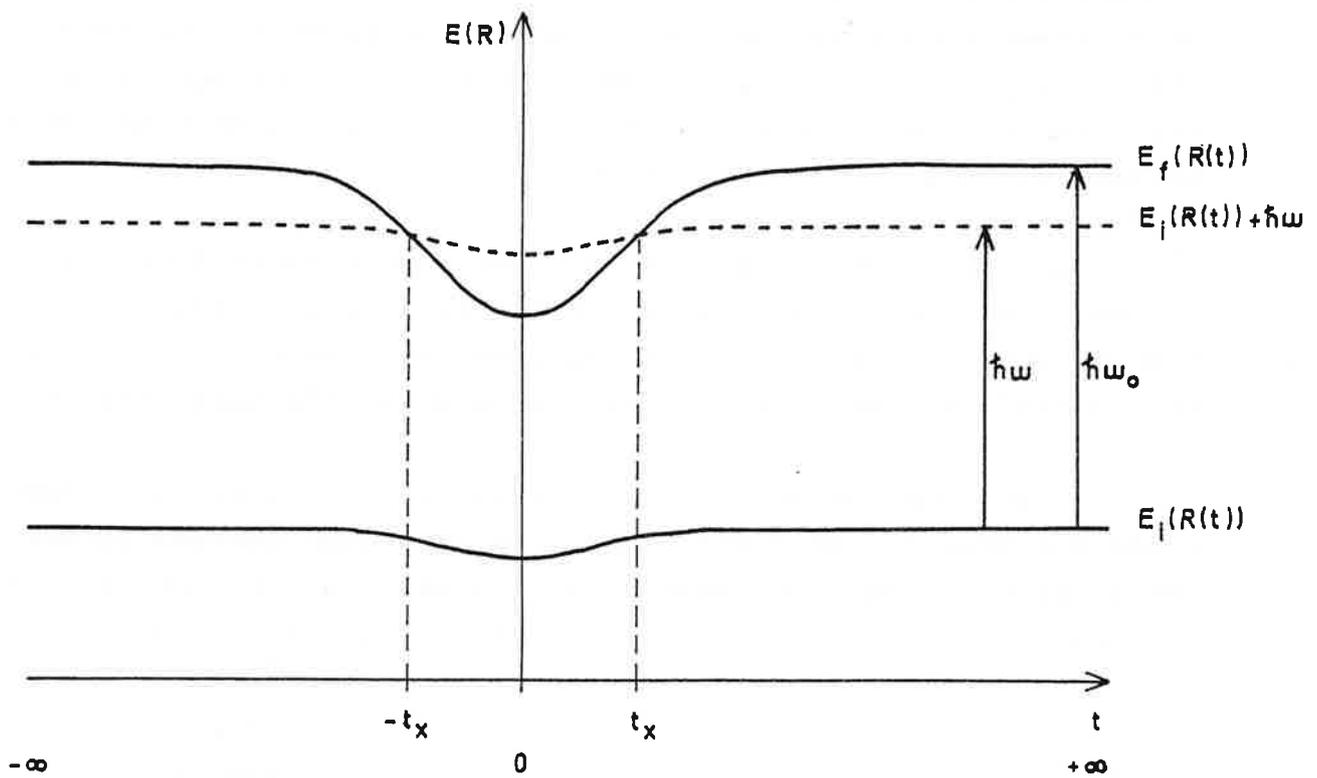
Le calcul est équivalent à la résolution des équations couplées de systèmes à deux niveaux en nombre égal à la dégénérescence $(2J_i+1)(2J_i'+1)(2J_f+1)(2J_f'+1)$ dans le cas où le couplage est une perturbation. Ce résultat n'est valable que si les deux approximations suivantes sont satisfaites :

- le mélange non adiabatique des sous-niveaux M dégénérés, est négligé. Cette approximation n'est plus valable dès que l'écart entre les sous-niveaux ΔU_{MM} , est de l'ordre de $\hbar\tau_c^{-1}$, ce qui se produit dans la partie lointaine de l'aile quasistatique.

- le couplage non adiabatique entre les niveaux non dégénérés est négligé. En considérant l'image à deux photons du processus dans la région d'impact, cette approximation suppose pour être vérifiée, que l'écart entre le niveau virtuel atteint au cours du processus et un quelconque niveau intermédiaire de l'atome B est grand devant l'inverse du temps de la collision. Les expressions de P_{if} et de \mathcal{V} montrent qu'en champ faible la probabilité de transition, donc la section efficace, est proportionnelle à l'intensité du champ .

Les équations (12,17) permettent de calculer numériquement le profil de la section efficace dans son ensemble, lorsque les expressions de $V[R(t)]$ et de $U[R(t)]$ sont connues. La probabilité de transition est gouvernée par l'argument de la fonction exponentielle qui dépend du désaccord en fréquence $\Delta\omega$ et du déplacement des niveaux au cours de la collision. L'analyse asymptotique utilisée pour calculer de telles intégrales (méthode de la phase stationnaire, méthode de la plus grande pente ("steepest descent") [92] conduit à des expressions analytiques qui sont de bonnes approximations du résultat mais qui ne sont valables que dans des

FIGURE 11 : Points de croisement pour une collision de paramètre d'impact donné



$$E_f(R(t)) = E_{n_f}(\infty) + E_{n_{f'}}(\infty) + U_{M_f M_f'}(R(t))$$

$$E_i(R(t)) = E_{n_i}(\infty) + E_{n_{i'}}(\infty) + U_{M_i M_i'}(R(t))$$

domaines spectraux limités. Pour ceux-ci il existe une image physique simple de la collision radiative (chapitre I). Ainsi, dans la région de croisements de niveaux (I.2.b), la méthode de la phase stationnaire est bien adaptée à décrire le profil de la section efficace quand l'approximation quasistatique est vérifiée (aile quasistatique). Le résultat coïncide avec celui de la théorie de Landau-Zener quand on néglige les interférences entre les contributions des différents points de phase stationnaire. Par contre, dans la région du coeur étendue à $\Delta\omega\tau_c \lesssim 1$, dans le cas de couplages multipolaires, les méthodes asymptotiques ne sont plus valables, même en présence de croisements de niveaux. Il est alors nécessaire de faire une intégration numérique à partir de l'expression de la probabilité de transition. Dans le cas de couplage d'échange, où V est une fonction rapidement variable de t , des expressions asymptotiques peuvent être obtenues pour certaines régions du coeur mais sont souvent compliquées [chapitre V].

b) Comparaison avec la méthode de Landau-Zener

Le résultat du calcul statistique, donné au paragraphe b du chapitre I, pour décrire l'aile quasistatique coïncide avec la formule de Landau-Zener [69].

La région quasistatique ($\Delta\omega \gg \tau_c^{-1}$) est déterminée par l'existence de points de phase stationnaire dans l'exposant de l'expression (17) :

$$\Delta\omega \times \left(U_{M_f M'_f} - U_{M_i M'_i} \right) > 0 .$$

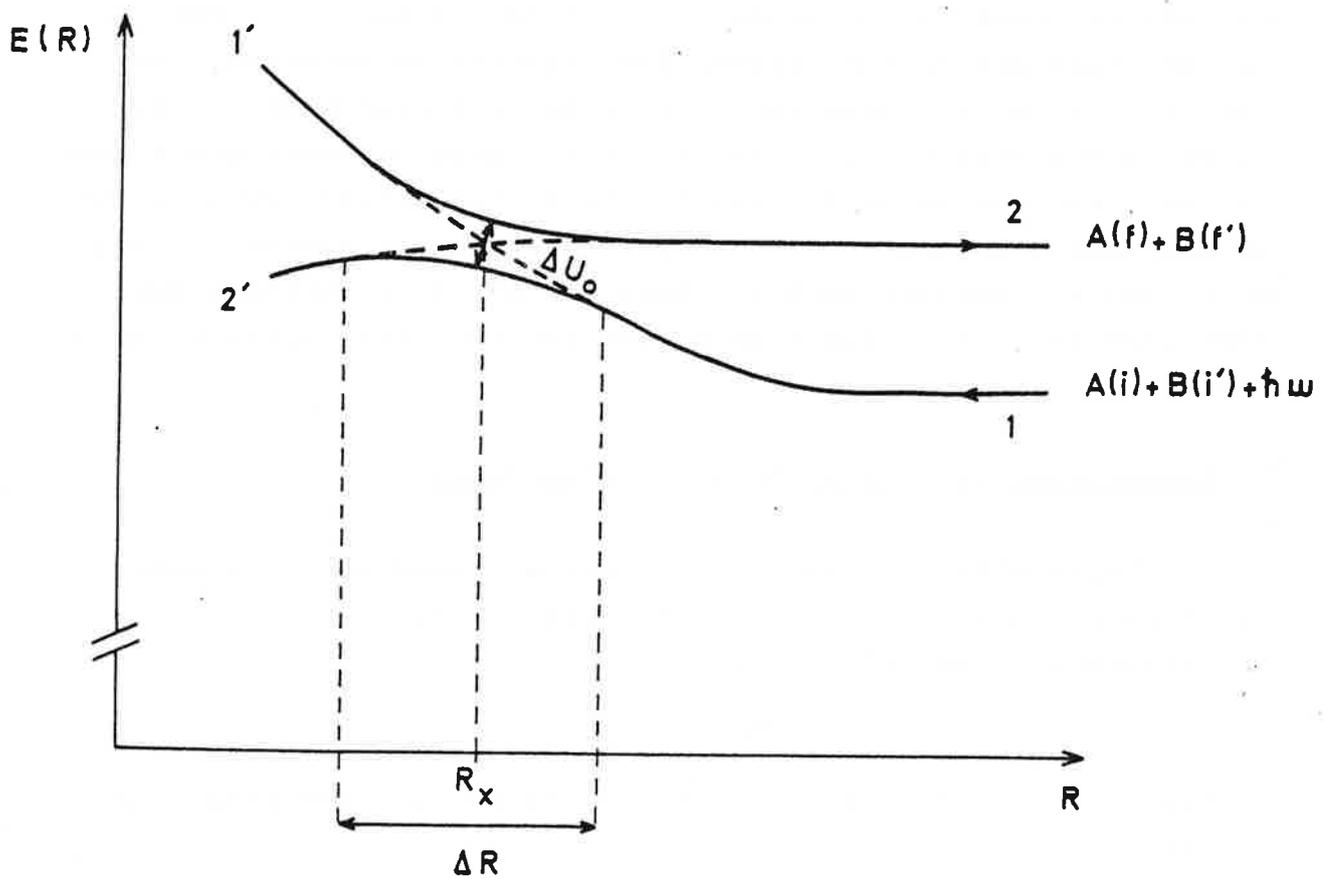
Les points de phase stationnaire sont définis par la relation :

$$(21) \quad \hbar\Delta\omega = U_{M_f M'_f}[R(t_X)] - U_{M_i M'_i}[R(t_X)]$$

$$\text{où } R(t_X) = R_X$$

Ils correspondent aux croisements des niveaux non perturbés de $A(i) + B(i) + \hbar\omega$ et $A(f) + B(f')$ du système complet champ +

FIGURE 12 : Energies perturbées des niveaux
 $A(i) + B(i') + \hbar\omega$ et $A(f) + B(f')$
du système "champ + atomes"



atomes (fig. 11). On supposera par la suite, qu'il existe un seul point de croisement entre les courbes $E(R)$.

Le résultat peut être facilement étendu au cas de plusieurs points de croisement. Au point R_X la dégénérescence des énergies est levée par la perturbation et la séparation minimale des courbes perturbées est reliée à l'interaction par la relation :

$$\Delta U_0 = 2 |\langle 1 | \mathcal{V} | 2 \rangle|$$

où $|1\rangle$ et $|2\rangle$ désignent les états du système [69] (fig. 12). Le processus est équivalent à un double passage ($t_X, -t_X$) à travers la région non adiabatique du croisement de niveaux. La probabilité de transition vers l'état final calculée en considérant que les énergies non perturbées varient linéairement avec le temps et que le point de croisement est parcouru à vitesse constante $v = \frac{dR}{dt}$, a pour expression [70] :

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} P_{12} = 2e^{-2\pi\delta} (1 - e^{-2\pi\delta}) \\ \delta = \frac{1}{\hbar v} \frac{|\langle 1 | \mathcal{V} | 2 \rangle|^2}{\left| \frac{\partial}{\partial R} (E_2 - E_1) \right|_{R=R_X}} = \frac{1}{\hbar v} \frac{|\langle 1 | \mathcal{V} | 2 \rangle|^2}{\left| \frac{\partial}{\partial R} (U_2 - U_1) \right|_{R=R_X}} \end{array} \right.$$

où $E(R) = E(\infty) + U(R)$.

Les interférences entre des contributions aux deux points de transition définis par t_X et $-t_X$ sont négligées. La relation (22) est obtenue en prenant la moyenne du déphasage entre les deux points. La validité de cette expression suppose donc que le déphasage est grand et que la dimension ΔR de la région non adiabatique est petite par rapport à la distance entre les points de phase stationnaire (fig. 12). En particulier, le temps de passage du croisement, défini par $t_p = \left[\frac{v}{\hbar} \left| \frac{\partial (U_2 - U_1)}{\partial R} \right|_{R_X} \right]^{-1/2}$ (éq. 22), doit être petit devant la durée de la collision $\tau_c = \frac{\rho_w}{v}$. En explicitant cette condition pour une interaction collisionnelle multipolaire d'ordre n pour laquelle $U(R) = \frac{C_n}{R^n}$ on obtient la condition suivante :

$$|\Delta\omega| \gg \tau_c^{-1} / n^{\frac{n}{n+1}}$$

qui est remplie quand l'approximation quasistatique est satisfaite.

Dans le cas où la pente de l'un des termes est nulle au point de croisement Ovchinnikova [71] a montré que les conditions d'application de la formule de Landau-Zener étaient moins restrictives.

Pour une interaction faible, l'expression de P se simplifie et on obtient la formule de Landau [7] :

$$P = \frac{4\pi}{\hbar v} \frac{|\langle 1 | \mathcal{V} | 2 \rangle|^2}{\left| \frac{\partial}{\partial R} (U_2 - U_1) \right|_{R=R_X}}$$

et la probabilité de transition vers l'état final dans l'aile quasistatique se déduit de l'expression (20) :

$$(23) \quad P_{if} = \frac{4\pi}{\hbar v} \sum_{\substack{M_i M_i' \\ M_f M_f'}} \frac{\left| \mathcal{V}_{M_i M_i'}^{M_f M_f'}(R_X) \right|^2}{\left| \frac{\partial}{\partial R} U_{M_i M_i'}^{M_f M_f'} \right|_{R=R_X}} \times \frac{1}{(2J_i+1)(2J_i'+1)}$$

$$(23') \quad \text{où } U_{M_i M_i'}^{M_f M_f'} = U_{M_f M_f'} - U_{M_i M_i'}$$

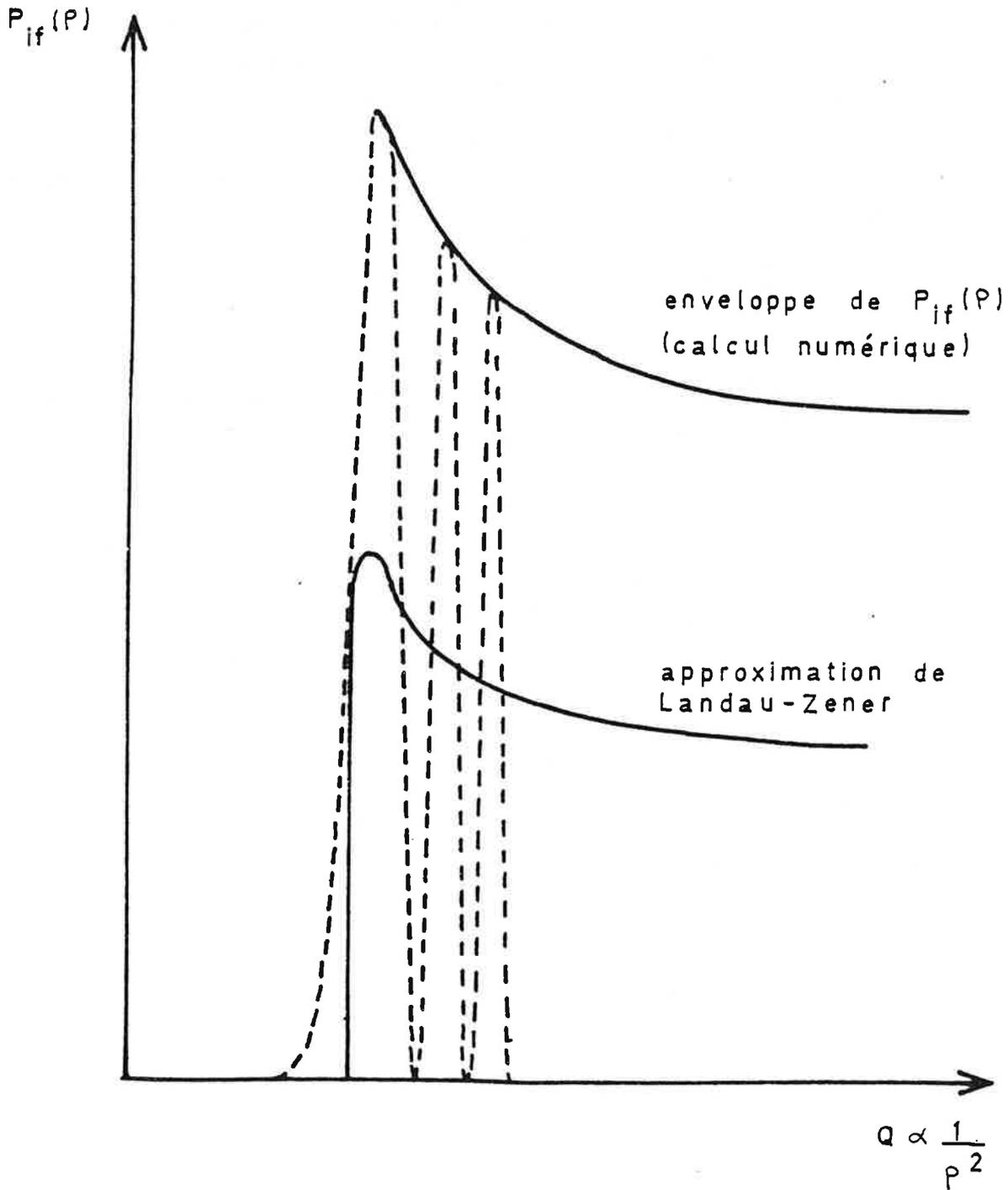
et où la valeur de R_X dépend de la transition considérée. Seules les collisions dont le paramètre d'impact est inférieur à R_X sont efficaces et la section efficace (éq. 12) devient :

$$(24) \quad \sigma = \frac{2}{3} \frac{\pi}{\hbar v} \sum_{\substack{M_i M_i' \\ M_f M_f'}} \frac{4\pi R_X^2}{(2J_i+1)(2J_i'+1)} \frac{\left[\mathcal{V}_0^{M_f M_f'} \right]^2}{\left| \frac{\partial}{\partial R} U_{M_i M_i'}^{M_f M_f'} \right|_{R=R_X}}$$

Le facteur $\frac{2}{3}$ résulte de la moyenne sur l'angle entre $\vec{d}(R)$ et $\vec{\mathcal{E}}$.

$$(24') \quad \mathcal{V}_0 = \frac{1}{2} \mathcal{E} d(R)$$

FIGURE 13 : Comparaison entre les résultats d'un calcul numérique de la probabilité de transition (éq. 17) et l'approximation de Landau-Zener dans l'aile quasistatique (d'après la référence 7)



Connaissant la nature du couplage avec le champ et de l'interaction collisionnelle, donc leur dépendance en R , l'équation (24) donne la forme du profil de l'aile quasistatique en fonction du désaccord en fréquence $\Delta\omega$ en utilisant la relation (21). Ce profil est universel et ne dépend ni du système particulier des atomes en présence, ni du chemin d'excitation suivi. Cette même dépendance du profil dans l'aile quasistatique est obtenue par Gudzenko et Yakovlenko avec un potentiel isotrope [1] et par Harris et al. où le potentiel est calculé, à partir d'un opérateur effectif [3]. Les résultats d'un calcul numérique de la probabilité de transition (éq. 17) ont été comparés à ceux de l'approximation de Landau-Zener dans le cas d'un système non dégénéré et d'une interaction dipôle-dipôle par Payne et al. [7]. Dans le premier cas, la probabilité de transition est une fonction oscillante de ρ par suite des interférences entre les contributions aux deux points de croisement (fig. 13). La valeur de $P(\rho)$ donnée par la formule de Landau-Zener coïncide avec la moitié de l'enveloppe des oscillations. L'effet de ces oscillations est moyenné lorsqu'on intègre $P(\rho)$ sur les différents paramètres d'impact pour obtenir la valeur de la section efficace. Pour un désaccord $\Delta\omega$ suffisamment grand, l'accord entre la valeur numérique et la valeur approchée de Landau-Zener est excellent.

La section efficace du processus est d'autant plus élevée que le temps de passage t_p à travers la région de couplage est grand par rapport à l'inverse de l'écart ΔU_0 des courbes de potentiel au point de croisement. Ceci suppose que la région non adiabatique est parcourue à vitesse modérée (effet de température) et que la différence des pentes des courbes de potentiel à R_X est faible. Toutefois, ce calcul n'est valable que si le point de croisement est parfaitement localisé. Quand les courbes sont parallèles, le temps d'intérêt devient grand devant le temps de la collision et la valeur de la section efficace peut être déduite d'autres modèles comme celui de Demkov pour un couplage d'échange [73] ou bien encore d'un calcul numérique de l'équation 17.

3. CALCUL DE LA SECTION EFFICACE DANS UNE REGION D'IMPACT ETENDUE

Les résultats précédents [II.2.a,b] sont valables dans le cas des couplages multipolaires et d'échange. Il n'est pas possible d'obtenir la probabilité de transition dans la région d'impact étendue à $\Delta\omega \approx \tau_c^{-1}$ sous une forme commune aux deux types de couplage. Ce paragraphe est consacré au cas d'un couplage multipolaire. Il résume les principales étapes du calcul, qui s'appuie sur les résultats de la référence [4] où est traité le cas de l'interaction dipolaire. Un calcul correspondant à cette même région, dans le cas d'un couplage d'échange, sera décrit ultérieurement (chapitre V).

L'expression de P_{if} se déduit de l'équation 17 en exprimant l'élément de matrice de $\mathcal{U}[R(t)]$ entre les états $|\alpha M_i M_i'[\vec{R}(t)]\rangle$ et $|\alpha M_f M_f'[\vec{R}(t)]\rangle$ (éq. 13) :

$$(25) \quad \mathcal{U}[R(t)]_{M_i M_i'}^{M_f M_f'} = \frac{e}{2} \sum_{M_r'} U_{M_i M_i'}^{M_f M_r'} \frac{\langle n_r' M_r' | \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r} | n_f' M_f' \rangle}{E_{n_i} + E_{n_i'} - E_{n_f} - E_{n_r'}} + \frac{e}{2} \sum_{M_s'} U_{M_i M_i'}^{M_f M_s'} \frac{\langle n_i' M_i' | \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r} | n_s' M_s' \rangle}{E_{n_f} + E_{n_f'} - E_{n_i} - E_{n_s}}$$

Cette expression s'obtient en remarquant que $\mathcal{U}[R(t)]$ est un opérateur à un seul électron, supposé non diagonal dans l'atome B, par homogénéité avec l'image des processus dans la région d'impact donnée au chapitre I (I.2.a).

L'équation (25) exprime la dépendance du moment dipolaire $\vec{d}(R)$ (éq. 18) avec l'interaction collisionnelle. La direction du vecteur $\vec{\mathcal{E}}$ est repérée par rapport au laboratoire. Il est possible de tenir compte de la rotation de l'axe moléculaire au cours de la collision en exprimant $\vec{\mathcal{E}}$ dans le repère de la collision dont un axe est confondu avec $\vec{R}(t)$ et en prenant la moyenne angulaire de l'expression (25) au cours de la collision.

Le résultat du calcul est le suivant [4] :

$$(26) \quad P_{if} = \sum_{\substack{M_i M'_i \\ M_f M'_f}} \frac{1}{\hbar^2 g_\alpha} \sum_{q=-1,0,1} a_{qm} \left| f(\omega - \omega_0, U_{M_i M'_i}^{M_f M'_f}, U_q) \right|^2$$

Les grandeurs qui interviennent dans l'expression de P sont définies comme suit :

$$g_\alpha = (2J_i + 1)(2J'_i + 1)$$

(27) $m = M'_i - M'_f + M_i - M_f$ et peut prendre les seules valeurs -1, 0, 1.

$$(28) \quad f(\omega - \omega_0, U_{M_i M'_i}^{M_f M'_f}, U_q) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{V}_{0 M_i M'_i}^{M_f M'_f} U_q \exp^{-i \left[\Delta \omega t - \int_0^t \left(U_{M_i M'_i}^{M_f M'_f} \right) \frac{dt'}{\hbar} \right]} dt$$

$$(29) \quad \mathcal{V}_{0 M_i M'_i}^{M_f M'_f} = \frac{1}{2} \mathcal{C}_d^{M_f M'_f} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} e^{\frac{\mathcal{C}}{2}} \left(\sum_{M'_r} U_{M_i M'_i}^{M_f M'_r} \frac{\langle n'_r M'_r | Y_1^m | n'_f M'_f \rangle}{E_{n'_i} + E_{n'_i} - E_{n'_f} - E_{n'_r}} + \sum_{M'_s} U_{M_i M'_i}^{M_f M'_s} \frac{\langle n'_i M'_i | Y_1^m | n'_s M'_s \rangle}{E_{n'_f} + E_{n'_f} - E_{n'_i} - E_{n'_s}} \right)$$

Y_1^m est l'harmonique sphérique 1,m.

$$(30) \quad a_{qm} = \frac{1}{6} \left[(2 + q^2 - q)(1 - m^2) + m^2 \right]$$

U_q est une fonction qui tient compte de la moyenne de l'angle entre \vec{d} et $\vec{\mathcal{E}}$ au cours de la collision. Elle est définie en fonction de l'angle $\alpha(t)$ entre la distance internucléaire et la vitesse tangentielle de l'atome B par rapport à A (fig. 1), par les relations :

$$(31) \quad U_{-1} = 1 \quad U_0 = \sin \alpha(t) \quad U_1 = \cos \alpha(t)$$

$\alpha(t)$ varie de $-\pi$ à 0 au cours de la collision.

L'expression de m (éq. 27) montre que certaines des

Π (2J_k+1) transitions entre sous-niveaux dégénérés $k=i, i', f, f'$ pour lesquelles $|m|$ est supérieur à 1 ne participent pas au processus de la collision radiative.

Le terme dominant R^{-P} du développement de $U(R)$ fixe la dépendance en R du moment dipolaire $d(R)$ et du déplacement $U_{MM'}$ des niveaux par rapport à la valeur de leur énergie à l'infini

$$(32) \quad d_{M_i M_i'}^{M_f M_f'} = \frac{D_{oM_i M_i'}^{M_f M_f'}}{R^P}$$

où $D_{oM_i M_i'}^{M_f M_f'}$ est une constante pour une transition donnée

$$U_{MM'} = - \frac{C_{MM'}}{R^n}$$

Le signe moins est adopté par homogénéité avec les notations de la référence [4]. Alors :

$$(33) \quad U_{M_i M_i'}^{M_f M_f'} = - \frac{C_{M_f M_f'}^{M_i M_i'} - C_{M_i M_i'}^{M_f M_f'}}{R^n}$$

L'expression de la section efficace du processus s'obtient après un changement de variables, sous la forme d'une somme de trois facteurs de forme qui dépendent d'une variable sans dimension D , donc universels, pondérés par des facteurs spécifiques à chaque transition entre sous-niveaux :

$$(34) \quad \sigma = \frac{\pi \mathcal{E}^2}{\hbar^2 v_o^2 g_\alpha \left(\frac{\bar{C}}{\hbar v_o} \right)^{\frac{2p-4}{n-1}}} \sum_{\substack{M_i M_i' M_f M_f' \\ m, q}} \left| D_{oM_i M_i'}^{M_f M_f'} \right|^2 a_{qm} L(D, n, p, U_q)$$

$$(35) \quad L(D, n, p, U_q) = \int_0^\infty \frac{dB}{B^{2p-3}} \int_0^\infty dX \times X \times e^{-X^2} \times \left| h \left(\delta = \frac{DB}{X}, n, p, \gamma = B^{-(n-1)} X^{-1}, U_q \right) \right|^2$$

Dans ces expressions, les grandeurs sont définies de la manière suivante :

$$v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}}, \quad C = C_{M_i M_i'} - C_{M_f M_f'}, \quad D = (\omega - \omega_0) \left(\frac{C}{\hbar v_0} \right)^{1/n-1} v_0^{-1}$$

$$x = \frac{v}{v_0}, \quad B = \rho \left(\frac{C}{\hbar v_0} \right)^{-1/n-1}$$

\bar{C} est la moyenne de C pour les différentes transitions.

$$(36) \quad h(\delta, n, p, \gamma, U_q) = \int_{-1}^{+1} dx (1-x^2)^{(p-3)/2} U_q x$$

$$x e^{-i \left[-\frac{x\delta}{(1-x^2)^{1/2}} + \gamma \int_{-1}^x dy (1-y^2)^{(n-3)/2} \right]}$$

$$U_{-1} = 1, \quad U_0 = (1-x^2)^{1/2}, \quad U_{+1} = x \quad \text{et} \quad x = \cos \alpha(t)$$

L'expression (34) montre que la contribution de chaque ensemble de sous-niveaux ($M_i M_i' M_f M_f'$) correspond à la superposition convenablement pondérée de trois raies dont le profil est défini par la fonction universelle L. Ces fonctions ont été tabulées dans le cas d'un couplage dipôle-dipôle ($p = 3, n = 6$) et dipôle-quadrupôle ($p = 4, n = 6$) [4].

Néanmoins, il n'est pas possible de donner au profil de la section efficace totale une forme universelle, c'est-à-dire indépendante du système des atomes A et B et fonction uniquement du couplage avec le champ et de l'interaction collisionnelle pour deux raisons. Tout d'abord, le poids de chaque raie a_{qm} varie avec la transition considérée entre sous-niveaux, ensuite, la largeur de chaque raie en fonction du désaccord en fréquence $\Delta\omega = Dv_0 / \left(\frac{C}{\hbar v_0} \right)^{1/n-1}$ dépend également de la transition considérée. Toutefois, il est possible d'obtenir une expression approchée de la section efficace (éq. 34) en remarquant que les trois facteurs de forme prennent une valeur proche de 1 pour $\Delta\omega = 0$ et en utilisant pour C un potentiel isotrope \bar{C} . Dans ce cas, on considère en première approximation que :

$$\sum a_{qm} L(D, n, p, U_q) \approx \frac{1}{3} L(\bar{D}, n, p, U_q=1)$$

et devient :

$$(37) \quad \sigma = \frac{\pi \mathcal{E}^2}{3 \hbar^2 v_0^2 g_\alpha \left(\frac{\bar{C}}{\hbar v_0}\right)^{\frac{2p-4}{n-1}}} L(\bar{D}, n, p, U_q=1) \sum_m \left| D_{0M_i M_i'}^{M_f M_f'} \right|^2$$

$$(38) \quad \bar{D} = (\omega - \omega_0) \left(\frac{\bar{C}}{\hbar v_0}\right)^{1/n-1} / v_0$$

Sous cette forme, le profil de la section efficace est donc universel en fonction de la variable sans dimension \bar{D} .

Cette expression approchée de la section efficace coïncide avec l'expression calculée numériquement par Harris et al. [3] dans le cas d'une interaction dipôle-dipôle, où la dégénérescence des niveaux est prise en compte par l'intermédiaire des opérateurs effectifs C_3 et C_6 , si on utilise les relations de correspondance :

$$(39) \quad |C_3|^2 \longleftrightarrow \frac{\mathcal{E}^2}{12g_\alpha} \times \sum \left| D_{0M_i M_i'}^{M_f M_f'} \right|^2, \quad C_6 = \bar{C}$$

C'est également l'expression obtenue par Yakovlenko où \bar{C} est cette fois la partie isotrope du potentiel et où \mathcal{V}_0 est défini par :

$$\mathcal{V}_0 = 2 \mathcal{E} B_3 / R^3$$

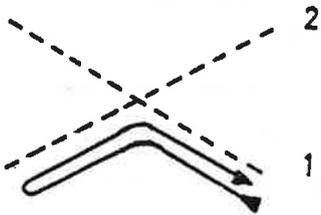
dans le cas dipôle-dipôle [6].

Dans ce cas, l'égalité des sections efficaces obtenues par Yakovlenko et l'expression (37) impliquent la relation suivante :

$$(40) \quad |B_3|^2 \longleftrightarrow \frac{1}{8g_\alpha} \sum \left| D_{0M_i M_i'}^{M_f M_f'} \right|^2$$

Pour obtenir le profil complet de la section efficace de la collision radiative, il est important de déterminer le domaine spectral où les expressions de σ calculées par la formule (34') et par la théorie de Landau-Zener convergent. Lorsque D qui est du signe de $(\omega - \omega_0)C$ est positif un développement de l'argument de la fonction exponentielle dans l'expression de L autour des points de phase stationnaire permet d'obtenir la valeur limite de σ quand D augmente. Cette expression coïncide avec la valeur de σ calculée par la méthode de Landau-Zener quand $D \gg 1$ avec une

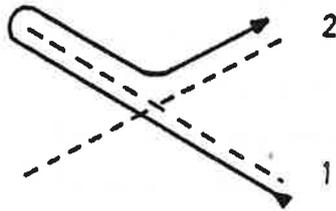
FIGURE 14 : Passage diabatique ou adiabatique
d'un croisement de niveaux



1

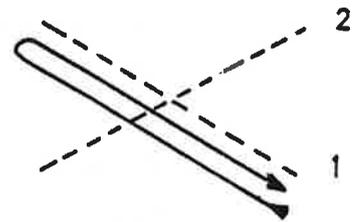
Passage complètement
adiabatique. Cas du
régime de champ très
fort

$$\sigma(\Delta\omega) \longrightarrow 0$$



2

Passage "efficace".



3

Passage complètement
diabatique. Cas du
régime de champ très
faible

$$\sigma(\Delta\omega) \longrightarrow 0$$

zone de raccordement autour de $D \approx 1$.

$$D \approx 1 \Rightarrow \Delta\omega = \frac{v_0}{\left(\frac{c}{\hbar v_0}\right)^{1/n-1}} \approx \tau_c^{-1}$$

La zone de raccordement est donc caractérisée par la durée de la collision comme on pouvait s'y attendre.

4. CAS D'UN CHAMP FORT, DEFINITION DU CHAMP CRITIQUE

En régime de champ faible, la forme des potentiels est déterminée par l'interaction collisionnelle et l'opérateur de couplage avec le champ est traité comme une perturbation. En régime de champ fort, le déplacement en fréquence de la résonance est dû essentiellement à l'effet Stark dynamique et la théorie des perturbations ne permet plus de calculer la section efficace. On se limitera alors à une description qualitative des modifications du profil de raie des collisions radiatives. La probabilité de passage adiabatique ($1 - e^{-2\pi\delta}$) des croisements de niveaux où δ est proportionnel à l'intensité I du champ (éq. 32), augmente avec la valeur de celui-ci. Après le double passage dans la zone du croisement, la probabilité pour le système de rester dans l'état initial augmente donc en champ fort (fig. 14). Par contre, le maximum de la section efficace continue à croître proportionnellement à I jusqu'à une valeur critique, puis augmente proportionnellement à \sqrt{I} quand les effets de saturation deviennent importants. Le passage du régime de champ faible à celui de champ fort se traduit donc par une symétrie de plus en plus prononcée du profil où l'importance de l'aile quasistatique est réduite par rapport au coeur du profil. Les collisions de paramètres d'impact croissants contribuent efficacement au processus, et le temps de collision augmente. Le profil spectral s'affine lorsque l'intensité du champ augmente. Simultanément le maximum est légèrement déplacé par effet Stark. La section efficace du processus dans l'aile antistatique est obtenue à partir des modèles de Stückelberg [74] et Rosen-Zener-Demkov [75] respec-

tivement pour des forces de polarisation et d'échange. Elle est décrite par la formule de Landau dans la région de croisements de niveaux. Au centre de la raie, à résonance exacte ($\Delta\omega = 0$) le processus peut être décrit par un système d'équations analogue à celui d'un transfert d'excitation résonnant qui conduit à l'expression suivante de la probabilité de transition [6] :

$$(41) \quad P = \sin^2 \left(\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{V}(t) dt \right)$$

En égalant les expressions de P données par les équations (17) et (11) où $\Delta\omega = 0$, on obtient l'expression du champ critique qui correspond à la transition entre les régimes de champ fort et de champ faible. Dans le cas de forces de polarisation telles que

$$\mathcal{V} = \frac{\mathcal{E} C_3}{R^3} \quad \text{et} \quad U = \frac{C_n}{R^n}, \quad \text{on obtient :}$$

$$(42) \quad \mathcal{E}_c = C_n^{\frac{2}{n-1}} \times (\hbar v)^{\frac{n-3}{n-1}} / C_3 \pi^{\frac{n-3}{n-1}}$$

ce qui correspond à une probabilité de transition égale à l'unité pour une collision de paramètre d'impact proche du rayon de Weiskopf. Le champ critique est couramment appelé champ de Weiskopf.

Pour des forces d'échange où $\mathcal{V}_0 = \mathcal{E} B e^{-\gamma R}$ et $U = \frac{C_n}{R^n}$ l'expression de \mathcal{E}_c est donnée par la relation :

$$(43) \quad \mathcal{E}_c = C_n \frac{\gamma^n}{B} n^{-n} e^n$$

La valeur du champ critique dépend donc de façon fondamentale de la nature du couplage avec le champ.

Des valeurs courantes des différents paramètres qui composent les expressions (42), (43), sont les suivantes :

$$C_{n=6} \approx 10^{-55} \text{ erg cm}^6, \quad v \sim 10^5 \text{ cm s}^{-1}, \quad \gamma \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

$$C_3 \mathcal{E}_c \approx 3 \cdot 10^{-36} \text{ erg cm}^3, \quad B \mathcal{E}_c = 8 \cdot 10^{-10} \text{ erg}$$

Dans le cas des forces de polarisation, l'ordre de grandeur de

C_3 est 10^{-39} cgs, ce qui correspond à un flux critique de $1,3 \cdot 10^9$ W/cm², valeur pour laquelle on est encore en régime de champ faible pour un couplage d'échange. La transition entre les deux régimes se traduit par une rupture de la pente dans la courbe de variations de l'intensité du maximum de la section efficace en fonction de la puissance du champ. L'application numérique précédente montre que cet effet est difficile à observer car il nécessite des fortes puissances du champ.

III. COUPLAGE DIPOLAIRE : ETUDE EXPERIMENTALE ET INTERPRETATION DU PROFIL DE LA SECTION EFFICACE POUR UNE INTERACTION DIPOLE-DIPOLE INDUIT

1. CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA SECTION EFFICACE

Ce chapitre concerne les collisions radiatives entre espèces neutres pour lesquelles le couplage avec le champ est induit par des forces de polarisation, qui correspondent à des interactions à longue portée. L'expression de $U(R)$ se déduit du développement multipolaire de l'interaction électrostatique entre A et B :

$$U(R) = U_{dd} + U_{dq} + U_{qd} + \dots$$

$$(44) \quad U_{dd}(R) = \left[\vec{\mu}_A \cdot \vec{\mu}_B R^2 - 3(\vec{\mu}_A \cdot \vec{R})(\mu_B' \cdot \vec{R}) \right] / R^5 \quad (\text{unités cgs})$$

U_{dd} est le potentiel d'interaction dipôle-dipôle qui varie comme $1/R^3$, $(U_{dq} + U_{qd})$ le potentiel d'interaction dipôle-quadrupôle qui varie comme $\frac{1}{R^4}$. Pour une interaction dipôle-dipôle, les énergies potentielles décroissent comme R^{-6} , pour une interaction dipôle-quadrupôle comme R^{-8} (éq. 14).

Lorsque la transition est due à une interaction dipôle-dipôle, le moment $d(R)$ varie comme $\frac{1}{R^3}$ (éq. 29,32). Ce sont les collisions radiatives pour lesquelles la transition $A(i')-A(f')$ est permise à un photon, et la transition $B(i')-B(f')$ permise à deux photons.

Lorsque l'interaction est de nature dipôle-quadrupôle induit, le moment $d(R)$ décroît en R^{-4} . Les transitions $A(i)-A(f)$ et $B(i')-B(f')$ sont alors de même nature, dipolaire ou quadrupolaire. Quand le processus met en jeu des transitions entre états S pour lesquelles les éléments de matrice des opérateurs multipolaires sont nuls au premier ordre, $d(R)$ décroît comme R^{-6} pour une interaction dipôle-dipôle induit, R^{-7} pour une interaction dipôle-quadrupôle.

La suite de ce chapitre traite le problème de l'interaction dipôle-dipôle uniquement. C'est ce type d'interaction qui a été le plus étudié expérimentalement, car il conduit aux sections efficaces les plus élevées [table I, introduction]. Les formules littérales et les valeurs calculées sont formulées dans le système d'unités c.g.s. qui est utilisé dans la plupart des références citées. L'expression de $U(R)$ donnée par l'équation (44) s'écrit en fonction des harmoniques sphériques :

$$(45) \quad U(R) = - \frac{4\pi e^2}{3R^3} \sum_{\mu=0, \pm 1} \frac{2!}{(1-\mu)!(1+\mu)!} Y_1^\mu(r_A) Y_1^{-\mu}(r_B) \text{ (unités cgs)}$$

r_A et r_B sont les coordonnées des électrons de chaque atome. Pour la suite du calcul, on désigne par $U_{0M_i M_i}^{M_f M_f'}$ l'élément de matrice suivant :

$$(46) \quad U_{0M_i M_i}^{M_f M_f'} = R^3 \langle n_f M_f, n_f' M_f' | U(R) | n_i M_i, n_i' M_i' \rangle$$

A partir des équations (14) et (29), il est possible de calculer les énergies des niveaux électroniques perturbés par l'interaction collisionnelle et les éléments de matrice du moment dipolaire de la transition.

$$(47) \quad E_{\alpha MM'}(\vec{R}) = E_n + E_{n'} - C_{MM'} / R^6$$

$$C_{MM'} = \sum_{\substack{n_r n_r' \\ M_r M_r'}} \frac{|U_{0M_i M_i}^{M_r M_r'}|^2}{E_{n_r} + E_{n_r'} - E_n - E_{n'}}$$

Le signe de $C_{MM'}$ est celui du défaut d'énergie entre les transitions dipolaires considérées.

$$(48) \quad U_{M_i M_i}^{M_f M_f'} = \frac{C_{M_i M_i} - C_{M_f M_f'}}{R^6} = \frac{C}{R^6}$$

$$(49) \quad d_{M_i M_i'}^{M_f M_f'} = \frac{D_{0M_i M_i'}^{M_f M_f'}}{R^3} = \frac{1}{R^3} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} e \left(\sum_{M_r'} U_{0M_i M_i'}^{M_f M_f'} \frac{\langle n_r' M_r' | Y_1^m | n_f' M_f' \rangle}{E_{n_i'} + E_{n_i'} - E_{n_f'} - E_{n_r'}} \right. \\ \left. + \sum_{M_s'} U_{0M_i M_i'}^{M_f M_f'} \frac{\langle n_i' M_i' | Y_1^m | n_s' M_s' \rangle}{E_{n_f'} + E_{n_f'} - E_{n_i'} - E_{n_s'}} \right)$$

Dans cette expression, le terme entre crochets se réduit en général à une seule somme en considérant la valeur relative des dénominateurs d'énergie. La première somme $\sum_{M_r'}$ correspond à un processus d'excitation du type de la voie 1, la deuxième $\sum_{M_s'}$ à une excitation selon la voie 2 (fig. 8, cas a et b, chapitre I). Le résultat du calcul des constantes C et d est donné dans l'annexe I pour le cas particulier où le niveau initial de l'atome B est 1S_0 , le niveau final 1D_2 et où intervient un seul niveau intermédiaire (1P_1).

L'expression de la section efficace dans l'aile quasi-statique est obtenue à partir des équations 23', 24, 24' en utilisant les relations (48) et (49).

$$(50) \quad \sigma = \frac{\pi^2 g^2}{9 \hbar g \alpha v} R_X^3 \sum_{\substack{M_i M_i' \\ M_f M_f'}} \frac{\left(D_{0M_i M_i'}^{M_f M_f'} \right)^2}{|C_{M_i M_i'} - C_{M_f M_f'}|}$$

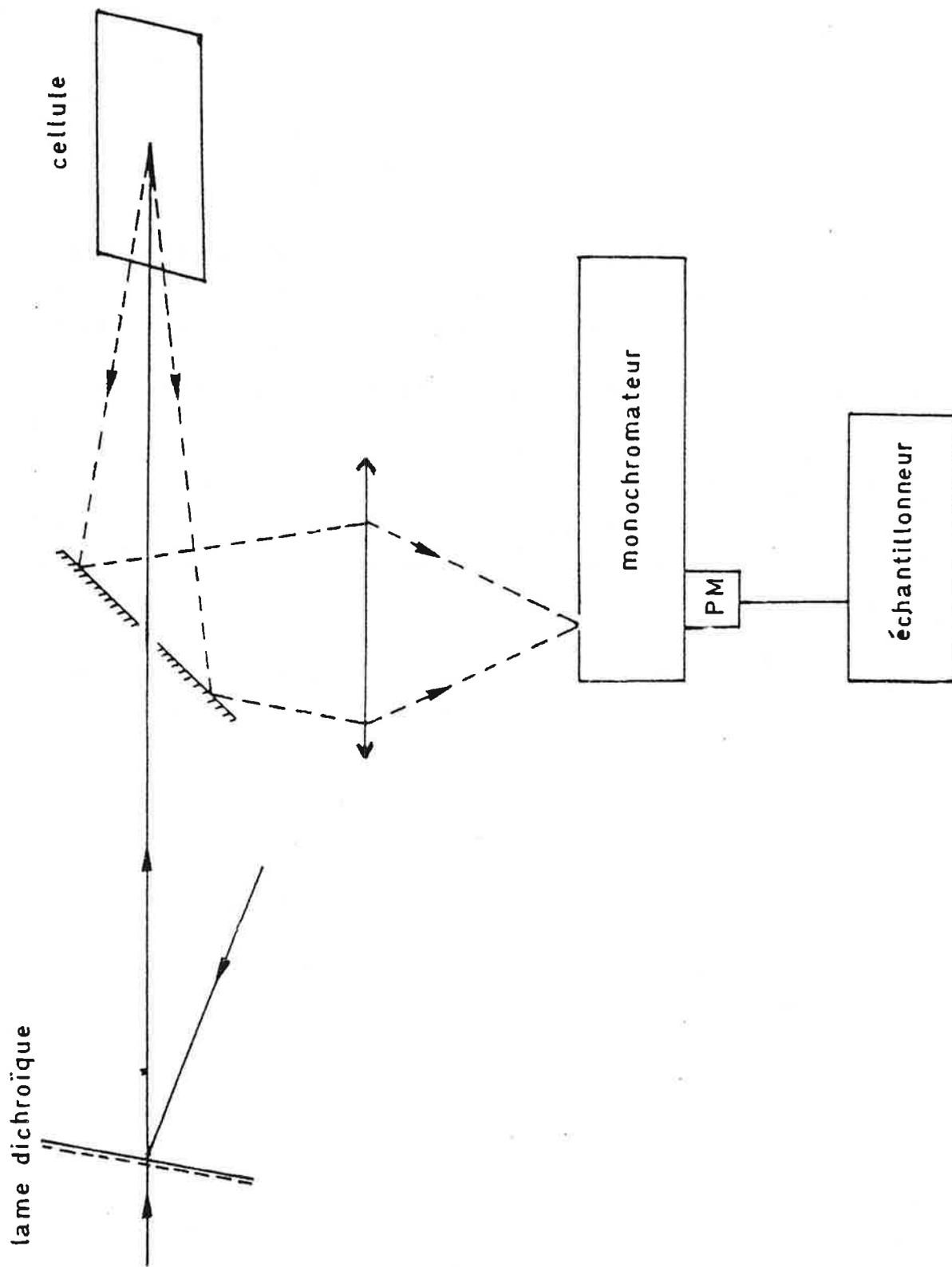
La dépendance de σ en fonction de $\Delta\omega$ se calcule en utilisant l'équation (21) :

$$(51) \quad R_X = \left(\frac{C_{M_i M_i'} - C_{M_f M_f'}}{\hbar \Delta\omega} \right)^{1/6}$$

Typiquement $C_{M_i M_i'} - C_{M_f M_f'}$ est de l'ordre de 10^{-55} erg cm⁶. Pour un désaccord de 40 cm⁻¹ par exemple, R_X vaut 13 Å et les collisions efficaces ont un paramètre d'impact plus petit.

Le sens de l'aile quasistatique qui peut dépendre de la transition entre sous-niveaux considérée, est déterminée par la condition (51) (soit $C\Delta\omega > 0$).

FIGURE 15 : Dispositif expérimental



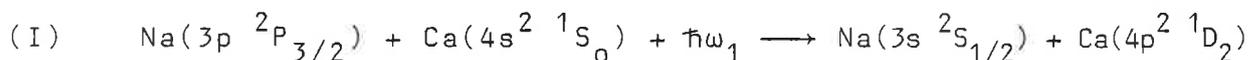
$$(52) \quad \sigma = \frac{\pi^2}{9\hbar V g_\alpha} \xi^2 \frac{1}{|\hbar\Delta\omega|^{1/2}} \sum \frac{\left(D_{0M_i M'_i} \right)^2}{|C_{M_i M'_i} - C_{M_f M'_f}|^{1/2}}$$

Lorsque l'interaction dominante est de nature dipôle-dipôle induit, la théorie précédemment décrite prévoit une décroissance de la section efficace dans l'aile quasistatique en $\Delta\omega^{-1/2}$.

La section efficace au coeur du profil, maximale pour $\Delta\omega = 0$, est décrite par l'équation (34) où $n = 6$ et $p = 3$. Les valeurs des fonctions $L(D,6,3,U_q)$ issues de la référence [4] sont reportées dans la table III de l'annexe II.

2. DETERMINATION EXPERIMENTALE DU PROFIL SPECTRAL DE LA SECTION EFFICACE A HAUTE RESOLUTION (MELANGE SODIUM-CALCIUM)

La collision radiative étudiée est la suivante :



Le processus provoque la désexcitation des atomes de sodium et l'excitation des atomes de calcium vers le niveau $4p^2 \ ^1D_2$.

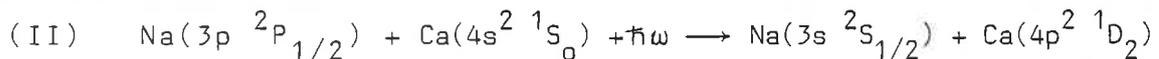
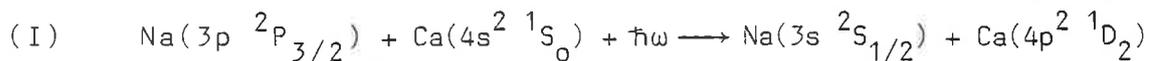
a) Dispositif expérimental

Le montage expérimental simple par ailleurs, est commun à toutes les expériences à l'exception de quelques modifications qui seront précisées dans chaque cas (fig. 15). Il est décrit par exemple dans la référence [76]. Un laser à azote, dont les impulsions ont une durée de 7 ns excite simultanément deux lasers à colorants dont les faisceaux sont superposés et focalisés au centre de la cellule qui contient le mélange des vapeurs et un gaz tampon. La puissance disponible dans la zone active, d'une longueur d'environ 2 cm est de l'ordre de quelques MW/cm². Un laser, de longueur d'onde fixe, prépare les atomes A dans l'état

excité A(i), l'autre est le laser de transfert retardé d'une vingtaine de nanosecondes pour éviter les processus d'excitation multiphotonique directs. Les largeurs de raie sont de l'ordre de $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

Le profil de la section efficace est obtenu en enregistrant les variations de l'intensité de la fluorescence émise du niveau B(f') vers un niveau de plus faible énergie quand on explore un domaine de fréquences centré sur la fréquence de la transition A(i)-B(f'). A cet effet, la fluorescence arrière est collectée par un miroir percé, analysée avec un monochromateur et détectée par un photomultiplicateur. Le signal est ensuite analysé par une détection à porte et enregistré graphiquement.

Dans le cas des collisions radiatives Na-Ca, les densités initiales de sodium et de calcium sont de l'ordre de 10^{15} at/cm^3 , la pression du gaz tampon (Ar) d'une dizaine de torr. Pendant le retard qui sépare les deux impulsions laser, la population initiale du niveau $3p \ ^2P_{3/2}$ du sodium est redistribuée dans les deux niveaux $3p \ ^2P$. Des mesures ont montré que les populations de ces deux niveaux, au moment où le laser de transfert induit la collision radiative, sont dans le rapport de leurs poids statistiques. Deux processus, notés I et II, contribuent donc au signal:



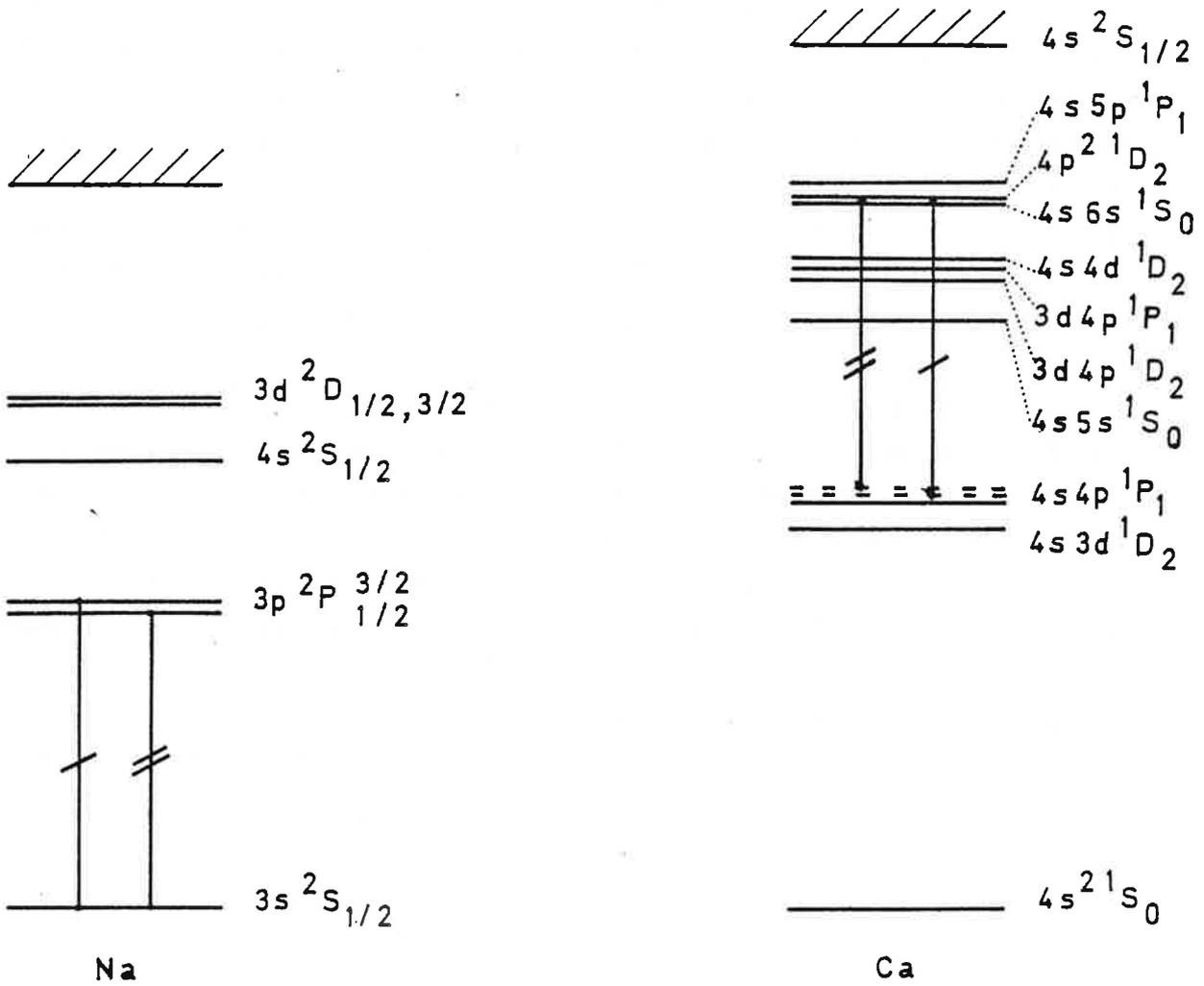
b) Le système

L'énergie des deux niveaux virtuels qui correspondent à une absorption à deux photons dans l'atome de calcium (atome B) est la suivante :

$$E_1 = E[\text{Na}(3p \ ^3P_{1/2})] \quad \text{voie 1 (fig. 8)}$$

$$E_2 = E[\text{Ca}(4p^2 \ ^1D_2)] - E[\text{Na}(3p \ ^2P_{1/2})] \quad \text{voie 2 (fig. 8)}$$

FIGURE 16 : Schéma de niveaux atomiques



Le schéma des niveaux atomiques (fig. 16) montre que le niveau de l'atome de calcium d'énergie la plus proche de E_1 est le niveau $4s3d \ ^1D_2$, distant de 4876 cm^{-1} correspondant à une interaction dominante dipôle-quadrupôle induit. Le niveau suivant est le $4s4p \ ^1P_1$ présentant un écart en énergie de 6679 cm^{-1} . Par contre l'énergie du niveau $4s4p \ ^1P_1$ est très voisine de E_2

$$E_2 - E(4s4p \ ^1P_1) = 94,2 \text{ cm}^{-1}$$

Les écarts en énergie entre E_2 et les autres niveaux du calcium sont supérieurs à 2000 cm^{-1} . Le modèle qui permet de décrire le mécanisme d'une telle collision radiative est donc le suivant : absorption par l'atome de calcium d'un photon de fréquence $\frac{E_2}{h}$ et d'un photon virtuel fourni au cours de la collision par le transfert d'énergie collisionnel avec l'atome de sodium dans l'état excité $3p \ ^2P_{3/2}$, selon le chemin d'excitation de la voie 2 (fig. 8, chapitre I). L'interaction dominante, qui détermine la forme des courbes de potentiel et qui induit le dipôle de la transition, est de nature dipôle-dipôle. Elle est relative à l'interaction des dipôles permanent et induit des atomes oscillant sur les transitions $\text{Na}(3s \ ^2S_{1/2} - 3p \ ^2P_{3/2})$ et $\text{Ca}(4s4p \ ^1P_1 - 4p^2 \ ^1D_2)$. La contribution à la section efficace du processus d'interaction dipôle-dipôle pour d'autres transitions est négligeable devant la précédente d'après la valeur des écarts en énergie, de même que la contribution des interactions de nature dipôle-quadrupôle. Le système permet donc de comparer les résultats théoriques et expérimentaux dans un cas où la nature de l'interaction à longue portée est bien connue.

Son intérêt réside également dans le fait que le chemin d'excitation le plus probable est celui de la voie 2. La théorie prévoit un profil universel de l'aile quasistatique pour une interaction donnée, ce qui peut être testé en comparant la loi expérimentale de variation de l'aile quasistatique obtenue dans le cas présent à celle observée pour des collisions radiatives dans le mélange europium-strontium où l'interaction est de même nature mais qui utilisent préférentiellement l'autre chemin

FIGURE 17 : Courbes de potentiel des niveaux moléculaires pour les réactions I et II

$$U(R) = E + E' - \frac{C_{MM'}}{R^6}$$

Pour les états finals, les symboles sont les suivants :

- ▲ : $M_f = \pm 1/2, M_i = 0, \dots : M_f = \pm 1/2, M_i = \mp 1, 0 : M_f = \pm 1/2, M_i = \pm 1$
- × : $M_f = \pm 1/2, M_i = \mp 2, + : M_f = \pm 1/2, M_i = \pm 2.$

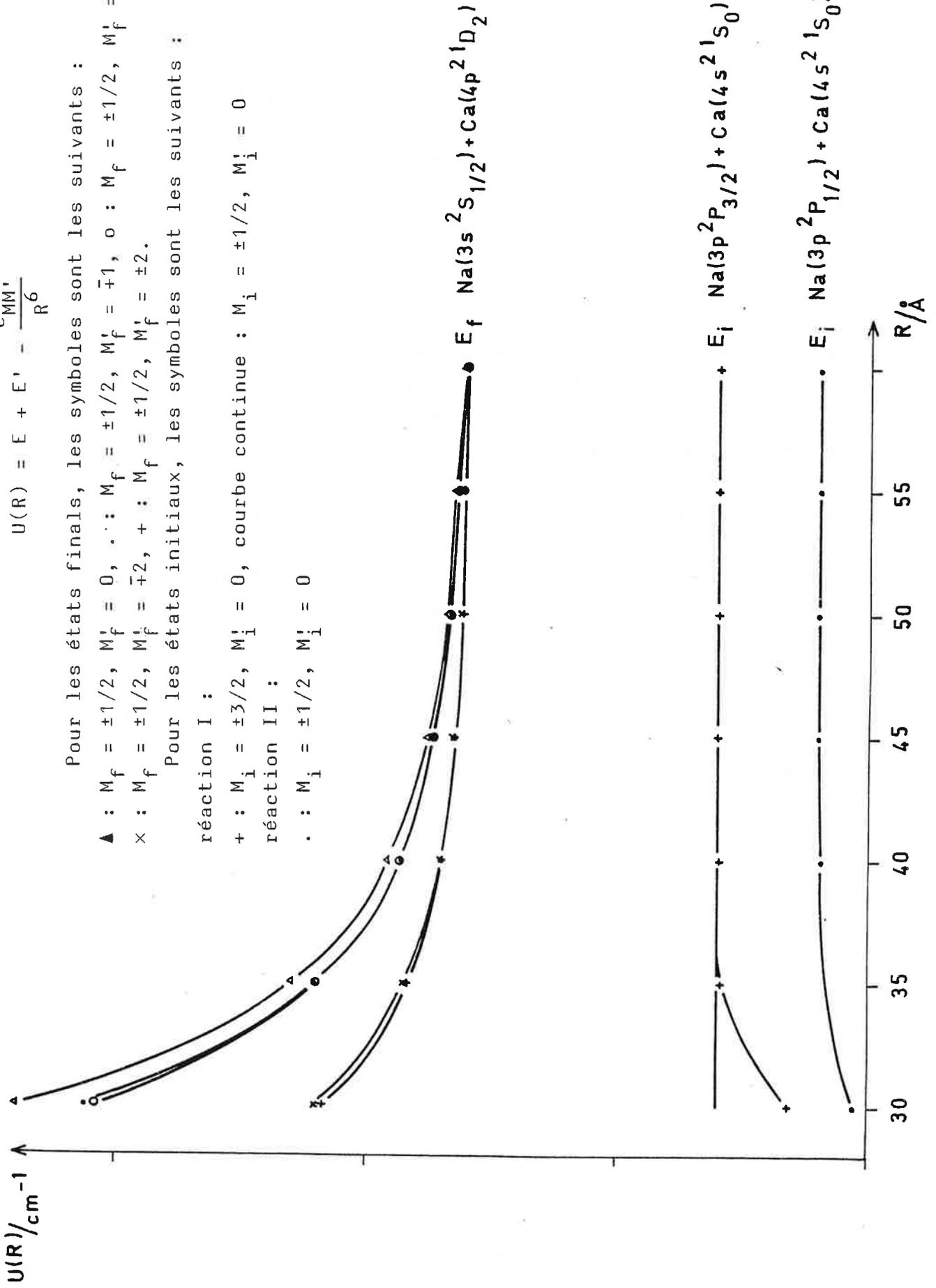
Pour les états initiaux, les symboles sont les suivants :

réaction I :

- + : $M_i = \pm 3/2, M_i = 0, \text{ courbe continue} : M_i = \pm 1/2, M_i = 0$

réaction II :

- . : $M_i = \pm 1/2, M_i = 0$

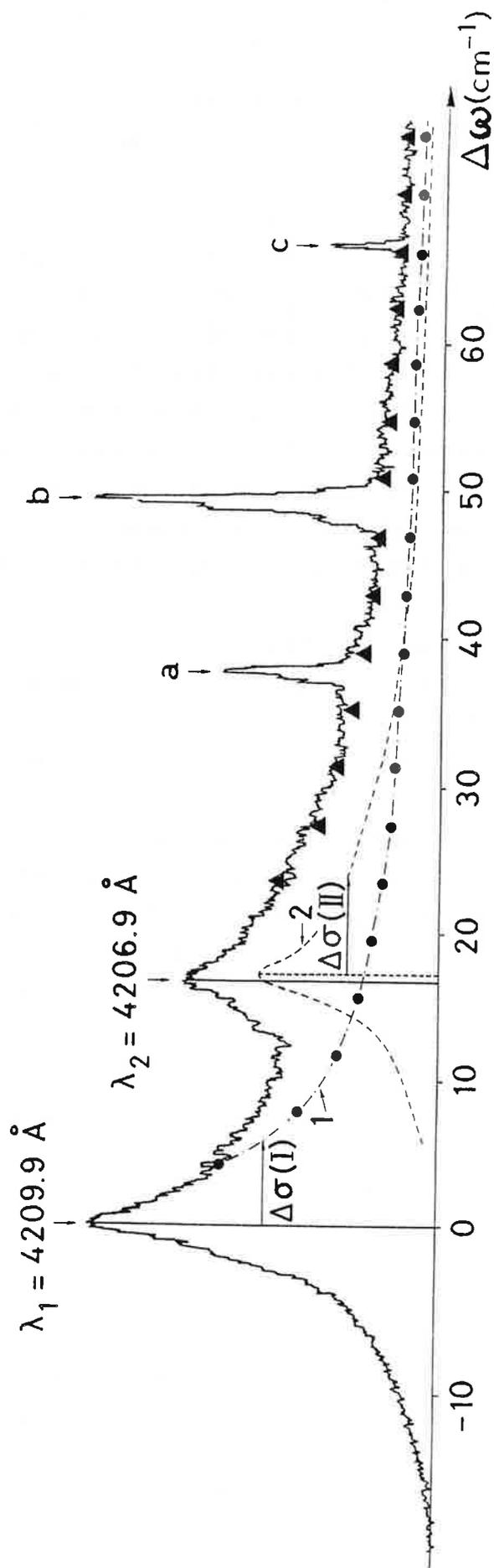


[voie 1]. Les auteurs ont alors montré une divergence entre la loi expérimentale $\Delta\omega^{-0,75}$ et la prédiction théorique $\Delta\omega^{-0,5}$ [77]. Les énergies des niveaux de la quasimolécule sont calculées à partir de l'équation (47). Les niveaux initiaux de la réaction (I) au nombre de quatre sont construits à partir des états isolés $\text{Na}(3p^2P_{3/2})-\text{Ca}(4s^2^1S_0)$. Dans l'expression (47) la sommation porte sur les niveaux dégénérés $3s^2S_{1/2}$ du sodium ($n_r M_r$) et elle se réduit au seul niveau $4s4p^1P_1$ du calcium. Le dénominateur d'énergie est égal à la différence des énergies des niveaux $4s4p^1P_1$ du calcium et $3p^2P_{3/2}$ du sodium. Les constantes $C_{M_i M_i'}$ sont nulles pour les niveaux construits à partir des sous-niveaux $M_i = \pm 3/2$. Elles sont positives quand $M_i = \pm 1/2$. Leurs valeurs calculées d'après les équations données dans l'annexe I sont reportées dans la table IV de l'annexe II. Pour le processus II, les niveaux initiaux sont au nombre de 2. Les mêmes niveaux interviennent dans la sommation (équ. 47), le dénominateur d'énergie correspond à la différence $E(4s4p^1P_1)-E(3p^2P_{1/2})$ et les constantes sont également positives (table V, annexe II). Les dix niveaux finals construits à partir des niveaux $3s^2S_{1/2}$ du sodium et $4p^2^1D_2$ du calcium sont communs aux deux processus. La sommation sur les états intermédiaires concerne les niveaux $3p^2P_{3/2,1/2}$ du sodium et $4s4p^1P_1$ du calcium, ce qui détermine la valeur du dénominateur d'énergie. Le résultat du calcul est donné dans la table IV et montre que les niveaux finals moléculaires sont deux à deux dégénérés et qu'ils sont déplacés vers les grandes énergies ($C_{M_f M_f'} < 0$). Les courbes de potentiel correspondantes sont représentées sur la figure 17. D'après ce modèle, l'aile quasistatique correspond aux fréquences du laser de transfert, supérieures à la fréquence de la transition interdite $E(3p^2P_J)-E(4p^2^1D_2)$ ($\Delta\omega > 0$).

c) Résultats

Le profil présente deux maximums et une dissymétrie prononcée du côté des grandes fréquences $\omega > \omega_0$ (fig. 18). Les

FIGURE 18 : Profil expérimental de la section efficace de collisions radiatives (mélange sodium-calcium)



- a : raie non identifiée.
- b,c : absorption à deux photons vers le niveau $\text{Na}(14s \ ^2S_{1/2})$ à partir des niveaux $\text{Na}(3p \ ^2P_{3/2})$ (b) et $\text{Na}(3p \ ^2P_{1/2})$ (c).

résultats observés montrent que les maximums correspondent aux fréquences des transitions interatomiques ($3p^2 P_{3/2} - 4p^2 \ ^1D_2$) et ($3p^2 P_{1/2} - 4p^2 \ ^1D_2$) et donc aux signaux des réactions I et II respectivement. L'analyse du profil, qui suppose que les deux réactions sont indépendantes et que leurs effets s'ajoutent, conduit aux résultats suivants. Le rapport des intensités au sommet $\sigma_I(0)/\sigma_{II}(0)$ est très voisin de 2 ($\pm 0,3$). Les largeurs des deux signaux sont $5,9 \text{ cm}^{-1}$ ($\pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$) et 7 cm^{-1} ($\pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$). La décroissance de l'intensité du signal dans les ailes quasi-statiques est plus rapide que la prévision théorique $(\Delta\omega)^{-0,5}$ et elle est bien représentée par une variation $(\Delta\omega)^{-0,8}$.

L'accord entre les lois expérimentales, observées dans le cas des collisions radiatives Eu-Sr et Na-Ca pour lesquelles l'interaction dominante est de même nature, mais le chemin d'excitation différent, confirme la prédiction d'un profil universel de la section efficace dans la région quasistatique.

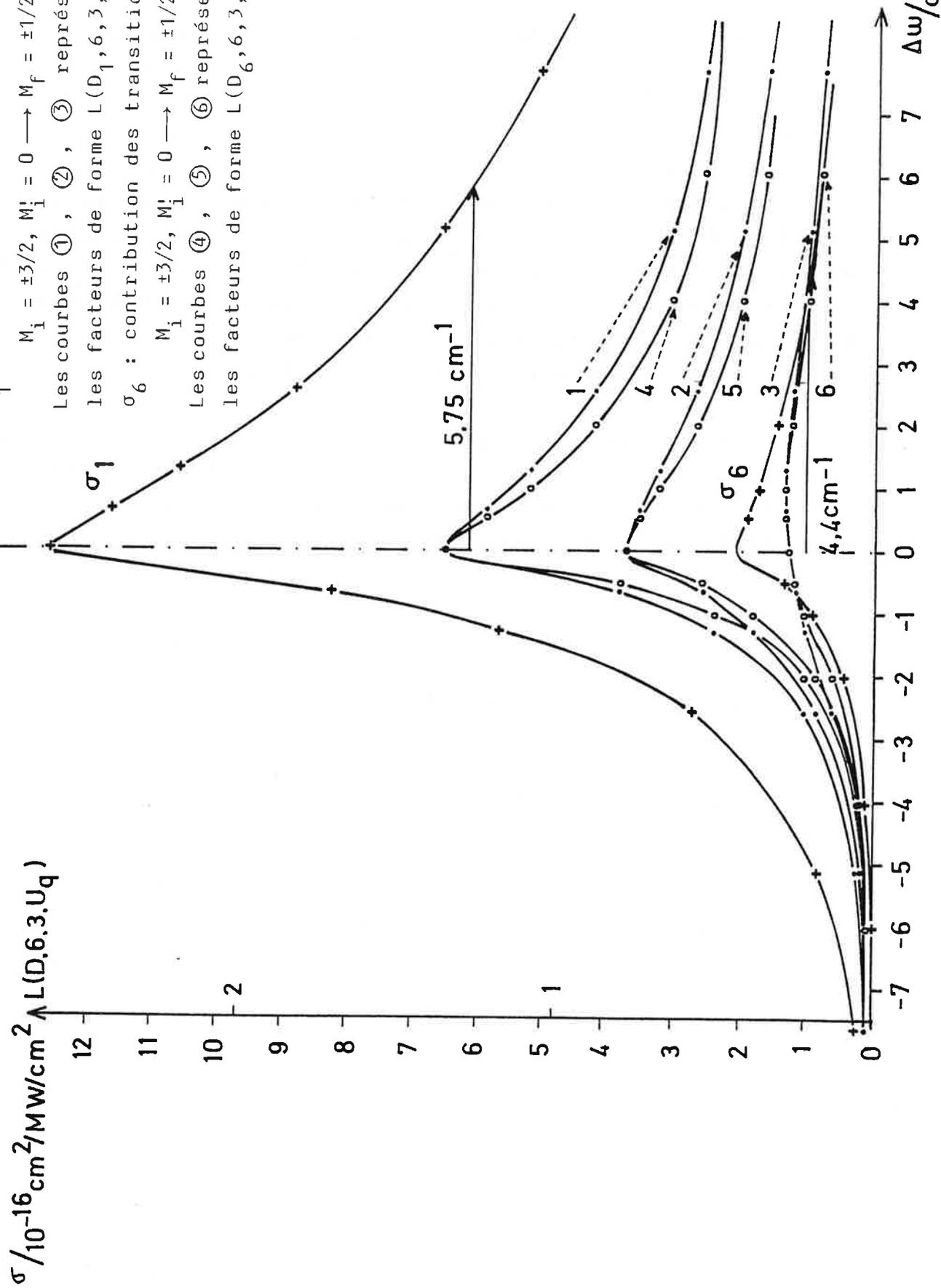
En utilisant un potentiel moyen pour les sous-niveaux MM', on peut calculer le rayon de Weisskopf (éq. 5) relatif aux collisions radiatives Na-Ca pour lesquelles $v_0 = 1,13 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ dans les conditions expérimentales :

$$\rho_w = 27 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

La figure 9 (chapitre I) montre qu'à chaque fréquence $\omega > \omega_0$ du photon qui assiste la réaction, correspond un point de croisement unique R_X entre énergies non perturbées. R_X vaut $21 \overset{\circ}{\text{Å}}$ pour $\Delta\omega = 10 \text{ cm}^{-1}$, $16 \overset{\circ}{\text{Å}}$ pour $\Delta\omega = 50 \text{ cm}^{-1}$. Dans ce domaine de distances internucléaires l'approximation la moins rigoureuse est celle du développement multipolaire du potentiel $U(R)$ dont on n'a, par ailleurs, retenu que le terme dominant. Néanmoins, l'introduction des termes supplémentaires du développement de $U(R)$ ne permettent pas d'interpréter la loi $\Delta\omega^{-0,8}$.

Le calcul des énergies moléculaires ne tient pas compte de l'interaction qui correspond à l'échange d'électrons entre les deux centres atomiques qui devient importante dans la région où

FIGURE 19 : Contributions à la section efficace totale de transitions entre sous-niveaux différents



σ_1 : contribution des transitions

$$M_i = \pm 3/2, M_f = 0 \rightarrow M_f = \pm 1/2, M_f = \pm 2$$

Les courbes ①, ②, ③ représentent

les facteurs de forme $L(D_1, 6, 3, U_{q=-1, 0, 1})$.

σ_6 : contribution des transitions

$$M_i = \pm 3/2, M_f = 0 \rightarrow M_f = \pm 1/2, M_f = 0$$

Les courbes ④, ⑤, ⑥ représentent

les facteurs de forme $L(D_6, 6, 3, U_{q=-1, 0, 1})$.

les fonctions d'onde électroniques commencent à se recouvrir. Cette interaction intervient de façon non négligeable dans le calcul des termes moléculaires pour des distances internucléaires inférieures à 15 Å dans les collisions entre atomes alcalins [78,79]. Son effet se traduit par l'existence de croisements de niveaux entre des configurations d'énergie proche, ce qui permet, par exemple, de comprendre l'origine des grandes valeurs des sections efficaces mesurées dans les processus d'énergie pooling. Dans le domaine de distances 10-15 Å, des méthodes asymptotiques permettent de déterminer, de façon analytique les potentiels d'interaction d'échange pour deux atomes à un électron de valence [80,81]. Le calcul étendu au cas des atomes à plusieurs électrons de valence, dans des états S ou P [82], reste complexe dans le cas de deux atomes différents, et la correction à la loi $\Delta\omega^{-0,5}$ introduite par l'interaction d'échange ne peut être obtenue simplement.

d) Comparaison théorie-expérience

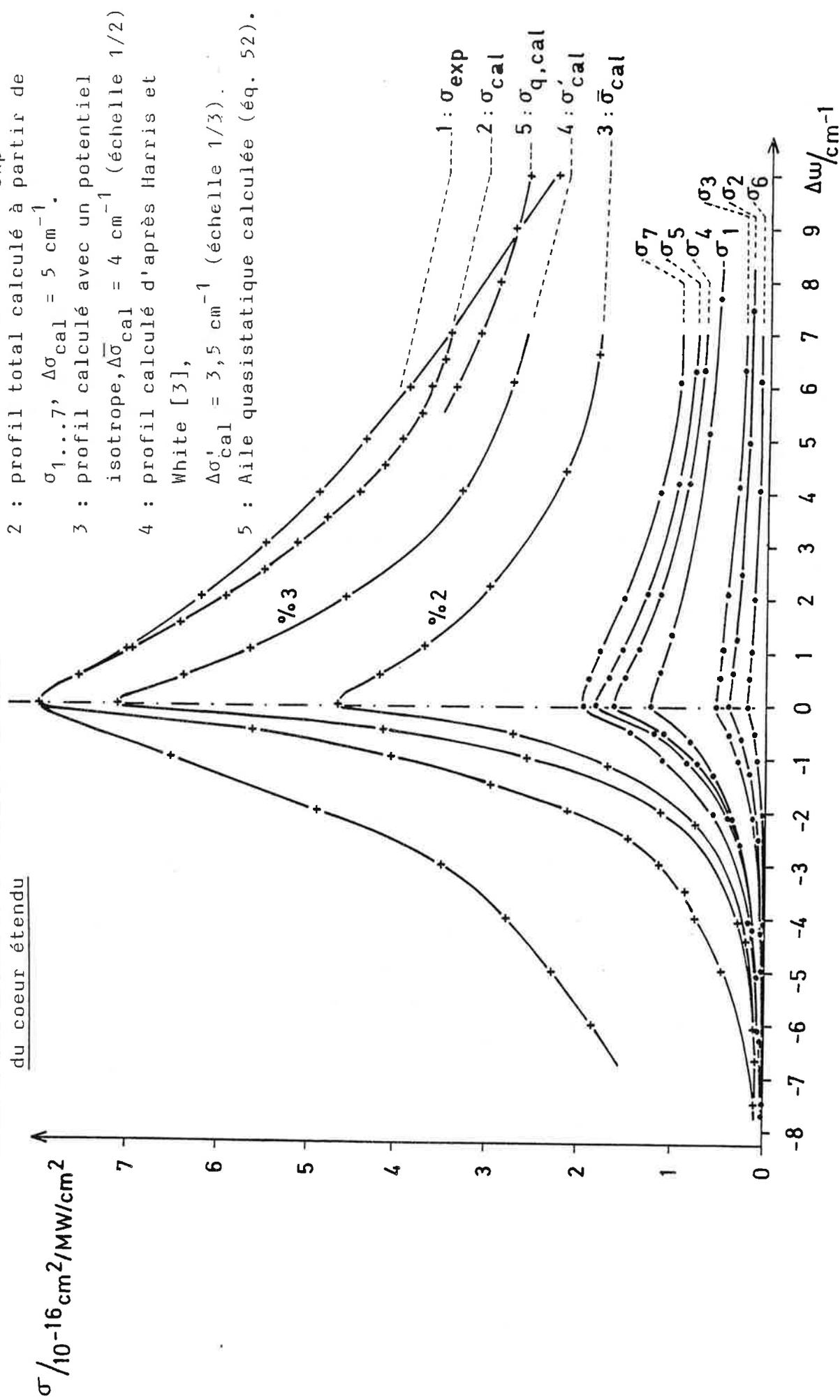
1. Coeur étendu

L'analyse concerne le processus I, pour lequel un meilleur rapport signal sur bruit est obtenu. La section efficace du profil dans cette région est décrite par l'équation (34) et sous une forme approchée par l'équation (37), qui permet compte tenu des relations (39) et (40) de comparer les calculs proposés par Holstein et Gallagher, Yakovlenko, Harris et White [4,6,3]. Le calcul des quarante éléments de matrice dipolaire $D_{M_f M_i}^{M_f M_i}$ utilise les résultats de l'annexe I. La valeur des dix-huit éléments non nuls est reportée dans la table VI (annexe II). Dix d'entre eux sont nuls de façon évidente dans le cas d'une interaction dipôle-dipôle et correspondent aux niveaux de nombres quantiques:

$$\begin{array}{l}
 M_i = -3/2 \quad M_i' = 0 \quad M_f = 1/2 \quad M_f' = -2, -1, 0, 1, 2 \\
 \text{et} \quad M_i = 3/2 \quad M_i' = 0 \quad M_f = -1/2 \quad M_f' = -2, -1, 0, 1, 2.
 \end{array}$$

La table IV montre qu'il existe, compte tenu de la symétrie du

FIGURE 20 : Comparaison entre le profil expérimental
 et les profils calculés dans la région
 du coeur étendu



problème, sept valeurs distinctes de la constante $C = C_{M_i M_{i'}} - C_{M_f M_{f'}}$ qui détermine la largeur du profil pour chaque contribution. Les contributions partielles à la section efficace, regroupées en sept termes dans les tables VII et VIII, sont calculées en fonction du désaccord en fréquence $\Delta\omega$ exprimé en cm^{-1} . La figure 19 illustre la déformation du profil en fonction de la transition entre sous-niveaux considérée. Les courbes montrent les variations de la section efficace pour les contributions σ_1 et σ_6 . Il n'y a pas de profil universel dans la région du coeur étendu où la largeur varie d'une contribution à l'autre.

Le profil total est reconstitué graphiquement en additionnant les différentes contributions (fig. 20 courbe ②). Il est en bon accord avec la courbe expérimentale (courbe ①), normalisée au sommet à la valeur calculée $8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{MW} / \text{cm}^2$. La largeur expérimentale ($(5,9 \pm 0,4) \text{ cm}^{-1}$) est légèrement supérieure à la valeur calculée (5 cm^{-1}) qui correspond à une durée effective de la collision d'une picoseconde. Dans la région du centre pour laquelle $\Delta\omega$ est négatif, le désaccord est plus prononcé. Il provient en partie, de la largeur de raie du laser de transfert qui n'est plus négligeable devant la largeur calculée du profil.

Sur ce graphique est également représenté le profil déduit de l'expression approchée de la section efficace (éq. 37), où la dégénérescence des niveaux est négligée (courbe ③). Les potentiels isotropes (modèle de Yakovlenko [6]) se déduisent des expressions suivantes (éq. III 16 réf. [82]).

$$\bar{\sigma}_{ff'} = \sum_{J=1/2, 3/2} \frac{4 S(3p^2 P_J \rightarrow 3s^2 S_{1/2}) S(4p^2^1 D_2 \rightarrow 4s4p^1 P_1)}{3(2J_{f'}+1) \left(E(4p^2^1 D_2) - E(4s4p^1 P_1) - E(3p^2 P_J) \right)}$$

$$\bar{\sigma}_{ii'} = \frac{4 S(3p^2 P_{3/2} \rightarrow 3s^2 S_{1/2}) S(4p^2^1 D_2 - 4s4p^1 P_1)}{3(2J_i+1) \left(E(3p^2 P_{3/2}) - E(4s4p^1 P_1) \right)}$$

et $J_{f'} = 2, \quad J_i = 3/2$

S désigne les forces des raies, dont les valeurs sont celles de la référence [84].

$$\bar{C} = C_{ff'} - C_{ii'} = 1,80 \cdot 10^{-55} \text{ erg.cm}^6$$

L'intensité au sommet de la section efficace voisine de $9,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{MW}/\text{cm}^2$ est comparable à celle du calcul précédent, mais la largeur (4 cm^{-1}) s'écarte sensiblement de la valeur expérimentale et l'accord des courbes ① et ③ est moins satisfaisant.

La comparaison avec le calcul proposé par Harris et White nécessite le calcul des opérateurs C_3 et C_6 (éq. 5a et 5b, référence [3]), puis se ramène au calcul précédent à partir de l'équation (39). Dans le cas présent, les expressions de C_3 et C_6 sont les suivantes :

$$C_3 = \frac{\xi}{9} \frac{\sqrt{S(3p^2 P_J - 3s^2 S_{1/2}) S(4s^2 \ ^1S_0 - 4s4p \ ^1P_1) S(4s4p \ ^1P_1 - 4p^2 \ ^1D_2)}}{[E(4p^2 \ ^1D_2) - E(4s4p \ ^1P_1) - E(3p^2 P_{3/2})]}$$

$$C_6 = \frac{4 S(3p^2 P_J - 3s^2 S_{1/2}) S(4s4p \ ^1P_1 - 4p^2 \ ^1D_2)}{27 [E(4p^2 \ ^1D_2) - E(4s4p \ ^1P_1) - E(3p^2 P_{3/2})]}$$

soit

$$|C_3|^2 = 1,86 \cdot 10^{-76} \times \xi^2 \text{ c.g.s}$$

$$C_6 = 2,69 \cdot 10^{-55} \text{ erg.cm}^6$$

Le profil est représenté par la courbe ⑤ de la figure 20. Il est nettement plus fin (largeur $3,5 \text{ cm}^{-1}$) que le profil observé expérimentalement. Ce calcul conduit à une valeur de la section efficace au sommet de $2,1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{MW}/\text{cm}^2$ plus élevée que les précédentes.

La comparaison des quatre résultats (courbes ① ② ③ ④) montre que l'allure générale du profil dans la région étendue du coeur est convenablement décrite par les modèles simples (courbes ③ et ④) mais qu'une analyse plus fine de la raie nécessite de prendre en compte la dégénérescence des niveaux (courbe ①).

La valeur de la section efficace au sommet déduite d'un calcul d'absorption à deux photons dans l'atome de calcium, obtenue en prenant la moyenne de l'équation (7) sur la distribution

des vitesses est $7,9 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{MW}/\text{cm}^2$, en excellent accord avec la valeur calculée $8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{MW}/\text{cm}^2$.

L'équation (38) permet également de calculer une valeur approchée de la largeur $\Delta\sigma$ du profil, quand \bar{D} est égal à l'unité.

$$\Delta\sigma \left(\frac{\bar{C}}{\hbar\nu_0} \right)^{1/5} / \nu_0 = \Delta\sigma\tau_c = 1$$

Le rapport des largeurs des profils des processus I et II est donné par la relation :

$$\frac{\Delta\sigma_{(II)}}{\Delta\sigma_{(I)}} = \left(\frac{\bar{C}_I}{\bar{C}_{II}} \right)^{1/5}$$

où \bar{C} correspond à la partie isotrope du potentiel.

$$\bar{C}_I = 1,80 \cdot 10^{-55} \text{ erg.cm}^6$$

$$\bar{C}_{II} = 0,76 \cdot 10^{-55} \text{ erg.cm}^6$$

et
$$\frac{\Delta\sigma_{(II)}}{\Delta\sigma_{(I)}} = 1,19$$

Cette valeur est en très bon accord avec la valeur expérimentale ($1,2 \pm 0,2$).

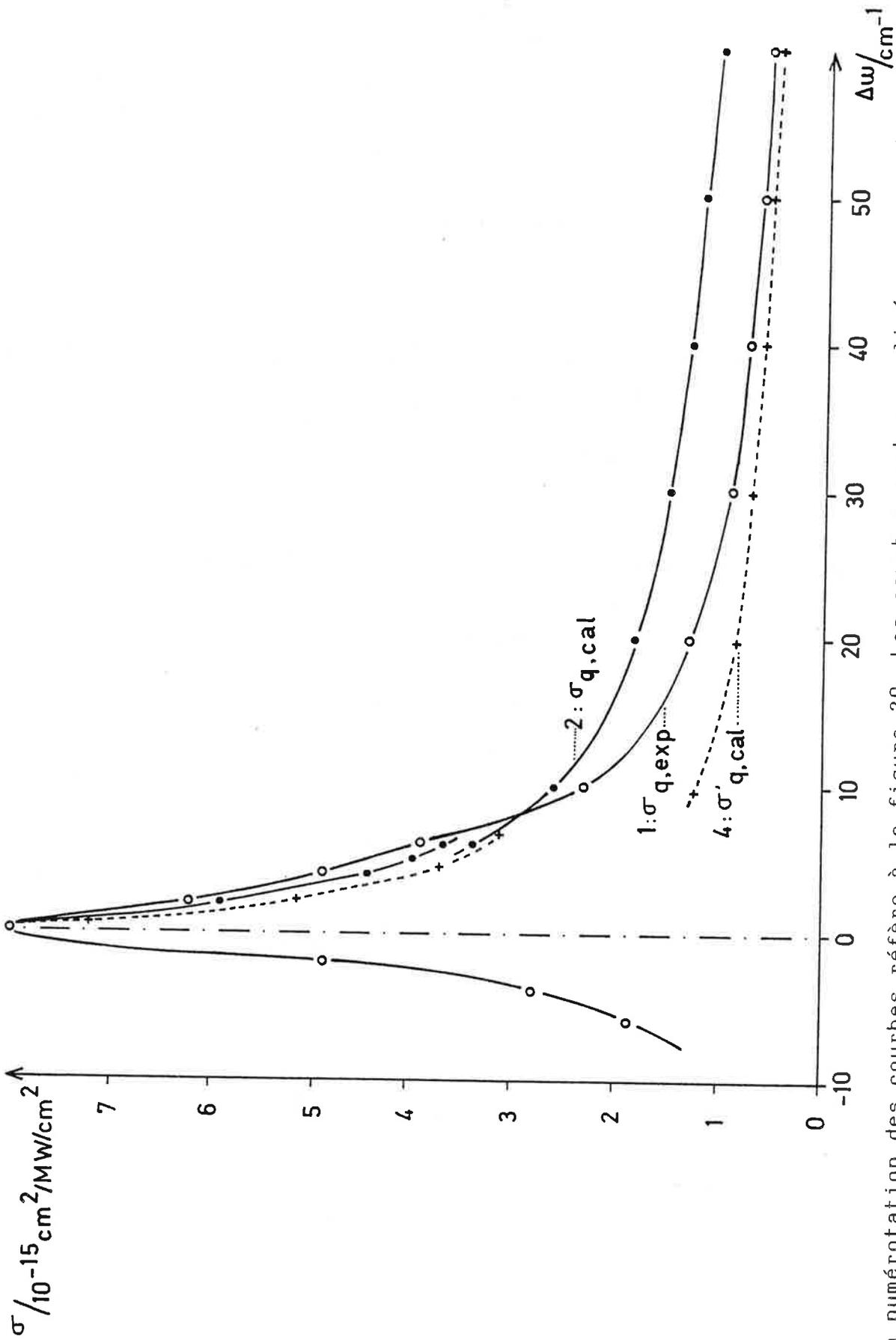
De l'équation (37), il est possible de déduire le rapport des intensités au sommet :

$$\frac{\bar{\sigma}_I}{\bar{\sigma}_{II}} = \left(\frac{\bar{C}_{II}}{\bar{C}_I} \right)^{2/5} \frac{g_{\alpha II}}{g_{\alpha I}} \frac{\left| \sum D_{oM_i M'_i}^{IM_f M'_f} \right|^2}{\left| \sum D_{oM_i M'_i}^{IIM_f M'_f} \right|^2}$$

Expérimentalement, on mesure une quantité proportionnelle à $\sigma N[A(i)]N[B(i')]$ où N désigne les densités atomiques dans les niveaux initiaux. Les quantités à comparer sont donc

$$K = \frac{I_1}{I_2} \frac{N(3p^2 P_{1/2})}{N(3p^2 P_{3/2})} \text{ d'une part et } \frac{\bar{\sigma}_I}{\bar{\sigma}_{II}} \text{ de l'autre. } I_1 \text{ et } I_2 \text{ sont}$$

FIGURE 21 : comparaison entre le profil expérimental et les profils calculés dans leur ensemble



La numérotation des courbes réfère à la figure 20. Les courbes sont normalisées au sommet.

les intensités au sommet pour les processus I et II. L'accord entre la mesure ($K = 1 \pm 0,3$) et le calcul ($\frac{\sigma_I}{\sigma_{II}} = 1,06$) est très satisfaisant.

2. Aile quasistatique

La valeur absolue de la section efficace dans l'aile quasistatique est déduite de l'équation (52) :

$$\sigma_{q,cal} = \frac{8,4 \cdot 10^{-15}}{[\Delta\omega(\text{cm}^{-1})]^{1/2}} \quad (\text{cm}^2/\text{MW}/\text{cm}^2)$$

La courbe correspondante est tracée sur la figure 20 dans la région $\tau_c^{-1} < \Delta\omega < 2\tau_c^{-1}$ (courbe ⑤). Le raccordement entre le profil obtenu en utilisant l'approximation quasistatique et celui calculé numériquement dans la région étendue (courbe ②) est correct.

Le profil dans son ensemble est décrit sur la figure 21. La numérotation des courbes est identique dans les figures 20 et 21. Dans l'aile quasistatique, le calcul proposé par Harris et White conduit à l'expression :

$$\sigma' = \frac{10^{-14}}{[\Delta\omega(\text{cm}^{-1})]^{1/2}} \quad (\text{cm}^2/\text{MW}/\text{cm}^2)$$

La divergence des courbes ① et ④ est moins prononcée, en valeur absolue, que celle des courbes ① et ③.

La valeur du champ critique (éq. 42), pour le processus I correspond à un flux de 20 MW/cm². Un signal sur bruit satisfaisant est obtenu pour des flux voisins de 5 à 10 MW/cm². Cette valeur n'est pas très petite par rapport à la valeur critique. Ceci peut, en partie, expliquer le désaccord entre les valeurs des sections efficaces dans l'aile quasistatique, mais ne permet pas de comprendre la divergence des lois de décroissance en fonction de $\Delta\omega$.

e) Inversion de population au cours d'une collision radiative

Au cours d'une collision radiative s'opère un transfert rapide et sélectif d'énergie. Il peut conduire à une inversion de population entre le niveau final excité B(f') et un niveau d'énergie inférieure B(r'), différent du niveau initial. Si la transition B(f')-B(r') est permise, une émission cohérente peut être observée.

On considère le cas a de la figure 8, avec des transitions i-f, i'-r' et r'-f' dipolaires électriques. Pendant la durée de l'impulsion de transfert, l'évolution temporelle de N_i et $N_{f'}$ peut être déduite du système d'équations couplées aux populations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_i}{dt} = -\sigma V(N_i N_{i'} - N_f N_{f'}) - \frac{N_i}{\tau_i^*} \\ \frac{dN_{f'}}{dt} = \sigma V(N_i N_{i'} - N_f N_{f'}) - \frac{N_{f'}}{\tau_{f'}^*} \end{array} \right.$$

σ est la section efficace de la collision radiative, proportionnelle à I , V est la vitesse relative des atomes et τ_i^* , $\tau_{f'}^*$, les durées de vie effectives des niveaux correspondants. Les populations résultent de la balance entre le processus direct de collision radiative, le processus inverse induit par le champ et la désexcitation radiative, tant que le champ est présent. On néglige dans ce calcul le transfert direct lent du niveau A(i) vers le niveau B(r'). Pour obtenir un ordre de grandeur de la population dans l'état final $N_{f'}$, on fait l'hypothèse que τ_i^* et $\tau_{f'}^*$ sont égaux, ce qui est raisonnable compte-tenu de l'emprisonnement de radiation qui correspond à une augmentation de la durée effective des atomes dans le niveau i. Dans ces conditions, le système d'équations admet une solution analytique et $N_{f'}$ s'exprime en fonction des populations totales N_A et N_B des atomes A et B par la relation :

$$N_{f'}(t) = \frac{N_B N_i(t=0)}{N_A + N_B} \left(1 - e^{-\sigma V(N_A + N_B)t} \right) e^{-t/\tau^*}$$

où $\tau^* = \tau_i^* = \tau_{f'}^*$,

A l'issue du processus de collisions radiatives, la population de l'état final f' est :

$$N_{f'}(\tau) = \frac{N_B N_i(t=0)}{N_A + N_B} \left(1 - e^{-\sigma V (N_A + N_B) \tau} \right) e^{-\tau/\tau^*}$$

où τ désigne la durée de l'impulsion laser. $N_{f'}(\tau)$ peut être calculé en utilisant des valeurs des constantes compatibles avec celles déduites des expériences de collisions radiatives dans les mélanges sodium-calcium et europium-strontium (chapitre IV et réf. [77]).

$$V \approx 10^5 \text{ cm s}^{-1}, \quad N_A = N_B = 10^{15} \text{ at/cm}^3, \quad N_i(t=0) = 10^{14} \text{ at/cm}^3$$

$$\frac{1}{\tau^*} \approx 2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}, \quad \tau \approx 10^{-8} \text{ s}, \quad \sigma = 0,5 \cdot 10^{-14} \times I \text{ cm}^2 \text{ (I en MW/cm}^2\text{)}$$

Pour un flux de 1 MW/cm², on trouve une population dans le niveau final f' de l'ordre de 2.10¹¹ at/cm³.

On calcule de la même manière le transfert direct d'excitation du niveau i de l'atome A, vers le niveau r' de l'atome B. Initialement le niveau r' est vide et on néglige le transfert de B(r') vers A(i).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_i}{dt} = -N_i N_{i'} QV - \frac{N_i}{\tau_i^*} \\ \frac{dN_{r'}}{dt} = +N_i N_{i'} QV - \frac{N_{r'}}{\tau_{r'}^*} \end{array} \right.$$

où Q est la section efficace du processus. En supposant comme précédemment que τ_i^* et $\tau_{r'}^*$, ont la même valeur, l'évolution de la population du niveau r' de l'atome B se met sous la forme :

$$N_{r'} = N_i(t=0) e^{-t/\tau^*} \left(1 - e^{-N_{i'}(t,0) QV t} \right)$$

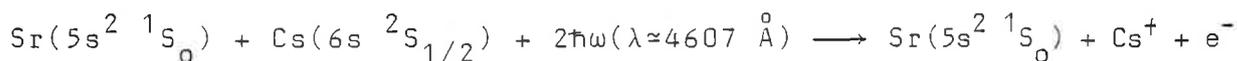
A l'issue de processus de collisions radiatives, la population du niveau r' de B prend la valeur :

$$N_{r'}(\tau') = N_i(t=0)e^{-\tau'/\tau^*} \left(1 - e^{-N_i(t=0)QV\tau'} \right)$$

τ' tient compte de la durée de l'impulsion laser et du retard entre le laser de transfert et le laser de préparation. Un ordre de grandeur de la section efficace de transfert est 10^{-15} cm². En utilisant les valeurs précédentes des autres constantes, on trouve une population du niveau r' proche également de $2 \cdot 10^{11}$ at/cm³, comparable à la population du niveau f' pour un flux modéré (1 MW/cm²). La section efficace du processus de collision radiative augmente avec la valeur du flux et il en est de même de la population $N_{f'}$. Dans ces conditions, dès que le flux atteint quelques mégawatts par centimètre carré, une inversion de population est créée entre les niveaux f' et r' de l'atome B. On observe alors de larges fluctuations du signal de la fluorescence issue du niveau f' , caractéristiques d'une émission cohérente. Le rapport signal sur bruit est détérioré et le profil est déformé. Il est parfois difficile de s'affranchir de cet effet qui est inhérent au processus étudié.

3. CAS PARTICULIER DE L'IONISATION INDUITE PAR LASER (MELANGE CESIUM-STRONTIUM)

Le processus étudié est décrit par la réaction :



Il correspond à une ionisation à deux photons de l'atome de césium, sous l'effet de collisions radiatives avec l'atome de strontium. Plus précisément, dans le domaine de fréquences considéré, l'atome de césium peut être ionisé par une absorption à deux photons (trois photons sont nécessaires à l'ionisation de l'atome de strontium), et le signal attendu se traduit par une augmentation de la section efficace d'ionisation à deux photons quand la fréquence du champ est voisine de la fréquence de la transition de résonance de l'atome de strontium ($5s^2 \ ^1S_0 - 5s5p \ ^1P_1$). Sous l'action du champ, les atomes de strontium sont excités dans un niveau virtuel proche du niveau $5s5p \ ^1P_1$. Au cours d'une col-

FIGURE 22 : Ionisation collisionnelle induite par laser dans le mélange strontium-calcium

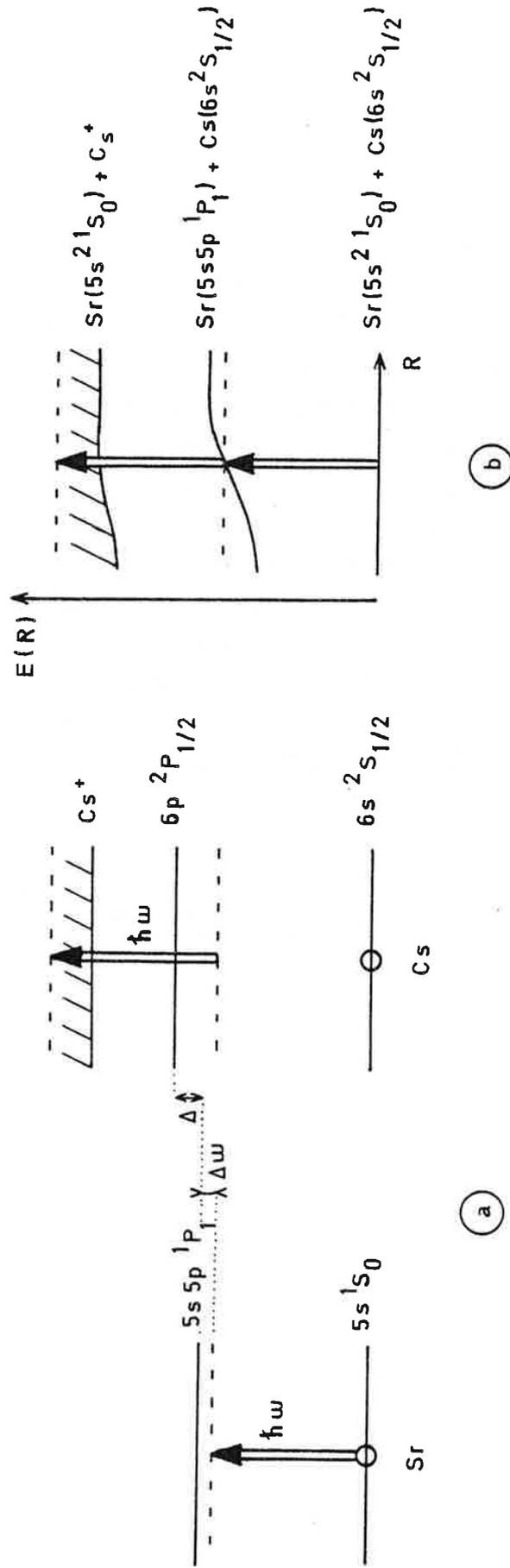
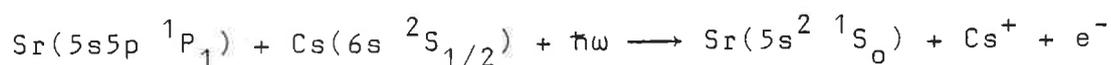


Image atomique de la collision radiative

Image moléculaire du processus

lision ils transfèrent leur énergie aux atomes de césium portés dans un niveau virtuel proche niveau $7p \ ^2P_{1/2}$ puis photoionisés par absorption d'un deuxième photon de même fréquence (fig. 22, cas a). Le mécanisme est plus simplement décrit par l'image moléculaire et correspond à une absorption à deux photons dans la quasimolécule (Sr-Cs). Ainsi, si ce phénomène peut être considéré comme une collision optique puisque la fréquence du champ est proche de la fréquence de résonance d'un des atomes (strontium), c'est également un processus de collisions radiatives puisqu'il implique la réaction suivante :



Cette réaction est intéressante car elle met en jeu un couplage entre des états discrets (qui correspondent aux deux atomes dans leur état fondamental ou à l'atome de césium dans l'état fondamental et l'atome de strontium dans un état excité) et un continuum d'états. Ce type de couplage est encore mal connu.

L'influence des collisions radiatives sur l'ionisation à deux photons d'un atome a fait l'objet d'un modèle théorique qui prévoit pour une interaction de type dipôle-dipôle des modifications importantes du profil de la section efficace par rapport au cas analogue entre états liés [53]. En particulier, même en régime de champ faible la largeur du profil varie avec l'intensité du champ, ce qui conduit à une déformation du profil. La raison en est que le processus est adiabatiquement permis quelle que soit la fréquence du champ.

Le dispositif est identique à celui déjà cité mais un seul laser est nécessaire pour induire la réaction. L'observation du signal utilise la fluorescence à $\lambda = 621,3$ nm issue du niveau élevé $8d \ ^2D_{5/2}$ peuplé après recombinaison ($\text{Cs}^+ + e^-$) et qui se désexcite sur le niveau $6p \ ^2P_{3/2}$. Les spectres sont obtenus pour différentes densités initiales et pour plusieurs valeurs du flux du laser, en enregistrant l'intensité de cette fluorescence lorsque la fréquence du champ varie.

Pour de grandes densités atomiques, les profils évoluent d'un profil fin et presque symétrique à flux modéré (1 MW/cm^2) à un spectre large et dissymétrique lorsque le flux du laser augmente, conformément aux prévisions théoriques [53]. Si d'un point de vue qualitatif, l'accord entre résultats expérimentaux et théoriques est assez satisfaisant, l'accord entre la loi calculée de variation du maximum de la section efficace avec l'intensité laser $I^{2/5}$ et les mesures expérimentales n'est que médiocre.

Une étude résolue dans le temps fait apparaître que le maximum de la fluorescence à $621,3 \text{ nm}$ observée après recombinaison est retardé par rapport à l'impulsion laser. Ce retard, qui est également observé lorsque la fréquence du laser est voisine de la transition $6s \ ^2S_{1/2} - 7p \ ^2P_{1/2}$ du césium, varie avec les densités atomiques et le flux laser. Ce comportement, qui a été analysé précisément dans une expérience ultérieure dans une vapeur de strontium, est typique de la présence de collisions superélastiques au sein d'un milieu dense. Cet effet, qui apparaît dès qu'un laser est résonnant avec une transition d'un atome, est très gênant dans l'étude des collisions radiatives ionisantes et la seconde partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude de l'ionisation par effet des collisions superélastiques. Elle constitue une étape préliminaire indispensable à l'étude d'une réaction d'échange de charge assistée par laser (chapitre V).

Si l'ionisation collisionnelle assistée est responsable en partie seulement du signal observé (dans l'aile quasistatique lointaine en particulier), les résultats de l'étude sur l'ionisation d'une vapeur dense excitée à résonance permettent de conclure que cet effet est en grande partie masqué par celui des collisions superélastiques. De même que dans l'expérience d'échange de charge, seule une étude de profil de la section efficace résolue dans le temps permettrait une discrimination des deux effets.

A N N E X E I

1. CALCUL DES CONSTANTES $C_{MM'}$ DE COUPLAGE POUR UNE INTERACTION DIPOLE-DIPOLE INDUIT

Le cas considéré est le suivant :

- Les transitions i-f (atome A) et i'-r', r'-f' (atome B) sont de nature dipolaire électrique.
- Le niveau initial de l'atome B est 1S_0 .

$$|n'_i M'_i\rangle = |n_i \ 0 \ 0 \ 0 \ 0\rangle$$

- Le niveau final est un niveau 1D_2 .

$$|n'_f M'_f\rangle = |n_f \ 2 \ 0 \ 2 \ M'_f\rangle$$

- Un seul niveau intermédiaire est atteint au cours de la collision radiative dans l'atome B qui est donc 1P_1 .

$$|n'_r M'_r\rangle = |n_r \ 1 \ 0 \ 1 \ M'_r\rangle$$

On définit la quantité $\alpha_{n_r M_r}$ par la relation :

$$\alpha_{n_r M_r} = \sqrt{2} e^2 \mathcal{R}_{n_f L_f, n_r L_r} \mathcal{R}_{n'_f L'_f, n'_r L'_r} \begin{Bmatrix} L_f & J_f & S_A \\ J_r & L_r & 1 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} L_f & 1 & L_r \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \times \sqrt{2J_f+1} \sqrt{2L_f+1} \sqrt{2J_r+1} \sqrt{2L_r+1}$$

$n_r M_r$ désigne un niveau de l'atome A qui correspond à une transition permise avec le niveau $n_f M_f$.

S_A est le nombre quantique de spin de l'atome A.

\mathcal{B} désigne une intégrale radiale.

$$C_{M_f M'_f=2} = \sum_{n_r, M_r} \frac{1}{5\Delta E_{n_r M_r}} \alpha_{n_r M_r}^2 \left| \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_r \\ -M_f & 1 & M_r \end{pmatrix} \right|^2$$

$$C_{M_f M'_f=1} = \sum_{n_r, M_r} \frac{1}{\Delta E_{n_r M_r}} \alpha_{n_r M_r}^2 \left[\frac{4}{10} \times \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_r \\ -M_f & 0 & M_r \end{pmatrix}^2 + \frac{1}{10} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_r \\ -M_f & 1 & M_r \end{pmatrix}^2 \right]$$

$$C_{M_f M'_f=0} = \sum_{n_r, M_r} \frac{1}{\Delta E_{n_r M_r}} \alpha_{n_r M_r}^2 \left[\frac{8}{15} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_r \\ -M_f & 0 & M_r \end{pmatrix}^2 + \frac{1}{30} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_r \\ -M_f & 1 & M_r \end{pmatrix}^2 + \frac{1}{30} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_r \\ -M_f & -1 & M_r \end{pmatrix}^2 \right]$$

$$C_{M_f M'_f=-1} = \sum_{n_r, M_r} \frac{1}{\Delta E_{n_r M_r}} \alpha_{n_r M_r}^2 \left[\frac{4}{10} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_r \\ -M_f & 0 & M_r \end{pmatrix}^2 + \frac{1}{10} \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_r \\ -M_f & -1 & M_r \end{pmatrix}^2 \right]$$

$$C_{M_f M'_f=-2} = \sum_{n_r, M_r} \frac{1}{5\Delta E_{n_r M_r}} \alpha_{n_r M_r}^2 \begin{pmatrix} J_f & 1 & J_r \\ -M_f & -1 & M_r \end{pmatrix}^2$$

Dans cette expression $\Delta E_{n_r M_r} = E_r + E_{r'} - E_f - E_{f'}$, détermine le signe du déplacement des niveaux.

Les quantités entre accolades sont des coefficients 6j et les quantités entre parenthèses des coefficients 3j.

Le calcul utilise la relation :

$$\langle n, L, S, J, M | \sqrt{\frac{4}{3}} Y_1^m(r) | n', L', S, J', M' \rangle =$$

$$(-1)^{J-M+L+S+J'+1} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & m & M' \end{pmatrix} [J']^{1/2} [J]^{1/2} [L']^{1/2} [L]^{1/2}$$

$$\left\{ \begin{matrix} L & J & S \\ J' & L' & 1 \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} L & 1 & L' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathcal{R}_{nL, n'L'}$$

où $[J]^{1/2} = \sqrt{2J+1}$

L'expression des constantes $C_{M_i M_i'}$ fait intervenir la quantité $Y_{n_s M_s}$:

$$Y_{n_s M_s} = \frac{1}{\sqrt{3}} e^2 \mathcal{R}_{n_i L_i, n_s L_s} \mathcal{R}_{n_i' L_i', n_r' L_r'} \begin{Bmatrix} L_i & J_i & S_A \\ J_s & L_s & 1 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} L_i & 1 & L_s \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \times \sqrt{2L_i+1} \sqrt{2J_i+1} \sqrt{2L_s+1} \sqrt{2J_s+1}$$

$n_s M_s$ désigne un niveau de l'atome A qui correspond à une transition dipolaire électrique avec le niveau $n_i M_i$.

Dans ces conditions, on obtient :

$$C_{M_i, M_i' (=0)} = \sum_{n_s, M_s} \frac{4}{\Delta E_{n_s, M_s}} \times Y_{n_s M_s}^2 \begin{pmatrix} J_i & 1 & J_s \\ M_i & 0 & -M_s \end{pmatrix}^2$$

Dans cette expression $\Delta E_{n_s, M_s} = E_s + E_{r'} - E_i - E_{i'}$, détermine le signe de ces constantes. $n_i' M_i'$ est le niveau intermédiaire considéré dans l'atome B.

Les expressions des constantes $C_{M_i M_i'}$ et $C_{M_f M_f'}$ font intervenir les intégrales radiales $\mathcal{R}_{nL, n'L'}$ définies par l'équation suivante :

$$\mathcal{R}_{nL, n'L'} = \int_0^{\infty} R_{nL}(r) \times r \times R_{n'L'}(r) dr$$

Elles s'expriment en fonction de la force de raie de la transition correspondante.

Pour les niveaux considérés dans l'atome B, on obtient :

$$e \mathcal{R}_{n_i L_i', n_r' L_r'} = \sqrt{S_{i' r'}} \\ e \mathcal{R}_{n_r' L_r', n_f L_f'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{S_{r' f'}}$$

2. CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE DIPOLAIRES $D_{0M_i M_i'}^{M_f M_f'}$

De même que pour le calcul des éléments de matrice $C_{M_f M_f'}$, le niveau initial de l'atome B est 1S_0 , le niveau final 1D_2 et un seul niveau intermédiaire est pris en compte, qui est donc 1P_1 .

On définit la quantité $\beta(i, f)$ par la relation :

$$\beta(i, f) = \sqrt{2}e^3 \sqrt{2J_i+1} \sqrt{2L_i+1} \sqrt{2J_f+1} \sqrt{2L_f+1} \times$$

$$\times \mathcal{R}_{n_i L_i, n_f L_f} \mathcal{R}_{n_i' L_i' (^1S), n_f' L_f' (^1P)} \mathcal{R}_{n_f' L_f' (^1P), n_i' L_i' (^1D)}$$

$$\times (-1)^{J_i+L_i+S_A+J_f+1-M_i} \begin{Bmatrix} L_i & J_i & S_A \\ J_f & L_f & 1 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} L_i & 1 & L_f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Les éléments de matrice $D_{0M_i M_i'}^{M_f M_f'}$ s'expriment en fonction de β par les relations suivantes :

$$\textcircled{1} \quad M_f \neq M_i, \quad M_i \neq 1$$

$$D_{0M_i, M_i'=0}^{M_f, M_f'} = 0$$

$$\textcircled{2} \quad M_f = M_i = M$$

$$D_{0M, M_i'=0}^{M, M_f'=2, -2} = 0$$

$$D_{0M, M_i'=0}^{M, M_f'=+1, -1} = - \frac{2\beta(i, f)}{\sqrt{2}\sqrt{3}\sqrt{5}} \begin{pmatrix} J_i & 1 & J_f \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \left(\frac{1}{\Delta E_1} + \frac{1}{\Delta E_2} \right)$$

$$D_{0M, M_i'=0}^{M, M_f'=0} = - \frac{2\sqrt{2}\beta(n_i M_i, n_f M_f)}{3\sqrt{5}} \begin{pmatrix} J_i & 1 & J_f \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \left(\frac{1}{\Delta E_1} + \frac{1}{\Delta E_2} \right)$$

$$\textcircled{3} \quad M_f = M_i - 1$$

$$D_{0M_i, M_i'}^{M_i-1, M_f=2} = \frac{\beta(i, f)}{\sqrt{3} \sqrt{5}} \begin{pmatrix} J_i & 1 & J_f \\ -M_i & 1 & M_i-1 \end{pmatrix} \left(\frac{1}{\Delta E_1} + \frac{1}{\Delta E_2} \right)$$

$$D_{0M_i, M_i'}^{M_i-1, M_f=1} = - \frac{\beta(i, f)}{\sqrt{2} \sqrt{3} \sqrt{5}} \begin{pmatrix} J_i & 1 & J_f \\ -M_i & 1 & M_i-1 \end{pmatrix} \left(\frac{1}{\Delta E_1} + \frac{1}{\Delta E_2} \right)$$

$$D_{0M_i, M_i'}^{M_i-1, M_f=0} = \frac{\beta(i, f)}{3\sqrt{2}\sqrt{5}} \begin{pmatrix} J_i & 1 & J_f \\ -M_i & 1 & M_i-1 \end{pmatrix} \left(\frac{1}{\Delta E_1} + \frac{1}{\Delta E_2} \right)$$

$$D_{0M_i, M_i'}^{M_i-1, M_f=-1, -2} = 0$$

$$\textcircled{4} \quad M_f = M_i + 1$$

$$D_{0M_i, M_i'}^{M_i+1, M_f=1, 2} = 0$$

$$D_{0M_i, M_i'}^{M_i+1, M_f=0} = \frac{\beta(i, f)}{3\sqrt{2} \sqrt{5}} \begin{pmatrix} J_i & 1 & J_f \\ -M_i & -1 & M_i+1 \end{pmatrix} \left(\frac{1}{\Delta E_1} + \frac{1}{\Delta E_2} \right)$$

$$D_{0M_i, M_i'}^{M_i+1, M_f=-1} = - \frac{\beta(i, f)}{\sqrt{2} \sqrt{3} \sqrt{5}} \begin{pmatrix} J_i & 1 & J_f \\ -M_i & -1 & M_i+1 \end{pmatrix} \left(\frac{1}{\Delta E_1} + \frac{1}{\Delta E_2} \right)$$

$$D_{0M_i, M_i'}^{M_i+1, M_f=-2} = \frac{\beta(i, f)}{\sqrt{3} \sqrt{5}} \begin{pmatrix} J_i & 1 & J_f \\ -M_i & -1 & M_i+1 \end{pmatrix} \left(\frac{1}{\Delta E_1} + \frac{1}{\Delta E_2} \right)$$

Dans ces expressions ΔE_1 et ΔE_2 sont les défauts d'énergie suivants :

$$\Delta E_1 = E_i + E_{i'} - E_f - E_r$$

et

$$\Delta E_2 = E_f + E_{f'} - E_i - E_r$$

En général l'une des deux quantités est petite devant l'autre et le chemin ainsi défini contribue pour la majeure partie à la section efficace du processus.

A N N E X E I I

TABLE III : Valeurs des facteurs de forme $L(D, 6, 3, U_q)$ (éq. 35)
dans le cas d'une interaction dipôle-dipôle [d'après réf. 4]

$$D = (\omega - \omega_0) \left(\frac{c}{h\nu_0} \right)^{1/5} / \nu_0$$

D \ q	-1	0	1
3	0,54	0,35	0,17
2	0,64	0,42	0,21
1	0,88	0,56	0,26
0,5	1,08	0,68	0,28
0,25	1,22	0,74	0,28
0,0	1,36	0,78	0,27
- 0,25	0,80	0,54	0,25
- 0,5	0,50	0,38	0,22
- 1	0,22	0,18	0,13
- 2	0,058	0,054	0,048
- 3	0,019	0,018	0,018
- 4	0,008	0,007	0,007

TABLE IV : Valeurs des constantes $C_{M_i M_i'}$ (éq. 47 et annexe I) pour la réaction I et des constantes $C_{M_f M_f'}$.

$C_{M_f M_f'}$
 unité : 10^{-55} erg.cm⁶

$M_f \backslash M_f'$	-2	-1	0	1	2
- 1/2	-0,825	-2,158	-2,618	-2,21	-0,919
1/2	-0,919	-2,21	-2,618	-2,158	-0,825

$C_{M_i M_i'}$
 unité : 10^{-56} erg.cm⁶

$M_i \backslash M_i'$	-3/2	-1/2	1/2	3/2
0	0	0,426	0,426	0

$C = C_{M_i M_i'} - C_{M_f M_f'}$
 unité : 10^{-55} erg.cm⁶

$M_f \backslash M_i$	-3/2		-1/2		1/2		3/2	
	$M_f \backslash -1/2$	$M_f \backslash 1/2$						
-2	0,825	0,919	0,868	0,962	0,868	0,962	0,825	0,919
-1	2,158	2,210	2,201	2,253	2,201	2,253	2,158	2,210
0	2,618	2,618	2,661	2,661	2,661	2,661	2,618	2,618
1	2,210	2,158	2,253	2,201	2,253	2,201	2,210	2,158
2	0,919	0,825	0,962	0,868	0,962	0,868	0,919	0,825

TABLE V : Valeur des constantes $C_{M_i M'_i}$ pour la réaction II (éq. 47)

$C_{M_i M'_i}$

unité : 10^{-56} erg.cm⁶

M_i M'_i	-1/2	1/2
0	0,213	0,213

TABLE VI : Moments dipolaires des transitions entre sous-niveaux pour la réaction I
(éq. 49 et annexe I)

$$\left(D_{0M_i, M_i=0}^{M_f, M_f'} \right)^2$$

unité : 10^{-76} cgs

$M_f' \backslash M_f$	M_i	-3/2		-1/2		+1/2		+3/2	
		-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2
-2		2,470	0	0	0,822	0	0	0	0
-1		1,233	0	3,290	0,411	0	3,290	0	0
0		0,411	0	4,835	0,137	0,137	4,835	0	0,411
+1		0	0	3,29	0	0,411	3,290	0	1,233
+2		0	0	0	0	0,822	0	0	2,470

$$\left(D_{0M_i, M_i=0}^{M_f, M_f'} \right)^2 = \left(D_{0-M_i, M_i=0}^{-M_f, -M_f'} \right)^2$$

TABLE VII : Définition des contributions partielles $\sigma_{1...7}$ à la section efficace totale

Section efficace partielle	Contribution des transitions $M_i M'_i \longrightarrow M_f M'_f$			
	M_i	M'_i	M_f	M'_f
σ_1	$\left\{ \begin{array}{l} 3/2 \\ -3/2 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 0 \\ 0 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1/2 \\ -1/2 \end{array}$	$\begin{array}{l} 2 \\ -2 \end{array}$
σ_2	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2 \\ -1/2 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 0 \\ 0 \end{array}$	$\begin{array}{l} -1/2 \\ 1/2 \end{array}$	$\begin{array}{l} 2 \\ -2 \end{array}$
σ_3	$\left\{ \begin{array}{l} 3/2 \\ -3/2 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 0 \\ 0 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1/2 \\ -1/2 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1 \\ -1 \end{array}$
σ_4	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2 \\ -1/2 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 0 \\ 0 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1/2 \\ -1/2 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1 \\ -1 \end{array}$
σ_5	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2 \\ -1/2 \\ -1/2 \\ 1/2 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1/2 \\ -1/2 \\ 1/2 \\ -1/2 \end{array}$	$\begin{array}{l} -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \end{array}$
σ_6	$\left\{ \begin{array}{l} 3/2 \\ -3/2 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 0 \\ 0 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1/2 \\ -1/2 \end{array}$	$\begin{array}{l} 0 \\ 0 \end{array}$
σ_7	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2 \\ -1/2 \\ 1/2 \\ -1/2 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1/2 \\ -1/2 \\ -1/2 \\ 1/2 \end{array}$	$\begin{array}{l} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array}$

TABLEAU VIII : Sections efficaces dans la région étendue du coeur

$\sigma_{1...7}$: Contributions à la section efficace des transitions entre les sous-niveaux (tableau VII)

$\bar{\sigma}_{cal}$: Section efficace obtenue avec un potentiel isotrope [6]

σ'_{cal} : Section efficace obtenue avec des opérateurs effectifs [3]

unités σ : 10^{-15} cm²/MW/cm², $\Delta\omega$: cm⁻¹

D	D ₁		D ₂		D ₃		D ₄		D ₅		D ₆		D ₇		\bar{D}		D'	
	σ_1	$\Delta\omega_1$	σ_2	$\Delta\omega_2$	σ_3	$\Delta\omega_3$	σ_4	$\Delta\omega_4$	σ_5	$\Delta\omega_5$	σ_6	$\Delta\omega_6$	σ_7	$\Delta\omega_7$	$\bar{\sigma}_{cal}$	$\Delta\omega_{cal}$	σ'_{cal}	$\Delta\omega'_{cal}$ cm ⁻¹
0	1,254	0	0,417	0	0,545	0	1,670	0	1,855	0	0,209	0	2,009	0	9,425	0	21,42	0
0,25	1,166	0,64	0,368	0,62	0,530	0,53	1,552	0,528	1,729	0,525	0,194	0,51	1,949	0,508	8,455	0,554	19,215	0,507
0,5	1,061	1,28	0,353	1,246	0,499	1,06	1,414	1,056	1,580	1,051	0,177	1,02	1,833	1,016	7,485	1,108	17,01	1,014
1	0,885	2,57	0,294	2,49	0,426	2,12	1,178	2,11	1,322	2,10	0,147	2,04	1,564	2,03	6,098	2,215	13,86	2,029
2	0,661	5,14	0,220	4,98	0,327	4,24	0,881	4,22	0,989	4,20	0,110	4,08	1,201	4,065	4,435	4,430	10,08	4,058
3	0,551	7,71	0,184	7,48	0,270	6,36	0,735	6,336	0,825	6,306	0,092	6,12	0,991	6,1	3,874	6,646	8,505	6,087
-0,25	0,827	-0,64	0,275	-0,62	0,410	-0,53	1,101	-0,528	1,239	-0,525	0,138	-0,51	1,505	-0,508	5,542	-0,554	12,60	-0,507
-0,5	0,572	-1,28	0,190	-1,246	0,312	-1,06	0,762	-1,056	0,866	-1,051	0,095	-1,02	1,140	-1,016	3,464	-1,108	7,875	-1,014
-1	0,276	-2,57	0,092	-2,49	0,161	-2,12	0,367	-2,11	0,421	-2,10	0,046	-2,04	-0,588	-2,03	1,522	-2,215	3,465	-2,029
-2	0,083	-5,14	0,028	-4,98	0,053	-4,24	0,111	-4,22	0,128	-4,20	0,013	-4,08	0,193	-4,065	0,401	-4,430	0,914	-4,058
-3	0,029	-7,71	0,009	-7,48	0,019	-6,36	0,038	-6,336	0,044	-6,306	0,005	-6,12	0,068	-6,1	0,017	-6,646	0,299	-6,087

$\sigma_{cal}(0) = 7,96 \cdot 10^{-15}$ cm²/MW/cm² (d'après Gallagher et Holstein [4])

$\bar{\sigma}_{cal}(0) = 9,42 \cdot 10^{-15}$ cm²/MW/cm² (d'après Yakovienko [6])

$\sigma'_{cal}(0) = 21,42 \cdot 10^{-15}$ cm²/MW/cm² (d'après Harris et White [3])

IV. COUPLAGE DIPOLAIRE : ETUDE EXPERIMENTALE ET INTERPRETATION
DES PROPRIETES DE COHERENCE POUR UNE INTERACTION DIPOLE-
DIPOLE INDUIT

Une collision radiative est un processus de nature collisionnelle. L'effet des collisions dans une réaction où des cohérences sont induites par un rayonnement polarisé est, en général, de détruire la cohérence des états. Dans le cas de la collision radiative, l'absorption du photon laser et la collision sont des phénomènes corrélés et les cohérences induites dans l'état final peuvent être partiellement préservées par l'interaction collisionnelle [85,86]. Dans ce chapitre, il s'agit de réactions dont les états initiaux et finals sont dégénérés ou quasidegénérés. Les états sont considérés comme quasidegénérés lorsque leur écart maximum en fréquence est inférieur à l'inverse τ_c^{-1} de la durée de la collision.

1. IMAGE PHYSIQUE DES COHERENCES INDUITES DANS UNE COLLISION RADIATIVE PAR UN LASER EXTERIEUR POLARISE

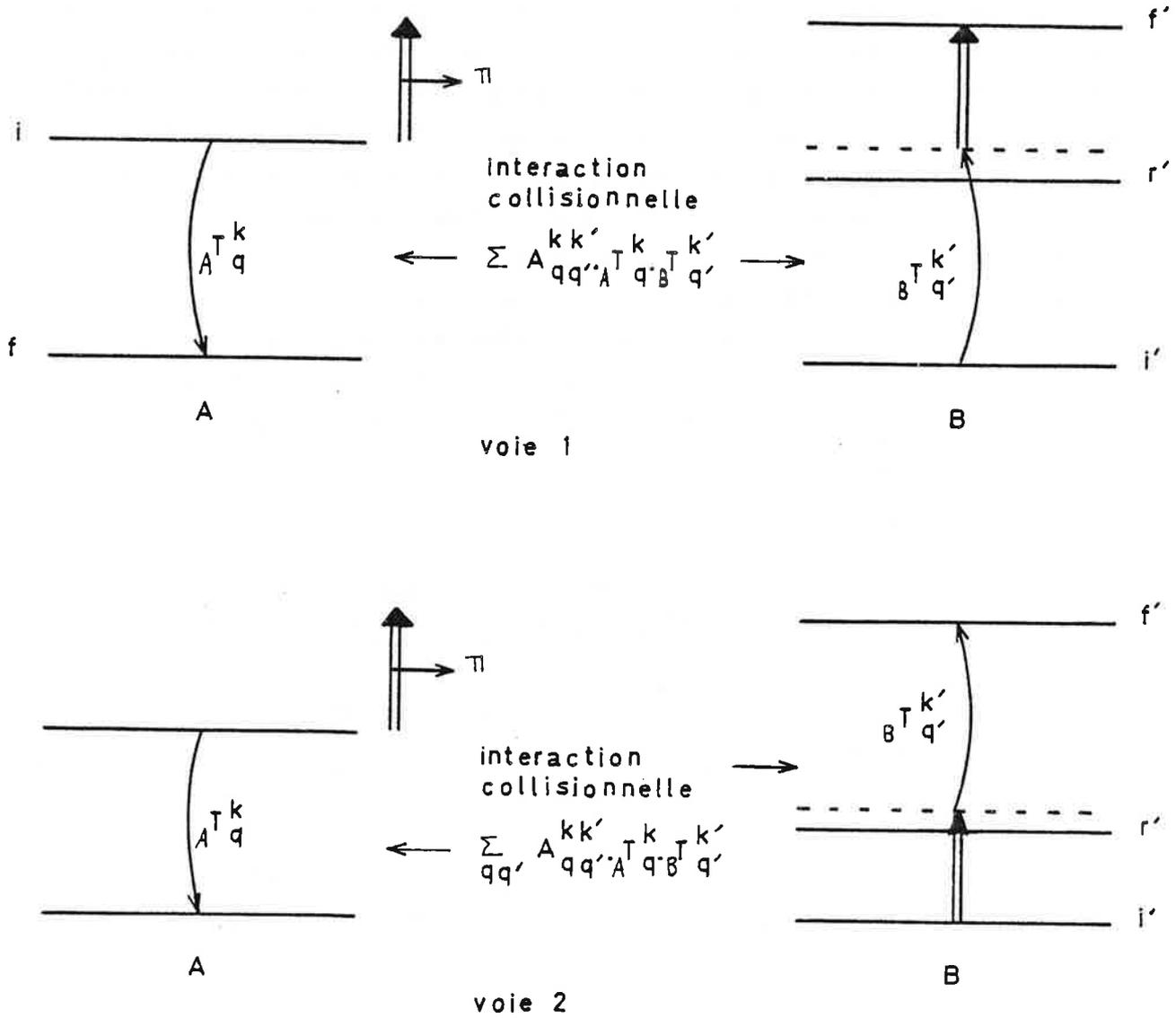
L'expression de l'opérateur de transition $\mathcal{V}[R(t)]$ donnée par l'équation (25) met en évidence la corrélation entre les effets du champ et de l'interaction collisionnelle $U[R(t)]$.

Le potentiel d'interaction peut toujours s'écrire comme une somme de produits de composantes de tenseurs irréductibles de rang k et k' :

$$(53) \quad U[\vec{R}(t)] = \sum_{qq'} A_{qq'}^{kk'} A_q^T{}^k B_{q'}^T{}^{k'}$$

L'ordre des tenseurs, k et k' , est déterminé par l'interaction collisionnelle dominante. Les tenseurs $A_q^T{}^k$ et $B_{q'}^T{}^{k'}$ agissent exclusivement sur l'un des atomes A et B respectivement mais leurs actions sont corrélées, ce que traduisent les constantes

FIGURE 23 : Image des cohérences dans la région d'impact



de couplage $A_{qq'}^{kk'}$ où sont incluses toutes les informations sur la collision.

L'effet de l'interaction collisionnelle peut donc être décrit comme l'action de deux champs multipolaires corrélés agissant sur A et B. Dans la région d'impact, où l'interaction collisionnelle intervient de façon linéaire dans l'amplitude des états finals, faire la moyenne sur les orientations collisionnelles revient à inclure toutes les directions d'incidence possibles et toutes les polarisations pour ces champs multipolaires. Dans la région d'impact, l'image atomique est bien adaptée à décrire l'état des cohérences du système dans l'état final (chapitre I.2.a) (fig. 23). Il est déterminé par les propriétés de l'absorption d'un photon fourni par l'interaction collisionnelle et qui provient d'un champ multipolaire, non polarisé et incident dans toutes les directions et d'un photon fourni par le laser de transfert polarisé ainsi que l'a montré P. Berman [87]. En dehors de la région d'impact, la moyenne sur les différentes orientations ne conduit pas à un résultat aussi simple et l'image n'est plus valable.

Lorsque le mécanisme d'excitation est celui de la voie 1 (fig. 8), aucune cohérence n'est créée dans le niveau virtuel, puisque les collisions n'en induisent pas. Les cohérences dans l'état final reflètent l'état de polarisation du laser : elles ne contiennent aucune information sur la nature de l'interaction collisionnelle. Pour la voie 2 au contraire, le laser induit des cohérences dans le niveau virtuel, qui ne sont pas complètement détruites par les collisions. La probabilité de destruction dépend de l'interaction collisionnelle par l'intermédiaire des constantes $A_{qq'}^{kk'}$, ainsi que les cohérences résiduelles dans l'état final.

Lorsque le laser de transfert n'est pas polarisé, les informations collisionnelles sont détruites de l'analyse du profil spectral de la section efficace dont elles déterminent la forme. La même information est contenue dans une mesure unique de l'état des cohérences induites dans le niveau final par le laser polarisé, pour un désaccord en fréquence fixé.

Une grandeur facilement accessible à l'expérience et qui dépend directement des cohérences est la polarisation de la fluorescence émise à partir de l'état final. Plus précisément, si le rayonnement laser est polarisé rectilignement selon la direction Oz, on peut définir le taux de polarisation P, par la relation :

$$(54) \quad P = \frac{S_z - S_x}{S_z + S_x}$$

où S_i est l'intensité du signal de fluorescence analysé selon la direction i (i=z,x).

La mesure d'un taux de polarisation déduite de la valeur relative des signaux dans les deux directions d'analyse, pour une fréquence fixe du laser de transfert, est une autre méthode d'analyse des collisions radiatives. Il est intéressant de réaliser cette mesure au coeur du profil où le signal est maximum.

Au cours d'une collision proche, les états qui interviennent dans le mécanisme d'excitation sont fortement couplés et déplacés par l'interaction collisionnelle. Il est donc raisonnable de penser que de telles collisions détruisent en grande partie les cohérences induites par le laser polarisé. Ces collisions, à court paramètre d'impact, sont responsables du signal dans l'aile quasistatique lointaine, pour laquelle les approximations usuelles ne sont plus valables. Par contre, elles ne contribuent que très peu à la section efficace dans la région d'impact. L'état des cohérences varie avec le désaccord en fréquence $\Delta\omega$ entre le laser et la transition interatomique. L'effet des collisions "dépolarisantes", à court paramètre d'impact peut être négligé dans le calcul des cohérences dans l'état final pour la région d'impact où il est possible d'obtenir une expression analytique du taux de polarisation.

2. CALCUL DU TAUX DE POLARISATION DE LA FLUORESCENCE ISSUE DU NIVEAU FINAL, DANS LA REGION D'IMPACT

Un calcul explicite de la matrice densité de l'état final a été réalisé par P. Berman [87]. Ce calcul suppose, comme les

calculs précédents que le champ extérieur soit faible, ce qui autorise un calcul perturbatif et que la fréquence du champ corresponde à la région d'impact. Dans ce qui suit, on considère que le désaccord en fréquence $\Delta\omega$ est nul et que l'état initial n'est pas polarisé.

Ce paragraphe traite le problème des cohérences induites entre sous-niveaux Zeeman. Chaque niveau atomique est repéré par son nombre quantique J et dégénéré en M . De plus, la sommation sur les niveaux intermédiaires sera réduite à un seul terme.

Le calcul des composantes tensorielles irréductibles de la matrice densité $f'f' \rho'_{Q,K}$ permet d'exprimer aisément les propriétés de cohérence de l'état final f' de l'atome B :

$$(55) \quad f'f' \rho'_{Q,K} = \sum_{M_f, M_{f''}} (-1)^{J_{f'} - M_{f'}} \begin{bmatrix} J_{f'} & J_{f'} & K \\ M_{f'} & -M_{f''} & Q \end{bmatrix} \langle f' J_{f'} M_{f'} | \rho' | f' J_{f'} M_{f'} \rangle$$

La quantité $\begin{bmatrix} J_{f'} & J_{f'} & K \\ M_{f'} & -M_{f''} & Q \end{bmatrix}$ désigne un coefficient Clebsch-Gordan.

Un état final non polarisé correspond à $\rho'_{Q,K} = 0$ lorsque K n'est pas nul. $\rho'_{0,0}$ est proportionnel à la population dans l'état final f' . Un état final cohérent sera donc déterminé par l'existence d'une valeur non nulle de $\rho'_{Q,K}$ pour une valeur de K différente de zéro.

Quel que soit le chemin suivi par l'excitation, le calcul montre que les quantités $f'f' \rho'_{Q,K}$ sont proportionnelles à P_{KQ} :

$$(56) \quad P_{KQ} = \sum_{j,s} (-1)^{Q_s} \epsilon_j^* \epsilon_s \begin{bmatrix} 1 & 1 & K \\ Q_j & -Q_s & Q \end{bmatrix}$$

où $j = -1, 0, 1$ $Q_1 = 1$, $Q_0 = 0$, $Q_{-1} = -1$.

Les vecteurs ϵ_j caractérisent la polarisation du champ laser et P_{KQ} contient les propriétés de polarisation de ce champ. A partir des quantités $f'f' \rho'_{Q,K}$, il est possible de calculer les sections

efficaces $f'f'\sigma'_{\sigma'Q}^K$ obtenues en prenant la moyenne sur le temps et les paramètres d'impact de $f'f'\rho'_{\rho'Q}^K$. Elles sont donc également proportionnelles à P_{KQ} .

Le signal de la fluorescence totale S , émise de l'état final f' vers l'état g' s'exprime en fonction des sections efficaces $f'f'\sigma'_{\sigma'Q}^K$ par la relation :

$$(57) \quad S \propto \sum_{K,Q} \sum_{i,t} (-1)^{Q_t} \epsilon_i^* \epsilon_t (-1)^K \begin{bmatrix} 1 & 1 & K \\ Q_t & -Q_i & Q \end{bmatrix} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & K \\ J_{f'} & J_{f'} & J_{g'} \end{matrix} \right\} f'f'\sigma'_{\sigma'Q}^K$$

Le terme entre crochets est un coefficient $6j$. Les vecteurs ϵ_i spécifient les directions de polarisation de la fluorescence. La fluorescence se propageant selon l'axe Oy et analysée selon Ox , est caractérisée par les relations :

$$\epsilon_1 = -\epsilon_{-1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \epsilon_0 = 0$$

qui permettent à partir de l'équation (57) de calculer la valeur de S_x :

$$(58) \quad S_x = \frac{(-1)^{J_{f'}+J_{g'}}}{3\sqrt{2}J_{f'}+1} f'f'\sigma'_{\sigma'0}^0 - \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ J_{f'} & J_{f'} & J_{g'} \end{matrix} \right\} f'f'\sigma'_{\sigma'0}^2 + \frac{1}{2} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ J_{f'} & J_{f'} & J_{g'} \end{matrix} \right\} (f'f'\sigma'_{\sigma'2}^2 + f'f'\sigma'_{\sigma'-2}^2)$$

La fluorescence se propageant selon l'axe Oy et analysée selon Oz correspond à :

$$\epsilon_1 = \epsilon_{-1} = 0, \quad \epsilon_0 = 1$$

ce qui conduit à la valeur suivante de S_z :

$$S_z = \frac{(-1)^{J_{f'}+J_{g'}}}{3\sqrt{2}J_{f'+1}} f'f'_{\sigma'_0 0} + \frac{2}{\sqrt{6}} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ J_{f'} & J_{f'} & J_{g'} \end{Bmatrix} f'f'_{\sigma'_0 2}$$

Les valeurs de P_{KQ} sont obtenues à partir de l'équation (56) en spécifiant la polarisation du laser. Lorsque celui-ci est polarisé rectilignement selon Oz ($\epsilon_1 = \epsilon_{-1} = 0$, $\epsilon_0 = 1$) les seules composantes non nulles correspondent à $P_{K=0, Q=0}$ et $P_{K=2, Q=0}$. Par conséquent :

$$f'f'_{\sigma'_2 2} = 0 \quad \text{et} \quad f'f'_{\sigma'_{-2} 2} = 0$$

Dans ce cas, l'expression de S_x (éq. 58) se simplifie et devient :

$$S_x = \frac{(-1)^{J_{f'}+J_{g'}}}{3\sqrt{2}J_{f'+1}} f'f'_{\sigma'_0 0} - \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ J_{f'} & J_{f'} & J_{g'} \end{Bmatrix} f'f'_{\sigma'_0 2}$$

Le taux de polarisation défini par l'équation (54) est calculé à partir des expressions de S_x et de S_z :

$$(59) \quad P(\Delta\omega) = 3 \left(\frac{2\sqrt{6}}{3\sqrt{2}J_{f'+1}} \times \frac{(-1)^{J_{f'}+J_{g'}} f'f'_{\sigma'_0 0}(\Delta\omega)}{\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ J_{f'} & J_{f'} & J_{g'} \end{Bmatrix} f'f'_{\sigma'_0 2}(\Delta\omega)} + 1 \right)^{-1}$$

où seules interviennent les quantités $f'f'_{\sigma'_0 0}$ et $f'f'_{\sigma'_0 2}$ qui représentent respectivement la population dans l'état final et l'alignement.

L'équation (59) donne l'expression générale de P, dans la région d'impact ($\Delta\omega < \tau_c^{-1}$) en champ faible, pour un laser polarisé rectilignement. La valeur de P dépend de la transition considérée caractérisée par les valeurs de $J_{f'}$ et $J_{g'}$, par l'intermédiaire de coefficient $6j$. Elle ne dépend, d'autre part que du rapport des sections efficaces $f'f'_{\sigma'_0 0}$ et $f'f'_{\sigma'_0 2}$, en accord avec la définition du taux de polarisation. Cette expression est valable quels que soient le chemin d'excitation suivi et l'interaction collisionnelle mise en jeu.

3. CAS PARTICULIER DE L'INTERACTION DIPOLE-DIPOLE INDUIT

Dans le cas d'une interaction dipôle-dipôle, les opérateurs tensoriels irréductibles A^{Γ^k} et $B^{\Gamma^{k'}}$ correspondent aux opérateurs dipolaires μ et μ' des atomes A et B. Ce sont des opérateurs de rang 1

$$k = k' = 1$$

$U[\vec{R}(t)]$ est défini par l'équation (44) :

$$(60) \quad U[R(t)] = [\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}' R^2 - 3(\vec{\mu} \cdot \vec{R})(\vec{\mu}' \cdot \vec{R})]/R^5$$

et en fonction des composantes μ_q^1 et $\mu'_{q'}^1$, par la relation (éq. 53) :

$$(61) \quad U[R(t)] = \sum_{q, q'} A_{qq'}^{11}(t, \rho, \nu, \theta) \mu_q^1 \mu'_{q'}^1$$

Les composantes des tenseurs μ_q^1 et $\mu'_{q'}^1$ s'expriment en fonction des projections de μ et μ' sur les trois axes x, y, z, par les relations :

$$(62) \quad \begin{aligned} \mu_{q=1}^1 &= -[\mu_x + i\mu_y]/\sqrt{2} \\ \mu_{q=-1}^1 &= [\mu_x - i\mu_y]/\sqrt{2} \\ \mu_{q=0}^1 &= \mu_z \end{aligned}$$

Des expressions identiques sont valables pour les composantes $\mu'_{q'}^1$. De la même manière, on définit les quantités R_q :

$$(63) \quad \begin{aligned} R_1 &= -\frac{(R_x - iR_y)}{\sqrt{2}} \\ R_{-1} &= \frac{(R_x + iR_y)}{\sqrt{2}} \\ R_0 &= R_z \end{aligned}$$

L'expression des constantes de couplage $A_{qq'}^{11}$ est déduite des équations (60), (61), (62) et (63) :

$$(64) \quad A_{qq'}^{11} = \frac{1}{R^5} \left[R^2 \delta_{q,0} \delta_{q',0} - \delta_{q,1} \delta_{q',-1} - \delta_{q,-1} \delta_{q',1} - 3R_q R_{q'} \right]$$

Le détail du calcul de $f'f'\sigma'_0$ et $f'f'\sigma'_0{}^2$ à partir des constantes de couplage est donné dans la référence [87].

Le résultat dépend du chemin d'excitation suivi. Pour la voie 1 (fig. 8), dans l'approximation des trajectoires rectilignes, $f'f'\sigma'_0$ prend la valeur :

$$f'f'\sigma'_0(\Delta\omega=0) = \frac{64}{27} \frac{\pi}{\hbar^2 v_o^2 c \rho_w^4} \frac{S(n_i J_i, n_f J_f) S(n_i J_i, n_{r'} J_{r'}) S(n_{r'} J_{r'}, n_{f'} J_{f'})}{(2J_{r'}+1)(2J_i+1)(2J_{i'}+1)\sqrt{2J_{f'}+1} [\hbar(E_f - E_i + E_{r'} - E_{i'})]^2}$$

ρ_w est le rayon de Weisskopf, S désigne la force des raies, v_o est la quantité $\sqrt{\frac{2kT}{\mu}}$ (éq. 35). Le calcul néglige l'effet des collisions de paramètre d'impact inférieur au rayon de Weisskopf qui est introduit comme un paramètre de coupure.

$f'f'\sigma'_0{}^2(\Delta\omega=0)$ est proportionnel à $f'f'\sigma'_0$:

$$\frac{f'f'\sigma'_0{}^2(\Delta\omega=0)}{f'f'\sigma'_0(\Delta\omega=0)} = \sqrt{6}\sqrt{2J_{f'}+1} (-1)^{J_{r'}+J_{f'}} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ J_{f'} & J_{f'} & J_{r'} \end{Bmatrix}$$

Le taux de polarisation s'en déduit immédiatement, d'après l'équation (59) :

$$(65) \quad P(\Delta\omega=0) = 2 \left\{ \frac{2}{3} \frac{(-1)^{J_{g'}-J_{r'}}}{(2J_{f'}+1) \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ J_{f'} & J_{f'} & J_{r'} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ J_{f'} & J_{f'} & J_{g'} \end{Bmatrix}} + 1 \right\}^{-1}$$

L'expression (65) montre, comme il était prévu, que le taux de polarisation ne dépend pas de l'interaction collisionnelle. L'effet est identique à celui d'un champ polarisé rectilignement qui excite la transition $n_{r'} J_{r'} \rightarrow n_{r'} J_{f'}$, dans l'atome B, à partir d'un état $n_{r'} J_{r'}$, non polarisé, quelle que soit la nature de l'interaction.

Pour la voie 2, $f'f' \sigma'_0$ et $f'f' \sigma'_0^2$ sont données par les formules :

$$f'f' \sigma'_0(\Delta\omega=0) = \frac{64}{27} \frac{\pi S(n_i J_i, n_f J_f) S(n_i J_i, n_{r'} J_{r'}) S(n_{r'} J_{r'}, n_{f'} J_{f'})}{\hbar^2 v_{0w}^2 c^4 (2J_i+1)(2J_{i'}+1)(2J_{r'}+1)(2J_{f'}+1)^{1/2} [\hbar(E_i - E_f + E_{r'} - E_{f'})]^2}$$

$$\frac{f'f' \sigma'_0^2(\Delta\omega=0)}{f'f' \sigma'_0(\Delta\omega=0)} = \sqrt{6} (-1)^{J_{i'}+2J_{r'}+J_{f'}+1} (2J_{f'}+1)^{1/2} (2J_{r'}+1) \left\{ \begin{matrix} J_{f'} & J_{f'} & 2 \\ J_{r'} & J_{r'} & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ J_{r'} & J_{r'} & J_{i'} \end{matrix} \right\}$$

et

$$(66) \quad P(\Delta\omega=0) = 3 \left[\frac{2 \times (-1)^{J_{g'}+J_{i'}+1}}{3(2J_{f'}+1)(2J_{r'}+1) \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ J_{f'} & J_{f'} & J_{g'} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_{f'} & J_{f'} & 2 \\ J_{r'} & J_{r'} & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ J_{r'} & J_{r'} & J_{i'} \end{matrix} \right\}} \right]^{-1}$$

Les propriétés de cohérence de l'état f' sont donc identiques à celles d'une excitation à deux photons dans l'atome B, un photon polarisé excitant la transition $i'-r'$ et un photon non polarisé incident dans toutes les directions excitant la transition $r'f'$. Le taux de polarisation dépend explicitement de la nature de l'interaction par l'intermédiaire du coefficient $\left\{ \begin{matrix} J_{f'} & J_{f'} & 2 \\ J_{r'} & J_{r'} & k' \end{matrix} \right\}$ qui apparaît au dénominateur, où k' est égal à l'unité dans le cas présent.

4. COMPARAISON THEORIE-EXPERIENCE (MELANGE EUROPIUM-STRONTIUM)

L'expérience est réalisée dans un mélange de vapeurs europium-strontium [88]. La collision radiative est décrite par la réaction :

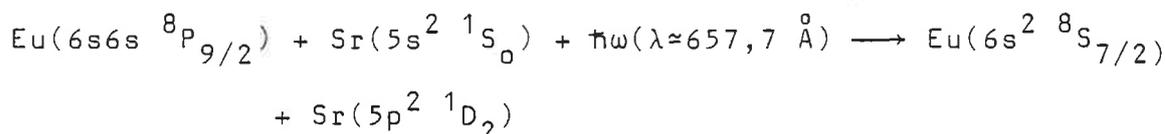
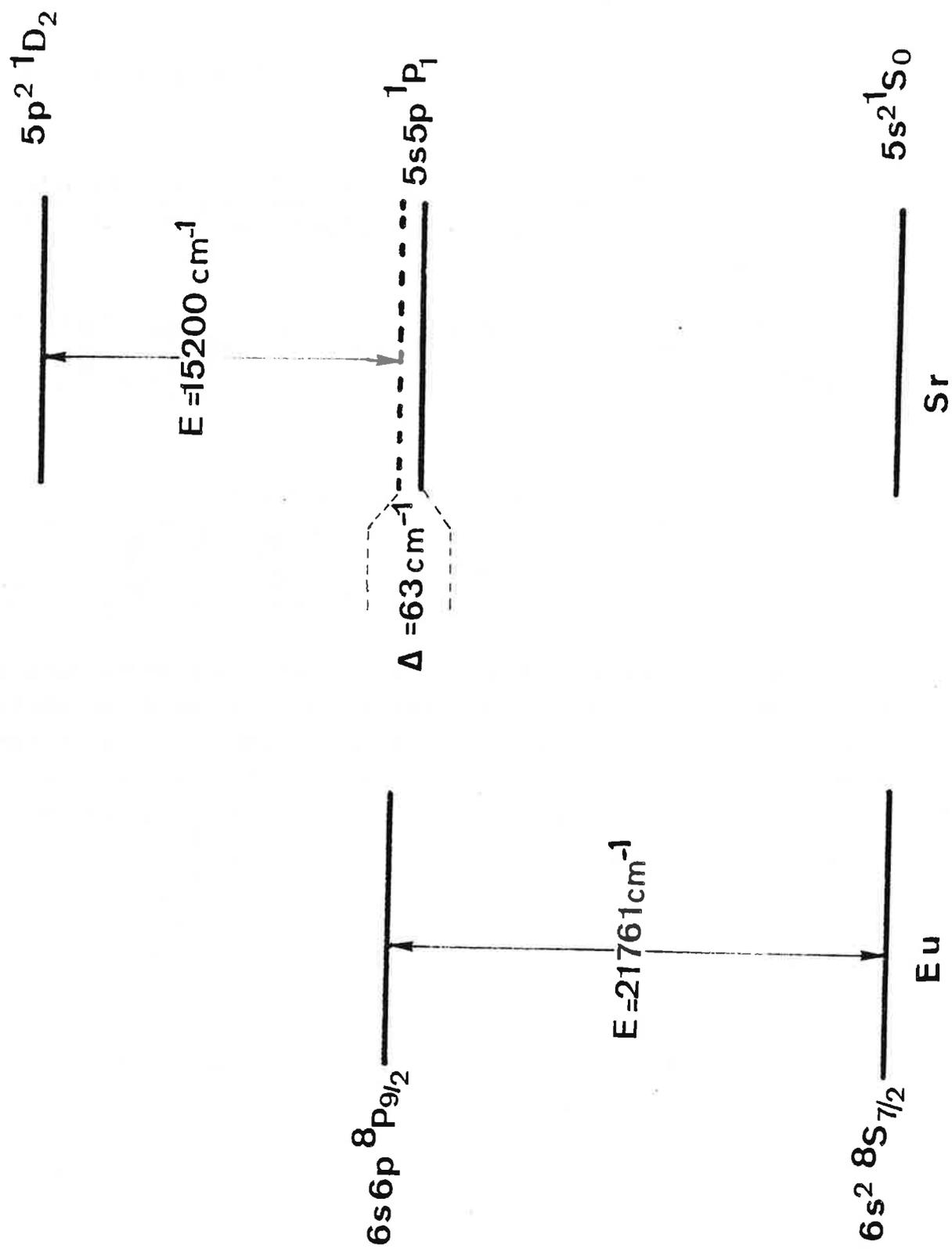


FIGURE 24 : Schéma de niveaux pour la collision radiative europium-strontium

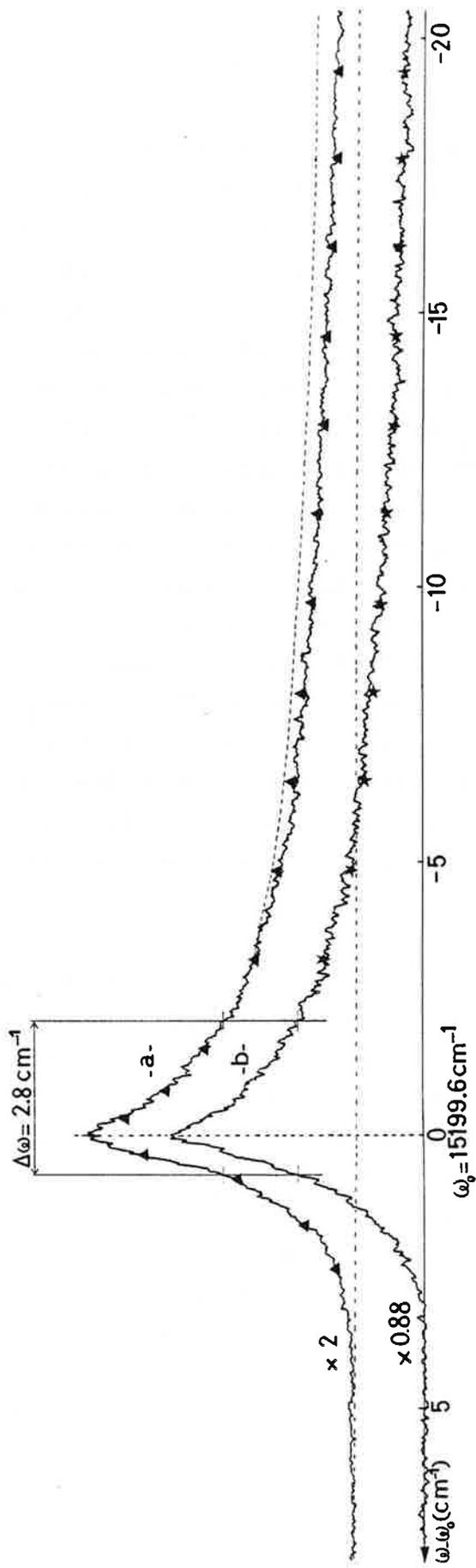


Le profil spectral de la section efficace à haute résolution a été étudié par ailleurs [77]. Le schéma des niveaux est représenté sur la figure 24. Le niveau de résonance de l'atome de strontium $5s5p \ ^1P_1$ sert de niveau relais pour l'excitation vers le niveau final $5p^2 \ ^1D_2$. Il présente un écart de 63 cm^{-1} par rapport au niveau virtuel, grand devant l'inverse de la durée de collision. L'interaction est de type dipôle-dipôle induit et fait intervenir les transitions $6s6p \ ^8P_{9/2} - 6s^2 \ ^8S_{7/2}$ et $5s^2 \ ^1S_0 - 5s5p \ ^1P_1$ des atomes d'eupratrium et de strontium. La dégénérescence des sous-niveaux Zeeman est la seule qui apparaît dans l'expérience. Ce processus remplit les critères nécessaires à une étude des cohérences induites dans une collision radiative par un laser extérieur polarisé. Le chemin d'excitation est celui de la voie 1 et l'état des cohérences dans le niveau final $5p^2 \ ^1D_2$ du strontium ne met pas en évidence la nature dipolaire de l'interaction. Cependant ce système simple, pour lequel des informations ont déjà été obtenues est bien adapté à tester la validité du modèle des cohérences induites dans une collision radiative, qui est basé sur l'image atomique d'absorption à deux photons dans l'atome de strontium dans la région d'impact.

L'expérience consiste à mesurer le taux de polarisation de la fluorescence émise du niveau $5p^2 \ ^1D_2$ du strontium vers le niveau $5s5p \ ^1P_1$. Elle est réalisée en analysant le signal de fluorescence dans deux directions perpendiculaires S_x et S_z , dont l'une (S_z) est parallèle à l'axe de quantification du champ polarisé rectilignement. La fréquence fixe du laser est accordée à la fréquence de la transition interatomique $\text{Eu}(4f^7 \ 6s6p \ ^8P_{9/2}) - \text{Sr}(5p^2 \ ^1D_2)$.

Le dispositif expérimental utilisé dans les études de profil spectral est complété par des prismes de Glan qui servent de polariseur pour le laser de transfert et d'analyseur pour la fluorescence. Un faible champ magnétique est créé par des bobines de Helmholtz, ce qui permet une définition précise de l'axe de quantification pour la polarisation rectiligne.

FIGURE 25 : Profil de raie expérimental pour la collision radiative europium-strontium



La fluorescence du niveau $5p^2 \ ^1D_2$ est analysée selon la direction de polarisation du laser (courbe a) ou dans la direction perpendiculaire (courbe b). La courbe notée par des triangles est le résultat d'une homothétie de la courbe b et permet la comparaison des profils dans l'aile quasi-statistique.

Les étoiles correspondent à une loi de variation en $(\Delta\omega)^{-0,8}$ dans l'aile. Les facteurs 2 et 0,88 rendent compte des effets dépolarisants des optiques.

La mesure du taux de polarisation nécessite, au préalable, l'évaluation des effets dépolarisants qui sont de deux ordres. Ils sont spécifiques à l'arrangement expérimental et proviennent des optiques, ou inhérents au système physique et proviennent des collisions. Les premiers ont été testés en utilisant une source de polarisation connue et ils sont pris en compte par des facteurs correctifs (fig. 25). Pour réduire l'effet des seconds, la pression de vapeur des éléments est limitée à une fraction de torr. On a vérifié que dans les conditions expérimentales choisies le niveau initial est non polarisé et que l'effet des collisions dépolarisantes Sr-Sr ou Eu-Sr est négligeable. Ainsi par exemple, en excitant le niveau de résonance $5s5p \ ^1P_1$ du strontium avec un laser polarisé rectilignement, on observe que la fluorescence réémise est pratiquement complètement rectilignement polarié plusieurs nanosecondes après l'impulsion laser de durée quatre nanosecondes. Outre la mesure du taux de polarisation au sommet, le profil est enregistré dans sa totalité dans les deux directions d'analyse, pour des désaccords en fréquence compris entre 0 et 20 cm^{-1} .

Un exemple caractéristique de profil est montré sur la figure 25 où la courbe (a) représente le signal analysé selon la direction de polarisation du laser et la courbe (b) le signal analysé selon la direction perpendiculaire.

Le résultat de la mesure du taux de polarisation au sommet du profil ($\Delta\omega=0$) est :

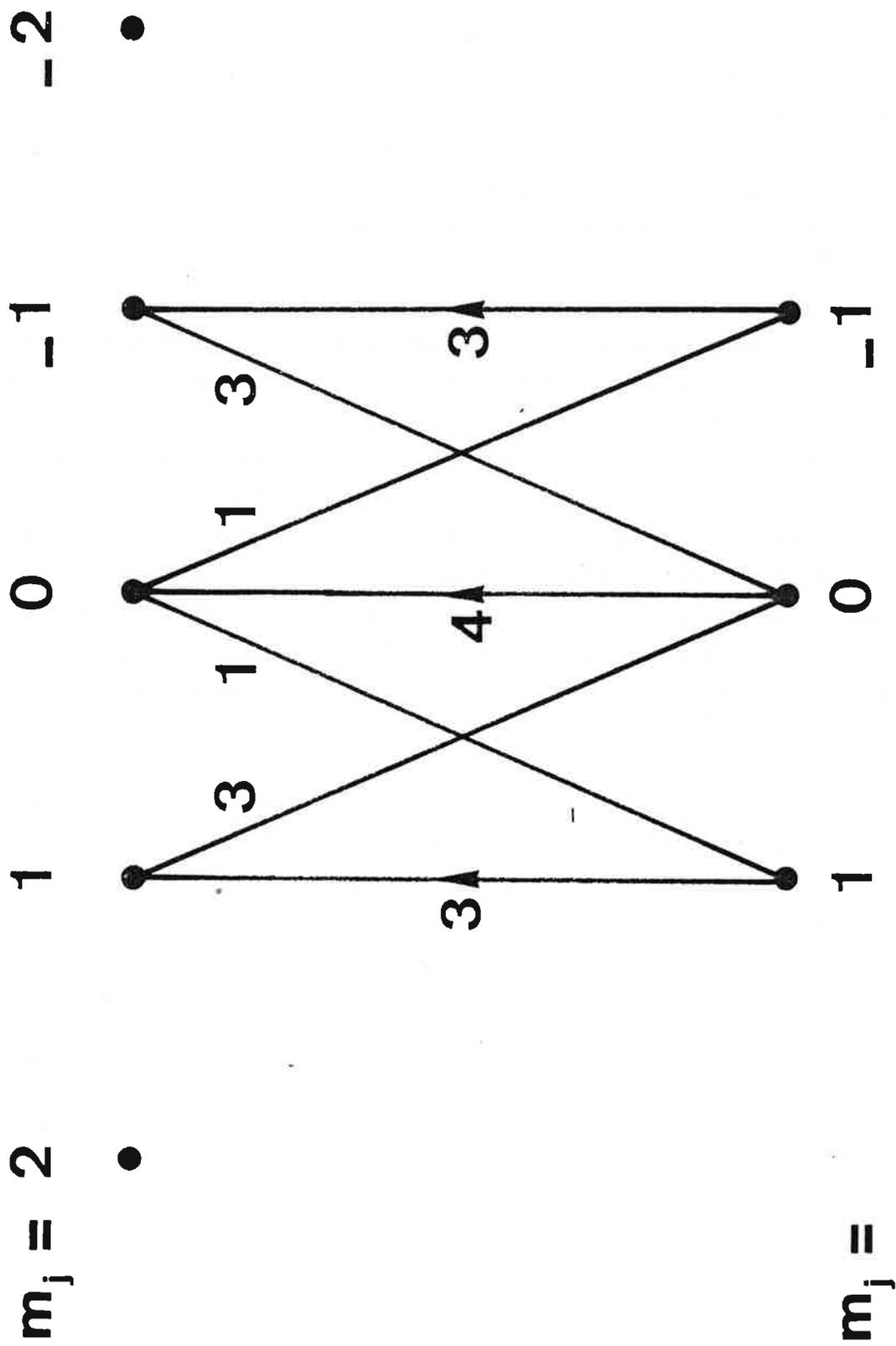
$$P_{\text{exp}} = 0,43 (\pm 0,05)$$

La valeur calculée est déduite de l'équation (65) dans laquelle J_r , J_f , et J_g , sont remplacés par leurs valeurs respectives 1, 2 et 1. On trouve ainsi :

$$P_{\text{cal}}(\Delta\omega=0) = \frac{21}{47}(0,447)$$

Le très bon accord entre les deux valeurs montre, en premier lieu que les cohérences sont effectivement en partie préservées par les collisions radiatives, ensuite que les approximations utili-

FIGURE 26 : Probabilités de transition entre les sous-niveaux Zeeman pour les niveaux $5s5p\ ^1P_1$ et $5p^2\ ^1D_2$ du strontium



sées pour décrire le processus dans la région d'impact sont satisfaisantes.

La comparaison entre les signaux a et b dans l'aile quasistatique indique que le taux de polarisation ne varie pas avec le désaccord en fréquence dans le domaine restreint $0-15 \text{ cm}^{-1}$, puis diminue légèrement. Ce résultat, observé dans le cas particulier où le niveau intermédiaire n'est pas polarisé, est en accord avec le modèle des collisions radiatives dans la région de l'aile quasistatique proche pour lequel la contribution des collisions "dépolarisantes", dont le paramètre d'impact est petit devant le rayon de Weisskopf, est faible.

Le taux de polarisation de la fluorescence issue du niveau $5p^2 \ ^1D_2$ correspondant à l'absorption d'un photon polarisé à partir du niveau non polarisé $5s5p \ ^1P_1$ se déduit aisément de la valeur des probabilités de transition entre sous-niveaux Zeeman (fig. 26). La valeur obtenue ($\frac{21}{47}$) coïncide avec le résultat calculé pour la collision radiative. Pour la réaction étudiée, du point de vue des cohérences, le mécanisme est équivalent à celui du processus en étapes suivant :



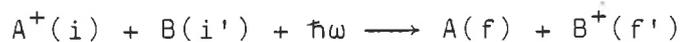
où seul le laser de longueur d'onde 6550 \AA est polarisé.

Enfin, dans la même expérience nous avons vérifié que le taux de polarisation est nul lorsque le laser de transfert n'est pas polarisé.

La détermination d'un taux de polarisation nécessite des tests préliminaires soigneux et l'ensemble des mesures pour être significatif doit être réalisé dans des conditions de pressions de vapeurs stables du mélange. Ces exigences n'ont pas pu être satisfaites pour le mélange sodium calcium, a priori mieux approprié à étudier la dépendance du taux de polarisation avec l'interaction collisionnelle.

V. COUPLAGE D'ÉCHANGE : ETUDE EXPERIMENTALE ET INTERPRETATION
DES PROPRIETES DE COHERENCE POUR UNE INTERACTION DIPOLE-
DIPOLE INDUIT

Dans une collision entre un ion et un atome neutre en présence d'un champ extérieur, de la forme :



l'interaction d'échange mise en jeu résulte du transfert d'un électron de valence de B vers le puits de potentiel de A^+ . Pour des transitions se produisant à des distances internucléaires assez grandes, l'interaction électrostatique ion-atome neutre est bien représentée par un terme en R^{-4} .

La forme de l'interaction d'échange dans un processus résonnant ou quasirésonnant entre un ion et un atome neutre à grande distance internucléaire est déterminée par le comportement asymptotique des fonctions d'onde de l'électron "actif" (qui s'échange entre A et B) qui décroît exponentiellement avec R. Dans le cas d'un atome A à un électron de valence dans l'état s et de l'ion correspondant A^+ , le potentiel d'interaction est du type :

$$V \propto e^{-1/\gamma a_0} R^{-(2/\gamma a_0)-1} e^{-\gamma R} \quad [78]$$

où a_0 est le rayon de Bohr et γ est relié au potentiel d'ionisation I_A par la relation :

$$(67) \quad \gamma = \gamma_A = \frac{1}{a_0} \sqrt{I_A} \quad (I_A \text{ en unités atomiques})$$

Par analogie, dans le cas des collisions radiatives, l'interaction d'échange sera approchée par la fonction $\mathcal{E} B(R)e^{-\gamma R}$ où $B(R)$, fonction lentement variable de R [89], sera considérée comme constante [6]. γ se déduit des potentiels d'ionisation de A et B par la relation :

$$(68) \quad \gamma = \frac{1}{2}(\gamma_A + \gamma_B)$$

Cette approximation est valable dès que :

$$R \gg \frac{1}{\gamma}, \quad \frac{a_0}{\gamma^2}$$

Dans le cas où les potentiels d'ionisation sont très différents, pour que le potentiel d'ionisation soit déterminé par la distribution électronique entre les centres A et B il faut également [78] :

$$R < \frac{1}{|\gamma_A - \gamma_B|}$$

Compte tenu des potentiels d'ionisation des alcalino-terreux, γ^{-1} est de l'ordre de un angström. La limite de validité du développement asymptotique de la fonction d'échange est $R \gg 2 \text{ \AA}$.

Pour de courtes distances interatomiques, le développement asymptotique de l'interaction électrostatique ion-atome neutre n'est plus valable. La première correction est due au recouvrement des fonctions d'onde électroniques et conduit à l'évaluation possible [78] mais complexe d'une intégrale d'échange. Dans un calcul de l'échange de charges assisté par laser entre K^+ et Na, les énergies potentielles de la quasimolécule sont calculées en utilisant un pseudopotentiel du type [90] :

$$(69) \quad U_\ell(R) = A_\ell \exp(-\xi_\ell R^2) - \frac{\alpha_d}{2(R^2+d^2)^2} - \frac{\alpha_q}{2(R^2+d^2)^3}$$

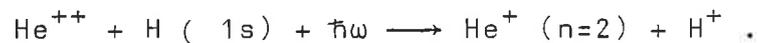
pour représenter l'interaction entre l'électron de valence de moment orbital ℓ de Na et l'ion K^+ à la distance r . Les paramètres A_ℓ , ξ_ℓ , α_d , α_q et d sont choisis en fonction des données spectroscopiques du système. Le résultat du calcul numérique montre que la correction du développement asymptotique de l'interaction électrostatique en puissances de R est négligeable pour $R \geq 10 \text{ \AA}$.

Nous adopterons provisoirement ces formes asymptotiques ($U = C_4 R^{-4}$ et $\mathcal{V} = B \xi_0 e^{-\gamma R}$) pour calculer la section efficace σ en régime de champ faible qui s'écrit d'après les équations (12) et (17) :

$$(70) \quad \sigma(v, \Delta\omega) = \frac{B^2 \epsilon_0^2}{\hbar^2} \int_0^\infty \frac{2\pi \rho d\rho}{g_\alpha} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\gamma R(t)} \right. \\ \left. \times \left[\sum_{\substack{M_i M_i' \\ M_f M_f'}} e^{-i(\Delta\omega t - \frac{1}{\hbar} \int_0^t U_{M_i M_i'}^{M_f M_f'} dt')} \right] \right|^2$$

où d'après l'équation (33) $U_{M_i M_i'}^{M_f M_f'} = \frac{C_{M_i M_i'} - C_{M_f M_f'}}{R^4} = \frac{C_4}{R^4}$.

La section efficace du processus est donc d'autant plus faible que la transition se produit à des distances internucléaires grandes où le recouvrement des fonctions d'onde électroniques devient évanescent. En régime de champ fort, non accessible dans la présente expérience, la section efficace n'est plus proportionnelle au champ laser. Un exemple de calcul est donné dans ce cas dans la référence [91] pour la réaction :



1. GRANDEURS CARACTERISTIQUES

La différence essentielle entre l'interaction d'échange et l'interaction multipolaire provient du caractère rapidement variable de l'interaction, ce qui implique que les durées et les domaines de distances internucléaires pour lesquels les transitions sont efficaces, sont brefs.

Dans la région d'impact ($\Delta\omega \approx 0$), la zone des transitions efficaces est déterminée par l'interaction :

$$\Delta R_w \approx \frac{1}{\gamma}$$

Les collisions doivent se produire dans la région où le déphasage est proche de l'unité pour contribuer à la section efficace. Le paramètre d'impact critique équivalent au rayon de Weisskopf est

défini par la relation :

$$U_{M_i M_i'}^{M_f M_f'}(\rho_w) \frac{\Delta R_w}{v} \approx 1$$

Soit pour un potentiel en $\frac{C}{R^n}$

$$(71) \quad \rho_w = \left(\frac{C_n}{\hbar \gamma v} \right)^{1/n}$$

de l'ordre de 15 \AA pour une interaction en $\frac{1}{R^4}$. La zone de transition est donc très petite devant la distance qui sépare les partenaires du moment de l'interaction (fig. 27). De même, le temps d'interaction $\tau \approx \frac{\Delta R_w}{v} = \frac{1}{\gamma v}$ qui caractérise la durée effective de la collision, est de l'ordre de 10^{-13} s, petit devant $\frac{\rho_w}{v}$. Le calcul de la section efficace dans la région d'impact $\Delta \omega \ll \gamma v$, peut donc se faire par la méthode du "saddle point" en utilisant un développement de l'argument de la fonction exponentielle en série de t [92]. Dans la région quasistatique, $\Delta \omega \gg \gamma v$ et $\Delta U \Delta \omega > 0$, comme pour les interactions multipolaires, la section efficace est dominée par les contributions proches des points de croisement des niveaux du système complet, qui sont les points où la phase est stationnaire. La zone de transition correspondant à un croisement est définie à partir du temps de passage d'un croisement donné par la formule de Landau Zener (éq. 22) :

$$v \Delta t \approx \frac{v}{\sqrt{\frac{v}{\hbar} \left| \frac{\partial \Delta U}{\partial R} \right|_{R_X}}}$$

où $\Delta U = U_{M_i M_i'}^{M_f M_f'}$

soit à une épaisseur de couche traversée :

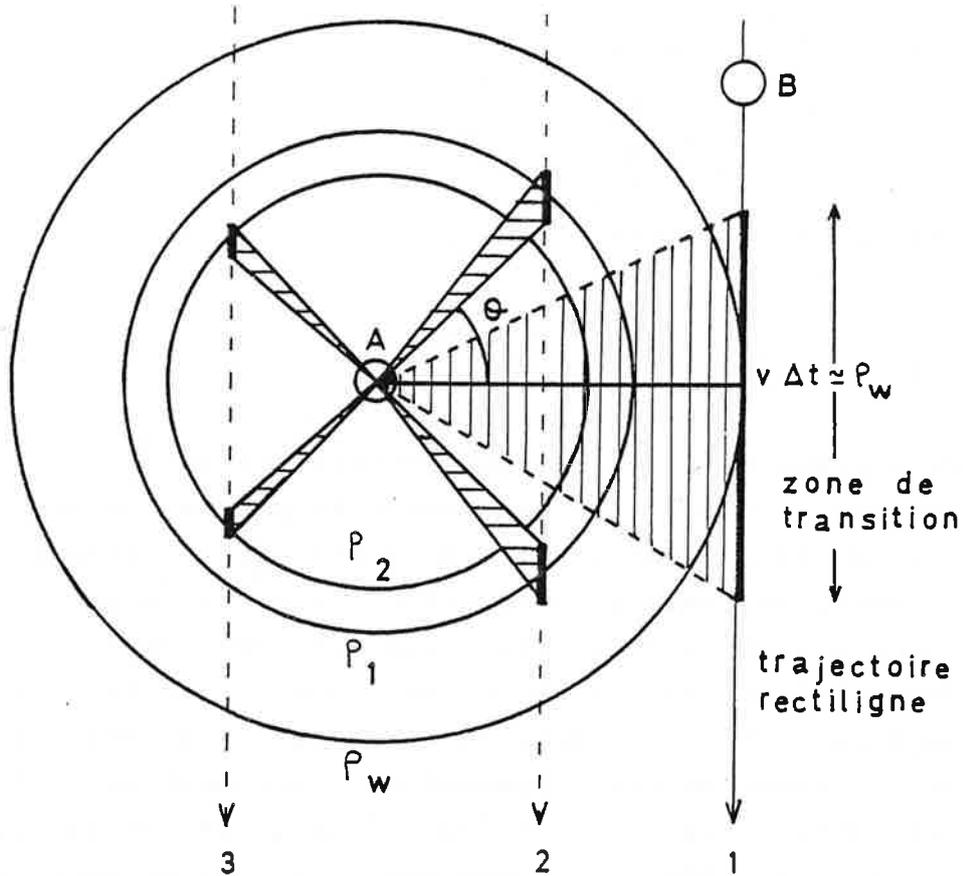
$$\Delta R_X = v \Delta t \sin \theta$$

où θ est l'angle entre R et ρ .

Ces grandeurs caractéristiques d'une interaction collisionnelle en présence d'un champ sont comparées dans la table IX

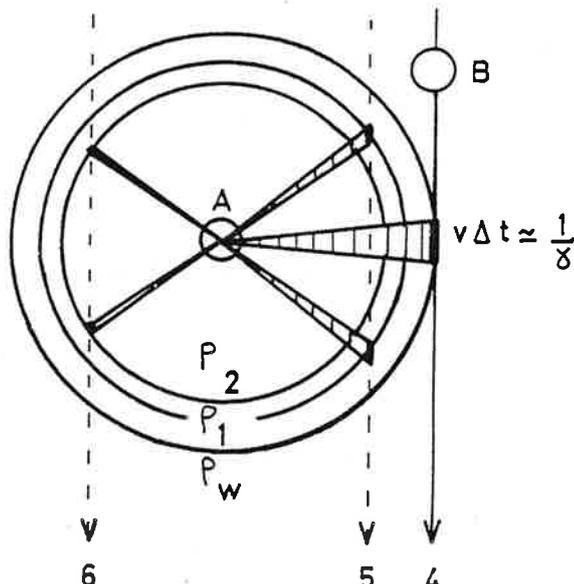
FIGURE 27 : Zones de transition dans le cas d'un couplage multipolaire et d'un couplage d'échange

(a)
couplage dipôle-
dipôle



1 : $\Delta\omega = 0$, collisions efficaces $\rho \approx \rho_w$, zone de transition $\Delta R \approx \rho_w$
 2 : $\Delta\omega = 20 \text{ cm}^{-1}$, collisions efficaces $\rho < \rho_1$, $\rho_1 = R_X (\Delta\omega = 20 \text{ cm}^{-1})$
 3 : $\Delta\omega = 50 \text{ cm}^{-1}$, collisions efficaces $\rho < \rho_2$, $\rho_2 = R_X (\Delta\omega = 50 \text{ cm}^{-1})$
 Les zones de transition pour une trajectoire donnée sont représentées en caractères gras.

(b)
couplage d'échange



4 : $\Delta\omega = 0$, collisions efficaces $\rho \approx \rho_w$, zone de transition $\Delta R \approx \frac{1}{Y} \ll \rho_w$
 5 : $\Delta\omega = 20 \text{ cm}^{-1}$, collisions efficaces $\rho < \rho_1$, $\rho_1 = R_X (\Delta\omega = 20 \text{ cm}^{-1})$
 6 : $\Delta\omega = 50 \text{ cm}^{-1}$, collisions efficaces $\rho < \rho_2$, $\rho_2 = R_X (\Delta\omega = 50 \text{ cm}^{-1})$

TABLE IX : Paramètres pour une interaction d'échange et une interaction multipolaire

ρ_w désigne le rayon de Weisskopf et ΔR la zone de transition qui donne une contribution dominante à la section efficace.

<p>$\Delta\omega \approx 0$ Région d'impact</p>	<p>Forces d'échange</p> $V = B \xi_0 e^{-\gamma R} \quad U = \frac{C_n}{R^n}$ $\rho_w = \left(\frac{C_n}{\hbar \gamma v} \right)^{1/n}$ $\Delta R = \Delta R_w \approx \frac{1}{\gamma}$ <p>Temps d'interaction</p> $\tau \approx \frac{1}{\gamma v}$ <p>Région d'impact</p> $\Delta\omega \ll \gamma v = \Omega$	<p>Forces de polarisation</p> $V = \frac{C_p}{R^p} \quad U = \frac{C_n}{R^n}$ $\rho_w = \left(\frac{C_n}{\hbar v} \right)^{1/n-1}$ $\Delta R = \Delta R_w = \rho_w$ <p>Temps d'interaction</p> $\tau \approx \frac{\rho_w}{v}$ <p>Région d'impact</p> $\Delta\omega \ll \frac{v}{\rho_w} = \Omega$
<p>$\Delta\omega \neq 0$ $\Delta U \Delta\omega > 0$ Région quasi-statique</p>	<p>$\Delta\omega \gg \frac{1}{\gamma v}$</p> <p>Contribution maximale au voisinage des points de croisement :</p> $R_X(\Delta\omega) = \rho_w \times \left(\frac{\Omega}{\Delta\omega} \right)^{1/n} = \left(\frac{C_n}{\hbar \Delta\omega} \right)^{1/n}$ $\tau = \left(\frac{v}{\hbar} \left \frac{\partial}{\partial R} \frac{C_n}{R^n} \right _{R_X} \right)^{-1/2}$ $\Delta R = \Delta R_X = v \tau \sin \theta$ <p>θ est l'angle entre R et le paramètre d'impact</p>	<p>$\Delta\omega \gg \frac{\rho_w}{v}$</p> <p>Contribution maximale au voisinage des points de croisement :</p> $R_X(\Delta\omega) = \rho_w \times \left(\frac{\Omega}{\Delta\omega} \right)^{1/n} = \left(\frac{C_n}{\hbar \Delta\omega} \right)^{1/n}$ $\tau = \left(\frac{v}{\hbar} \left \frac{\partial}{\partial R} \frac{C_n}{R^n} \right _{R_X} \right)^{-1/2}$ $\Delta R = \Delta R_X = v \tau \sin \theta$

et sur la figure 27 dans le cas d'un couplage multipolaire et d'échange.

2. CALCUL DE LA SECTION EFFICACE

a) Régions sans croisement de niveaux

Ce calcul concerne deux domaines : la zone de la région d'impact sans croisement de niveaux, l'aile antistatique. Dans les deux cas le temps d'interaction $\frac{1}{\gamma v}$ pour la région d'impact et $\frac{1}{\Delta\omega}$ pour la région antistatique, est petit devant $\frac{\rho_w}{v}$ où ρ_w est la distance moyenne entre les centres A et B au moment de la transition. Le calcul de la probabilité de transition se fait par la méthode de la plus grande pente après avoir développé l'argument de l'exponentielle en série de t autour du point $t = 0$, ce qui conduit au résultat suivant :

$$(72) \quad \sigma = (2\pi)^2 \frac{B^2 g_o^2}{\hbar^2 \gamma v^2} \rho_w^3 \int_0^\infty x^2 dx \exp\left\{-\gamma \rho_w x \left[2 + \left(\frac{|\Delta\omega|}{\gamma} + \frac{1}{x^n}\right)^2\right]\right\}$$

où on suppose les niveaux non dégénérés et une interaction électrostatique en $\frac{C_n}{R^n}$

$$x = \frac{\rho}{\rho_w}$$

Le signe de $\Delta\omega$ est donné par la condition

$$\Delta\omega \Delta U < 0$$

La valeur de σ est alors obtenue en calculant l'expression (72) par la méthode de la phase stationnaire autour du point x_0 :

$$x_0 = \left[\chi \left(\frac{|\Delta\omega|}{\gamma v} \right) \right]^{1/n}$$

$$\chi \left(\frac{\Delta\omega}{\gamma v} \right) = \frac{\sqrt{\left(\frac{\Delta\omega}{\gamma v}\right)^2 n^2 + 2(2n-1) - \frac{|\Delta\omega|}{\gamma v} (n-1)}}{2n-1}$$

On obtient ainsi :

$$(73) \quad \sigma = \frac{(2\pi)^2 B^2 \xi_o^2}{\hbar v} \frac{(\rho_w \gamma)^{n+5/2}}{\gamma^{n+3} \rho_n} e^{-\gamma \rho_w \eta \left(\frac{|\Delta\omega|}{\gamma v} \right)} \varphi \left(\frac{|\Delta\omega|}{\gamma v} \right)$$

η et φ sont les fonctions suivantes :

$$\eta \left(\frac{\Delta\omega}{\gamma v} \right) = \left[\chi \left(\frac{|\Delta\omega|}{\gamma v} \right) \right]^{-1/n} \left[2 + \left[\frac{|\Delta\omega|}{\gamma v} + \chi \left(\frac{\Delta\omega}{\gamma v} \right) \right]^2 \right]$$

$$\varphi \left(\frac{\Delta\omega}{\gamma v} \right) = \sqrt{\pi} \left\{ \chi \left(\frac{|\Delta\omega|}{\gamma v} \right)^{1+5/n} \left[n(n-1) \left(\frac{|\Delta\omega|}{\gamma v} + \chi \left(\frac{|\Delta\omega|}{\gamma v} \right) \right) + n^2 \chi \left(\frac{|\Delta\omega|}{\gamma v} \right) \right] \right\}^{-1/2}$$

Dans la région d'impact $|\Delta\omega| \ll \gamma v$, χ , η et φ sont constantes, il en est de même de la section efficace :

$$|\Delta\omega| \ll \gamma v : \chi \rightarrow \sqrt{\frac{2}{2n-1}}, \quad \eta \rightarrow 2n \left(\frac{2}{2n-1} \right)^{1-1/2n}, \quad \varphi \rightarrow \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{2n}} \left(\frac{2n-1}{2} \right)^{5/4n}$$

$$(74) \quad \sigma(\Delta\omega=0) = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{n}} \pi^{5/2} \left(\frac{2n-1}{2} \right)^{5/4n} \frac{B^2 \xi_o^2}{\hbar v} \frac{(\rho_w \gamma)^{n+5/2}}{\gamma^{n+3} c_n} \times e^{-2n\gamma\rho_w \left(\frac{2}{2n-1} \right)^{1-1/2n}}$$

Dans l'aile antistatique ($|\Delta\omega| \gg \gamma v$), les expressions de χ , η et φ se simplifient:

$$\chi \rightarrow \frac{|\Delta\omega|}{\gamma v (2n-1)}, \quad \varphi \rightarrow \frac{\sqrt{\pi}}{n} (2n-1)^{\frac{5+n}{2n}} \left(\frac{|\Delta\omega|}{\gamma v} \right)^{-(1+5/2n)}$$

$$\eta \rightarrow \left(\frac{|\Delta\omega|}{(2n-1)\gamma v} \right)^{-1/n} \left[2 + \left(\frac{2n}{2n-1} \right)^2 \left(\frac{|\Delta\omega|}{\gamma v} \right)^2 \right]$$

$$\text{si } \frac{|\Delta\omega|}{\gamma v} \gg \frac{2n-1}{n\sqrt{2}}, \quad \eta \rightarrow 4n^2 \left(\frac{1}{2n-1} \frac{|\Delta\omega|}{\gamma v} \right)^{2-1/n}$$

$$(75) \quad \sigma(|\Delta\omega|) = \frac{4\pi^{5/2}}{n} (2n-1)^{(n+5)/2} \frac{B^2 \xi_o^2}{\hbar^2 \gamma^{1/2} v} \left(\frac{c_n}{\hbar} \right)^{5/2n} (|\Delta\omega|)^{-(1+5/2n)} \times \\ \times \exp \left[- \frac{4n^2}{(2n-1)^{2-1/n}} \left(\frac{c_n}{\hbar} \right)^{1/2} \frac{1}{\gamma v^2} (|\Delta\omega|)^{2-1/n} \right]$$

et $\sigma(|\Delta\omega|)$ décroît très rapidement avec le désaccord en fréquence. Dans les expressions précédentes on suppose que C_n est positif.

b) Région quasistatique

Dans la région quasistatique ($\Delta\omega \gg \gamma v$ et $\Delta U \Delta\omega > 0$), la section efficace est donnée par la formule de Landau Zener (éq. 23) :

$$(76) \quad \sigma(\Delta\omega) = \frac{4\pi^2}{\hbar\gamma^3 v} \frac{B^2 \mathcal{E}_0^2}{C_n \gamma^n} \times \frac{1}{n} (\gamma R_X)^{n+3} e^{-2\gamma R_X}$$

où R_X est le point de croisement des niveaux du système total ($A^+ + B + \hbar\omega$).

$$R_X = \left(\frac{C_n}{\hbar\Delta\omega} \right)^{1/n} = \rho_w \left(\frac{\gamma v}{\Delta\omega} \right)^{1/n}$$

La validité de ce calcul suppose que la zone de transition localisée autour de R_X est petite devant la distance entre les partenaires, ce qui se traduit par la condition :

$$\left(\frac{\Delta\omega}{\gamma v} \right)^{\frac{n-1}{n}} \gamma \rho_w \gg \frac{1}{n}$$

qui est satisfaite dès que le temps d'intérêt $\frac{1}{\Delta\omega}$ est petit devant $\frac{R_X}{v}$. Cette fonction $\sigma(\Delta\omega)$ présente un maximum pour le désaccord en fréquence $\Delta\omega_M$:

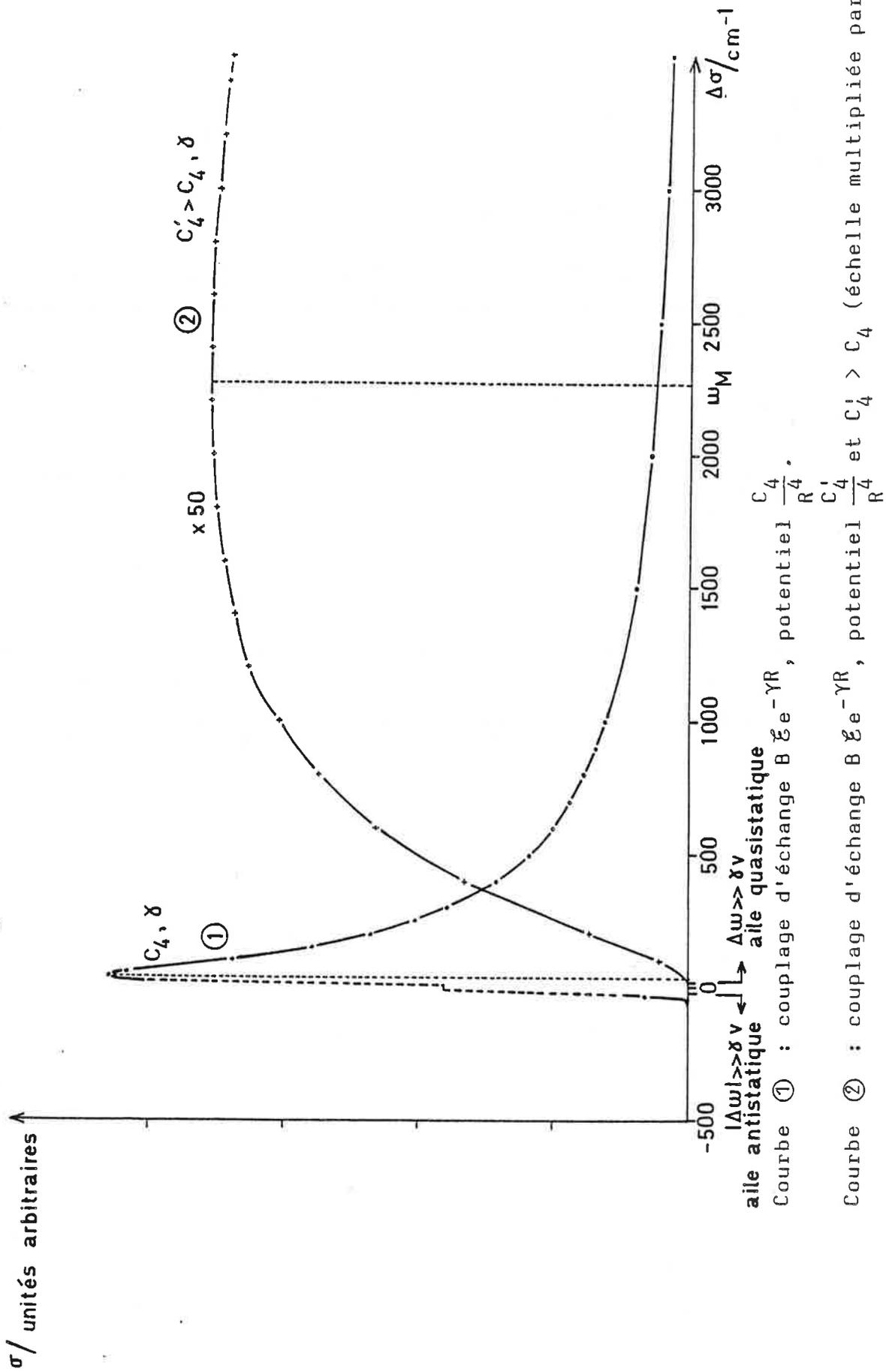
$$(77) \quad \Delta\omega_M = \frac{C_n}{\hbar} \left(\frac{2\gamma}{n+3} \right)^n, \quad R_{XM} = \frac{n+3}{2\gamma}$$

et prend la valeur :

$$(78) \quad \sigma_M(\Delta\omega_M) = \frac{4\pi^2}{n} \left(\frac{n+3}{2} \right)^{n+3} \frac{B^2 \mathcal{E}_0^2}{\hbar v} \times \frac{1}{C_n \gamma^{n+3}} e^{-(n+3)}$$

Compte tenu du fait que $\gamma \rho_w \gg 1$, la valeur de σ_M est très supérieure à la valeur de $\sigma(\Delta\omega=0)$ et la section efficace du processus d'échange est maximum pour une fréquence différente de la fréquence $A(i)-B^+(f')$, au contraire des collisions radiatives faisant

FIGURE 28 : Profil calculé pour une réaction d'échange dans le cas où le potentiel est du type



intervenir un couplage multipolaire. Les résultats de la formule de Landau Zener discutée au chapitre II (paragraphe b) sont comparés à ceux de l'approximation de la phase stationnaire dans le cas particulier de la réaction d'échange de charge $\text{He}^{2+} + \text{H}(1s) + h\nu \longrightarrow \text{He}^+(n=2) + \text{H}^+$ dans la référence [93]. Cette dernière prévoit un maximum plus pointu mais en l'absence de données expérimentales, il reste difficile de choisir entre ces méthodes.

c) L'application à une interaction ion-dipole

Les résultats précédents sont commentés dans le cas idéal où l'interaction électrostatique est bien représentée par le terme C_4/R^4 :

$$(79) \quad C_4 = \frac{e^2}{2}(\alpha_B - \alpha_A)$$

Dans cette expression C_4 et e sont exprimés en unités cgs, les polarisabilités $\alpha_{B,A}$ des atomes neutres en cm^3 . Les transitions qui contribuent au maximum de la section efficace se produisent au voisinage du point de croisement $R_{\chi M}$, indépendant de la valeur de C_4 . Pour un couplage d'échange donné (γ fixé), si les atomes ont une polarisabilité voisine (C_4 faible) dans la mesure où le calcul reste justifié les courbes de potentiel de la quasimolécule étant presque parallèles, le maximum de la section efficace est peu déplacé par rapport à $\Delta\omega = 0$. Le temps d'interaction est long et la section efficace maximum est grande. A l'inverse, si les courbes de potentiel sont très croisées (C_4 élevé), le maximum de σ_M est très déplacé, mais les partenaires A et B "voient" peu la perturbation et la section efficace est faible :

$$\sigma_M \times \Delta\omega_M \propto \frac{1}{\gamma^3}$$

Pour un C_4 donné, si l'interaction d'échange est forte (γ petit), la perturbation est sensible à de grandes distances interatomiques (R_χ grand), le déplacement en fréquence de σ_M est faible et la section efficace élevée.

A l'opposé si le couplage est faible, les conclusions s'inversent mais dans ce cas, les transitions se font à de petites

FIGURE 29 : Profils calculés avec un potentiel en $\frac{C_4}{R^4}$ pour les réactions d'échange en mélange calcium-strontium [50], et strontium-baryum

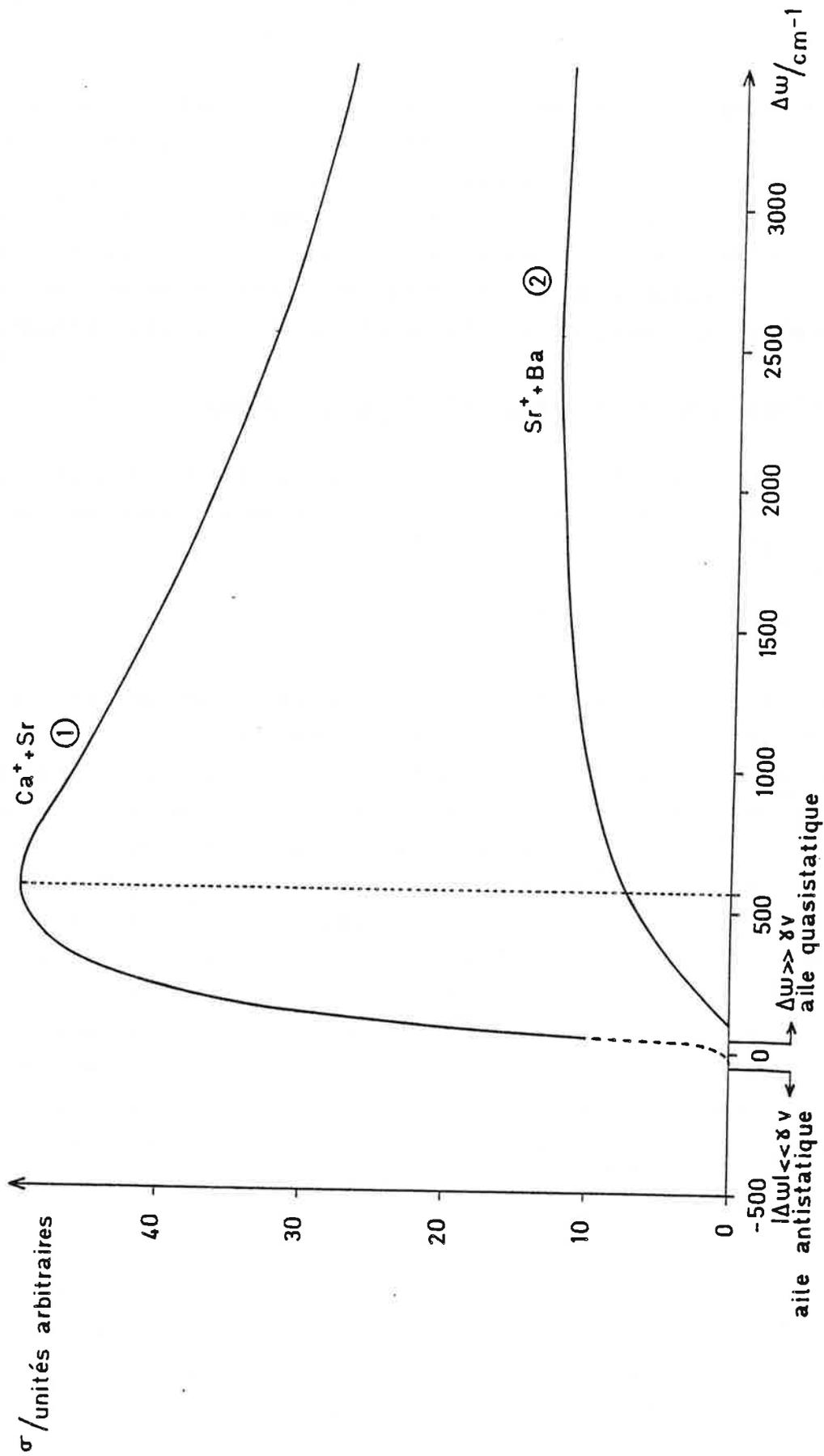
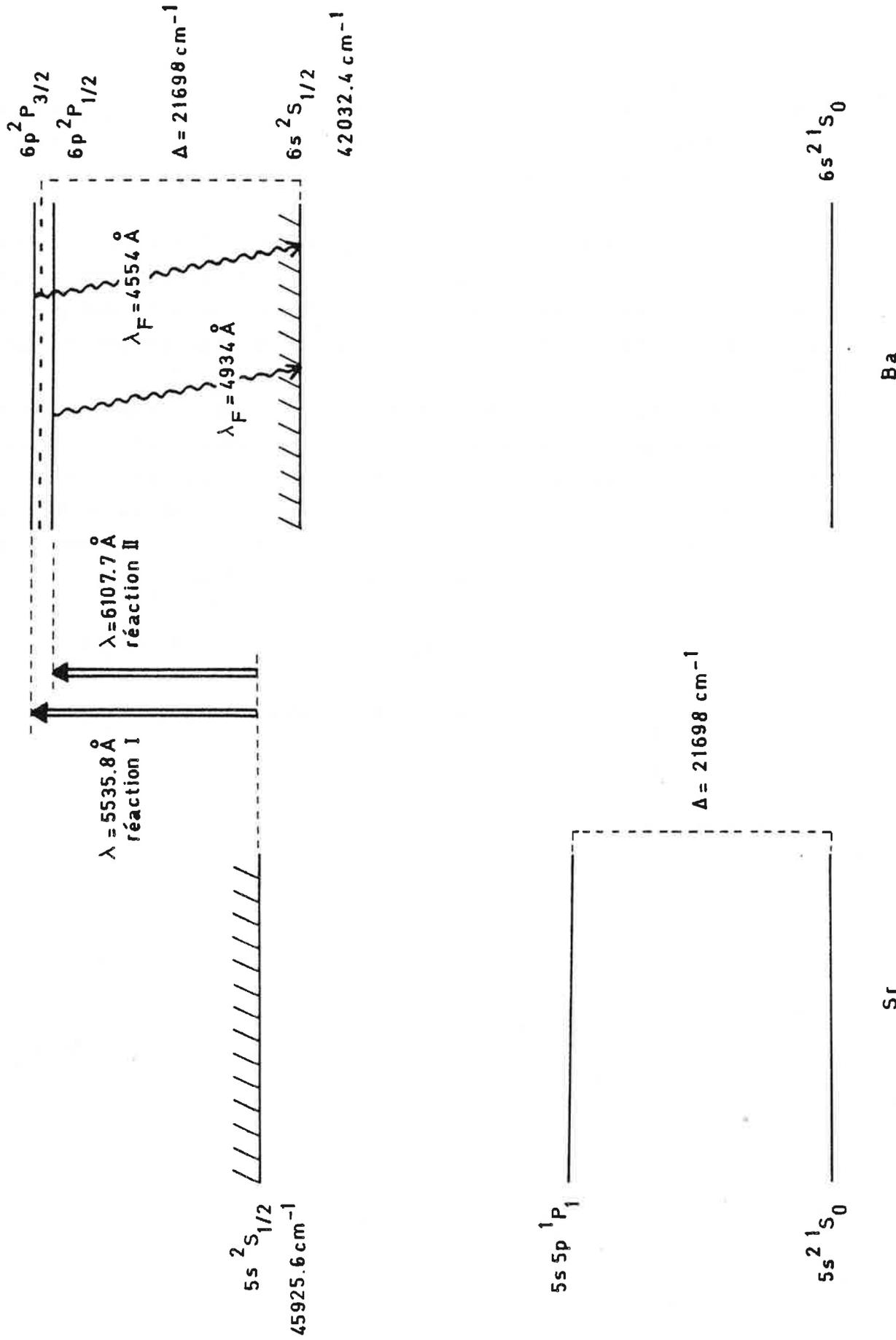


FIGURE 30 : Schéma de niveaux (mélange strontium-baryum)



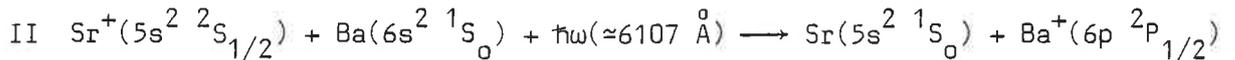
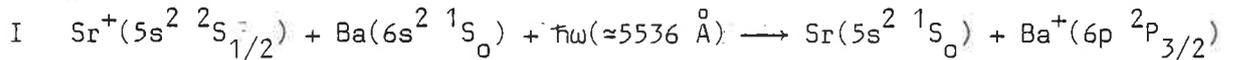
alors

$$\Delta\omega_M = 2550(\pm 600) \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma_M = 1,56 \cdot 10^{-26} B^2 \text{ cm}^2/\text{MW}/\text{cm}^2 (B \text{ en u.a.})$$

3. ETUDE EXPERIMENTALE (MELANGE STRONTIUM-BARYUM)

Les réactions étudiées sont les suivantes :



correspondant au schéma de niveaux atomiques de la figure 30 . Parmi tous les systèmes possibles le choix du mélange strontium-baryum est justifié par les propriétés physiques comparables de deux éléments ; en particulier, à température donnée, les pressions de vapeur saturante sont voisines.

Les problèmes expérimentaux à résoudre sont de deux ordres :

- Le maximum de la section efficace est déplacé en fréquence d'une valeur difficile à préciser a priori, et le signal doit être recherché dans un domaine de fréquences étendu.

- Le signal attendu, proportionnel à la densité initiale d'ions et à la section efficace, est faible. Il peut être masqué par des signaux d'origines diverses : ionisation à partir de niveaux élevés du strontium ou du baryum excités en étapes et par transferts collisionnels, ionisation multiphotonique, qui donnent dans le spectre une structure de raies complexe. L'ionisation par collisions superélastiques contribue à donner un fond particulièrement gênant à des longueurs d'onde voisines de celle de la raie de résonance du baryum. Ce processus qui conduit à un peuplement non sélectif des niveaux des espèces A et B est étudié en détail dans la deuxième partie de ce mémoire.

a) Conditions expérimentales

Le schéma de principe du dispositif expérimental reste identique à celui déjà décrit [chapitre III.2.a]. Il se compose d'un four conventionnel qui contient le mélange des vapeurs, du laser qui prépare le système dans l'état initial $\text{Sr}^+(5s^2 \text{S}_{1/2}) + \text{Ba}(6s^2 \text{S}_0)$. Le profil de la section efficace est obtenu en enregistrant l'intensité de la fluorescence émise des niveaux $\text{Ba}^+(6p^2 \text{P}_j)$ vers le niveau fondamental $\text{Ba}^+(6s^2 \text{S}_{1/2})$ à $\lambda = 4554 \text{ \AA}$ (réaction I) et 4934 \AA (réaction II) quand la fréquence du laser de transfert varie.

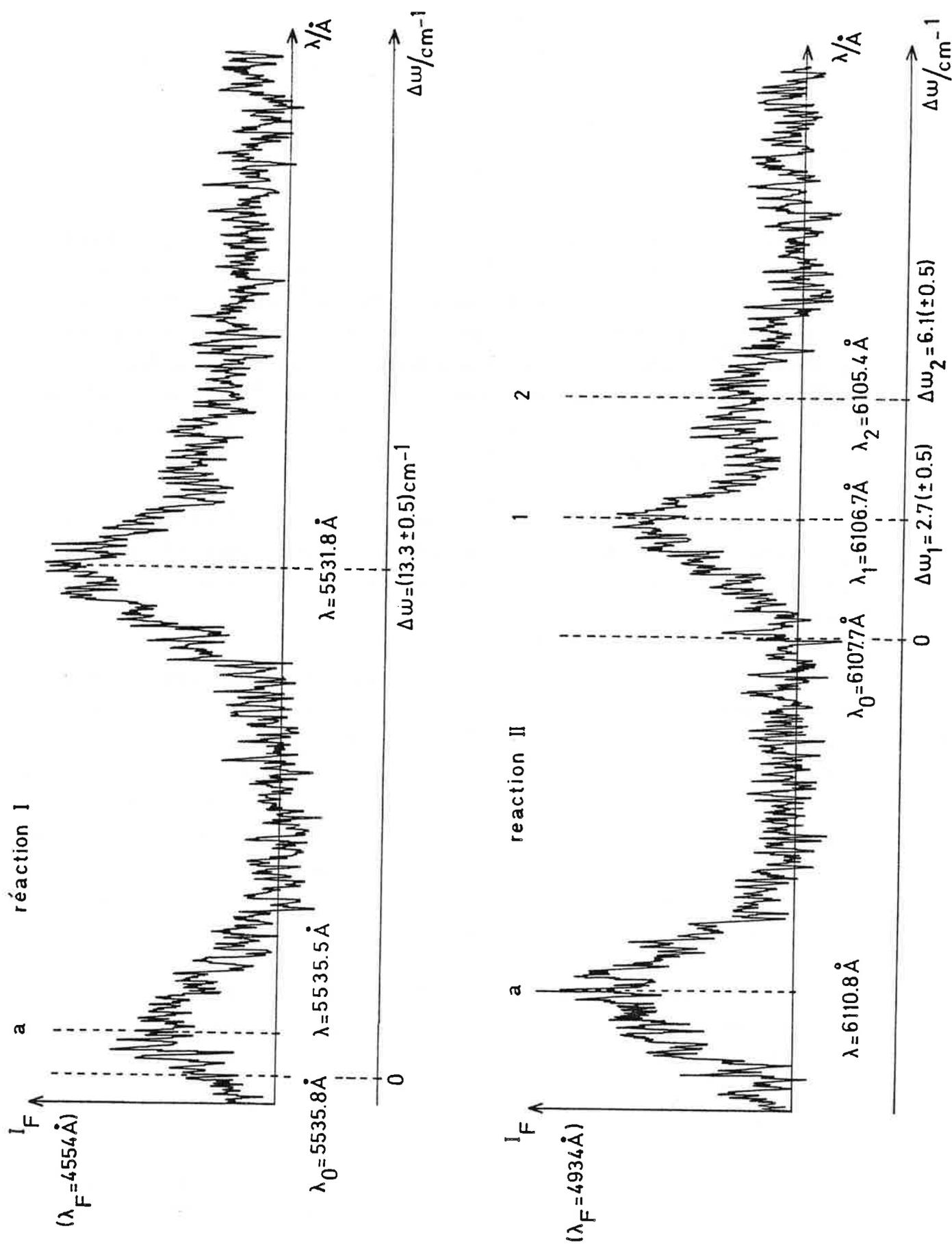
Pour pallier la faible intensité du signal attendu, l'expérience a été conduite avec des densités atomiques élevées, un laser de transfert intense, une population initiale d'ions Sr^+ importante.

Le four fonctionne à une température de $800-820^\circ\text{C}$, ce qui correspond à des densités initiales voisines de $3 \cdot 10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$ de strontium et $4 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$ de baryum. Le laser de transfert est un laser à colorant fonctionnant en impulsions [12 ns], pompé par un laser Yag-Nd. L'énergie est de 15 mJ par impulsion, la largeur de raie de $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Le diamètre du faisceau dans la zone active est voisin de $0,5 \text{ mm}^2$ et la puissance utile de l'ordre de 10^8 W/cm^2 , ce qui correspond au régime de champ faible en ce qui concerne un couplage d'échange.

Pour la réaction I, le colorant utilisé est la coumarine 540 A pompée par le rayonnement UV du laser YAG et la longueur d'onde varie de 5300 \AA à 5700 \AA . Pour la réaction II, le colorant est la rhodamine 610 pompée par le même rayonnement et le domaine de longueurs d'onde couvert s'étend de 5900 \AA à 6200 \AA .

Le mode d'ionisation retenu est le suivant : pour une longueur d'onde de 6892 \AA qui correspond à l'excitation de la raie d'intercombinaison $5s^2 \text{S}_0 - 5s5p \text{P}_1$, on observe une émission intense, rapide, synchrone de l'impulsion sur les niveaux de résonance de l'ion Sr^+ , qui suggère un peuplement important du niveau

FIGURE 31 : Profils expérimentaux des réactions d'échange de charge (mélange strontium-baryum)

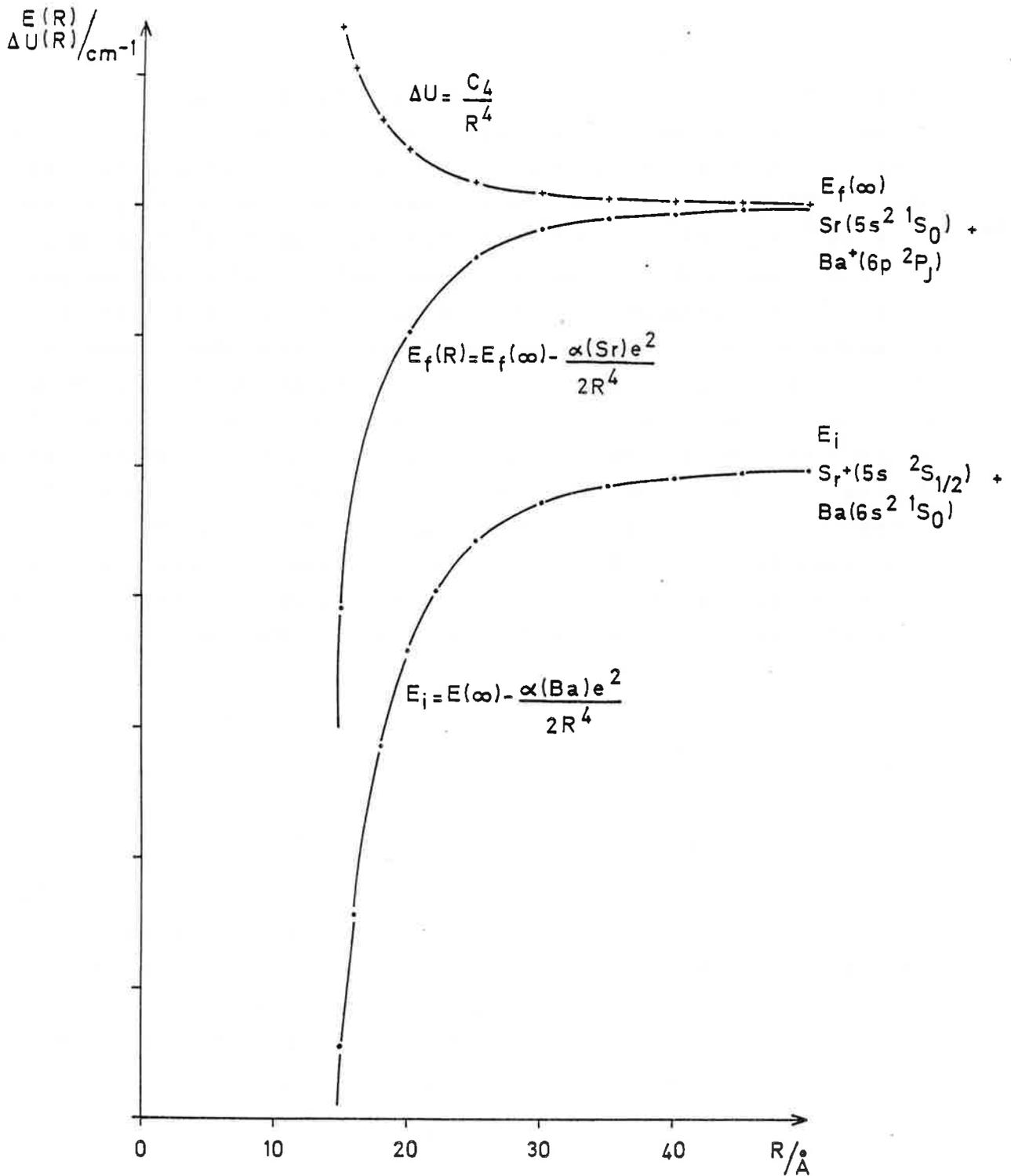


fondamental de l'ion [voir deuxième partie, paragraphe 2]. Une mesure d'absorption retardée d'une vingtaine de nanosecondes (temps qui correspond au délai entre le laser de préparation et celui de transfert) a permis d'estimer la population à ce niveau à $4,5 \cdot 10^{12}$ ions/cm³ pour une puissance utile de $5 \cdot 10^7$ W/cm². Dans nos conditions, cette valeur est comparable à celle obtenue par ionisation multiphotonique à partir du niveau de résonance, ou par photoionisation d'un niveau de Rydberg. Cependant, dans ces deux derniers cas la longueur d'onde d'excitation est proche de celle de la fluorescence qu'on détecte, ce qui conduit à un effet parasite très gênant dû à la diffusion du réseau du monochromateur. De plus, l'avantage de cette méthode provient de la possibilité d'observer le processus d'échange sur fond noir, car les collisions superélastiques mettent un certain temps à s'établir, contrairement au cas de l'excitation du niveau de résonance. Il est alors nécessaire d'observer la fluorescence résolue dans le temps.

b) Résultats

En l'absence d'informations précises sur la fréquence du maximum de la section efficace, un grand domaine spectral a été exploré. Sur un fond ionique encore présent, on observe de nombreuses résonances étroites dues à des processus en étages internes au baryum, ou à des excitations du strontium suivies de transferts collisionnels vers le baryum. Pour les raies non identifiées immédiatement, le premier critère est celui de la dépendance du signal avec les deux lasers. D'autres critères peuvent être utiles : largeur spectrale, dissymétrie. Les seuls signaux qui dépendent de la présence des deux lasers et qui ne correspon-

FIGURE 32 : Courbes de potentiel des niveaux moléculaires pour une interaction ion-dipôle (mélange strontium-baryum)



L'écart en énergie entre deux graduations correspond à 10 cm^{-1} .

dent pas à des transitions atomiques classifiées sont observés à :

$$\begin{array}{lll} \lambda = 5531,8 \text{ \AA} & \Delta\omega_M = 13,3 \pm (0,5) \text{ cm}^{-1} & \text{réaction I} \\ \left\{ \begin{array}{ll} \lambda_1 = 6106,7 \text{ \AA} & \Delta\omega_M = 2,7 (\pm 0,5) \text{ cm}^{-1} \\ \lambda_2 = 6105,4 \text{ \AA} & \Delta\omega_M = 6,1 (\pm 0,5) \text{ cm}^{-1} \end{array} \right. & & \text{réaction II} \end{array}$$

Les profils caractéristiques sont montrés sur la figure 31. Pour la réaction I, un pic (a) supplémentaire est observé. Il correspond à l'excitation de la transition $5s4d \ ^3D_2 - 4d5p \ ^3D_1$ du strontium.

Pour la réaction II, le pic (a) correspond à une augmentation du signal de photoionisation dans le baryum au passage de la transition $6s5d \ ^3D_3 - 5d6p \ ^3P_2$, ce qui permet un étalonnage précis du spectre obtenu.

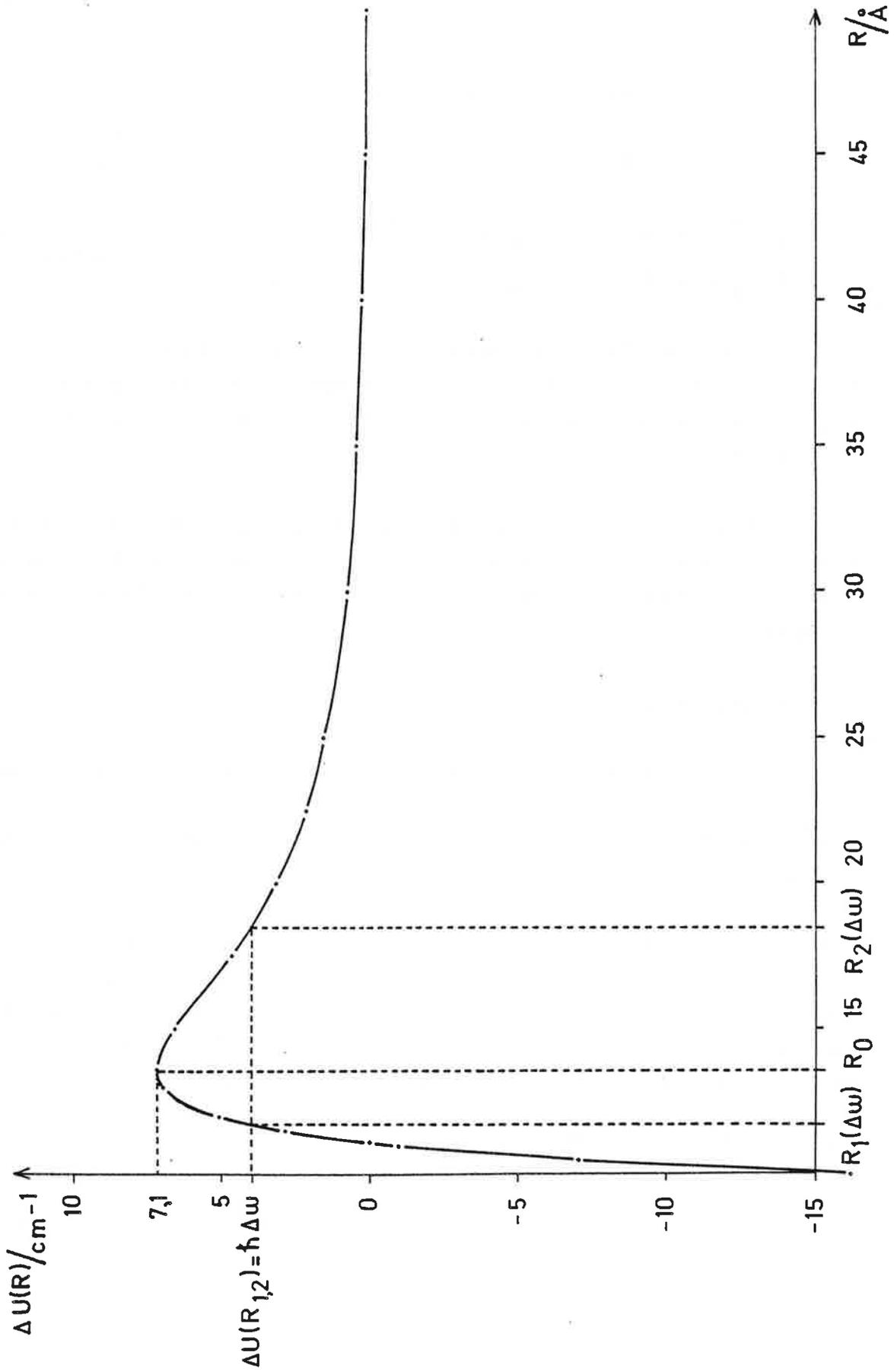
c) Interprétation

Les déplacements expérimentaux ont une valeur beaucoup plus faible que la valeur commune aux deux réactions (C_4 est indépendant de J) calculée à partir du modèle simple où les courbes de potentiel de la quasimolécule $(\text{Sr-Ba})^+$ sont représentées par le terme $\frac{1}{R^4}$ (fig. 32) qui est donc mal adapté à décrire le potentiel réel. Un examen plus précis des transitions atomiques montre qu'il existe un couplage supplémentaire du type dipôle-dipôle induit qui met en jeu les transitions $\text{Sr}(5s^2 \ ^1S_0) - \text{Sr}(5s5p \ ^1P_1) - \text{Ba}^+(6s^2 \ ^1S_{1/2}) - \text{Ba}^+(6p \ ^2P_J)$ correspondant à un terme supplémentaire dans le développement du potentiel d'interaction $\frac{C_6}{R^6}$ qui s'écrit :

$$\Delta U = \frac{C_4}{R^4} + \frac{C_6(J)}{R^6} \quad (J = 3/2, 1/2)$$

On néglige la dégénérescence des sous-niveaux Zeeman et $C_6(J)$ correspond à la partie isotrope du potentiel dipôle-dipôle donnée par l'expression [83, éq. III 16] :

FIGURE 33 : Différence d'énergie potentielle $\Delta U(R)$ entre les niveaux moléculaires final et initial dans le cas de la réaction II (mélange strontium-baryum)



$$C_6(J) = \frac{4 S(6p^2 P_J - 6s^2 S_{1/2}) S(5s5p^1 P_1 - 5s^2^1 S_0)}{3(2J+1) \times [E(6p^2 P_J) - E(6s^2 S_{1/2}) - E(5s5p^1 P_1)]}$$

C_6 est positif pour le niveau dégénéré $Ba^+(6p^2 P_{3/2})Sr(5s^2^1 S_0)$ de la quasimolécule. L'écart en énergie entre les niveaux initial et final de la réaction I augmente et cette interaction supplémentaire ne suffit pas pour rendre compte du signal observé. Les termes d'ordre plus élevés du développement multipolaire, du type dipôle-quadrupôle restent faibles. La petite valeur du déplacement observé suggère que les transitions se produisent à des distances interatomiques où le potentiel ne peut être décrit que sous une forme plus réaliste du type de l'équation (69). En l'absence de données a priori sur les valeurs de A_ℓ , et ξ_ℓ , d, l'interprétation ne peut se faire qu'au prix d'un calcul lourd qui conduit à la détermination globale d'un jeu de paramètres. C_6 est négatif pour le niveau $Ba^+(6p^2 P_{1/2})Sr(5s^2^1 S_0)$ de la quasimolécule dont la dégénérescence en $m_J = 1/2, -1/2$ n'est pas levée par l'interaction. C_6 est calculée en utilisant la valeur des forces de raies des références [97]

$$C_6(J=1/2) = -1,80.10^{-56} \text{ erg.cm}^6$$

La différence en énergie des courbes de potentiel $U(R)$ de l'état final et initial de la réaction II, en fonction de la distance internucléaire est représentée sur la figure 33.

Cette courbe montre un maximum à R_0 qui correspond au parallélisme des courbes de potentiel en ce point. Ceci est à l'origine du second pic observé dans le signal qui est équivalent aux raies satellites observées dans les études classiques de profils spectraux en collisions optiques. R_0 est le point où la dérivée de $U(R)$ s'annule :

$$R_0 = \left(\frac{3}{2} \frac{C_6}{C_4} \right)^{1/2}$$

dont on déduit la position de ce pic satellite :

$$\Delta\omega_0 = \frac{1}{\hbar} \times \frac{4}{27} \times \frac{(C_4)^3}{(C_6)^2}$$

Soit

$$R_0 = 13,6 \text{ \AA}, \quad \Delta\omega = 7,1 \text{ cm}^{-1}$$

Cette dernière valeur est en accord satisfaisant avec la valeur expérimentale observée $(6,1 \pm 0,5) \text{ cm}^{-1}$.

Le premier signal à $\Delta\omega = (2,7 \pm 0,5) \text{ cm}^{-1}$ correspond au signal attendu d'échange de charge de fréquence nécessairement plus faible.

En première approximation, un calcul simple utilisant la méthode de la phase stationnaire permet d'obtenir une expression analytique de la probabilité de transition :

$$P = \frac{B^2 \mathcal{G}_0^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma R} e^{-i \left(\Delta\omega t - \frac{1}{\hbar} \int_0^t \Delta U(t') dt' \right)} dt$$

Les points de phase stationnaire sont définis par la relation :

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\Delta\omega + \frac{C_4}{\hbar R^4} - \frac{C_6}{\hbar R^6} = 0$$

Pour un désaccord en fréquence donné positif, il existe deux points de croisements R_1 et R_2 ($R_1 < R_2$) au voisinage desquels les transitions sont efficaces tant que le désaccord en fréquence est inférieur au maximum de $\frac{\Delta U}{\hbar}$ (fig. 33). Il existe donc quatre points de phase stationnaire définis par les relations :

$$t_1 = \pm \sqrt{R_1^2 - \rho^2} \times \frac{1}{v}, \quad t_2 = \pm \sqrt{R_2^2 - \rho^2} \times \frac{1}{v}$$

ce qui conduit à l'expression de P :

$$P = \frac{4\pi}{\hbar v} B^2 \mathcal{G}_0^2 \left| \frac{e^{-\gamma R_1}}{\sqrt{\left| \frac{d\Delta U}{dR} \right|_{R=R_1}}} \cos X_1 + \frac{e^{-\gamma R_2}}{\sqrt{\left| \frac{d\Delta U}{dR} \right|_{R=R_2}}} \cos X_2 \right|^2$$

$$X_1 = \Delta\omega t_1 - \frac{1}{\hbar} \int_0^{t_1} \Delta U(t') dt' + \frac{\pi}{4}$$

$$X_2 = \Delta\omega t_2 - \frac{1}{\hbar} \int_0^{t_2} \Delta U(t') dt' - \frac{\pi}{4}$$

La figure 33 montre que les distances de croisement correspondent à des transitions à assez grande portée. Le premier a une valeur pratiquement constante ($11 \text{ \AA} < R_1 < 13,6 \text{ \AA}$), le second variant de 51 \AA à 29 \AA dans le même temps. Compte tenu du facteur exponentiel qui traduit la nature à courte portée des forces dans les deux contributions, la probabilité P est dominée par les transitions qui se produisent au voisinage de R_1 , dès que R_1 s'écarte de la valeur R_0 , et son expression devient :

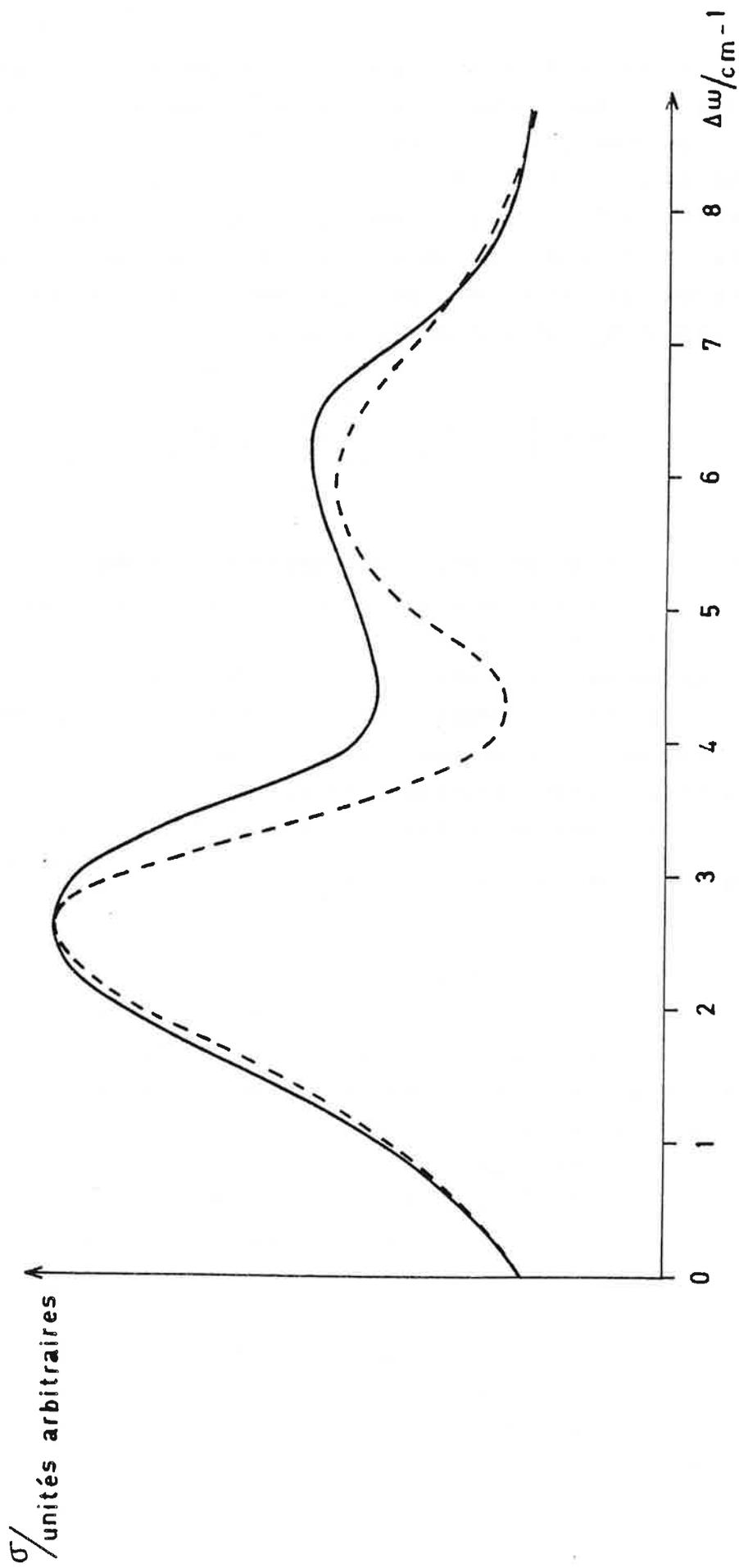
$$P \approx \frac{4\pi}{\hbar v} B^2 C_0^2 \frac{e^{-2\gamma R_2}}{\left| \frac{d\Delta U}{dR} \right|_{R=R_2}} \cos^2 \chi_2$$

Le maximum est obtenu pour un désaccord en fréquence de $6,9 \text{ cm}^{-1}$ dont l'ordre de grandeur est en accord avec la valeur expérimentale $(2,7 \pm 0,3) \text{ cm}^{-1}$. La différence entre le résultat du calcul où l'on néglige en particulier les interférences entre les contributions aux points de phase stationnaire et la valeur expérimentale n'est donc pas surprenante. Elle peut se comprendre si l'on compare les temps caractéristiques de la réaction, c'est-à-dire d'une part le temps qui caractérise l'interaction d'échange $\tau = \frac{1}{\gamma v}$ et le temps de passage du croisement en R_1 , $\tau_X = \left(\frac{v}{\hbar} \left| \frac{d\Delta U(R)}{dR} \right|_{R_1} \right)^{-1/2}$.

Quand R_1 varie entre 11 et 13 \AA (au voisinage de $R_0 = 13,6 \text{ \AA}$, le calcul n'est plus valable) c'est-à-dire pour un désaccord compris entre 0 et 7 cm^{-1} , τ_X varie de quelques dixièmes de picosecondes à une picoseconde et reste supérieur à τ qui est voisin d'un dixième de picoseconde. Dans le cas du croisement en R_2 , le temps de passage est plus long et la zone de transition plus délocalisée. Il est intéressant de remarquer que même dans ce cas où elle est très approchée, la méthode simple de la phase stationnaire donne un résultat qui ne s'éloigne pas sensiblement de la valeur expérimentale.

Pour obtenir un meilleur accord avec les résultats expérimentaux, un calcul numérique de l'expression de la section efficace a été réalisé, pour lequel les valeurs de γ , C_4 et C_6 calculées a priori sont fixées. La remarque précédente sur les temps

FIGURE 34 : Comparaison théorie-expérience des profils de la réaction d'échange de charge vers le niveau final $Ba^+(6p^2P_{1/2})$ (réaction II, mélange strontium-baryum)



Courbe en pointillés : profil expérimental

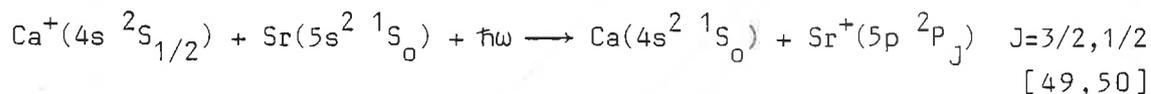
Courbe en traits pleins : profil calculé

caractéristiques du système montre que les transitions efficaces se produisent non pas en deux points bien définis mais sur des parties de la trajectoire centrées sur ces points et le calcul numérique a été limité à ces zones. La courbe numérique dont le pas est $0,5 \text{ cm}^{-1}$ est comparée au profil expérimental de la section efficace sur la figure 34 qui dénote un bon accord entre les résultats calculé et observé. Le calcul montre en outre, que seules les collisions de paramètres d'impact nettement inférieurs aux distances de croisement $R_{1,2}$ sont efficaces. Une interprétation physique plausible met en cause l'accord de phase entre les contributions autour d'un point de croisement sur la voie d'entrée et de sortie de la collision.

La comparaison théorie-expérience montre que les transitions efficaces ont lieu à des distances internucléaires grandes par rapport à la partie des forces qui induisent le couplage et qu'un développement multipolaire de l'interaction collisionnelle est alors suffisant pour décrire le mécanisme de la réaction I.

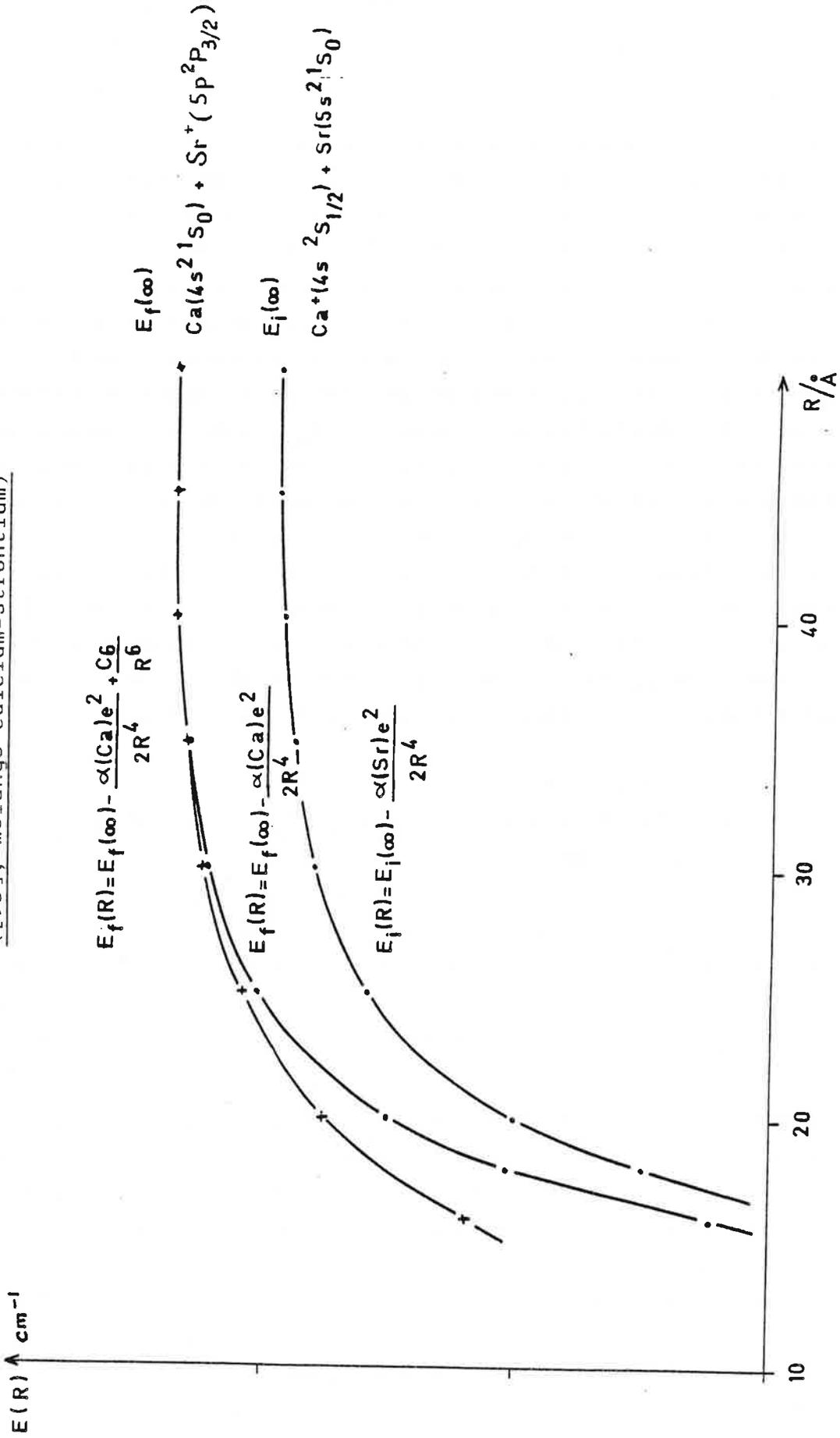
4. COMPARAISON AVEC D'AUTRES RESULTATS (MELANGE CALCIUM-STRONTIUM)

Le système que j'ai étudié est proche de celui étudié par Harris et ses collaborateurs qui ont observé les réactions :



correspondant à des interactions de même nature. Les signaux observés qui correspondent à des pics simples sont déplacés de 70 cm^{-1} ($J=3/2$) et 515 cm^{-1} ($J=3/2$). Le calcul théorique, utilisant un potentiel électrostatique en $\frac{C_4}{R^4}$ prévoit un déplacement dans les deux cas voisin de 575 cm^{-1} . Cette interaction est plus faible que dans le cas du mélange Sr^+Ba et les courbes de potentiel calculées de la quasimolécule sont presque parallèles. La zone de transition n'est pas négligeable devant la distance entre les atomes au moment de la transition et le calcul de Landau-Zener est mal adapté à décrire le système. La différence enregis-

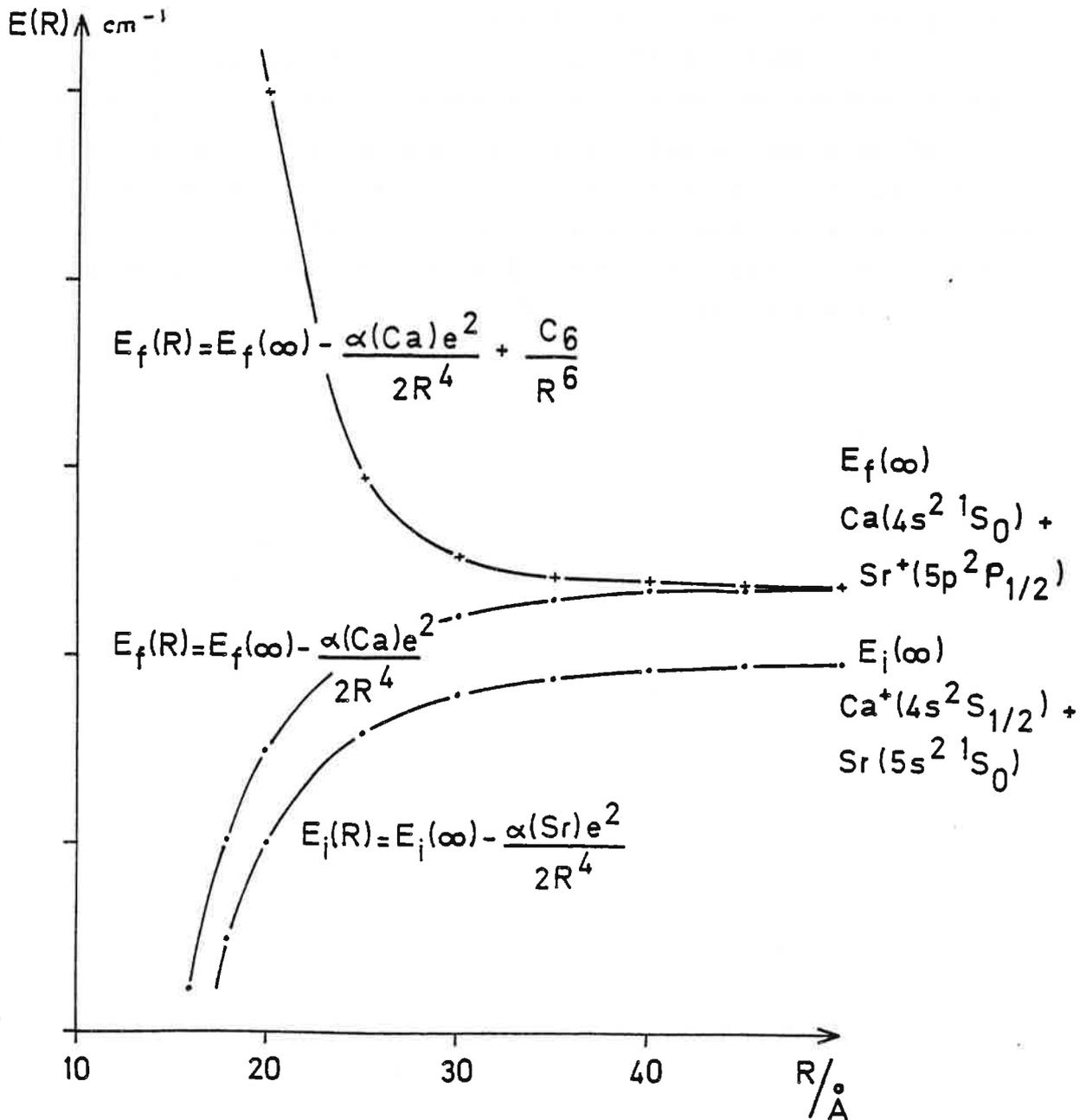
FIGURE 35 : Courbes de potentiel pour la réaction d'échange de charge vers le niveau $Sr^+(5p^2P_{3/2})$
 ([50], mélange calcium-strontium)



L'écart en énergie entre deux graduations correspond à $10\ cm^{-1}$.

trée entre les valeurs des déplacements dans les deux cas suggère ici encore l'existence d'une interaction supplémentaire. L'interaction dipôle-dipôle relative aux transitions ($4s^2 \ ^1S_0 - 4s4p \ ^1P_1$) du calcium et ($5s \ ^2S_{1/2} - 5p \ ^2P_{J2}$) du strontium est importante pour le niveau $J = 1/2$ pour lequel le défaut d'énergie entre les transitions est petit, plus faible dans le cas du niveau $J = 3/2$ (fig. 35,36). Dans les deux cas, la constante C_6 est positive, mais le déplacement calculé en utilisant le potentiel $\frac{C_4}{R^4} + \frac{C_6}{R^6}$ est bien supérieur à celui observé. Même dans le cas du niveau $J = 3/2$ où les croisements sont bien localisés, un potentiel de ce type ne permet pas de rendre compte des observations, ce qui suggère que les transitions ont lieu à plus courte portée où la forme du potentiel est plus complexe.

FIGURE 36 : Courbes de potentiel pour la réaction d'échange vers le niveau $\text{Sr}^+(^2P_{1/2})$ [50], mélange calcium-strontium



L'écart en énergie entre deux graduations correspond à $10\ \text{cm}^{-1}$.

DEUXIEME PARTIE

IONISATION SOUS L'EFFET DES COLLISIONS SUPERELASTIQUES

Lucatorito et Mac Ilrath ont mis en évidence l'ionisation rapide et presque complète d'une vapeur alcaline, lors de l'excitation d'une raie de résonance du métal [98]. Cet effet a été attribué par la suite, à la présence de collisions superélastiques entre électrons primaires et atomes excités.

Les électrons plus énergétiques ainsi créés sont susceptibles d'ioniser le milieu. Dans le cas des alcalino-terreux par exemple, où les énergies des niveaux de résonance de l'ion et de l'atome neutre sont du même ordre de grandeur, les électrons sont également susceptibles d'exciter les ions par impact électronique. A l'inverse des collisions radiatives, ce phénomène n'est pas sélectif.

Il n'opère pas non plus de sélection sur les espèces : dans un mélange de vapeurs A et B, en présence d'une excitation résonnante des atomes A, l'ionisation des deux métaux est observée. Ainsi dans une expérience d'échange de charge assisté par laser (processus \textcircled{B} , introduction) où l'état initial est préparé par un laser résonnant avec la transition $A(i)-A(f)$ des ions sont créés dans le niveau final $B(f')$ sous l'effet des collisions superélastiques. Ils sont à l'origine d'un signal parasite.

L'ionisation présente un retard par rapport à l'excitation laser, dont l'ordre de grandeur est caractéristique d'un processus collisionnel en étapes. Le comportement temporel différent de l'ionisation par les collisions superélastiques et des collisions radiatives pour lesquelles le transfert d'excitation est instantané par rapport au laser de transfert, offre une possibilité de discriminer les deux effets dans les expériences où ils sont en compétition. D'une manière générale, les collisions superélastiques sont très efficaces pour ioniser un milieu et leur effet peut être très gênant pour l'observation des réactions assistées en présence d'ions (classes II et III, introduction). L'expérience qui est décrite dans ce chapitre a eu le double but d'améliorer la compréhension du mécanisme du transfert lui-même et la détection du signal d'échange de charge assisté dans le mélange strontium-baryum (chapitre V).

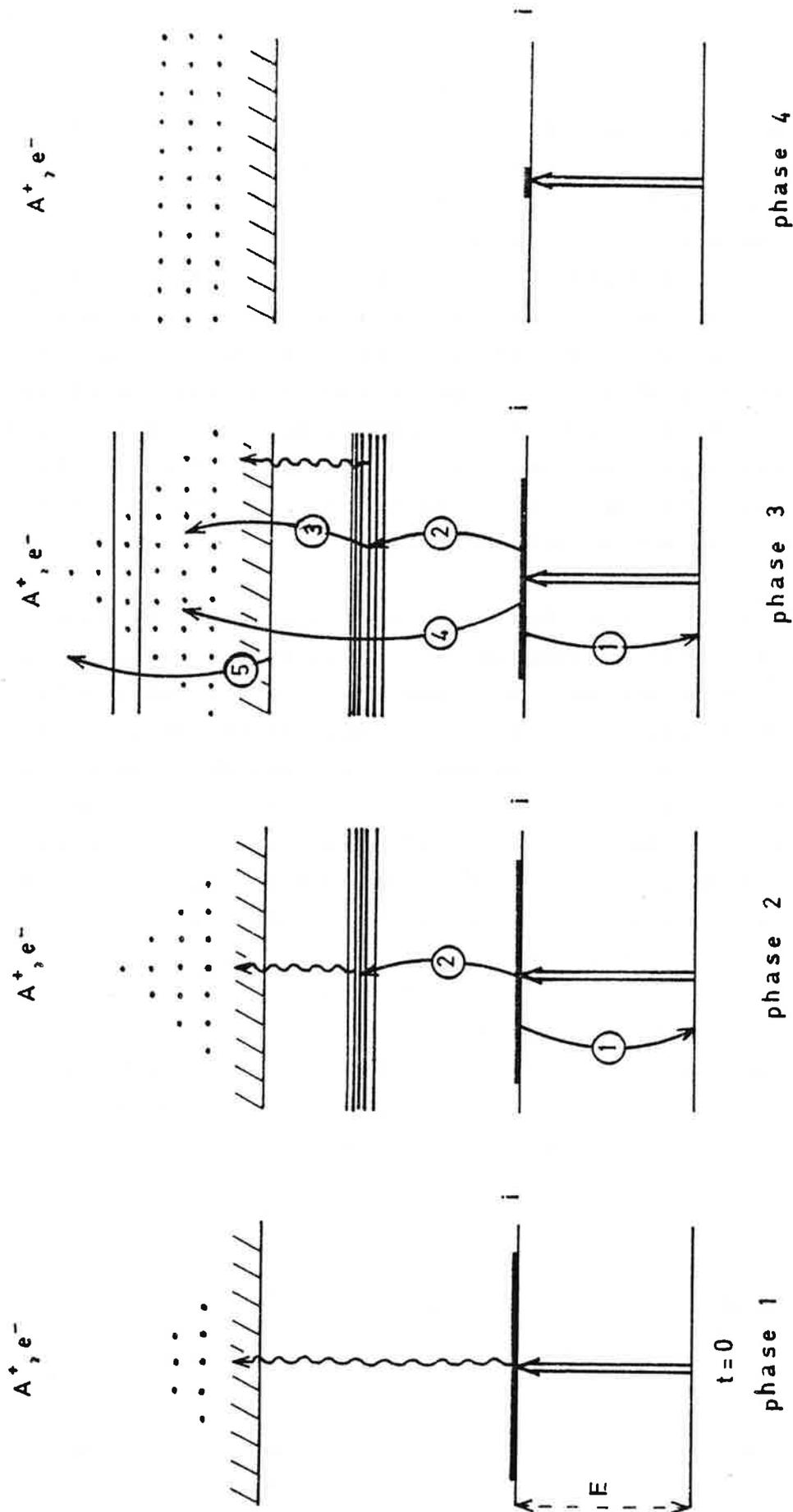
Dans les expériences d'ionisation en présence de collisions superélastiques, le rôle du laser est de peupler un niveau excité qui sert de réservoir d'énergie pour le transfert d'excitation et simultanément de créer une densité initiale d'électrons primaires de faible énergie. La plupart des auteurs se sont placés dans des conditions où une population est maintenue dans le niveau excité en utilisant des sources continues [99] ou en impulsions longues [100-104]. Le pourcentage d'ionisation atteint presque 100 % et le retard par rapport au début de l'excitation optique correspond au temps de brûlage spontané du milieu. Dans ce cas, à l'effet des collisions superélastiques se superpose celui de l'ionisation multiphotonique.

Dans le présent travail, on s'intéresse à la dynamique du transfert entre l'énergie stockée dans les niveaux excités et l'énergie cinétique des électrons. Dans ce but, on utilise des impulsions de courte durée (10 ns) qui permettent l'étude résolue dans le temps du peuplement des niveaux de l'ion et de l'atome neutre. Par ailleurs, ce sont les conditions dans lesquelles les expériences de collisions radiatives ont été réalisées. L'évolution de l'ionisation est analysée en faisant varier deux paramètres importants : la densité initiale d'électrons primaires et l'énergie initialement déposée dans le milieu qui dépend de l'intensité du laser et de la densité d'atomes dans l'état initial. L'expérience utilise une méthode de détection optique (absorption retardée, fluorescence résolue dans le temps) qui permet une analyse *in situ* du processus. Elle est complémentaire d'une étude en énergie des électrons [105].

1. CARACTERES GÉNÉRAUX DE L'IONISATION PAR COLLISIONS SUPER-ELASTIQUES

Le mécanisme reste le même dans son principe, se d'une source continue [99] ou en impulsions brèves

FIGURE 37 : Principe de l'ionisation par collisions superélastiques dans une
vapeur excitée de manière résonnante



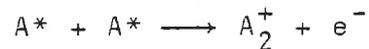
i : niveau initial excité (niveau réservoir).

Les flèches ondulées symbolisent l'ionisation multiphotonique (phase 1) ou la photoionisation éventuelle des niveaux excités (phases 2,3). Les flèches courbes symbolisent des processus collisionnels avec les électrons. Processus ① : collision superélastique ; ② : excitation par impact électronique ; ③ et ④ : ionisation par impact électronique ; ⑤ : peuplement des niveaux excités de l'ion.

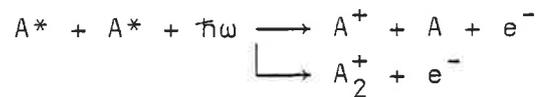
Seul l'ordre de grandeur des effets observés diffère (taux d'ionisation, retard).

Le laser résonnant avec une transition de l'atome prépare le milieu. Il crée un réservoir d'atomes excités A^* et des électrons primaires de faible énergie par ionisation multiphotonique (phase 1, fig. 37). D'autres processus contribuent également à produire des ions parmi lesquels on peut citer :

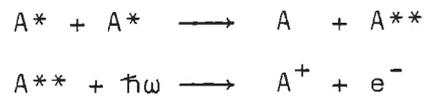
- l'ionisation associative :



- les ionisations Penning et associative assistées par laser

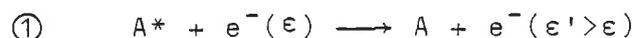


- les collisions d'énergie pooling suivies de la photoionisation des états excités :

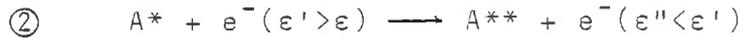


Selon les conditions d'excitation et le système atomique choisi, l'un ou plusieurs des processus dominant. Une étude détaillée de ces mécanismes d'ensemencement a été réalisée dans une vapeur de sodium [107] par exemple, pour laquelle l'ionisation associative est très efficace.

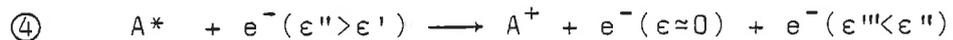
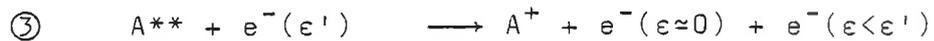
Les électrons accroissent leur énergie cinétique au cours de collisions superélastiques avec les atomes excités A^* :



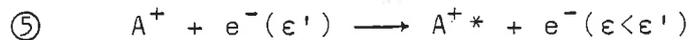
Simultanément, les niveaux très excités de l'atome se peuplent par impact électronique selon le processus :



Au cours de cette deuxième phase, la densité électronique a une croissance pratiquement linéaire. Au delà d'une densité critique d'électrons chauds (seuil), le processus d'ionisation s'accélère sous l'effet de l'ionisation des niveaux très excités par impact électronique (processus $\textcircled{3}$) et de l'ionisation directe des atomes excités A^* par collisions avec des électrons chauds ayant subi déjà plusieurs collisions superélastiques (processus $\textcircled{4}$) (phase 3, fig. 37) :



Le taux d'ionisation augmente rapidement. Il y a effet d'avalanche. Le retard avec lequel la densité critique est atteinte, dépend de la densité initiale d'atomes dans le réservoir et de la densité d'électrons primaires. Simultanément les ions sont excités par impact électronique :



Un état d'équilibre s'établit entre les processus de refroidissement (désexcitation, recombinaison) et les processus d'échauffement (collisions superélastiques).

Avec une source continue ou délivrant des impulsions longues, pour laquelle le réservoir d'énergie est renouvelé au cours du processus, le retard à l'ionisation maximum par rapport au début de l'excitation optique, correspond au temps de "brûlage spontané du milieu". L'ionisation est complète (phase 4, fig. [37]). Dans ce cas, le rôle du laser ne se limite pas à celui de source d'énergie, il contribue également à photoioniser les niveaux excités peuplés par impact électronique. Avec une source en impulsions courtes, l'énergie stockée dans le niveau réservoir est très limitée. La densité d'électrons critique nécessaire au

brûlage total n'est pas atteinte. Le retard à l'ionisation maximum correspond à la rupture de l'équilibre entre les processus de refroidissement et d'échauffement sous l'effet du dépeuplement du niveau réservoir. Le milieu retourne alors à l'équilibre thermodynamique. Le degré d'ionisation atteint (et le retard) dépend de l'atome considéré, des densités initiales d'atomes excités et d'électrons primaires.

Ce phénomène a été étudié en impulsions longues dans des vapeurs d'alcalins et d'alcalino-terreux. Les taux d'ionisation observés sont élevés comme le modèle précédent le prévoit puisque le réservoir d'énergie est important [100-104]. Dans ces conditions aussi, une expérience a été réalisée dans un mélange de vapeurs où une seule espèce est excitée [101]. Pour l'espèce dont le potentiel d'ionisation est le plus faible, A par exemple, l'excitation d'une transition de résonance de l'autre espèce (B) conduit à un degré d'ionisation plus élevé qu'une excitation directe. En effet, les électrons qui ont gagné de l'énergie par collisions avec les atomes excités B*, ionisent les atomes A, sans qu'il y ait de conditions de seuil pour la vapeur A. Ce sont les conditions qui correspondent aux réactions d'échange de charge assisté par laser, en particulier.

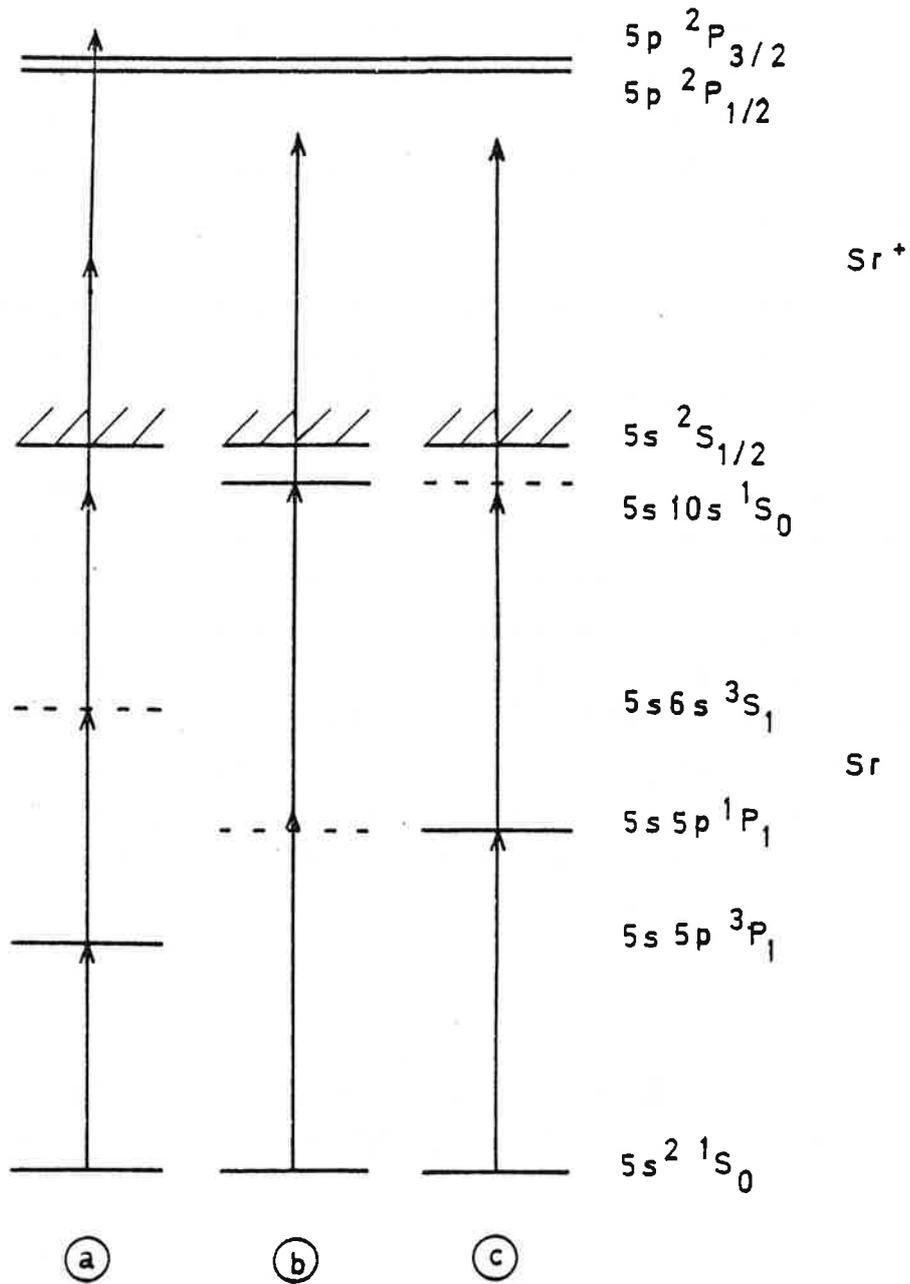
2. IONISATION D'UNE VAPEUR DE STRONTIUM EXCITÉE DE MANIERE RESONNANTE PAR UNE IMPULSION BREVE

a) ETUDE EXPERIMENTALE

Les conditions et les méthodes expérimentales sont décrites dans la référence [111] jointe à ce chapitre. Un bref rappel du principe est exposé ici, ainsi que les résultats principaux.

Les conditions d'excitation et de température de la vapeur sont identiques à celles utilisées dans les expériences de

FIGURE 38 : Différents modes d'excitation de la vapeur de strontium



- Ⓐ : excitation directe du niveau 5s5p ³P₁.
- Ⓑ : excitation à deux photons vers le niveau 5s10s ¹S₀.
- Ⓒ : excitation du niveau de résonance 5s5p ¹P₁.

collisions radiatives.

Les impulsions sont courtes (10 ns), ce qui présente l'avantage de pouvoir observer l'évolution de l'ionisation sous le seul effet des collisions, libre de tout effet multiphotonique. L'analyse de la dynamique des populations est possible grâce à une étude résolue dans le temps.

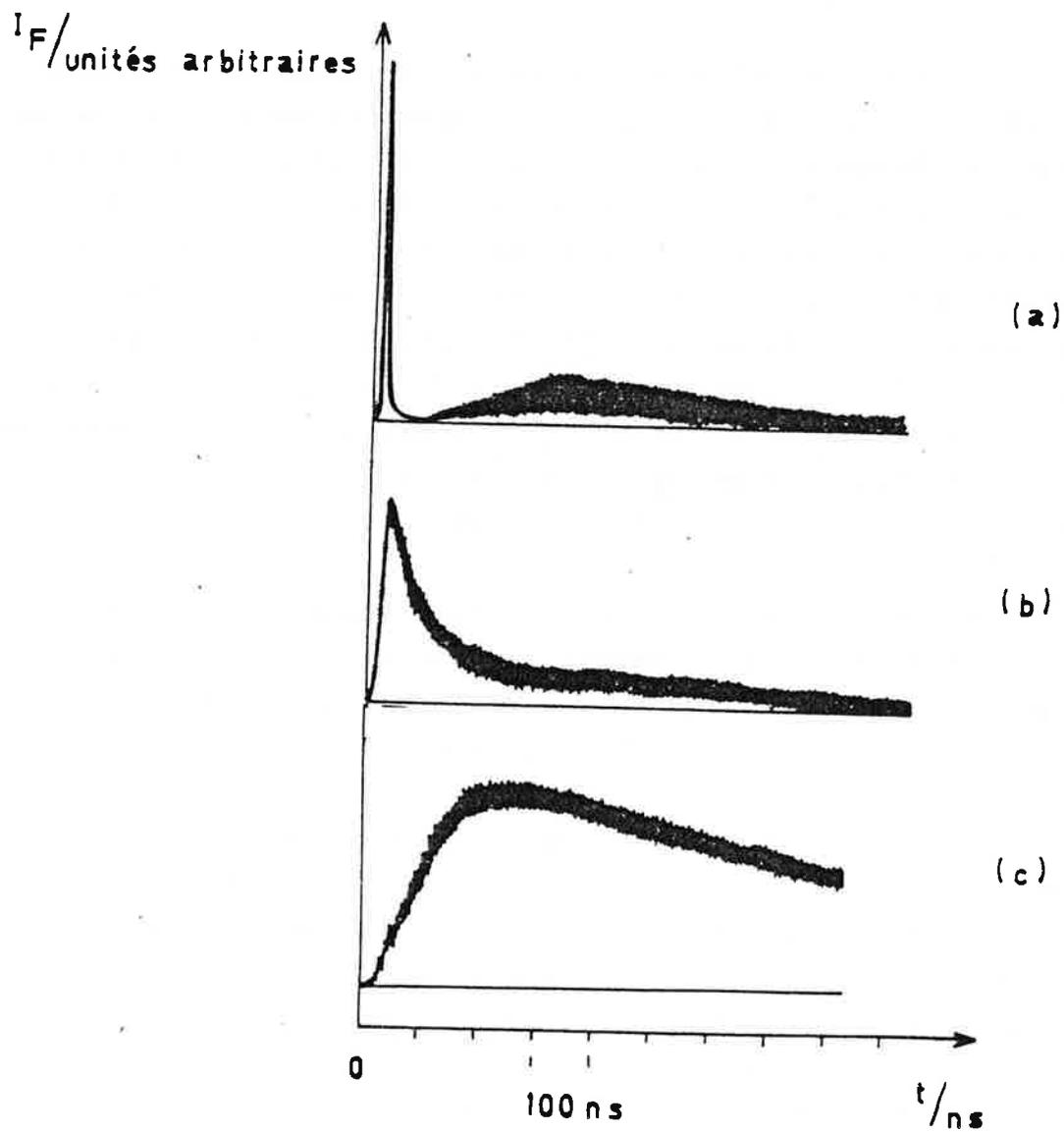
L'expérience est réalisée dans une vapeur de strontium pure. Le strontium (qui est un des composants du mélange où un échange de charge assisté par laser a été étudié), est un bon candidat pour étudier le mécanisme de l'ionisation en présence de collisions radiatives. Il possède des niveaux métastables où l'énergie peut être stockée. Différents types d'excitation sont possibles avec les lasers à colorants usuels et permettent la comparaison de l'ionisation résultant d'une excitation (a) d'un niveau quasi métastable ($5s5p\ ^3P_1$, $\lambda = 689,2\text{ nm}$) (b) à deux photons d'un niveau de Rydberg ($5s10s\ ^1S_0$, $\lambda = 459,4\text{ nm}$) (c) du niveau de résonance ($5s5p\ ^1P_1$, $\lambda = 460,7\text{ nm}$) (fig. 38).

Les niveaux de résonance de l'ion jouent le rôle de filtres "passe-haut" pour l'énergie des électrons et le comportement de la fluorescence émise à partir de ces niveaux sert de test à la présence d'électrons chauds. C'est un avantage par rapport aux alcalins pour lesquels cette possibilité n'existe pas. L'évolution dans le temps des populations de plusieurs niveaux de l'atome neutre (fig. 2, réf. [111]) et des niveaux fondamentaux et de résonance de l'ion est déduite de mesures d'absorption retardée pour les excitations (b) et (c) et de fluorescence résolue dans le temps dans les trois cas.

Le comportement type de la fluorescence issue des niveaux de résonance pour les différentes excitations est illustré sur la figure 39.

Les principaux résultats sont les suivants :

FIGURE 39 : Evolution comparée de la fluorescence émise des niveaux de résonance de l'ion Sr^+ dans les trois cas d'excitation



Les lettres (a), (b) et (c) réfèrent aux notations de la figure 38. Pour plus de clarté, seule l'enveloppe des signaux "herbeux" a été reproduite à partir des photographies.

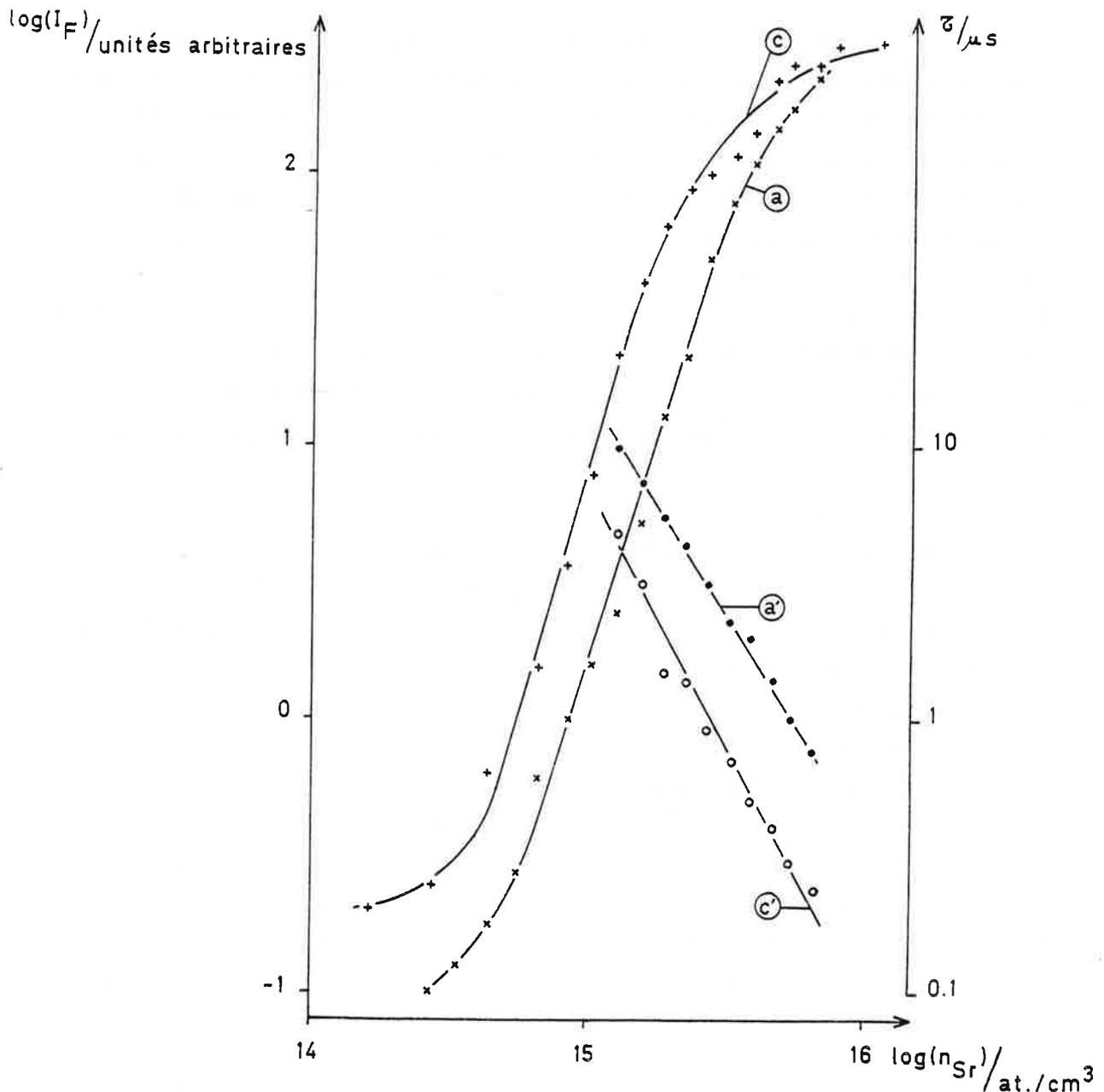
Excitation du niveau quasi-métastable $5s5p \ ^3P_1$ (fig. 39, cas a)

La fluorescence présente un pic bref, puis un maximum retardé qui correspond à l'effet attendu des collisions superélastiques.

Le mécanisme à l'origine de l'émission brève n'est pas encore expliqué, mais certaines caractéristiques ont pu être mises en évidence. L'émission est intense, et pratiquement synchrone de l'impulsion laser. L'émission disparaît si on superpose au rayonnement excitateur de longueur d'onde 689,2 nm un laser à 459,5 nm qui permet l'excitation à deux photons du niveau $5s10s \ ^1S_0$. L'effet de cette seconde excitation est de produire une ionisation rapide et assez importante du milieu vers le niveau fondamental de l'ion. L'absence de pic, dans ces conditions, suggère que l'émission résulte d'une inversion de populations entre les niveaux de l'ion, qui est détruite sous l'action du deuxième laser.

Alors que quatre photons sont nécessaires pour exciter le niveau de résonance de l'ion à partir du niveau $\ ^3P_1$, l'intensité du pic croît linéairement avec la puissance. Aucun effet de résonance n'est observé en superposant cette fois, un laser de longueur d'onde variable au rayonnement excitateur. Des émissions stimulées à partir des niveaux de résonance de l'ion ont été observées précédemment dans le baryum, soit en excitant une transition à deux photons vers un niveau autoionisé $6p_{3/2}n p$ ($n \geq 12$) [108], soit par photoionisation du niveau $6s7p \ ^1P_1$ vers un état du continuum d'énergie supérieure à celle des niveaux de résonance de l'ion [109]. Une émission laser a également été observée sur la raie de résonance de l'ion Sr^+ par photoionisation du niveau $4d5p \ ^3P_1$ à deux électrons excités, qui n'a pas été interprétée [110]. Dans le cas des émissions dans la vapeur baryum, les niveaux autoionisés semblent à l'origine du phénomène. Ceci ne semble pas devoir expliquer le signal correspondant, observé dans ce travail dont les caractéristiques viennent d'être décrites. Des investigations supplémentaires (analyse des électrons

FIGURE 40 : Evolution de l'intensité et du retard du maximum de l'ionisation par collisions superélastiques en fonction de la densité atomique dans le niveau fondamental



Courbes (a) et (a') : intensité et retard dans le cas de l'excitation vers le niveau $5s5p \ ^3P_1$ (excitation (a)).

Courbes (c) et (c') : courbes correspondantes pour l'excitation du niveau $5s5p \ ^1P_1$ (excitation (c)).

Les mesures sont réalisées avec un flux laser ($\emptyset < 1 \text{ MW}/\text{cm}^2$) plus faible que dans le cas de la figure 39 ($\emptyset \approx 5 \text{ MW}/\text{cm}^2$).

émis, par exemple) sont nécessaires pour en comprendre le mécanisme.

Le comportement de l'ionisation retardée sous l'effet des collisions superélastiques qui croît plus vite que la densité d'atomes dans le niveau fondamental met en évidence le phénomène d'avalanche caractéristique de l'ionisation par collisions superélastiques (fig. 38, courbe a). Celui-ci apparaît pour des densités supérieures à un seuil de 6.10^{14} at/cm³, pour un flux de quelques mégawatts par centimètres carrés. L'effet d'avalanche est obtenu plus rapidement quand la densité d'électrons primaires et l'énergie stockée dans le niveau 3P_1 augmentent. Ainsi le retard à l'ionisation diminue quand la densité atomique croît (fig. 40, courbe a').

Excitation à deux photons du niveau $5s10s \ ^1S_0$ (fig. 39, cas b)

En l'absence de réservoir d'énergie, le processus d'échauffement des électrons ne peut se produire. Aucun effet d'avalanche n'est observé sur l'intensité de la fluorescence qui varie avec une loi en $(n_{Sr})^{1/2}$ en fonction de la densité atomique du niveau fondamental. Dans des conditions expérimentales comparables, le retard à l'ionisation est beaucoup plus faible que celui observé par l'excitation du niveau 3P_1 , ce qui confirme la corrélation entre les effets d'avalanche et de retard à l'ionisation. Le signal est attribué principalement à l'ionisation associative [112].

Excitation du niveau de résonance (fig. 39, cas c)

L'énergie d'excitation initiale est répartie relativement rapidement par désexcitation radiative ou collisionnelle vers les niveaux 3P et 3D où l'énergie est stockée. Le mécanisme de l'ionisation est ensuite identique à celui qui résulte de l'excitation directe du niveau 3P_1 et qualitativement les mêmes phénomènes sont observés (fig. 40, courbes c, c'). Cependant, pour une densité atomique donnée, le taux d'ionisation est plus grand

et le retard plus faible, dans le cas présent que pour l'excitation du niveau 3P_1 . Cela démontre le rôle de l'ensemencement en électrons primaires dans l'effet d'avalanche. Deux photons sont nécessaires à l'ionisation des atomes du niveau $5s5p\ ^1P_1$, trois quand il s'agit du niveau $5s5p\ ^3P_1$. Dans ce dernier cas de plus, à flux comparable, l'énergie stockée dans le niveau réservoir est plus limitée en raison de la faible probabilité de transition $5s^2\ ^1S_0 - 5s5p\ ^3P_1$ et l'ionisation est moins importante.

Les résultats de l'étude de la dynamique des populations (excitation a) sont donnés dans la référence [111]. Ils permettent de distinguer deux étapes essentielles dans le processus d'ionisation.

A partir des niveaux métastables, un transit rapide d'énergie s'opère vers le niveau fondamental de l'ion. Les niveaux très excités servent de relais au cours de ce transfert et leur évolution est calquée sur celle des niveaux métastables. Plus précisément, l'énergie circule entre les niveaux métastables et les niveaux très excités d'où une faible fraction d'atomes s'échappent à chaque cycle, ionisés par impact électronique. A l'issue de cette première étape les ions sont stockés dans le niveau fondamental $5s\ ^2S_{1/2}$.

Dans une seconde étape, les électrons chauds excitent les ions vers les niveaux de résonance puis il y a retour à l'équilibre thermodynamique (fig. 3, réf. [111]).

En conclusion, la comparaison des nombres d'ions formés dans les niveaux de résonance et dans le niveau fondamental de l'ion donne une idée de l'efficacité des processus dans chaque cas. Ces valeurs sont mesurées pour une densité atomique de 2.10^{15} at/cm³ pour des valeurs de flux comparables.

niveau fondamental	}	excitation (a) :	peuplement par $n \approx 2.10^{11}$ ions/cm ³ émission rapide $\tau \approx 0$ ns
		excitation (b) :	$n \approx 1,5.10^{12}$ ions/cm ³ $\tau \approx 50$ ns
		excitation (c) :	$n \approx 6.10^{12}$ ions/cm ³ $\tau \approx 100$ ns

niveau de résonance	}	excitation (a) : peuplement par collisions super-élastiques	$n \approx 5 \cdot 10^9$ ions/cm ³ $\tau \approx 330$ ns
		excitation (b) :	$n \approx 10^{10}$ ions/cm ³ $\tau \approx 50$ ns
		excitation (c) :	$n \approx 2 \cdot 10^{10}$ ions/cm ³ $\tau \approx 240$ ns

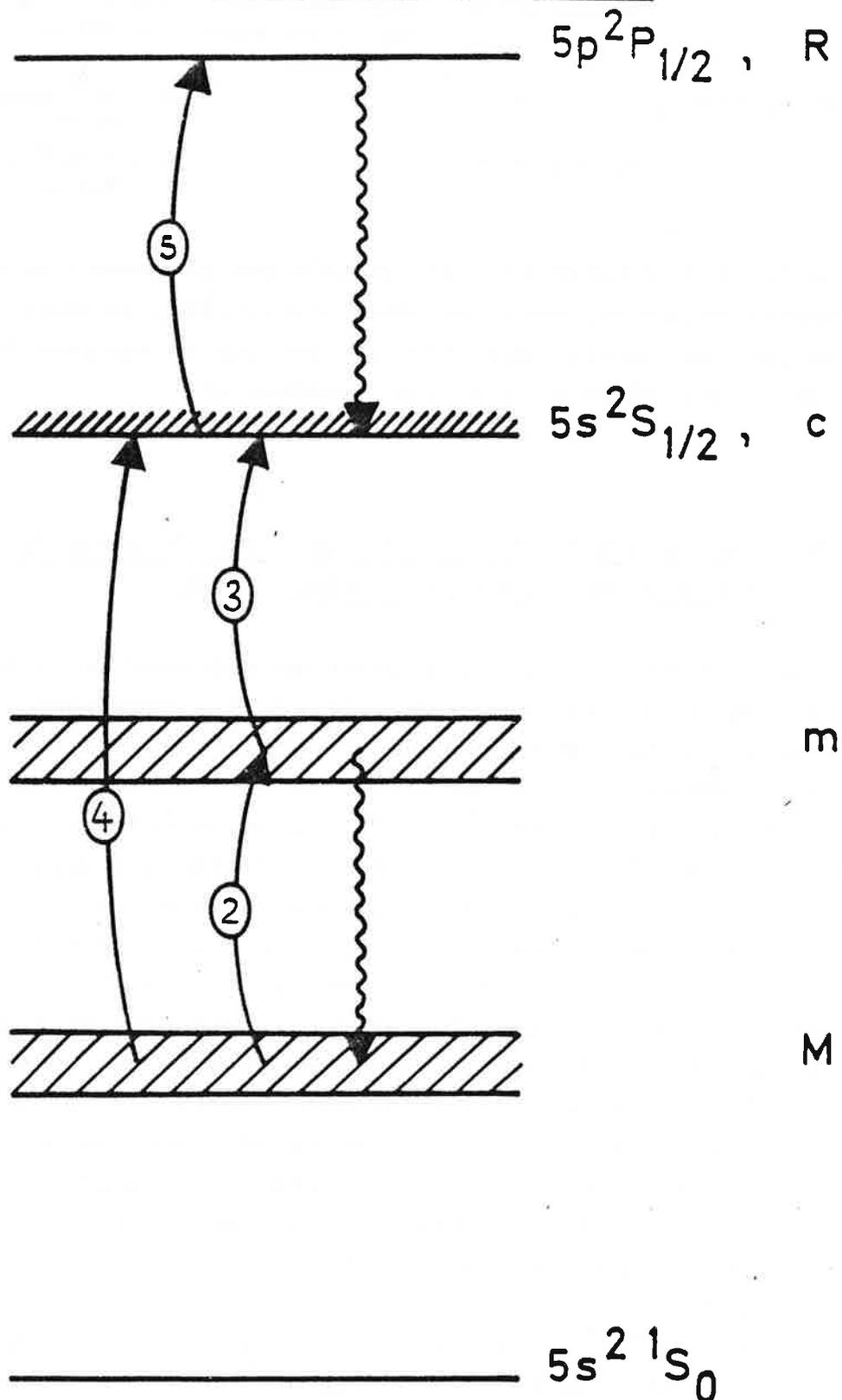
A titre d'exemple de l'efficacité des processus de collisions superélastiques, dans les mêmes conditions, on note que l'ionisation multiphotonique crée une densité au maximum de l'ordre de 10^{11} ions/cm³ dans le niveau fondamental.

b) ANALYSE DES RESULTATS LORS DE L'EXCITATION DIRECTE DU NIVEAU DE RESONANCE DE L'ATOME NEUTRE

Dans les conditions expérimentales précédentes, l'évolution des populations peut être décrite par des équations classiques en tenant compte des principales interactions collisionnelles et de la désexcitation radiative. Un tel modèle a été développé par Measures et Cardinal [113] qui ont traité avec succès le cas d'alcalins. Il a été utilisé de façon simplifiée dans le baryum [102,104]. Cependant, une description précise et à priori du système suppose l'intervention d'un nombre important de niveaux et nécessite un calcul numérique lourd. En outre, dans la plupart des cas, les sections efficaces des processus d'excitation ou de désexcitation collisionnelle ne sont pas connues, ce qui rend difficile l'interprétation des résultats. L'analyse qualitative des observations dans la vapeur de strontium suggère qu'un nombre restreint de processus participe au phénomène et qu'un modèle simplifié doit permettre de reproduire les principales caractéristiques de l'évolution du système.

En particulier, l'excitation par impact électronique des niveaux de résonance de l'ion provoque une perturbation négligeable de la population du niveau fondamental $Sr^+(5s^2S_{1/2})$ et

FIGURE 41 : Modèle pour l'ionisation par collisions superélastiques dans la vapeur de strontium



Les lettres M, m, c et R désignent respectivement la multiplicité des niveaux métastables et des niveaux de Rydberg, le niveau fondamental de l'ion et les niveaux de résonance de l'ion. Les processus pris en compte sont ceux d'excitation (②) ou d'ionisation (③, ④, ⑤) par impact électronique et de désexcitation radiative (flèche ondulée).

il n'est pas nécessaire d'en tenir compte dans une première étape. Cependant, même dans le cas de ce modèle simple, les résultats ne peuvent être obtenus que par un calcul numérique. Dans le but d'obtenir une solution analytique, certaines données déduites de l'analyse qualitative ont été introduites à priori de façon phénoménologique. Il s'agit essentiellement de prendre en compte le fait que le réservoir d'énergie des niveaux métastables n'est pas continuellement alimenté et qu'il décroît sous l'effet des collisions superélastiques. La population des niveaux métastables est approchée par une fonction exponentiellement décroissante, en accord avec la courbe expérimentale (fig. 3, réf. [111]). Corrélativement, pour tenir compte de la décroissance du taux d'ionisation au cours du temps qui reflète la présence d'un réservoir fini d'énergie, un coefficient dépendant du temps $e^{-\gamma t}$ est introduit, phénoménologiquement. Pour calculer dans une première étape, la population du niveau fondamental de l'ion, la dynamique est déduite de celle d'un système à trois niveaux M, m, c qui représentent respectivement la multiplicité des niveaux métastables, des niveaux excités et le niveau fondamental de l'ion (fig. 4). Les équations supplémentaires sont relatives à l'évolution de la densité électronique N_e et à la neutralité du plasma. Le taux de croissance de la densité électronique s'écrit :

$$(6) \quad \frac{dN_e}{dt} = K_{Mc} e^{-2\gamma t} N_e N_M + K_{mc} e^{-\gamma t} N_e N_m$$

où K_{Mc} et K_{mc} sont les taux d'excitation électronique vers le niveau fondamental de l'ion.

L'évolution de la population des niveaux excités m tient compte de l'excitation électronique à partir des niveaux métastables M, de la désexcitation radiative et de la fuite vers le continuum par impact électronique :

$$(7) \quad \frac{dN_m}{dt} = K_{Mm} e^{-\gamma t} N_e N_M - A_m N_m - K_{mc} e^{-\gamma t} N_e N_m$$

Ce dernier terme est petit par rapport au premier et un régime quasi stationnaire s'établit entre l'excitation à partir des métastables et la désexcitation radiative.

$$(8) \quad N_m \approx \frac{K_{Mm}}{A_m} e^{-\gamma t} N_e N_M$$

et

$$(9) \quad N_M \approx N_M^0 e^{-\theta t}$$

On déduit des équations (8), (9) et (6) la dépendance temporelle de la densité électronique en résolvant l'équation suivante :

$$\frac{dN_e}{dt} = K_{Mc} N_e^0 e^{-(2\gamma+\theta)t} N_e + \frac{K_{Mm} K_{mc}}{A_m} N_M^0 e^{-(2\gamma+\theta)t} N_e$$

dont la solution est :

$$(10) \quad N_e(t) = \frac{K_{Mc} N_e^0}{K_{Mc} + KN_e^0} \frac{\frac{K_{Mc} N_M^0}{2\gamma+\theta} (1 - e^{-(2\gamma+\theta)t})}{1 - \frac{KN_e^0}{K_{Mc} + KN_e^0} \frac{K_{Mc} N_M^0}{2\gamma+\theta} (1 - e^{-(2\gamma+\theta)t})}$$

où N_e^0 est la densité d'électrons primaires et

$$K = \frac{K_{Mm} \times K_{mc}}{A_m}$$

La densité d'électrons primaires N_e^0 est faible et des valeurs numériques raisonnables de K et K_{Mc} montrent que le terme $\frac{KN_e^0}{K_{Mc} + KN_e^0}$ est petit devant l'unité. L'évolution de la densité électronique peut alors être représentée par une expression plus simple :

$$(11) \quad N_e(t) = N_e^0 + N_e^\infty (1 - e^{-\beta t}) \quad \text{où } N_e^0 \ll N_e^\infty$$

L'expression de $N_m(t)$ est déduite des équations (8) et (11) :

$$(12) \quad N_m(t) = \frac{K_{Mm} N_M^0}{A_m} e^{-(\gamma+\theta)t} \left[N_e^0 + N_e^\infty (1 - e^{-\beta t}) \right]$$

qui se simplifie quand $t \gg \frac{1}{\beta} \frac{N_e^0}{N_e^\infty}$:

$$(13) \quad N_m \left(t > \frac{1}{\beta} \frac{N_e^0}{N_e^\infty} \right) \approx \frac{K_{Mm} N_M^0}{A_m} N_e^\infty e^{-(\gamma+\theta)t} (1 - e^{-\beta t})$$

La population des niveaux excités est maximum au temps t_m^{Max} tel que :

$$(14) \quad t_m^{\text{Max}} \neq \frac{1}{\beta} \text{Log} \left(1 + \frac{\beta}{\gamma+\theta} \right)$$

L'évolution, dans une deuxième étape, de la population du niveau de résonance R de l'ion se déduit de l'équation (15) :

$$(15) \quad \frac{dN_R}{dt} = K_{cR} e^{-\gamma t} N_e N_c - A_R N_R$$

où K_{cR} et A_R représentent respectivement les taux d'excitation électronique et de désexcitation radiative. N_c est la population du niveau fondamental de l'ion.

La neutralité du plasma s'exprime par l'équation

$$(16) \quad N_e = N_R + N_c$$

et dans le cas présent N_R est très petit devant N_c

$$(17) \quad N_R \ll N_c$$

Des équations (16), (17), (11) et (15), on déduit l'expression de la population du niveau R :

$$(18) \quad N_R(t) \neq \frac{K_{cR}}{A_R} N_e^{\infty 2} e^{-\gamma t} (1 - e^{-\beta t})^2$$

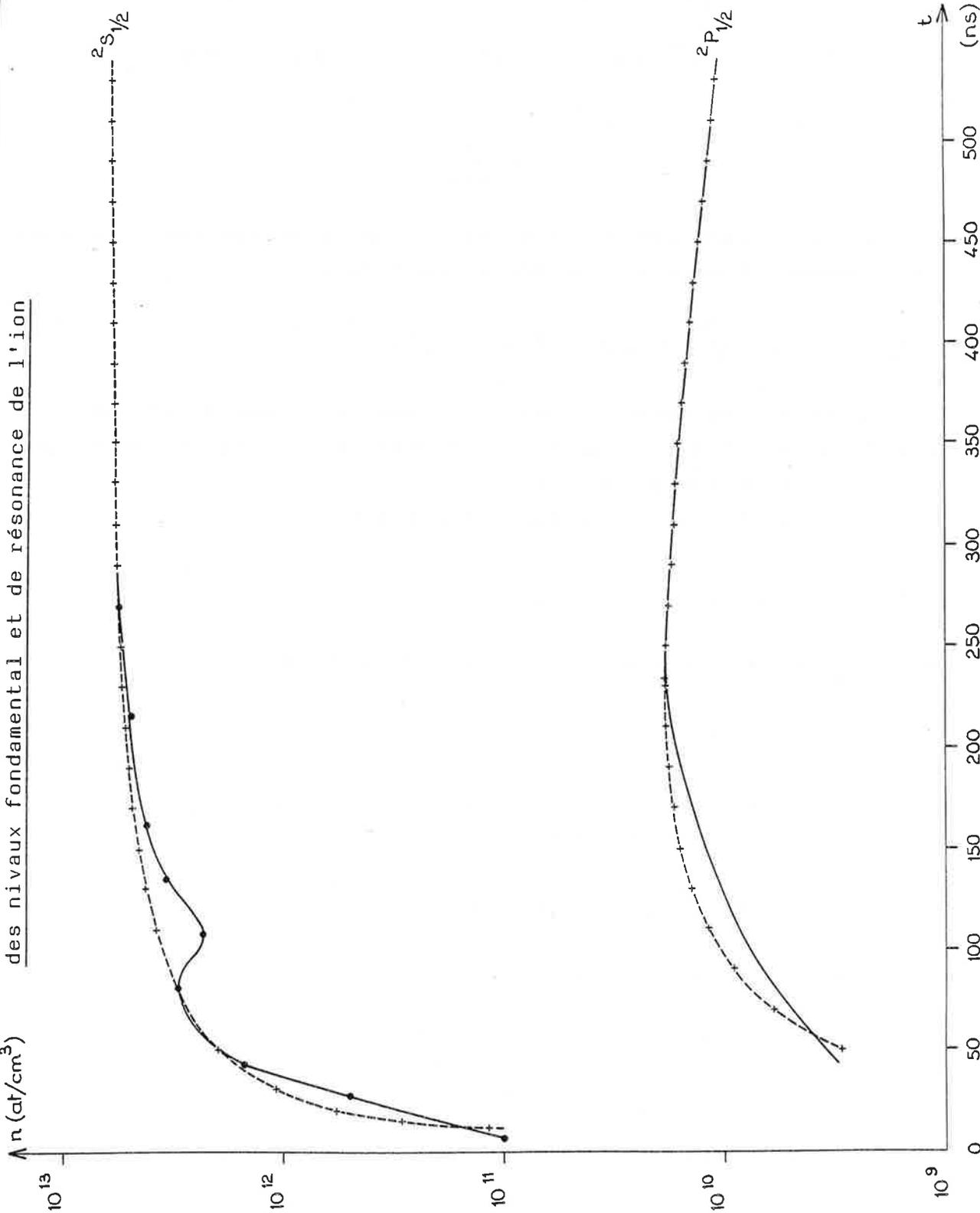
qui présente un maximum pour t_R^{Max} :

$$(19) \quad t_R^{\text{Max}} = \frac{1}{\beta} \text{Log} \left(1 + \frac{2\beta}{\gamma} \right)$$

En accord avec les observations expérimentales, ce maximum est retardé par rapport à celui des niveaux excités (éq. 17).

L'équation (17) suppose que l'évolution de la population dans le niveau fondamental de l'ion est identique à celle des électrons et qu'elle est représentée par l'équation (11) qui reflète correctement la saturation observée pour cette population à la fin

FIGURE 42 : Comparaison théorie-expérience pour l'évolution dans le temps de la population des niveaux fondamental et de résonance de l'ion



Les courbes théoriques sont en pointillés, les courbes expérimentales en traits pleins.

du processus. Les valeurs de θ et γ sont déduites du comportement asymptotique des niveaux métastables et du niveau de résonance de l'ion alors que β peut être obtenu à partir de la valeur des maximums observés dans la population (fig. 3, réf. [111]).

$$\gamma = 2,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}, \quad \theta = 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}, \quad \beta = 2\gamma + \theta = 9,8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$N_e^0 = 10^{11} \text{ ions/cm}^3, \quad N_e^\infty = 10^{13} \text{ ions/cm}^3, \quad N_M^0 = 10^{14} \text{ at/cm}^3$$

L'accord entre les courbes expérimentales et calculées obtenu en utilisant ce jeu de paramètres est montré sur la figure 42. Les valeurs calculées des maximums t_m^{Max} et t_R^{Max} sont les suivantes :

$$t_m^{\text{Max}} = 86 \text{ ns}, \quad t_R^{\text{Max}} = 226 \text{ ns}$$

De la valeur expérimentale des rapports des intensités maximales de la fluorescence émise à partir du niveau de résonance et d'un niveau m excité, il est possible de calculer le rapport des taux d'excitation électronique des niveaux métastables vers le niveau m et du niveau fondamental de l'ion vers le niveau de résonance $^2P_{1/2}$.

$$(20) \quad \frac{K_{cR}}{K_{Mm}} = \frac{N_R(\text{max})}{N_m(\text{max})} \times \frac{A_R}{A_m} \times \frac{N_M^0}{N_e^\infty} \times \frac{e^{-(\gamma+\theta)t_m^{\text{Max}}}}{e^{-\gamma t_R^{\text{Max}}}} \times \frac{4\beta(\beta+\gamma+\theta)}{(\gamma+2\beta)^2}$$

Par exemple d'après la figure 5 de la référence [111], si le niveau m est le niveau $5s7s \ ^3S_1$ excité à partir du niveau $5s5p \ ^3P_2$ ($\lambda = 443,8 \text{ nm}$) A_m vaut $0,16 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Pour la transition de l'ion à $\lambda = 4215 \text{ \AA}$, A_R vaut $1,38 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. On trouve alors :

$$\frac{K_{cR}}{K_{Mm}} = 35,7$$

D'autre part K_{cR} peut être calculé d'après l'équation (18) :

$$K_{cR} = \frac{A_R N_R(\text{max})}{(N_e^\infty)^2} \frac{(2\beta+\gamma)^2}{4\beta^2} \times \frac{1}{e^{-t_R^{\text{Max}}}}$$

$$N_R(\text{max}) \approx 3.10^{10} \text{ ions/cm}^3$$

ce qui donne pour valeur de K_{cR} , $2.10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, compatible avec les données accessibles dans la littérature sur les sections efficaces d'excitation électronique dans le strontium ou le baryum [114,115].

Un calcul à priori, sur la base de ce modèle simple, rend compte de façon satisfaisante de l'intensité de l'ionisation et du retard. Il ne permet pas cependant d'interpréter le "trou" dans la population du niveau fondamental de l'ion, observé autour de 100 ns pour l'excitation du niveau de résonance ou du niveau $5s10s \ ^1S_0$ (fig. 4, réf. [111]). Ce trou correspond à une chute brusque et très localisée de la population du niveau. Dans le modèle précédent, le rôle des niveaux métastables de l'ion susceptibles eux aussi d'être excités par impact électronique a été négligé, mais ils pourraient être mis en cause pour expliquer cet effet.

ANNEXE III

Ionization of laser-excited strontium vapor: The dynamics of superelastic collisions with metastable populations

C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, and A. Débarre

Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Bâtiment 505, F-91405 Orsay Cédex, France*

(Received 25 June 1984)

We report on the observation and absolute measurements of the population dynamics for several Sr I and Sr II levels when the vapor is illuminated by a short laser pulse. When the laser beam excites the $5s5p\ ^1P_1$ resonance level, we show that a pool of metastable population is created, allowing an efficient heating of the medium by superelastic collisions with seed electrons, and a strong final ionization is achieved. When the laser source excites the $5s10s\ ^1S_0$ Rydberg level, superelastic collisions do not occur and a drastic change in the population behavior is observed. In both cases the dynamics of the energy transfer towards the plasma is detailed.

I. INTRODUCTION

The ionization of a dense metal vapor illuminated by a resonant laser frequency has been first investigated by Lucatorto and McIlrath.¹ The observed ionization rate reaches 95% of the initial excited-level population. Assuming that the ionization process is dominated by superelastic collisions, Measures and Cardinal proposed a model² which is able to predict the evolution of the ionization rate of the medium when a steady population is stored on the resonance level. They predicted that, in this case, a delay is necessary to reach the burnout stage leading to runaway ionization of the medium. Further theoretical and experimental investigations³⁻¹¹ have clearly confirmed the major role played by superelastic collisions in which seed electrons gain energy by collisions with excited atoms. These electrons are in turn able to excite and to ionize the atoms of the vapor. Thus the redistribution of the initial energy in the system depends mostly on the mechanisms of heating and cooling of the electrons.

Up to now the time evolution of such a system has only been investigated during a long laser pulse when the resonance level is continuously fed and the observed ionization results from both collisional and optical processes. The various experiments have used either ion⁶⁻⁸ or electron⁹ detections or optical diagnostics of the plasma.^{1,3-5,7,10} The first method allows us to detect ions or electrons that have drifted out of the plasma region, whereas the last one allows us to study *in situ* the dynamics of the ionization.

We report here the results of time evolution of strontium-level populations after a short resonant laser-pulse excitation. The aim of our experiment is to follow in time the excitation and ionization energy transfer by superelastic collisions, free of multiphoton processes, and not to obtain a very high ionization rate of the vapor. Preliminary results have already been reported using either a direct excitation of the resonance level or two-photon excitation to the Rydberg level $5s10s\ ^1S_0$.¹⁰ A delay to reach the maximum ionization is clearly put into evidence and the role of seed electrons is discussed. In the

present work, the dynamics study is performed by delayed-absorption measurements. The method applied to the main relevant levels of the system is described in the Sec. II.

By this way we have determined the population time history of six low-lying levels of neutral strontium including the metastable levels. We have extended the measurements to the ground and resonance levels of Sr⁺. The results, which are reported in Sec. III, are completed by time-resolved fluorescence observations especially from high-lying strontium levels. We clearly put into evidence the role played by various excited levels of neutral Sr in the ionization process and especially the energy-storage character of metastable ones. A qualitative interpretation is given in Sec. IV.

All the active atoms may be involved in superelastic collisions which heat and ionize the medium. They must play a large role and even predominate in cell experiments where intense illumination of a resonance transition is achieved as soon as the density of excited atoms provides a large energy reservoir.

II. EXPERIMENTAL METHOD

The scheme of the experimental setup is shown in Fig. 1. Two co-propagating laser beams are superimposed in a cell which contains 1 Torr pressure of strontium vapor and 30 Torr of krypton as buffer gas. These two beams are provided by two dye lasers simultaneously pumped by a N₂ laser and the pulse duration is 7 ns. The pump beam of a few MW/cm² peak power is tuned either to the resonance line at 460.7 nm [Fig. 2(a)] or to the two-photon transition $5s^2\ ^1S_0 \rightarrow 5s10s\ ^1S_0$ at 459.5 nm [Fig. 2(b)] and surrounds the weak beam that probes the central part of the excited medium. The cross-sectional area of the laser-pumped volume is 10⁻³ cm². The probe beam can be delayed by passing through an optical delay line using a mirror arrangement initially described by White.¹² This 40-cm-long delay line allows us to vary step by step (5.3 ns) the delay from 8 to 270 ns. The absorbed probe beam is sent into a photomultiplier and analyzed through a syn-

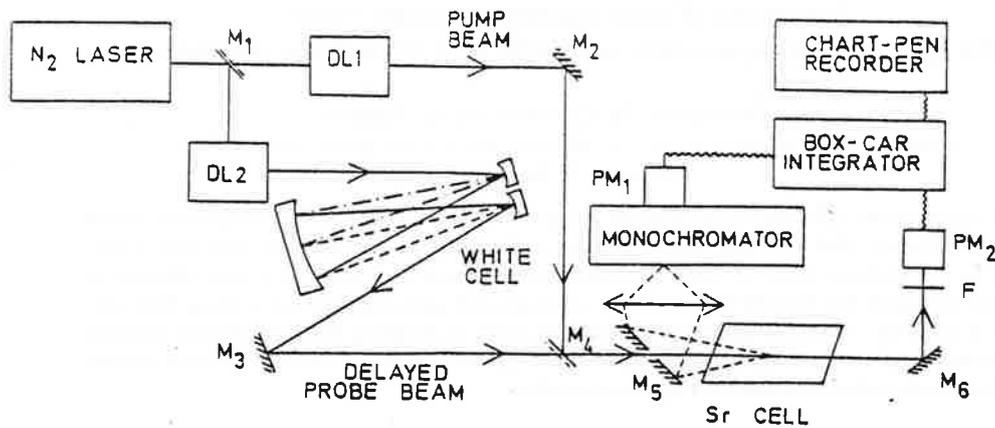


FIG. 1. Schematic of the experimental setup. DL1, DL2, dye lasers; M_1 , M_4 , dichroic mirrors; M_5 , pierced mirror; F , filter to suppress the pump laser light; PM_1 , PM_2 , photomultipliers for fluorescence or absorption studies, respectively.

chronous gated detector.

Six levels have been probed by the delayed-absorption method in neutral strontium: the 3P and 3D metastable ones (unless the 3P_0 and 3D_1 levels), the $5s4d^1D_2$ level, and the resonance one (Fig. 2). For Sr^+ the relevant levels are the ground and resonance ones. The metastable levels of Sr^+ which require either infrared or uv wavelengths

have not been probed.

To complete the description of the system, emission measurements have also been performed from highly excited levels. The corresponding transitions are tabulated in Table I.

A. Absorption measurements

Under experimental conditions well determined by the metallic vapor density, the frequency of the pump laser, and the optical delay, an absorption profile for a given transition is obtained by recording the transmitted intensity of the probe beam when it is tuned across this transition. The population dynamics of its lower level is deduced by recording absorption profiles for various optical delays. Following our previous experiment we choose our experimental conditions—partial pressures of Sr and buffer gas Kr—to have a characteristic diffusion time for Sr atoms out of the plasma region of a few tens of μs , much larger than the delay time for maximum ionization [240 ns, as it is shown by the time evolution of the resonance ion fluorescence, Fig. 5(a)].¹⁰ The global neutrality of the ionized medium ensures a long lifetime to the plasma in which strontium ions are confined by electrostatic interaction with electrons. This stability is confirmed by the observation of large delays for the maximum of the resonance ion fluorescence, which can reach 14 μsec at low strontium vapor pressure.

As it is well known, when the population density N_1 of the lower level of a transition is much larger than the upper one, N_2 , N_1 is simply related to the absorption coefficient

$$\int k(\nu) d\nu = \frac{\lambda^2 g_2}{8\pi g_1} A_{21} N_1, \quad (1)$$

where λ is the wavelength of the transition, g_1 and g_2 the statistical weights of the levels, and A_{21} the Einstein coefficient for spontaneous emission. The $k(\nu)$ coefficient is easily deduced from the measurement of the relative absorption of the probe beam

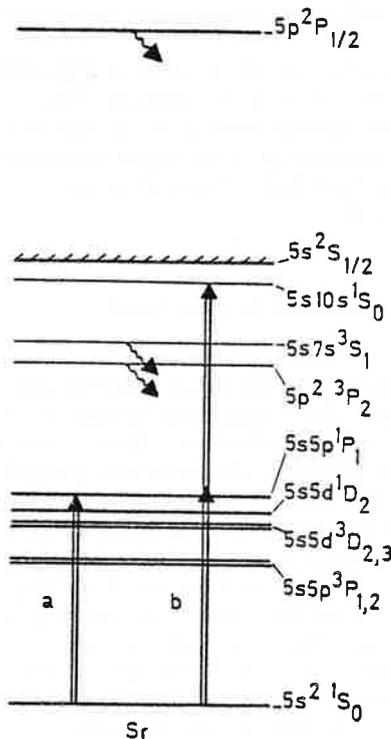


FIG. 2. Energy diagram of the relevant levels in Sr and Sr^+ . The levels drawn with heavy lines have been probed by the delayed-absorption method. Levels marked by wavy arrows deal with time-resolved fluorescence analysis. (a) Pump laser at 460.7 nm; (b) pump laser at 459.5 nm.

TABLE I. List of the transitions involved in our measurements. *a* and *b* correspond, respectively, to the pump-laser wavelength at 460.7 and 459.5 nm as indicated in Fig. 2. Symbols in the last column stand for delayed-absorption measurements (*A*) and time-resolved fluorescence measurements from the upper level in the absence of the probe beam (*E*).

Wavelength (Å)	Transition		Observation	Pump laser
4077.7	$5s^2S_{1/2}-5p^2P_{1/2}$	Sr II	<i>E</i>	<i>a, b</i>
4158.5	$5s4d^1D_2-5s8f^1F_3$	Sr I	<i>A</i>	<i>a</i>
4161.7	$5s4d^1D_2-5s8f^3F_{1,2,3}$	Sr I	<i>A</i>	<i>a</i>
4161.8	$5p^2P_{1/2}-6s^2S_{1/2}$	Sr II	<i>A</i>	<i>a</i>
4215.5	$5s^2S_{1/2}-5p^2P_{1/2}$	Sr II	<i>A, E</i>	<i>a, b</i>
4438.0	$5s5p^3P_2-5s7s^3S_1$	Sr I	<i>E</i>	<i>a, b</i>
4722.3	$5s5p^3P_1-5p^2^3P_2$	Sr I	<i>E</i>	<i>a</i>
4784.3	$5s5p^3P_1-5p^2^3P_1$	Sr I	<i>E</i>	<i>a</i>
4811.9	$5s5p^3P_2-5p^2^3P_2$	Sr I	<i>A, E</i>	<i>a, b</i>
4868.7	$5s4d^3D_2-5s4f^3F_3$	Sr I	<i>A</i>	<i>a, b</i>
4869.2	$5s4d^3D_2-5s4f^3F_2$	Sr I	<i>A</i>	<i>a</i>
4872.5	$5s5p^3P_1-5s5d^3D_2$	Sr I	<i>A, E</i>	<i>a, b</i>
4876.1	$5s5p^3P_1-5s5d^3D_1$	Sr I	<i>A, E</i>	<i>a, b</i>
4876.3	$5s5p^3P_2-5p^2^3P_1$	Sr I	<i>A</i>	<i>a, b</i>
4892.0	$5s4d^3D_3-5s4f^3F_4$	Sr I	<i>A</i>	<i>a, b</i>
4892.6	$5s4d^3D_3-5s4f^3F_3$	Sr I	<i>A</i>	<i>a</i>
5229.3	$5s4d^3D_2-4d5p^3P_2$	Sr I	<i>E</i>	<i>a</i>
5156.1	$5s4d^1D_2-5s4f^1F_3$	Sr I	<i>E</i>	<i>a</i>
5329.8	$5s4d^1D_2-5s7p^1P_1$	Sr I	<i>E</i>	<i>a</i>
6546.8	$5s4d^3D_3-4d5p^3F_3$	Sr I	<i>A, E</i>	<i>a</i>
6550.3	$5s5p^1P_1-5p^2^1D_2$	Sr I	<i>A, E</i>	<i>a</i>

$$I(\nu) = I_0 \exp[-k(\nu)l], \quad (2)$$

where *l* is the active length of the probed column, *I*₀ is the incident probe flux, and *I*(ν) the transmitted one as a function of the probe frequency ν . In the particular case of weak absorption *k*(ν) and *I*(ν) are linearly dependent and a straightforward calculation¹³ shows that

$$\int k(\nu) d\nu = \frac{1}{l} \frac{\mathcal{A}}{I_0}, \quad (3)$$

where \mathcal{A} is the absorption area

$$\mathcal{A} = \int [I_0 - I(\nu)] d\nu, \quad (4)$$

a quantity which depends neither on the absorption-line profile nor on the laser-line profile. In the case of a relatively large absorption, the linear approximation is no longer valid. However, Eq. (3) is still useful by considering the effective absorption profile deduced from Eq. (2). Actually, the sensitivity of the method is limited by the intensity fluctuations of the background signal *I*₀, and relative absorptions larger than 5% are considered.

A difficulty arises for a strong saturated absorption. In such a situation, the above procedure is no longer valid. This case concerns only the resonance line for which the resonant broadening predominates leading to a Lorentzian absorption profile for the far wings. However, it is still possible to deduce an order of magnitude for *N*₁ from the analysis of the far-wings unsaturated absorption profiles and from the *a priori* calculation of the homogeneous linewidth.

B. Emission measurements

In the case of very low populated levels leading to a very weak absorption, it is convenient to record the time evolution of the fluorescence when the probe beam is switched off. This method is meaningful for optically thin lines involving upper levels for which the lifetime is short enough, so that the time evolution of the fluorescence will reproduce the excitation rate of the level. This is especially the case for highly excited levels of neutral strontium and also for the resonance level of Sr⁺. The corresponding transitions are listed in the Table I.

TABLE II. Calculated transition probabilities for several lines of strontium.

Transition	<i>gA</i> (s ⁻¹)
$5s5p^1P_1-5p^2^1D_2$	6.08×10^8
$5s5p^1P_1-5s10s^1S_0$	0.02×10^8
$5s4d^1D_2-5s8f^1F_3$	0.68×10^8
$5s4d^3D_3-5s4f^3F_4$	10.84×10^8
$5s4d^3D_3-5s4f^3F_3$	0.94×10^8
$5s4d^3D_3-4d5p^3F_3$	0.47×10^8
$5s4d^3D_2-5s4f^3F_3$	7.61×10^8
$5s4d^3D_2-5s4f^3F_2$	0.95×10^8
$5s5p^3P_2-5p^2^3P_2$	11.30×10^8
$5s5p^3P_2-5p^2^3P_1$	3.62×10^8
$5s5p^3P_1-5s5d^3D_2$	1.26×10^8
$5s5p^3P_1-5s5d^3D_1$	0.42×10^8
$5s^2S_{1/2}-5p^2P_{1/2}$	2.75×10^8

TABLE III. Population densities in 10^{13} atoms/cm³ units deduced from absorption measurements and transition-probability calculations. *a* and *b* stand for pump-laser wavelength at 460.7 and 459.5 nm, respectively.

		τ (ns)	0	8	13	30	56	110	163	216	243	270
Levels												
<i>a</i>	Sr I	$5s5p\ ^1P_1$	25.60	0.62	0.50	0.34	0.23	0.12	0.10	0.09		
		$5s4d\ ^1D_2$		9.80	9.21		1.53					
		$5s4d\ ^3D_3$		1.01		1.13	1.16	1.09			0.77	0.61
		$5s4d\ ^3D_2$		1.36		0.58	0.63	0.52				0.32
		$5s5p\ ^3P_2$		0.18		0.27	0.30	0.28				0.12
		$5s5p\ ^3P_1$		0.64		1.49	1.84	1.83				0.82
Sr II	$5s\ ^2S_{1/2}$	0.01	0.01		0.05	0.15	0.30	0.25	0.34	0.41	0.48	0.54
	$5p\ ^2P_{1/2}$										$n(\max) < 0.01$	
<i>b</i>	Sr I	$5s4d\ ^3D_3$				< 0.02					0.05	
		$5s4d\ ^3D_2$				< 0.03					0.08	
		$5s5p\ ^3P_2$				< 0.02					0.05	
		$5s5p\ ^3P_1$				< 0.03					0.05	
Sr II	$5s\ ^2S_{1/2}$			0.02	0.10	0.12	0.11	0.05	0.10	0.09	0.08	

An absolute calibration of these measurements is possible in terms of population densities if, for a given level, absorption and fluorescence analysis are available. This is done for the $5p\ ^2P_{1/2}$ ion level (see Sec. IV).

III. EXPERIMENTAL RESULTS

A. Transition-probability calculations

The values of N_1 deduced from the absorption-line analysis rely on the transition probabilities A_{21} . There are no values available in the literature for most of the relevant transitions. The values listed in Table II have been calculated by a central field method using the parametric potential developed by Klapisch.¹⁴ These levels have been described in a pure *L-S* coupling scheme. We have not taken into account the configuration interactions which mainly affect the singlet levels. Consequently, a better accuracy is expected for the transitions involving triplet levels. A large uncertainty affects the probabilities for the transitions involving the $5s5p\ ^1P_1$ and $5s4d\ ^1D_2$ since a pure *L-S* coupling is not very well suited to describe these levels.

B. Time evolution of the population densities

The experimental values of the population density deduced from the delayed-absorption measurements and the calculated transition probabilities are listed in Table III. The experimental uncertainty on N_1 is of the order of 25%, but the absolute values also depend on the accuracy of A_{21} . A rough estimate of the absolute ground-state population when the pump laser is switched off leads to a density of 10^{15} atoms/cm³, whereas the value deduced from temperature leads to a few 10^{15} atoms/cm³.

The behavior of the system as a whole is depicted in Figs. 3 and 4. In Fig. 3 is displayed the time evolution of the level populations involved in the ionization process

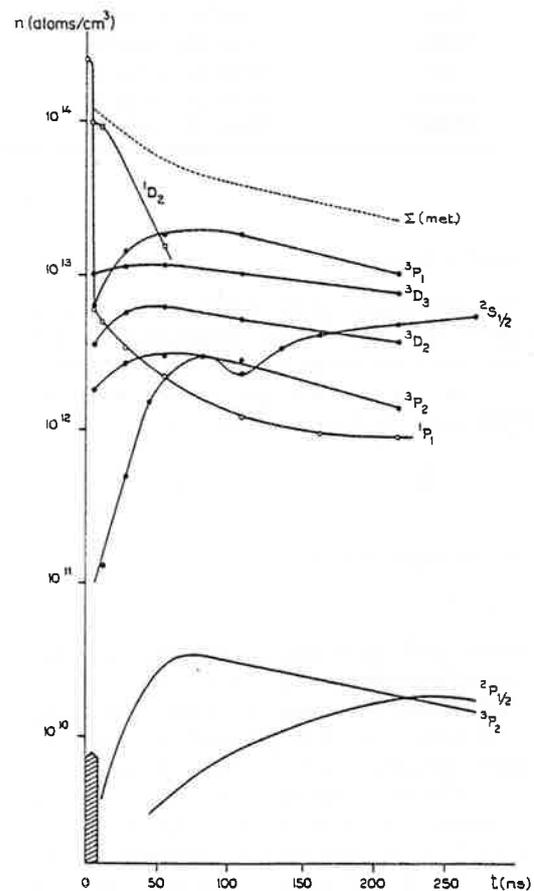


FIG. 3. Time evolution of the Sr and Sr⁺ levels when the pump-laser wavelength is $\lambda = 460.7$ nm. The dots correspond to delayed-absorption measurements from the $5s5p\ ^1P_1, ^3P_{1,2}$ and $5s4d\ ^1D_2, ^3D_{2,3}$ levels. The dashed line corresponds to the sum of the metastable populations, including the $^1, ^3D$ ones. The solid lines without dots are deduced from time-resolved fluorescence analysis of the $5p\ ^2, ^3P_2$ level of Sr and for the resonance population of Sr⁺. Dashed arrow: laser-pulse duration.

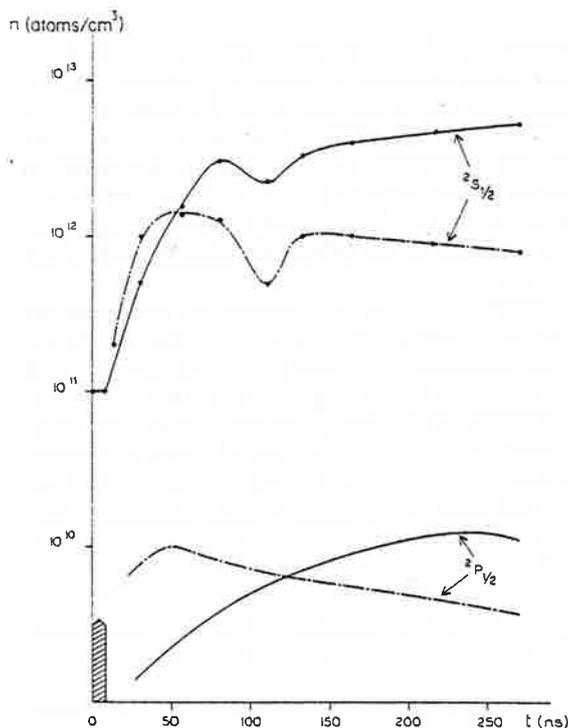


FIG. 4. Comparative evolutions of the ground and resonance populations of Sr^+ when the pump laser is tuned either to 460.7 nm (solid lines) or to 459.5 nm (dot-dashed lines). Dashed arrow: laser-pulse duration.

when the pump laser is tuned to the $5s5p^1P_1$ resonance level. Figure 4 is devoted to a comparative evolution of the Sr^+ -level populations when the laser is tuned either to 460.7 nm or to 459.5 nm. The difference in the time behavior of ionization depends whether or not a finite pool of energy is stored on the $5s5p^3P$ and $5s4d^3D$ Sr levels. Although roughly the same rate of ionization is achieved in both cases, the mechanisms are quite different. When the laser is tuned to the Rydberg $5s10s^1S_0$ level, associative (or pooling) ionization could be evoked¹⁰ to understand such an ionization and a relatively short delay is observed. On the contrary, when the laser is tuned to the resonance $5s5p^1P_1$ level, a longer delay time is observed to obtain the maximum rate of ionization. In this later case, the main result is that with an initial metastable atomic density of 10^{14} atoms/cm³ and a seed electron density of about 10^{11} cm⁻³, one reaches an ion density of the order of 10^{13} ions/cm³.

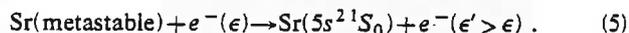
IV. INTERPRETATION OF THE RESULTS

A. Pump laser at 460.7 nm

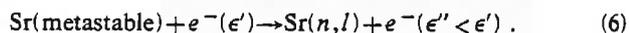
During the short laser excitation, the resonance $5s5p^1P_1$ level is strongly populated, while a pool of seed electrons is created. Multiphoton ionization could be the major source responsible for this fast ionization, although various processes have been invoked.⁸ The initial electron density does not exceed 10^{11} cm⁻³ (see Fig. 3). The fast decay observed for the resonance population is probably

due to a superradiant emission at $\lambda=6.45$ μm which strongly populates the $5s4d^1D_2$ level. Although we did not observe directly this emission, the $5s5p^1P_1-5s4d^1D_2$ transition is a good candidate for such a process, since it has been already observed as a strong laser line.^{15,16} When the laser is switched off, the energy is transferred to the $5s5p^3P$ metastable levels by radiative decay and to the $5s4d^3D$ levels by collisional deexcitation. After a delay of the order of 60 ns, a large fraction of the initial population is stored in the manifold of "metastable" levels, including the 1^3D ones. The other part of the resonance population is lost via the trapped fluorescence at 460.7 nm. The whole metastable population is an energy reservoir which is slowly decreasing in time.

This loss of metastable population results from superelastic collisions which then can take place:

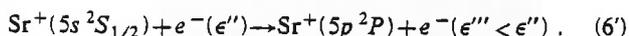


The electron energy ϵ is increased. In turn hot electrons are able to excite the manifold of high-lying $\text{Sr}(n,l)$ levels:



As a consequence of the heating of the medium by superelastic collisions, the energy climbs throughout the highly excited levels until the ground level of the ionized strontium is reached. Actually, seed electrons may undergo several successive superelastic collisions and their energy becomes sufficient to provide a direct collisional ionization from the resonance state, avoiding the intermediate levels. We note also that these intermediate states behave in time like the metastable ones. Their transient population results from a balance between the electronic excitation from the strongly populated metastable states, a fast radiative decay, and a small leakage to the continuum. Then the active atoms loop between the two manifolds.

At this stage of the process, because the recombination phenomena have a very long time constant as compared to the other ones, the energy is stored on the ground state of the ionized strontium. This is reflected by the slowly increasing population of this level during the observed time range. Obviously, hot electrons are still present and electronic collisions lead to the excitation of the resonance level of Sr^+ :



In other words, the ground level of Sr^+ constitutes also an energy reservoir, a role quite similar to the one of the metastable Sr population. Because the energy reservoir is not infinite, for a longer delay, heating processes are balanced by cooling ones and this corresponds to the maximum observed for the $5p^2P$ resonance population at 240 ns.

B. Pump laser at 459.5 nm

When the pump laser is tuned on resonance with the $5s10s^1S_0$ level other remarkable features occur: absorption measurements show that the population densities of all the observed levels of the neutral strontium are very weak, in the 0–200-ns time range. This is not surprising since the resonance level is not directly excited and the

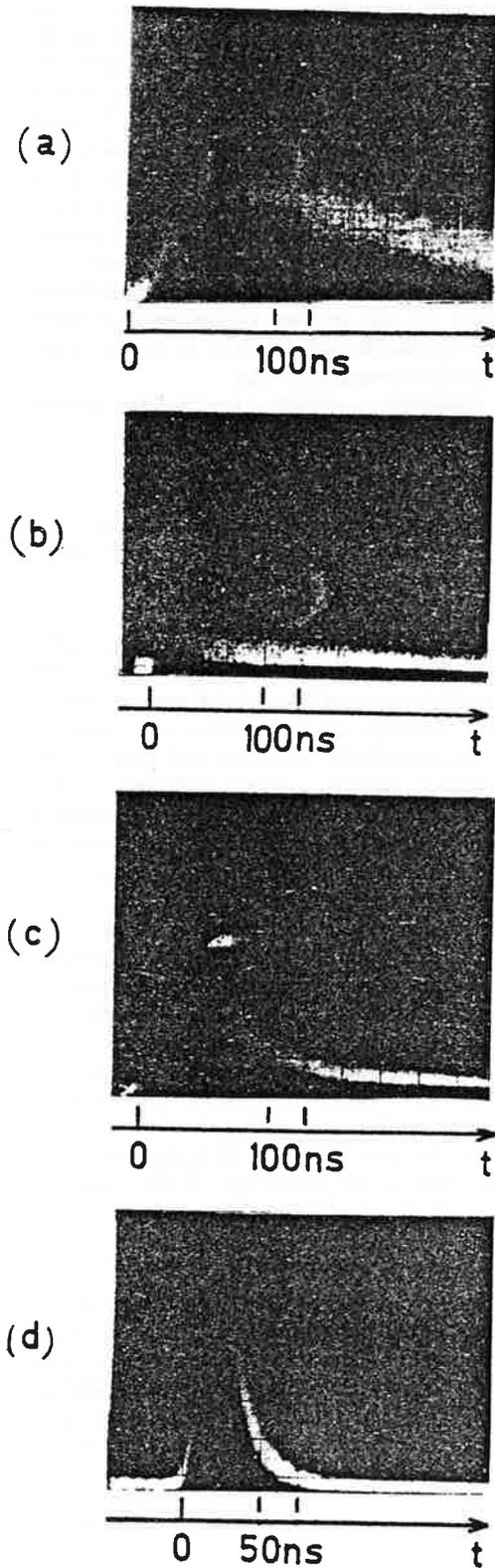


FIG. 5. Time evolution of the fluorescence line ($\lambda=407.8$ nm): (a) pump laser at 460.7 nm, (b) pump laser at 459.5 nm. Time evolution of the $5s7s^3S_1$ fluorescence ($\lambda=443.8$ nm): (c) pump laser at 460.7 nm, (d) pump laser at 459.5 nm. Intensities not to scale.

rather limited population of the $5s10s^1S_0$ level is distributed over a large number of states. At the early stage of the process, the ionization rate is of the same order of magnitude as in the case of the excitation at $\lambda=460.7$ nm. However, the ionization density takes a maximum at $t \approx 60$ ns and slowly decreases. In addition a deep hole is observed at $t \approx 110$ ns. This feature which is also present, but less pronounced in the other excitation scheme, is not yet understood.

These observations may be explained as the following. Since there is no energy reservoir, the conditions are not suitable for superelastic collision processes and the seed electrons created either during the laser pulse by multiphoton ionization or by energy pooling cannot gain energy. The initial ionization density slowly vanishes because of recombination processes. On the contrary, when superelastic collisions are present, heating processes overcompensate this loss of ionization and the population of the $5s^2S_{1/2}$ level increases with the delay. This quasisymmetrical behavior is well depicted in Fig. 4. This interpretation is also in agreement with the short delay observed for the maximum of the $5p^2P_{1/2}$ fluorescence intensity.

The fluorescence study of Fig. 5 completes, for a more extended range (0–900 ns), the results of Figs. 3 and 4. Especially, we note the different behaviors of the fluorescence at $\lambda=443.8$ nm depending on the pump-laser wavelength. When the laser excites the $5s10s^1S_0$ level, no spikes are observed in the fluorescence which is short in time and free of any long tail. This indicates that in such a situation the population of this level is not due to superelastic collisions¹⁰ but results from radiative decays or from atom-atom collisional energy transfer.

V. CONCLUSION

By using a double optical resonance method we have disentangled the mechanism allowing the energy transfer from the metastable manifold to the resonance ion level via the ground ion state. The role of the metastable levels is clearly established, a role already invoked in ionization of barium and strontium vapors and which drastically distinguishes alkaline-earth vapors from alkaline ones. In the light of our experimental results, two independent steps in the process can be distinguished: (i) the energy transfer from the metastable levels of neutral strontium into the ion storage level, (ii) the electronic excitation into the resonant ion level from the ground one.

We also demonstrated that despite the short pulsed excitation the medium is efficiently ionized: 2 orders of magnitude are gained as compared to the direct multiphoton ionization at $\lambda=460.7$ nm and even more the efficiency is larger than in the case of ionization at $\lambda=459.5$ nm, although in the $5s10s^1S_0$ excitation case the efficient associative ionization is predominant. However, the use of short laser pulses is quite suitable for the study of collisional mechanisms, but the limited value of the energy deposited in the medium hinders a complete burn out, contrary to the case of long laser pulses.

Two among the whole described phenomena are not yet understood: the anomalous long delay observed for the

ionization process with the direct excitation of the $5s10s\ ^1S_0$ level and the dip which exists in the time evolution of the ground ionic population. This later phenomenon could result from the electronic excitation of the metastable levels in the ionized strontium.

Propagation effects or refractive index effects of the laser pulse in such a dense medium have not been taken into account. They should give rise to inhomogeneity effects in the beam-shaped volume when the strong resonance line is excited. This consideration and even more the important role devoted to the storage of energy in the metastable levels suggest the consideration of the inter-

combination line $5s\ ^2(1S_0) \rightarrow 5s5p(^3P_1)$ at $\lambda = 689.2$ nm as another good candidate for such studies. This is a direct way to excite selectively the lowest metastable levels $5s\ 5p\ ^3P_J$ and the transition probability is weak enough to prevent propagation effects or refractive index effects. These investigations are now in progress.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank Dr. M. Aymar for her help in the transition-probability calculations.

*Laboratoire associé à l'université Paris—Sud.

¹T. B. Lucatoro and T. J. McIlrath, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 428 (1976).

²R. M. Measures and P. G. Cardinal, *Phys. Rev. A* **23**, 801 (1981).

³T. J. McIlrath and T. B. Lucatoro, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1390 (1977).

⁴A. C. Tam and W. Happer, *Opt. Commun.* **21**, 403 (1977).

⁵C. H. Skinner, *J. Phys. B* **13**, 55 (1980).

⁶T. Stacewicz, *Opt. Commun.* **35**, 239 (1980).

⁷H. A. Bachor and M. Kock, *J. Phys. B* **14**, 2793 (1981).

⁸B. Carré, F. Roussel, P. Breger, and G. Spiess, *J. Phys. B* **14**,

4289 (1981).

⁹J. L. Le Gouët, J. L. Picqué, F. Wulleumier, J. M. Bizau, P. Dhez, P. Koch, and D. L. Ederer, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 600 (1982).

¹⁰C. Bréchignac and Ph. Cahuzac, *Opt. Commun.* **43**, 270 (1982).

¹¹L. Jahreiss and M. C. E. Huber, *Phys. Rev. A* **28**, 3382 (1983).

¹²J. U. White, *J. Opt. Soc. Am.* **32**, 285 (1942).

¹³R. Damaschini (private communication).

¹⁴M. Klapish, *Comput. Phys. Commun.* **2**, 239 (1971).

¹⁵Ph. Cahuzac, *J. Phys. (Paris)* **32**, 499 (1971).

¹⁶C. Bréchignac and Ph. Cahuzac, *J. Phys. B* **14**, 221 (1981).

CONCLUSION

Des exemples caractéristiques de collisions radiatives ont été étudiés par la méthode d'analyse du profil spectral à haute résolution et par le biais des cohérences induites dans le niveau final par un laser polarisé, lorsque le couplage avec le champ est de nature dipolaire ou d'échange.

Dans le premier cas, les résultats expérimentaux permettent de conclure à l'existence d'un profil universel, pour une interaction dipolaire donnée, indépendant de la voie du transfert d'excitation. Cette observation est confirmée par un calcul simple dans lequel la valeur de la section efficace dans l'aile quasistatique, est déduite de la probabilité de passage des pseudocroisements induits entre les niveaux du système total "atome A + atome B + champ". Le calcul utilise la méthode de Landau-Zener. L'étude de la polarisation du signal de fluorescence issue du niveau final illustre la validité du modèle d'absorption à deux photons dans la région d'impact.

Dans le deuxième cas, une des réactions étudiées a pu être complètement interprétée en utilisant un potentiel simple de la forme $\frac{C_4}{R^4} + \frac{C_6}{R^6}$. Contrairement au cas d'un couplage multipolaire, la section efficace est maximum pour une fréquence qui diffère de la fréquence interatomique $A(i) - B^+(f')$ et le signal correspondant à la région d'impact est nul.

A l'image atomique d'absorption à deux photons, ainsi qu'à l'image moléculaire de phototransition, correspondent des expressions analytiques du profil de la section efficace dans la région d'impact et dans l'aile quasistatique. Cependant, un calcul complet du profil (aile antistatique, coeur, aile quasistatique) n'est pas simple. En particulier, la description des zones de transition qui s'étendent du sommet du profil aux ailes (région

du coeur étendue), suppose un calcul numérique qui n'est pas envisageable sans se placer dans le cadre d'hypothèses restrictives et d'approximations, comme celle de Born Oppenheimer par exemple. C'est ainsi que la dynamique des atomes est représentée par des trajectoires rectilignes et que des formes asymptotiques simples sont retenues pour décrire les interactions collisionnelles ou le couplage avec le champ. Certains résultats expérimentaux mettent en évidence les limites de ces modèles simples : divergence entre les lois expérimentale et théorique de l'aile quasistatique avec la fréquence du champ pour un couplage dipolaire, impossibilité de calculer à priori et d'interpréter la position du maximum de la section efficace dans l'une des réactions d'échange de charge étudiée. En particulier, l'influence des collisions proches est ignorée ou mal reproduite par ce type de modèle. Elles sont cependant déterminantes dans la forme de la partie très lointaine de l'aile quasistatique. Devant la complexité des calculs nécessaires et en l'absence d'expressions utilisables pour les interactions à courte portée, il y a peu d'espoir d'obtenir des informations sur les collisions proches par une étude de profil spectral de la section efficace de la collision radiative. A l'inverse, sans informations supplémentaires sur le potentiel d'interaction de l'état initial, il est illusoire d'étudier le profil de la section efficace dans le but de déterminer des potentiels d'interaction.

Son étude reste cependant importante, pour déduire des informations simples et intéressantes sur certains aspects collisionnels. L'analyse de la partie proche de l'aile quasistatique, où les collisions efficaces ont un paramètre d'impact voisin du rayon de Weisskopf, permet de tester la validité des formes asymptotiques des interactions mises en jeu. La valeur du maximum de la section efficace et la largeur du profil donnent accès à l'intensité du couplage avec le champ et à la durée moyenne de la collision. Pour un couplage d'échange, des informations de même nature sont déduites de la mesure du déplacement en fréquence du maximum de la section efficace. L'observation d'un double pic dans le profil de raie pour l'une des réactions étudiées a permis d'obtenir des informations supplémentaires sur le potentiel d'interaction.

L'étude des cohérences induites dans le système par le champ polarisé, est une autre méthode d'approche des collisions radiatives. Elle n'est une alternative à l'étude du profil spectral que dans le cas où l'état des cohérences dans le niveau final dépend explicitement de la nature des interactions mises en jeu. Alors, la même information sur les collisions est obtenue par une mesure unique du taux de polarisation de la fluorescence émise de l'état final, au coeur du profil. A l'heure actuelle, la théorie est limitée au centre de la région d'impact. Il serait souhaitable d'étendre les études expérimentales et théoriques à l'aile quasistatique proche et lointaine, dans le but d'analyser l'effet des collisions proches sur l'état des cohérences. Les résultats pourraient être utilement comparés à ceux obtenus à ce sujet, dans le domaine des collisions optiques. Bien que l'aile très lointaine n'ait pas été encore analysée, les mesures de taux de polarisation dans la région intermédiaire de l'aile quasistatique tendent à montrer que les collisions fortes conservent une certaine mémoire de la polarisation induite, ce qui est encore l'objet de controverses sur le plan théorique [réf. 21, par exemple].

Les difficultés rencontrées dans les expériences de collisions radiatives qui mettent en jeu des espèces ionisées ont eu comme corollaire l'étude de deux phénomènes importants : l'ionisation sous l'effet des collisions superélastiques d'une vapeur excitée de manière résonnante d'une part, l'analyse de quelques effets liés à la propagation d'impulsions lumineuses quasi-résonnantes dans une vapeur métallique d'autre part.

Dans le premier cas, en utilisant des impulsions brèves, la dynamique du transfert de l'énergie du niveau excité vers le continuum d'ionisation a été analysée grâce à une étude résolue dans le temps. Dans la vapeur de strontium, les résultats mettent en lumière le rôle fondamental joué par les niveaux métastables profonds qui servent de réservoir d'énergie pour le processus dont la nature séquentielle explique le retard de l'ionisation par rapport à l'impulsion laser. Le rôle déterminant de l'ensemencement initial du milieu est clairement mis en évidence. Le

mécanisme par étapes proposé décrit bien les phénomènes observés dans leur ensemble. Cette méthode offre une possibilité simple de créer un plasma froid dont la densité croît avec l'intensité du champ et la densité initiale d'atomes neutres. L'étude a permis de révéler une autre voie possible d'ionisation du milieu, purement photonique, très efficace et rapide, par effet stimulé. Sans interprétation claire pour le moment, ce phénomène mériterait certainement une étude plus complète.

Dans le deuxième cas, l'analyse spectrale et spatiale de la distribution de l'intensité de la fluorescence a permis de distinguer le mécanisme de l'émission conique de celui de l'amplification paramétrique à quatre ondes, jusqu'alors souvent confondus [125].

Dans un futur proche, il semble que les investigations sur les collisions radiatives devraient s'orienter dans deux directions, qui offrent des perspectives intéressantes.

La première est celle de l'ionisation Penning assistée ou modifiée par laser (processus (7), fig. 2). Au cours de la réaction, toute la trajectoire est en interaction avec le continuum et les effets de couplage sont encore mal connus. Une analyse en énergie des électrons produits pour laquelle il existe des prévisions théoriques, est particulièrement bien adaptée à ce type d'étude. D'une manière générale, l'étude de la distribution énergétique des électrons, qui permet de discriminer dans une certaine mesure différents chemins d'excitation, complète les informations obtenues par voie optique ou par détection des ions.

La seconde direction est celle des réactions chimiques élémentaires assistées par rayonnement. Leur étude devrait permettre d'obtenir des informations sur la réaction chimique elle-même, en donnant accès à l'étude des états intermédiaires où les liaisons entre atomes ne sont ni celles des réactants, ni celles des produits de la réaction. Des résultats encourageants ont déjà été obtenus dans ce sens. Toutefois, l'interprétation de

ces expériences pour lesquelles il existe de multiples voies possibles de transfert d'excitation, n'est pas toujours convaincante. En pratique, l'intérêt principal est de pouvoir à long terme, piloter la réaction en influençant la formation des complexes intermédiaires.

APPENDICE

ETUDE DE QUELQUES EFFETS LIES A LA PROPAGATION D'IMPULSIONS LUMINEUSES QUASIRESONNANTES DANS UNE VAPEUR METALLIQUE

Cette étude ponctuelle a été suggérée par l'observation d'émissions "anormales" en dehors de l'axe de propagation du laser lorsque sa fréquence n'est pas exactement accordée et la fréquence de résonance des atomes du milieu traversé. L'expérience porte sur l'analyse des propriétés spectrales et spatiales de la fluorescence diffusée vers l'avant et vers l'arrière lorsqu'une vapeur de strontium est irradiée par des impulsions laser de longueur d'onde proche de 460,7 nm (λ_0) qui correspond à la raie de résonance ($5s^2 \ ^1S_0 - 5s5p \ ^1P_1$). La source laser et la cellule d'absorption sont celles utilisées lors des expériences sur les collisions radiatives et les collisions superélastiques (fig. 43).

Pour un flux laser supérieur à 1 MW/cm², et pour une densité atomique dans le niveau fondamental supérieure à $n_s \approx 5 \cdot 10^{15}$ at/cm³, on observe des modifications importantes de la distribution spatiale de l'intensité de la fluorescence diffusée vers l'arrière, en fonction du désaccord en fréquence du laser et de la transition de résonance (fig. 44). Lorsque la longueur d'onde du laser croît à partir d'une valeur inférieure mais proche de λ_0 apparaissent successivement :

- une structure en grains allongés répartis en tourbillons autour de l'axe de propagation du laser (cas a et cas d, fig. 44) observée avec une impulsion unique, dont le caractère n'évolue pas avec le désaccord en fréquence dans le domaine où il apparaît.
- un anneau correspondant à une émission conique dont l'angle par rapport à l'axe de propagation augmente quand le désaccord

FIGURE 43 : Dispositif pour l'étude spatiale de la fluorescence en diffusion avant ou arrière

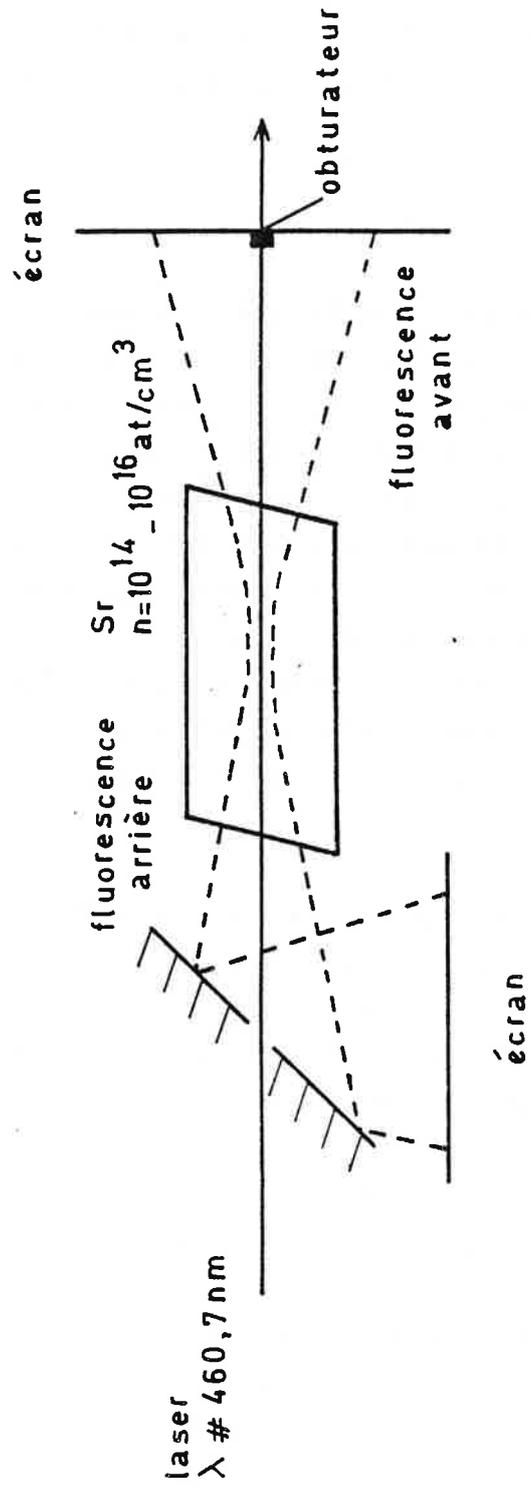
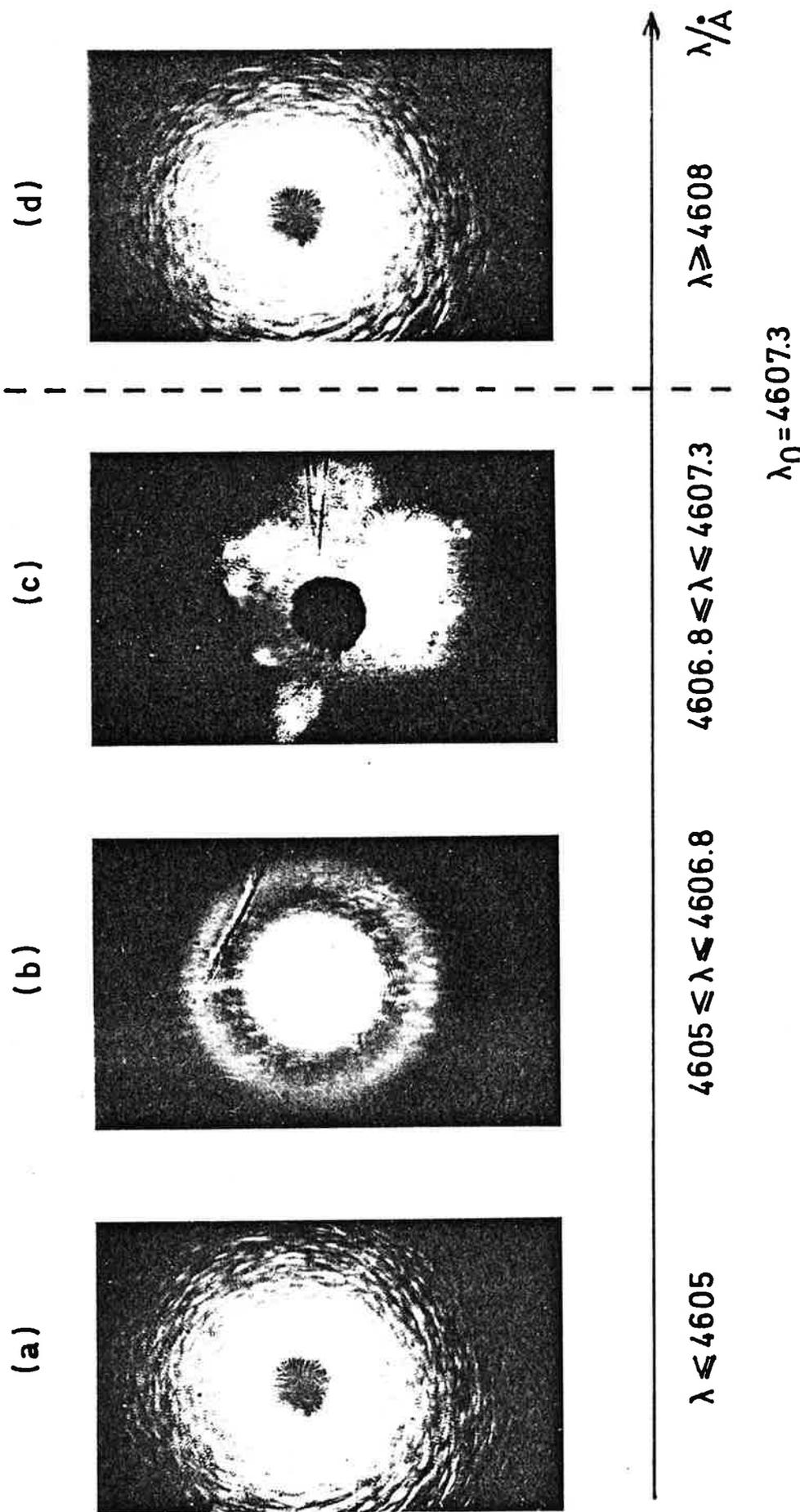


FIGURE 44 : Distribution spatiale de la fluorescence diffusée vers l'arrière en fonction de la longueur d'onde du laser ($I > 1 \text{ MW/cm}^2$, $n_{Sr} > 5 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$)



- (a) et (d) : structure en granules allongés, répartis en tourbillons autour de l'axe de propagation du laser (effet d'une seule impulsion)
- (b) : anneau (effets superposés de 7 impulsions)
(la structure en tourbillons présente, n'apparaît pas clairement sur la photographie)
- (c) : structure en gros grains (effets superposés de 7 impulsions)

en fréquence diminue. Il se superpose à la structure précédente qui continue d'exister.

- Immédiatement avant le passage à la résonance, ces structures s'effacent et de gros grains apparaissent aléatoirement répartis dans l'espace, d'une impulsion à l'autre. Chaque impulsion crée plusieurs grains.
- Au-delà de la longueur d'onde de la résonance, la structure en tourbillons apparaît à nouveau.

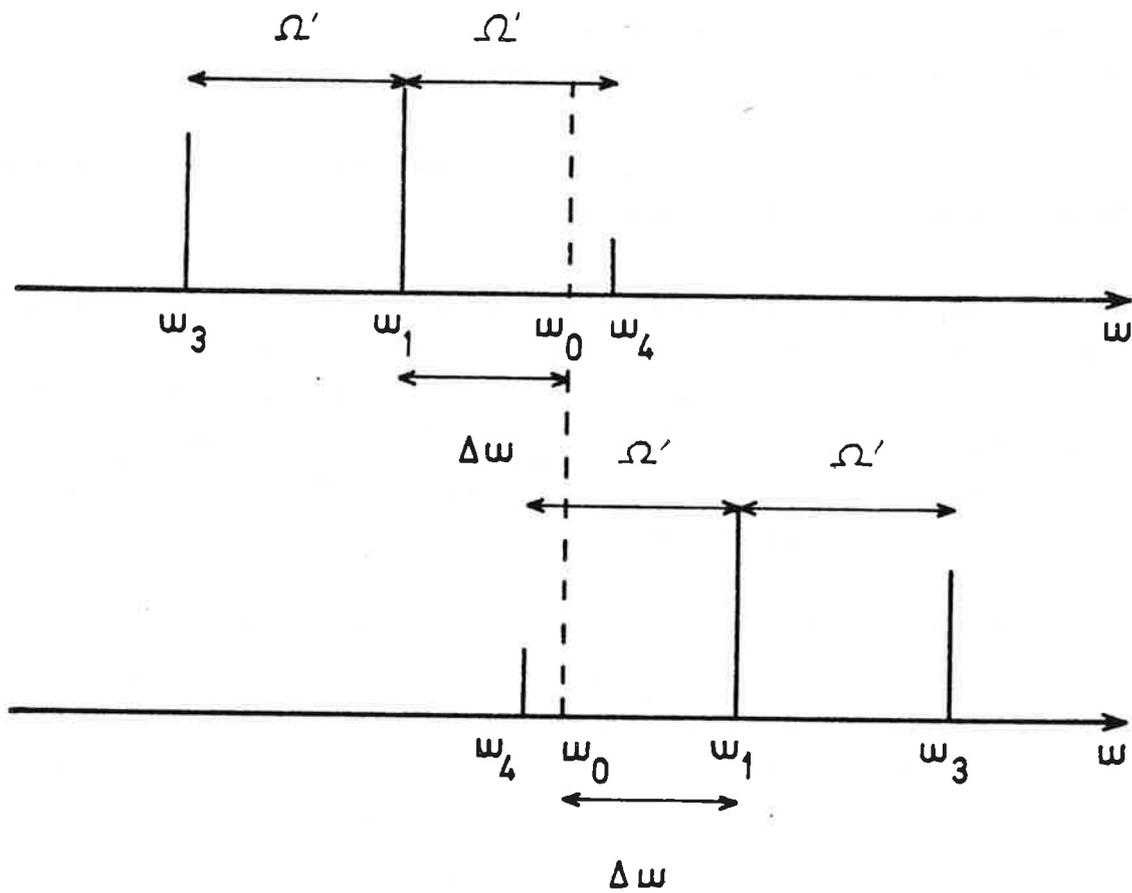
Parmi ces phénomènes, celui qui correspond à la structure en gros grains, observé dans d'autres expériences [116-119] s'interprète par une filamentation du faisceau laser sous l'effet de l'autofocalisation. Les inhomogénéités radiales de la structure du faisceau et les effets d'indice de réfraction sont responsables de la formation de filaments multiples [120].

Les résultats expérimentaux concernant l'évolution des propriétés de l'émission conique en fonction de la densité atomique initiale et de la fréquence du laser sont décrits en détail dans la référence [121]. Le spectre est constitué d'une raie unique dont la fréquence centrale est inférieure et proche de la fréquence de la transition atomique et qui ne varie pas de manière caractéristique avec la fréquence du laser. La forme conique de l'émission résulte des effets d'indice de réfraction du milieu saturé.

Ce phénomène a été observé par plusieurs auteurs [119, 121-125] et son origine a fait l'objet de différentes propositions. Une première interprétation fait intervenir des effets possibles de gain qui résultent du couplage entre le rayonnement laser et la réponse non linéaire transitoire du système atomique [121]. L'automodulation de phase est également mentionnée comme explication possible [123].

Cet effet est plus généralement attribué à l'amplification paramétrique d'un mélange à quatre ondes [125], la forme

FIGURE 45 : Analyse spectrale des granules allongés



- ω_0 : fréquence de la transition de résonance
- ω_1 : fréquence du laser
- ω_3, ω_4 : fréquences des bandes latérales

conique de l'émission provenant de la condition d'accord de phase. L'étude spectrale menée sur le phénomène des tourbillons met en évidence l'existence d'un tel mélange. Cependant, il est à l'origine de la structure en grains allongés et non de l'anneau qui apparaît pour des puissances laser et des densités atomiques plus faibles et dont les propriétés spectrales ne correspondent pas à celles d'ondes générées par amplification paramétrique. Il s'observe en l'absence de filamentation du faisceau, contrairement aux conclusions de Harter et al. [125]. Les conditions de seuil pour l'observation de l'anneau et des tourbillons sont les suivantes :

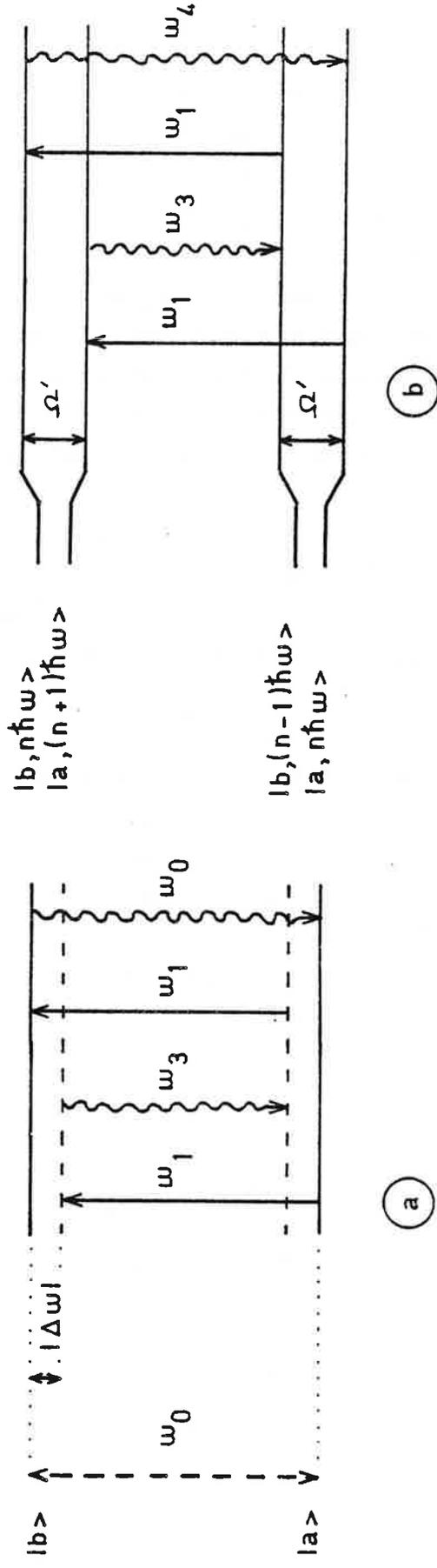
anneau : $n_{Sr} \geq 10^{14}$ at/cm³ $\varnothing \geq 0,1$ MW/cm² (diamètre variable avec n_{Sr} et $\Delta\lambda$)

tourbillon : $n_{Sr} \geq 5.10^{15}$ at/cm³ $\varnothing \geq 1$ MW/cm² (aspect général stable avec n_{Sr} et $\Delta\lambda$)

Il est donc aisé d'analyser les deux phénomènes séparément, à faible densité pour l'émission conique, par sélection spatiale pour les granules allongés qui entourent l'anneau. Une explication plausible suggère que le phénomène soit attribué à la réabsorption par le milieu inactif de la lumière de fluorescence réémise. Seule l'aile rouge du profil de raie autoabsorbé est observable puisque les photons dont la fréquence correspond à l'aile bleue se propage selon l'axe du laser sous l'effet de l'autofocalisation.

Les tourbillons sont observés en diffusion arrière et avant, quel que soit le signe du désaccord en fréquence $\Delta\omega$. Dans tous les cas, l'analyse spectrale révèle l'existence de deux bandes latérales de fréquences symétriques par rapport à la fréquence ω_1 du laser (fig. 45). Ces émissions très fluctuantes, de durée inférieure à celle de l'impulsion laser dont elles sont synchrones, ont un comportement typique d'émissions cohérentes. Ces ondes sont générées par le processus de mélange à quatre ondes dans le milieu non linéaire, et amplifiées par couplage paramétrique.

FIGURE 46 : Génération de fréquences dans un milieu non linéaire excité par des impulsions quasirésonnantes



Effet à trois photons (flux Φ modéré)

Mélange à quatre ondes ($\Phi' > \Phi$)

$$\Omega' = \sqrt{\Delta\omega^2 + \Omega^2}, \quad \Omega \text{ est la fréquence de Rabi.}$$

Le formalisme de l'atome habillé est bien adapté à la représentation du phénomène dans ce système à deux niveaux. Sous l'action du laser, l'énergie des niveaux est déplacée par effet Stark. L'écart d'énergie dans chaque multiplicité correspond à la fréquence de Rabi généralisée Ω' (fig. 46):

$$\Omega' = \sqrt{|\Delta\omega|^2 + \Omega^2}$$

où Ω est la fréquence de Rabi $\frac{2\mu E}{\hbar}$. $2E$ est l'amplitude du champ et μ le moment dipolaire de la transition. Par diffusion inélastique, deux ondes sont créées aux fréquences ω_3 et ω_4 telles que :

$$\omega_3 + \omega_4 = 2\omega_1$$

Elles correspondent aux bandes latérales dans le spectre. L'amplification de l'onde de fréquence ω_3 correspond à l'effet à trois photons qui peut être observé pour des flux modérés du laser [126]. La génération d'un photon à cette fréquence nécessite l'absorption de deux photons laser et l'amplification qui résulte du couplage entre les trois ondes ne suppose pas de condition d'accord de phase. L'émission amplifiée est indifféremment observée en diffusion arrière ou avant. Il n'en est pas de même de l'amplification paramétrique à quatre ondes ($\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$) et la condition d'accord de phase s'écrit en fonction des vecteurs d'onde :

$$2\vec{k}_1 - \vec{k}_3 - \vec{k}_4 = \vec{0}$$

si les faisceaux se propagent colinéairement

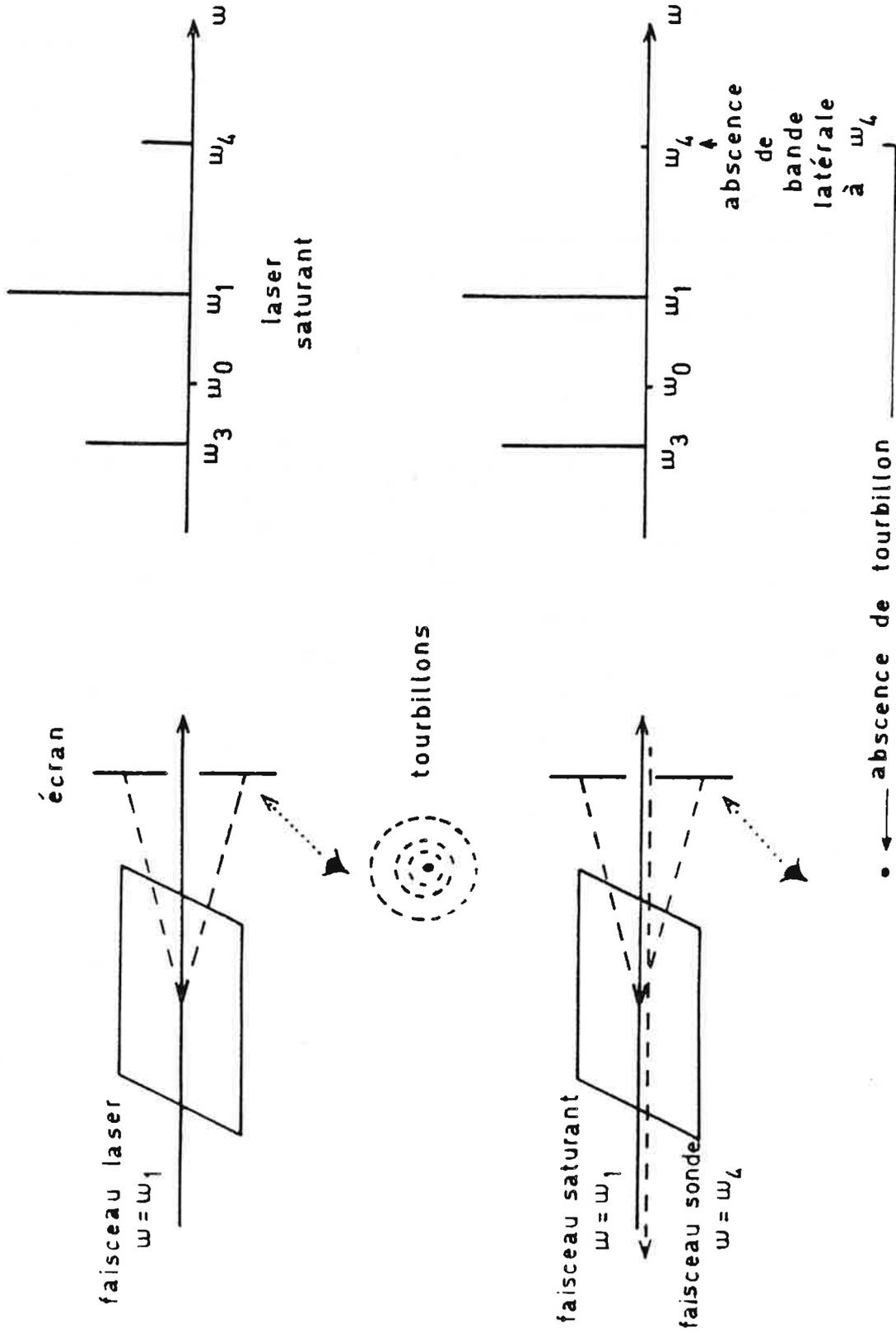
ou
$$2\vec{k}_1 - \vec{k}_3 - \vec{k}_4 = \Delta\vec{k}$$

s'ils font un petit angle entre eux.

Cette condition impose le sens de propagation de l'onde de fréquence ω_4 qui doit être identique à celui du laser. Or, cette onde est également observée en diffusion arrière ainsi qu'une émission intense à la fréquence ω_1 . Cet effet peut être raisonnablement attribué à la présence d'une onde Rayleigh stimulée vers

FIGURE 47 : Mise en évidence expérimentale de la corrélation entre l'apparition des tourbillons et l'existence d'amplification paramétrique à quatre ondes

analyse spectrale de la diffusion vers l'avant



l'arrière qui joue le rôle d'un second laser de fréquence ω_1 se propageant en sens inverse du précédent. Il est à l'origine du phénomène d'amplification paramétrique à quatre ondes observé en diffusion arrière. Sans source supplémentaire, ces émissions sont induites par le bruit.

Dans une expérience complémentaire, un second laser de fréquence ω_4 est superposé au précédent et se propage en sens inverse (fig. 47). Il impose le sens de propagation de l'onde générée à la fréquence ω_4 et le phénomène d'amplification paramétrique à quatre ondes n'est observé que dans le sens de propagation de ce second laser. Corrélativement, en sens inverse, la structure en tourbillons de la lumière diffusée disparaît et seules les raies de fréquence ω_1 et ω_3 subsistent dans le spectre. Les tourbillons ne sont donc observables qu'en présence des quatre ondes, l'effet à trois photons seul ne suffit pas à les expliquer.

De telles structures régulières en granules allongés ont été par ailleurs observées dans des sources d'émission spontanée amplifiée. Ils résultent des effets d'interférences entre les émissions cohérentes des atomes excités. Allen et al. ont montré que ces structures sont correctement reproduites par un calcul qui tient compte de manière statistique de la distribution des atomes émetteurs [127]. Cette interprétation est appropriée à décrire la structure en tourbillons observée en présence d'ondes ($\omega_1, \omega_3, \omega_4$) spatialement cohérentes. La structure concentrique de la distribution reflète simplement la géométrie du milieu excité.

ANNEXE IV

ANOMALOUS OFF-AXIS EMISSIONS ON THE RESONANCE STRONTIUM LINE, ILLUMINATED BY A QUASI-RESONANT PULSED LASER LIGHT

G. BRECHIGNAC, Ph. CAHUZAC and A. DEBARRE

Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S. II, Université Paris-Sud, Bât. 505, 91405 Orsay Cedex, France

Received 2 June 1980

When the $\lambda = 460.7$ nm strontium line is excited by a non-exactly resonant pulsed laser light, one observes anomalous off-axis emissions in the forward scattered light. At a moderate laser flux density (less than 1 MW/cm^2) a conical frequency-shifted fluorescence occurs for a blue laser detuning. This is explained in term of coupling between the laser field and the transient response of the atomic system. At higher laser density flux (more than 1 MW/cm^2) speckled structures dominate, which can be understood in term of bunching effect and self-trapped light filaments.

1. Introduction

During the last few years, numerous experimental and theoretical works have been devoted to the response of a two-level system, resonantly or quasi-resonantly excited with a CW electromagnetic field. The use of widely tunable pulsed laser sources offers the possibility to extend such investigation to the case of an intense light excitation. This situation leads to new features in the observed fluorescence. Recently, Skinner and Kleiber reported the observation of an unexplained conical emission in the forward scattered light of the laser excited resonance line of barium [1]. A similar effect has been observed in sodium vapor [2]. In this paper we wish to present some experimental observations performed on the resonance strontium line at $\lambda_0 = 460.7$ nm when it is illuminated by a pulsed laser light with a relatively broad-band emission spectrum. At a relatively moderate laser flux density, in the 0.1 MW/cm^2 range, one observes a conical emission, the characteristics of which are basically these observed in [1]. Systematic measurements lead to results in agreement with the model proposed by Leberre—Rousseau et al. [3]. In this model a coupling between the transient non-linear response of the atomic system and the laser field itself is involved. When the laser flux density is increased other phenomena dominate, essentially off-axis speckled structures, which have not been pre-

viously observed. Two kinds of speckles occur depending on the laser detuning. They can be understood as bunching effect in a stimulated emission following the laser excitation and large-scale filament formation due to the self-focusing phenomena.

2. Experimental conditions

The experimental set-up includes a conventional Hänsch-type pulsed dye laser excited with a nitrogen one [4]. It provides laser pulses with 4 ns time duration, 6 GHz bandwidth and 25 kW peak power. The repetition rate is 15 Hz. The laser beam crosses an absorbing cell containing a mixture of strontium and krypton as a buffer gas. The metallic vapor pressure is controlled by using a regulated oven. The krypton pressure is typically 7 torr. The active length l of the cell is 2 cm. A beam reducer allows us to concentrate the laser beam in the heated part of the cell so that the laser density flux ρ_L is varied in a large range, with a maximum value of 30 MW/cm^2 . One observes the forward fluorescence either on a screen located at a distance $D \gg l$ from the centre of the oven and perpendicularly to the laser axis, or through a monochromator followed by a photomultiplier and a synchronous gate-detection, when the fluorescence spectrum is needed.

The involved two-level system is here the resonance strontium line $5s^2\ ^1S_0-5s5p\ ^1P_1$ at $\lambda_0 = 460.7$ nm. We performed these studies by varying the main parameters of the system, i.e. the atomic strontium density n_{sr} in the range 10^{15} to 10^{17} at/cm³, the laser flux density ρ_L and the laser wavelength λ_L across the resonance line at λ_0 . The laser detuning $\Delta\lambda$ is typically less than 5 Å.

3. Experiments at low laser flux density: red-shifted conical emission

When the laser wavelength is tuned across the resonance line, one observes the classical self-focusing and self-defocusing effects. Under our experimental conditions such effects are expected and lead to modifications for the transmitted laser beam core. It has been already observed in numerous of works [5–8]. More surprisingly, when the laser is tuned on the blue side of the resonance ($\lambda_L < \lambda_0$), one observes a bright conical emission in the forward scattered light (fig. 1a). The cone angle increases when n_{sr} increases or when $\Delta\lambda$ decreases but does not depend on ρ_L . It is well visible on the screen to the naked eye in the range 0.1 to 1 MW/cm² for ρ_L . In a recent experiment, Tam also observed a conical emission emitted around the self-focused CW laser beam, accompanying amplification of laser side bands [8]. But this unexplained emission is insensitive to the incident laser frequency and occurs under quite different experimental conditions.

Following the model proposed in ref. [3] the origin of this off-axis emission is as follows. When an ensemble of two-level systems is excited by an off-resonance laser field, the response of the medium includes, as it is well-known a field at the atomic frequency. The new field generated coherently by the medium is a transient one. It increases along the propagation path inside the

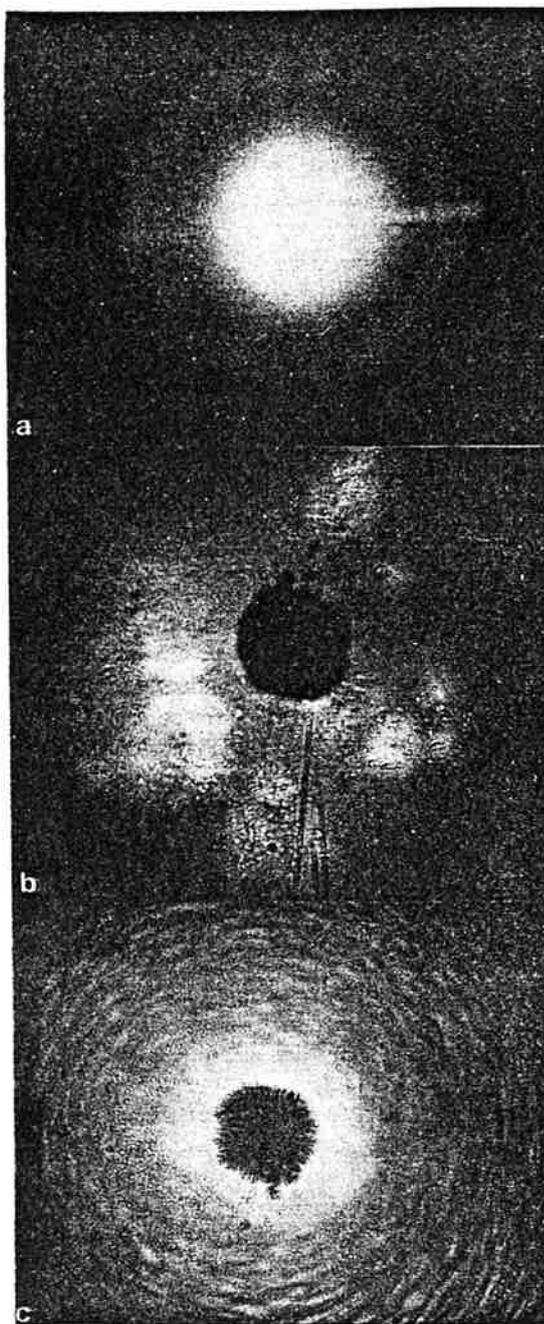


Fig. 1. Photographs of the main features observed on the forward scattered light a) conical red-shifted emission occurring for a blue laser detuning; b) wide speckles also observed for a blue laser detuning; c) sharp speckles observed either for a blue laser detuning or for a red one. Phenomena b and c dominate at high laser flux density; for the corresponding plates the transmitted laser beam core was blocked by a small disc the diameter of which is 2 mm. The photographs a and b result of the accumulation of seven successive pulses, whereas the photograph c corresponds to only one pulse.

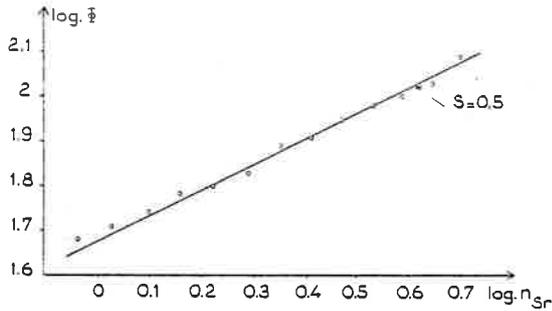


Fig. 2. Variation of the diameter Φ of the cone versus the metallic vapor density (expressed in 10^{16} units) in the range $0.9 \leq n_{sr} \leq 5 \times 10^{16}$ at/cm³ at $\rho_L = 0.2$ MW/cm². The diameter (expressed in mm) of the cone is measured on a screen located 170 cm far from the emitting sample. The parameter s gives the measured slope; $\Delta\lambda = -0.6$ Å.

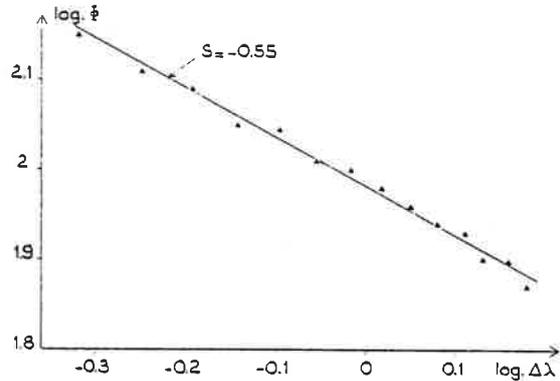


Fig. 3. Variation of the diameter Φ of the cone versus the laser detuning (expressed in Å) in the range $-1.5 \leq \Delta\lambda \leq -0.5$ Å and for $n_{sr} = 5 \times 10^{16}$ at/cm³. Other conditions identical to that of fig. 2.

excited sample and leads to an efficient excitation source for the two-level system [9]. Taking into account the coupling between this new field and the laser one, one predicts, via the nonlinear response of the medium, that other coherent fields are created. These latter are generated at the frequencies $2\omega_0 - \omega_L$ and $2\omega_L - \omega_0$, for the lowest order of non-linearity [3]. For a blue laser detuning, only the "red" side-band can exist as an off-axis phenomenon. This is due to the self-focusing effect which holds for any field generated at a frequency higher than the atomic frequency, in an absorbing medium. The refractive-index modification is proportional to the ratio $n_{sr}/\Delta\lambda$ and the corresponding emission is distributed within a conical shell, the half-angle of

which θ is proportional to $(n_{sr}/|\Delta\lambda|)^{1/2}$, as predicted in [3]. Such an angle can be noticeably larger than the transmitted laser-beam divergence when the atomic density is high enough, that is the case in this experiment. Consequently the "red" side-band occurs on the screen as a halo surrounding the transmitted laser beam. The diameter of the ring depends on the atomic density and on the detuning.

In order to test this model we measured the variation of θ with n_{sr} and $\Delta\lambda$. The results are shown on figs. 2 and 3. In the whole studied range of n_{sr} and $\Delta\lambda$, the predicted law is well confirmed. We have also verified that θ is independent of ρ_L . A spectral analysis of the conical fluorescence, performed by using the mono-

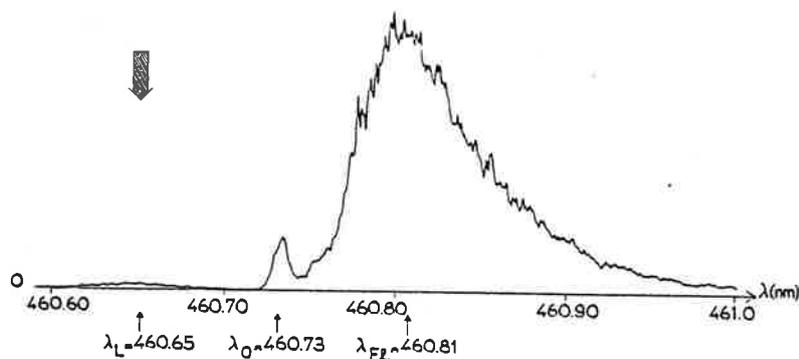


Fig. 4. Spectral analysis of the conical emission $I_{F1}(\lambda)$ for $\Delta\lambda = -0.8$ Å, $n_{sr} = 0.9 \times 10^{16}$ at/cm³ and $\rho_L = 0.5$ MW/cm². The peak of $I_{F1}(\lambda)$ is red-shifted of the quantity $-\Delta\lambda$. The width of the spectrum is much larger than the recorded width of the laser spectrum $\delta\lambda_L$ obtained under the same experimental conditions (shaded arrow).

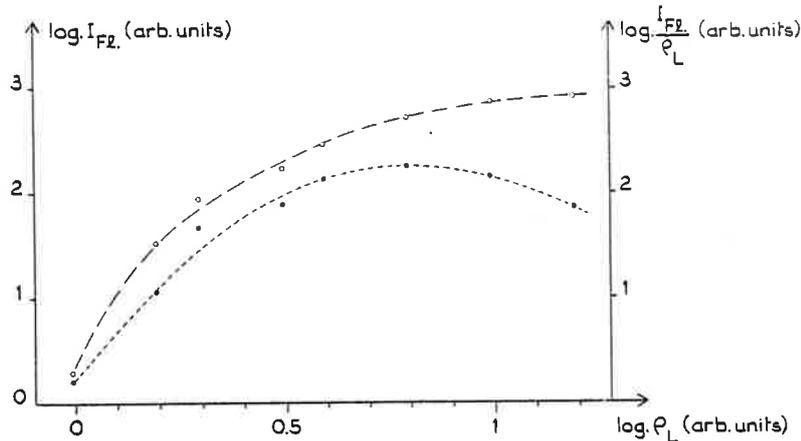


Fig. 5. Variation of the whole energy I_{F1} emitted in the cone versus the incident laser flux (\circ points). Relative part of the laser flux converted in the conical shell (\bullet points). Here $n_{sr} = 5 \times 10^{16}$ at/cm³ and $\Delta\lambda = 0.85$ Å. The maximum value of ρ_L is 1.3 MW/cm².

chromator and keeping λ_L constant, also confirms that the emission peaks at $\lambda' = \lambda_0 + \Delta\lambda$ when $\lambda_L = \lambda_0 - \Delta\lambda$. On the fig. 4 is shown a typical spectrum of the off-axis emission. It appears surprisingly broad and dissymmetrical. In contrast the existence of the coherent generated field at the atomic frequency is revealed for the first time by the presence of a narrow peak. A weak but broad emission is also observed at the laser wavelength. Such a broadening for the spectrum of the transmitted laser beam has been already observed and is interpreted as a self-phase modulation effect in self-focusing experiments when the time-dependence of the laser power is considered [1,10]. We also measured the variation of the energy emitted in the conical shell versus ρ_L . The results are shown on fig. 5. It is clear that for the lowest values of ρ_L , the energy increases much faster than ρ_L , whereas a saturation occurs for $\rho_L \gtrsim 0.5$ MW/cm². Above this value the relative fraction of the laser energy emitted in the core decreases. Simultaneously one observes on the screen that the thickness of the conical shell increases. At the highest values of ρ_L , the cone is no longer visible. The perturbative calculations presented in [3] are valid in the weak field limit, i.e. for a laser detuning much larger than the Rabi frequency (this condition is satisfied here for $\rho_L \ll 1$ MW/cm²); at the present state of the calculations it is not possible to account for the behaviour at the highest values of ρ_L .

4. Experiments at high laser flux density: speckled structures

The tuning of the laser wavelength across the resonance line, when ρ_L is larger than 1 MW/cm², leads for the forward scattered light to other off-axis phenomena. Depending on the value of the laser detuning one observes mainly a wide speckled structure ($-1.6 \lesssim \Delta\lambda \lesssim -0.1$ Å) and a sharp speckled structure ($0.8 \lesssim |\Delta\lambda| \lesssim 2$ Å). They are shown on fig. 1 (plates b and c respectively).

Dealing with the wide speckles, the random character of their spatial distribution does not allow accurate measurements as performed for the conical emission. However some properties can be emphasized. Especially we noticed that their dimension and the angle of the emission against the laser axis increase when ρ_L decreases or when n_{sr} increases. On the other hand their fluorescence spectrum indicates that the emission takes place at the laser wavelength. A pulse per pulse analysis shows that during each laser pulse the excited sample is spread over a few of filaments, the direction of which is different from the laser axis. Each filament gives rise to a speckle on the screen. Actually such a feature can be understood in the frame of self-focusing phenomenon. It is well known that when a non linear medium is excited by an intense homogeneous light flux, this latter is compressed into a thin filament corresponding to an optimal diameter of instability [5]. Large-scale

filament occurs (50–100 μm diameter) in stationary self-focusing experiments, for which the time duration of the laser pulses is longer than the relaxation time of the medium. In our case the power of the incoming laser beam is high enough to explain the filament formation. The radial inhomogeneity and refractive index effects would lead to the multiple filaments (or speckles) observed for each laser pulse.

The situation is different in the case of the sharp speckles. The dimensions of these speckles are much smaller than the above described ones and independent of ρ_L , $\Delta\lambda$ and n_{sr} . A pulse-per-pulse analysis shows that the whole structure including a very large number of speckles is emitted during each laser pulse (fig. 1c). At 15 Hz for the pulse repetition rate, they occur as a whirl around the laser axis. Although such a structure has been already observed with a comparable size for the speckles, in amplified-spontaneous emission sources [11,12], the origin of the whirl observed here is different in nature: a spectral analysis of the speckles reveals a strong emission at the laser frequency. The intensity (but not the size) of the speckles is strongly dependent on the laser flux density and on the atomic density as in the case of the conical emission. So, the process deals with a stimulated emission following the efficient laser excitation. In this frame it can be understood as the well-known bunching effect. However further experimental and theoretical investigations are necessary to ensure this interpretation.

5. Conclusion

For the above described phenomena the atomic density and the characteristics of the laser beam play a major role. The high values of the atomic density and of the laser flux density allow us to observed phenomena for which the contribution of refractive-index effects

is large. In addition the pulsed nature of the laser beam enhances the role of coherent transient phenomena.

The basic mechanism responsible for the conical emission seems well depicted by the model proposed in [3]. However refined calculations are hopeful in order to explain the whole characteristics of this emission. On the other hand it is clear that a complete interpretation of the speckled structures requires additional measurements especially in the time domain. These studies are now in progress.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge M. Leberre-Rousseau, E. Ressayre and A. Tallet for helpfull discussions and for allowing us to use their theoretical results before publication.

References

- [1] C.H. Skinner and P.D. Kleiber, *Phys. Rev. A* 21 (1980) 151.
- [2] Y.H. Meyer, private communication.
- [3] M. Leberre-Rousseau, E. Ressayre and A. Tallet, *Phys. Rev. Letters*, to be published.
- [4] T.W. Hänsch, *Appl. Optics* 11 (1972) 895.
- [5] See for instance: O. Svelto, in: *Progress in optics*, Vol. XII, ed. E. Wolf (North-Holland Publishing Company, 1974) p. 3.
- [6] D. Grischkowsky, *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970) 866.
- [7] J.E. Bjorkholm and A. Ashkin, *Phys. Rev. Lett.* 32 (1974) 129.
- [8] A.C. Tam, *Phys. Rev. A* 19 (1979) 1971.
- [9] A.A. Makarov, C.D. Cantrell and W.H. Liouseil, *Optics Comm.* 31 (1979) 31.
- [10] Y.R. Shen, *Prog. Quantum Electron.* 4 (1975) 1.
- [11] See L. Allen, S.P. Kravis and J.S. Plaskett, in: *Coherence and quantum optics*, Vol. IV, eds. L. Mandel and E. Wolf (Plenum, New York, 1978) p. 599.
- [12] G.V. Abrosimov, *Opt. Spektrosk.* 31 (1971) 54.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L.I. GUDZENKO and S.I. YAKOVLENKO, Zh. Eksp. Teor. Fiz 62, 1686 (1972), Sov. Phys. JETP 35, 877 (1972).
- [2] V.S. LISITSA and S.I. YAKOVLENKO, Zh. Eksp. Theor. Fiz 66, 1550 (1974), Sov. Phys. JETP 39, 759 (1974).
- [3] S.E. HARRIS and J.C. WHITE, IEEE J. of Quantum Electronics 13, 972 (1977).
- [4] A. GALLAGHER and T. HOLSTEIN, Phys. Rev. A 16, 2413 (1977).
- [5] A.M.F. LAU and C.K. RHODES, Phys. Rev. A 15, 1570 (1977).
- [6] S.I. YAKOVLENKO, Sov. J. Quantum Electronics 8, 151 (1978) et références incluses.
- [7] M.G. PAYNE, V.E. ANDERSON and J.E. TURNER, Phys. Rev. A 20, 1032 (1979).
- [8] E.J. ROBINSON, J. Phys. B 12, 1451 (1979), J. Phys. B 13, 2359 (1980).
- [9] S.E. HARRIS, R.W. FALCONE, W.R. GREEN, B.D. LIDOW, J.W. WHITE and J.F. YOUNG, dans "Tunable lasers et applications", 193, éd. A. Mooradian, T. Jaeger, P. Stokseth, Springer Verlag (N.Y.) (1976).
- [10] D.B. LIDOW, R.W. FALCONE, J.F. YOUNG and S.E. HARRIS, Phys. Rev. Lett. 36, 462 (1976) et S.E. HARRIS, R.W. FALCONE, W.R. GREEN, B.D. LIDOW, J.C. WHITE and J.F. YOUNG dans "Tunable lasers and applications", ed. H. Walther and K.W. Rothe, Springer Verlag (N.Y.) (1976).
- [11] R.E.M. HEDGES, D.L. DRUMMOND and A. GALLAGHER, Phys. Rev. A 6, 1519 (1972).
- [12] D.L. DRUMMOND and A. GALLAGHER, J. Chem. Phys. 60, 3426 (1974).
- [13] G. YORK, R. SCHEPS and A. GALLAGHER, J. Chem. Phys. 63, 1052 (1975).

- [14] D.K.L. TAN and S.Y. CH'EN, Phys. Rev. A 2, 1124 (1970).
- [15] M. H. NAYFEH, G.S. HURST, M.G. PAYNE and J.F. YOUNG, Phys. Rev. Lett. 39, 604 (1977) et références incluses.
- [16] R. KACHRU, T.W. MOSSBERG and S.R. HARTMANN, Phys. Rev. A 21, 1124 (1980).
- [17] G. MOE, A.C. TAM and W. HAPPER, Phys. Rev. A 14, 349 (1976) et A. TAM, G. MOE, W. PARK and W. HAPPER, Phys. Rev. Lett. 35, 85 (1975).
- [18] B. SAYER, M. FERRAY, J.P. VISTICOT and J. LOZINGOT, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 13, 177 (1980).
- [19] B. SAYER, M. FERRAY and J. LOZINGOT, Atom. Molec. Phys. 12, 227 (1979).
- [20] J.L. CARLSTEN and A. STÖKE, J. Phys. B 9, L 231 (1976).
- [21] P. THOMANN, K. BURNETT and J. COOPER, Phys. Rev. Lett. 45, 1325 (1980).
- [22] W. BEHMENBURG and V. KROOP, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 14, 427 (1981).
- [23] S. GELTMAN, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 9, L 569 (1976).
- [24] R.W. FALCONE, W.R. GREEN, J.C. WHITE, J.P. YOUNG and S.E. HARRIS, Phys. Rev. A 15, 1333 (1977).
- [25] W.R. GREEN, J. LUKASIK, J.R. WILLISON, M.D. WRIGHT, J.F. YOUNG and S.E. HARRIS, Phys. Rev. Lett. 42, 42 (1979).
- [26] M. CRANCE and S. STENHOLM, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 13, 1569 (1980).
- [27] Ph. CAHUZAC and P.E. TOSCHEK dans "Laser Spectroscopy" éd. J.L. Hall and J.L. Carlsten, Springer Verlag(N.Y.) (1977) et Phys. Rev. Lett. 40, 1087 (1978).
- [28] C. BRECHIGNAC, Ph. CAHUZAC and P.E. TOSCHEK, Phys. Rev. A 21, 1969 (1980).
- [29] A. BAMBINI, communication personnelle.
- [30] J. LUKASIK and S.C. WALLACE, Phys. Rev. Lett. 47, 240 (1981).
- [31] P. POLAK DINGELS, R. BONANNO, J. KELLER and J. WEINER, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 15, L 41 (1982).

- [32] W.R. GREEN, M.D. WRIGHT, J. LUKASIK, J.F. YOUNG and S.E. HARRIS, *Optics Lett.* 4, 265 (1979).
- [33] P. PILLET, R. KACHRU, N.H. TRAN, W.W. SMITH and T.F. GALLAGHER, *Phys. Rev. Lett.* 50, 1763 (1983).
- [34] R. HOTOP and K. NIEMAX, *J. Phys; B : Atom. Molec. Phys.* 13, L 93 (1980).
- [35] J.C. WHITE, G.A. ZDASIUK, J.F. YOUNG and S.E. HARRIS, *Optics Lett.* 4, 137 (1979).
- [36] J.C. WHITE, R.R. FREEMAN and P.F. LIAO, *Optics Lett.* 5, 120 (1980).
- [37] J.C. WHITE, *Phys. Rev. A* 23, 1698 (1981), et *Optics Lett.* 6, 242 (1981).
- [38] J.C. WHITE, G.A. ZDASIUK, J.F. YOUNG and S.E. HARRIS, *Phys. Rev. Lett.* 41, 1709 (1978).
- [39] R.W. FALCONE and G.A. ZDASIUK, *Optics Lett.* 5, 365 (1980).
- [40] A.V. HELLFELD, J. CADDICK and J. WEINER, *Phys. Rev. Lett.* 40, 1369 (1978).
- [41] S. GELTMAN, *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.* 10, 3057 (1977).
- [42] J. WEINER dans "Electronic and Atomic Collisions", ed. N. Oda and K. Takayanagi, North Holland (Amsterdam) (1980).
- [43] J. WEINER and P. POLAK DINGELS, *J. Chem. Phys.* 74, 508 (1981).
- [44] F. ROUSSEL, B. CARRE, P. BREGER and G. SPIESS, *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.* 14, L 313 (1981).
- [45] P. POLAK DINGELS, J. KELLER, J. WEINER, J.C. GAUTHIER and N. BRAS, *Phys. Rev. A* 24, 1107 (1981).
- [46] HIDEKI YAGISAWA and KOICHI YAGISAWA, *Phys. Rev. A.* 29, 2479 (1984).
- [47] J.H. GOBLE, W.E. HOLLINGSWORTH and J.S. WINN, *Phys. Rev. Lett.* 47, 1888 (1981).
- [48] P. PRADEL, D. DUBREUIL, J. HEUZE, J.J. LAUCAGNE, P. MONCHICOURT and G. SPIESS, à paraître.

- [49] W.R. GREEN, M.D. WRIGHT, J.F. YOUNG and S.E. HARRIS, Phys. Rev. Lett. 43, 120 (1979).
- [50] M.D. WRIGHT, D.M. O'BRIEN, J.F. YOUNG and S.E. HARRIS, Phys. Rev. A 24, 1750 (1981).
- [51] M.H. NAYFEH and M.G. PAYNE, Phys. Rev. A 17, 1695 (1978).
- [52] T.F. GEORGE, I.H. ZIMMERMAN, P.L. DE VRIES, T.M. YUAN, K.S. LAM, J.C. BELLUM, H.W. LEE, M.A. SLUTSKY and J.J. LIN, "Chemical and Biochemical Applications of Lasers", ed. C.B. Moore, Academic Press (N.Y.) (1979) et références incluses.
- [53] M. CRANCE and S. FENEUILLE, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 13, 3165 (1980).
- [54] J. WEINER, J. Chem. Phys. 72, 2856 (1980).
- [55] L.W. DOWNES, S.D. MARCUM, R.A. TILTEN and W.E. WELLS 7, 22 (1982).
- [56] S.E. HARRIS, R.W. FALCONE and D.M. O'BRIEN, Optics Lett. 7, 397 (1982).
- [57] J.C. WHITE, Optics Lett. 5, 199 (1980).
- [58] P. HERING and Y. RABIN, Chem. Phys. Lett. 77, 506 (1981).
- [59] P. HERING, P.R. BROOKS, R.F. CURL Jr., R.S. JUDSON and R.S. LOWE, Phys. Rev. Lett. 44, 687 (1980).
- [60] T.C. MAGUIRE, P.R. BROOKS and R.F. CURL Jr., Phys. Rev. Lett. 50, 1918 (1983).
- [61] B.E. WILCOMB and R. BURNHAM, J. Chem. Phys. 74, 6784 (1981).
- [62] T.B. LUCATORTO and T.J. MacILRATH, Phys. Rev. Lett. 37, 428 (1976).
- [63] P.W. MILONNI, J. Chem. Phys. 66, 3715 (1976).
- [64] P.L. KNIGHT, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 10, L 195 (1977).
- [65] A. DEBARRE, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 16, 431 (1983).
- [66] I. SOBEL'MAN dans "Introduction to the theory of atomic spectra", paragraphe 46, Pergamon (1972).
- [67] H.S.W. MASSEY, dans "Reports on progress in Physics", volume XII, paragraphe 3, p. 258, ed. The Physical Society (Londres) (1949).

- [68] P. CAVALIERE, C. LEONE and G. FERRANTE, Lettere al nuovo cimento 26, 321 (1979).
- [69] L. LANDAU et E. LIFCHITZ, dans "Mécanique quantique", paragraphe 90, p. 381, éd. Mir (Moscou 1966).
- [70] C. ZENER, Proc. R. Soc. London A 137, 696 (1932).
- [71] M. YA.OVCHINNIKOVA, Opt. Spekt . 17, 824 (1964).
- [72] L.D. LANDAU, Phys. Z. Sowjet. Union 2, 46 (1932).
- [73] Y.N. DEMKOV, Opt. Spectrosc. 6, 431 (1962).
- [74] N.F. MASSEY and H.S.W. MASSEY in "The theory of atomic collisions", Clarendon Press (Oxford) (1965).
- [75] Y.N. DEMKOV, Sov. Phys. J.E.T.P. 18, 138 (1964).
- [76] C. BRECHIGNAC, Ph. CAHUZAC and A. DEBARRE, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 13, L 383 (1980).
- [77] C. BRECHIGNAC, Ph. CAHUZAC and P.E. TOSCKEK, Phys. Rev. A 21, 1969 (1980).
- [78] E.E.NIKITIN and B.M. SMIRNOV, Sov. Phys. Usp. 21, 95 (1978).
- [79] V.M. BORODIN and I.V. KOMAROV, Opt. Spectrosc. 36, 145 (1974).
- [80] B.M. SMIRNOV and M.I. CHIBISOV, Sov. Phys. JETP 21, 624 (1965).
- [81] S. JA. UMANSKI and A.I. VORONIN, Theoret. Chim. Acta 12, 166 (1968).
- [82] B.M. SMIRNOV and E.L. DUMAN, Opt. Spectrosc. 32, 234 (1974).
- [83] J.P. FARROUX, Thèse d'état (1969).
- [84] W.L. WIESE, M.W. SMITH and B.M. MILES, dans "Atomic Transition Probabilities, vol. II, Sodium through Calcium, ed. N.B.S. (U.S.) (1969).
- [85] P.R. BERMAN, Phys. Rev. A 22, 1838 (1980).
- [86] M.H. NAYFEH and G.B. HILLARD, Phys. Rev. A 29, 4 (1984).
- [87] P.R. BERMAN, Phys. Rev. A 22, 1848 (1980).
- [88] A. DEBARRE, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 15, 1693 (1982).
- [89] R.E. OLSON, F.T. SMITH and E. BAUER, Applied Optics 10, 1848 (1971).

- [90] Y.P. HSU, M. KIMURA and R.E. OLSON, Phys. Rev. A 31, 576 (1985).
- [91] T.S.HO, S.I. CHU and C. LAUGHLIN, J. Chem. Phys. 81, 788 (1984).
- [92] E.T. COPSON, dans "Asymptotic expansions", Cambridge University Press (1965).
- [93] L.F. ERREA, L. MENDEZ and A. RIERA, J. Chem. Phys. 79, 4221 (1983).
- [94] T.M. MILLER and B. BEDERSON, Adv. Atom. Mol. Phys. B, 1 (1977).
- [95] V.P. SHEVELKO and A.V. VINOGRADOV, Physica Scripta 19, 275 (1979).
- [96] H.L. SCHWARTZ, T.M. MILLER and B. BEDERSON, Phys. Rev. A 10, 1924 (1974) .
- [97] J.E. HANSEN, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 11, L 579 (1978), B.M. MILES and W.L. WIESE, Atomic data 1, 1 (1969).
- [98] T.B. LUCATORTO and T.J. MacILRATH, Phys. Rev. Lett. 37, 428 (1976).
- [99] A.C. TAM and W. HAPPER, Optics Comm. 21, 403 (1977).
- [100] T.J. Mac ILRATH and T.B. LUCARTOTO, Phys. Rev. A 23, 801 (1981).
- [101] C.H. SKINNER, J. Phys. B 13, 55 (1980) .
- [102] H.A. BACHOR and M. KOCK, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 13, 4369 (1980) et H.A. BACHOR and M. KOCK, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 14, 2793 (1981).
- [103] B. CARRE, F. ROUSSEL, P. BREGER and G. SPIESS, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 14, 4289 (1981).
- [104] L. JAHREISS and M.C.E. HUBER, Phys. Rev. A 28, 3382 (1983).
- [105] J.L. LE GOUET, J.L. PICQUE, F. WUILLEUMIER, J.M. BIZAU, P. DHEZ, P. KOCH and D.L. EDERER, Phys. Rev. Lett. 48, 600 (1982).
- [106] T. STACEWITZ, Opt. Commun. 35, 239 (1980) .

- [107] B. CARRE, F. ROUSSEL, P. BREGER and G. SPIESS, J. Phys. B :
Atom. Molec. Phys. 14, 4271 (1981).
- [108] J. BOKOR, R.R. FREEMAN and W.E. COOKE, Phys. Rev. Lett.
48, 1242 (1982).
- [109] V.M. KLIMKIN, V.N. NIKOLAEV, V.G. SOKOVIKOV and V.B.
SHCHEGLOV, J.E.T.P. Lett. 34, 105 (1981).
- [110] W.R. GREEN and R.W. FALCONE, Opt. Lett. 2, 115 (1978).
- [111] C. BRECHIGNAC, Ph. CAHUZAC and A. DEBARRE, Phys. Rev. A
31, 2950 (1985).
- [112] C. BRECHIGNAC and Ph. CAHUZAC, Opt. Commun. 43, 270 (1982).
- [113] R.M. MEASURES and P.G. CARDINAL, Phys. Rev. A 23, 801
(1981).
- [114] S.T. CHEN, D. LEEP and A. GALLAGHER, Phys. Rev. A 13, 947
(1976) et références incluses.
- [115] D.H. GRANDALL, P.O. TAYLOR and G.H. DUNN, Phys. Rev. A 10,
141 (1974).
- [116] D. GRISCHKOWSKY and J.A. AMSTRONG, Phys. Rev. A 6, 1566
(1972).
- [117] J.E. BJORKHOLM and A. ASKKIN, Phys. Rev. Lett. 32, 129
(1974).
- [118] Y.R. SHEN, Prog. Quant. Electr. 4, 1, Pergamon Press (1975).
- [119] E. CHAUCHARD, Thèse de 3^e cycle (1984).
- [120] J.H. MARBURGER, Prog. Quant. Electr. 4, 35, Pergamon Press
(1975).
- [121] C. BRECHIGNAC, Ph. CAHUZAC and A. DEBARRE, Opt. Commun.
35, 87 (1980).
- [122] A.C. TAM, Phys. Rev. A 19, 1971 (1979).
- [123] C.H. SKINNER and P.D. KLEIBER, Phys. Rev. A 21, 151 (1980).
- [124] Y.H. MEYER, Opt. Commun. 34, 439 (1980).
- [125] D.J. HARTER, R.W. BOYD, I.E.E.E. J. of Quantum Electronics
QE-16, 1126 (1980).
D.J. HARTER, P. NARUM, M.G. RAYMER and R.W. BOYD, Phys.
Rev. Lett. 46, 1192 (1981).

[126] F.Y. WU, S. EZEKIEL, M. DUCLOY and B.R. MOLLOW, Phys. Rev. Lett. 38, 1077 (1977).

[127] L. ALLEN, S.P. KRAVIS and J.S. PLASKETT, J. Opt. Soc. Am. 69, 167 (1979).

* *
*

LASER INDUCED COLLISIONAL ENERGY TRANSFER : HIGH RESOLUTION STUDIES AND COHERENCE EFFECTS IN DIPOLE-DIPOLE INTERACTION

C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac and A. Débarre

Laboratoire Aimé Cotton⁺, C.N.R.S. II, Bâtiment 505, 91405 Orsay Cedex, France

Résumé - Deux méthodes complémentaires ont été utilisées pour étudier des transferts collisionnels d'énergie induits par laser dans le cas d'une interaction dipole-dipole. Une étude de profil spectral à haute résolution dans un mélange Na-Ca a confirmé l'existence d'un profil universel pour une interaction donnée, la mesure de taux de polarisation dans un mélange Eu-Sr a confirmé l'hypothèse que de tels processus préservent partiellement les cohérences induites par un champ extérieur polarisé.

Abstract - Two complementary methods have been used to investigate light induced collisional energy transfers for a dipole-dipole interaction. A high resolution spectral profile study in a Na-Ca mixture has confirmed the assumption of a universal profile for a given interaction, the measurement of polarization ratios in a Eu-Sr mixture has confirmed the assumption that such processes may partially preserve the coherences induced by an external polarized field.

Light-induced collisional excitation transfer (LICET) process opens new excitation channels which are otherwise adiabatically forbidden /1,2/. Two atoms A and B undergo a collision and simultaneously absorb a photon from an external field which frequency matches the energy to excite the atoms from the initial state A(i), B(i') to the final state A(f), B(f') :



The reaction



is assumed energetically forbidden. The information on the interatomic potentials which are relevant in the process (1) can be gained either by the study of the high resolution spectral profile of the process, i.e. the variations of the cross section versus the laser frequency ω , or by the study of the coherence properties of the final B state, induced by a polarized field.

These two different methods have been used in the case of a dipole-dipole interaction between discrete levels : an high resolution spectral profile study has been performed in a Na-Ca mixture involving an original excitation scheme /3/, polarization ratios have been measured in a Eu-Sr radiative collision process /4/.

In the case of a multipolar collisional interaction, the cross section of the profile is maximum when the energy of the photon exactly matches the interatomic energy difference $E[B(f')] - E[A(i')]$. When the interest time $1/\Delta\omega$, where $\Delta\omega$ is the shift between the photon frequency ω and the interatomic frequency ω_0 is larger than the collision time τ_c ($\approx 10^{-12}$ s), the LICET process can be described as a two-photon transition in the atom B, one virtual photon is provided by the collisional transfer

⁺Laboratoire associé à l'Université Paris-Sud

and the other is the laser photon, corresponding to the two excitation channels 1 and 2 (Fig. 1). The process is enhanced by the presence of a real level in atom B close to the virtual level, when it exists the channel for which Δ is the smaller is predominant.

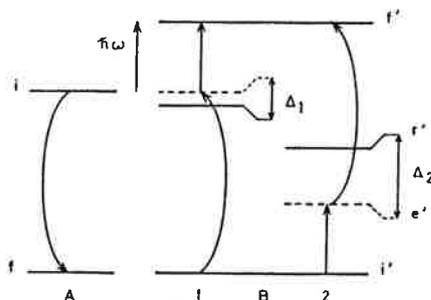


Fig. 1 - Excitation scheme for a LICET process. The wavy arrows stand for the collisional energy transfer. The straight arrows stand for the laser photon absorption.

For smaller interest times, $\Delta\omega\tau_C \gg 1$, the process is more conveniently described by a molecular picture and corresponds to a phototransition between the entrance $AB_i(R)$ and exit $AB_f(R)$ channels of the transient molecule $AB(R)$. In the quasistatic approximation, the frequency of the absorbed photon ω is related to the internuclear distance by the Franck Condon principle and depends on the multipolarity of the interaction n , which assigns the shape of the relative potential curves AB_i and AB_f . The spectral profile of the cross-section σ versus ω is deduced from a Landau-Zener model. Thus, the power law of the quasistatic wing which corresponds to the crossing region of the dressed levels of the transient molecule is $\Delta\omega^{-0.5}$ for a long-range dipole-dipole interaction of the form C_6R^{-6} . This picture is valid for both channels 1 and 2 and an universal profile is expected for a given interaction, whatever the excitation scheme is.

1. Na-Ca LICET experiment

The specific excitation scheme of the channel 1 has been already involved in a high resolution study of LICET in a Eu-Sr mixture for a dipole-dipole interaction /5/, leading to an experimental power law $\Delta\omega^{-0.8}$ for the quasistatic wing. The Na-Ca energy diagram is suitable to study the channel 2 excitation scheme (Fig. 2). Two dye lasers pumped by a N_2 pulsed laser copropagate in a cell which contains the vapours of Na and Ca at partial pressures of about 2 and 1 torr and a buffer gas. One of them, at a fixed frequency, drives the atoms of Na to the $3p\ ^2P_{3/2}$ level while the other is tuned across the interatomic transition $3p\ ^2P_{3/2} - 4p^2\ ^1D_2$ and drives the Ca atoms to a virtual level 94.2 cm^{-1} away from the resonant $4s\ 4p\ ^1P_1$ level. The collisional transfer completes the excitation of Ca to the final $4p^2\ ^1D_2$. The radiative collision process is monitored by the measurement of the intensity of the fluorescence emitted from this level to the resonant $4s\ 4p\ ^1P_1$ level when the laser frequency is varied.

The other real levels of Ca lie far from the virtual level. Furthermore, the contribution of the channel 1 to the final cross section can be neglected because in Ca there is no transition in quasi-coincidence with the D lines of Na. The dominant collisional interaction is then dipole-dipole Na ($3s-3p$) - Ca ($4s\ 4p - 4p^2$).

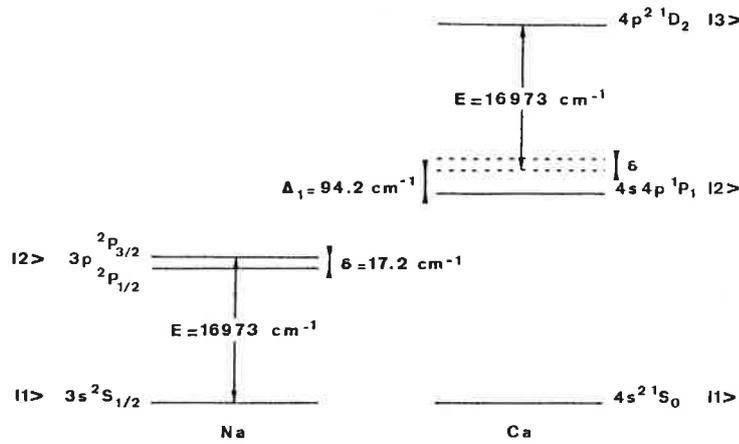
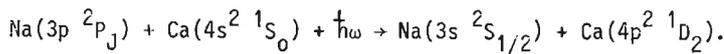


Fig. 2 - Energy level diagram for Na-Ca experiment. The two virtual levels 94.2 cm^{-1} and 111.4 cm^{-1} away from the $4s 4p^1 P_1$ level correspond to the two possible LICET processes from the initial $3p^2 P_{3/2,1/2}$ Na levels.

To avoid direct two-photon excitation in Ca, the transfer laser is delayed against the fixed one and an efficient transfer between the $3p$ levels of Na occurs before the transfer process.

The LICET process is described by the following reaction :



J stands for $3/2$ or $1/2$.

Thus, the profile results of the superposition of two signals, and the quasistatic wing extends for the positive detunings in agreement with the molecular scheme (Fig. 3).

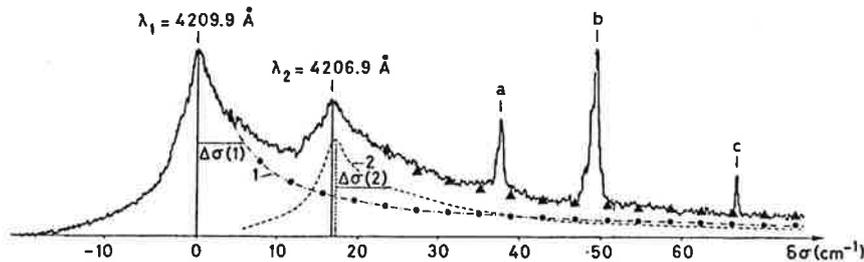


Fig. 3 - Experimental spectrum of Na-Ca LICET experiment. The two peaks point at $\lambda = 4209.9$ and 4206.9 \AA correspond to interatomic transitions from the $3p^2 P_{3/2,1/2}$ Na levels. The partial contributions are represented by the curves 1 and 2 corresponding in the quasistatic wings to the experimental power law $\delta\sigma^{-0.8}$ where $\delta\sigma$ is the laser detuning in wavenumbers. The sum of the two signals is reproduced on the total profile by triangles.

Line a : step excitation to the $4p^2 1D_2$ level of Ca,

Line b,c : step excitation to the $4s^2 S_{1/2}$ level of Na via the $3p^2 P_{3/2,1/2}$.

The best fit of the total cross section results of the sum of two independent signals, for which the experimental quasistatic law is $(\Delta\omega)^{-0.8}$. For the process involving the initial $2P_{3/2}$ level the cross section at central tuning is $170 \text{ \AA}^2/\text{MW.cm}^{-2}$ of the same order of magnitude than in the case Eu-Sr. These results confirm the assumption of an universal profile for a given interaction as for the two excitation channels (Eu-Sr channel 1, Na-Ca channel 2) the same behaviour is observed. The discrepancy with the expected law suggests that a more realistic potential involving short range interactions should be necessary to fit the profiles.

2. Eu-Sr LICET experiment

Recently, it has been pointed out that the coherences induced in a radiative collision process by a polarized external field may be partially preserved, reflecting the nature of the collisional interaction /6/. Following Berman, we can give a simple picture of the coherences properties of the final B state excited by a LICET reaction. In the case of a multipolar interaction, taking into account the average over all parameters and possible orientations, the LICET process reduces to the combined action of three fields : two unpolarized multipolar fields originating from all directions acting separately on A and B but correlated by coupling constants, which represent the collisional energy transfer and the external polarized field acting on B. This picture is restricted to the impact core of the profile and to the case where all the involved levels are quasi-degenerate (the energy splitting within each manifold is less than the reciprocal collision time). In the case of the channel 1, if the initial level is unpolarized, so is the virtual level and the coherences of the final state B(f') reflect the light polarization. In the case of the channel 2, the virtual level is polarized and selection rules are applied to the atom A by the intermediate of the coupling constants. The final coherences explicitly depend on the multipolarity of the collisional interaction. These coherences can be monitored by polarization measurements. If the external field is linearly polarized in the z direction, one can define the polarization ratio of the fluorescence propagating in the y direction and polarized either in the z or x direction as

$$P = \frac{S_z - S_x}{S_z + S_x}$$

where S is the fluorescence signal. Interesting features of the method can be pointed out : the measurement of P only implies relative measurements of cross sections in the core of the profile where the signal is maximum. The information on the collisional interaction is obtained without tuning the laser frequency on the contrary of spectral profile analysis.

As a test of the theoretical predictions, this method has been used to measure the polarization ratio of the fluorescence emitted from the final degenerate Zeeman states $5p^2 1D_2$ of Sr in a radiative collision process with Eu, in an external Π polarized field. The level scheme is of the type 1 of Fig. 1. The Eu atoms are initially driven to the $6s 6p 8p_{9/2}$ level which is unpolarized. They transfer their energy to the Sr atoms which are driven to a virtual level 63 cm^{-1} away from the resonant $5s 5p 1p_1$ level. The absorption of a Π polarized external photon completes the excitation to the $5p^2 1D_2$. An explicit calculation of the polarization ratio of the fluorescence emitted from the $5p^2 1P_2$ excited by the LICET process is then $\frac{21}{47}$. In this specific case, the virtual state is unpolarized and despite the different nature of the processes, the same value should be obtained in a two-step excitation from the $5s^2 1S_0$ to the $5p^2 1D_2$ via the real $5s 5p 1p_1$ level, provided that the first photon is unpolarized. The relative transition probabilities between the Zeeman sublevels of the $5s 5p 1p_1$ and $5p^2 1D_2$ levels lead to the same ratio $\frac{21}{47}$.

The transfer laser is Π polarized, the backward fluorescence is collected through an analyser which allows polarization measurements. A weak magnetic field is used to define precisely the quantification axis. We have measured the polarization ratio

both in the core and in the quasistatic wing of the profile as shown on the Fig. 4.

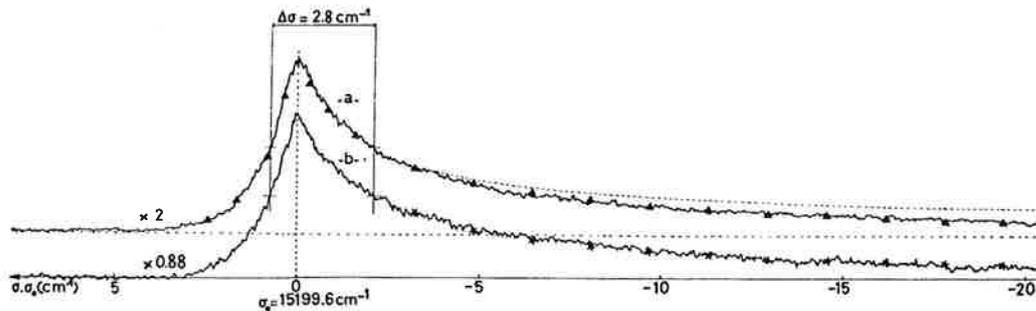


Fig. 4 - a) analysis in the z polarization direction ; b) analysis at right angle ; \times) experimental power law $(\delta\sigma)^{-0.8}$; Δ) comparison between S_z profile and renormalized S_x profile.

Either for the fluorescence signal along the polarization axis (upper trace) or at right angle (lower trace) the power law in the wing is $(\Delta\omega)^{-0.8}$ demonstrating that in this special case where the virtual level is unpolarized, the polarization ratio is independent of the shift of the laser $\Delta\omega$. The experimental value $P = 0.43$ (0.05) is in very good agreement with the predicted value. For an unpolarized light, the polarization falls to zero within the uncertainty.

The good agreement observed in this simple case between experimental and theoretical results demonstrates that this method can reveal an useful tool for further investigations of LICET processes especially in the case of weak cross sections.

REFERENCES

1. Harris S.E., Young J.F., Green W.R., Falcone R.W., Lukasik J., White J.C., Willison J.R., Wright M.D. and Zdasuik G.A., *Laser Spectroscopy* 4 (1979) ed. H. Walther and R.W. Rothe (N.Y., Springer).
2. Yakovlenko S.I., *Sov. J. Quantum Electron.* 8 (1978) 151 and references therein.
3. Débarre A., *J. Phys. B : At. Molec. Phys.* 16 (1983) 431.
4. Débarre A., *J. Phys. B : At. Molec. Phys.* 15 (1982) 1693.
5. Bréchnignac C., Cahuzac Ph. and Toschek P.E., *Phys. Rev. A* 21 (1980) 1969.
6. Berman P.R., *Phys. Rev. A* 22 (1980) 1838.

Experimental evidence of coherences produced by a radiative collision process

A Débarre

Laboratoire Aimé Cotton†, CNRS II, Bâtiment 505, 91405 Orsay Cedex, France

Received 18 December 1981, in final form 16 February 1982

Abstract. Recently, a theoretical calculation has been presented assuming that coherences can be produced in a radiatively assisted inelastic collision. We report here the observation of final-state coherences in the simple case of dipole–dipole interaction in a strontium–europium mixture illuminated by a π -polarised laser field. We have measured the polarisation ratio P of the fluorescence emitted from the final degenerate Zeeman states of strontium. The result $P=0.43\pm 0.05$ is in good agreement with theoretical predictions $P=0.45$.

1. Introduction

The main interest of radiatively assisted inelastic collisions (RAIC) is to open an excitation channel which is otherwise adiabatically forbidden. A RAIC process can be described by the formula:

$$A(i) + A'(i') + \hbar\omega \rightarrow A(f) + A'(f').$$

In particular, RAIC reactions include LICET processes (laser-induced collisional excitation transfer). The frequency ω of the external photon field is generally non-resonant with any atomic frequency of the atoms A and A' . The absorption of the photon occurs during a collision which excites the atoms from the initial states i and i' to the final states f and f' . The dependence of the total cross section on the photon field frequency is related to the collisional interaction U . The study of the spectral profiles is a possible way of monitoring RAIC processes. Beyond phenomenological studies of RAIC (Falcone and Zdasiuk 1980, Green *et al* 1979a, b, Harris *et al* 1979 and references therein, Hotop and Niemax 1980, Rabin and Hering 1981, Roussel *et al* 1981, Weiner and Polak-Dingles 1981, White *et al* 1979, 1980, White 1981), high-resolution studies of spectral profiles provide tests for theoretical predictions (Gallagher and Holstein 1977, Geltman 1976, Harris and White 1977, and references therein, Payne *et al* 1979, Robinson 1980, Yakovlenko 1978 and references therein, Yeh and Berman 1979). Such tests for a dipole–dipole case (Bréchnignac *et al* 1980) show a satisfying agreement. In this latter case partial information on the long-range part of the interaction potential was obtained. Nevertheless, as the previous calculations were restricted to the case of non-degenerate initial and final states, the only possibility of studying RAIC was the investigation of spectral profiles.

† Laboratoire associé à l'Université Paris-Sud.

Recently, Berman (1980a, b) proposed a new theoretical approach in which any of the initial and final groups of states may be degenerate or nearly degenerate. However, the maximum frequency separation within each group of levels should be small compared with the inverse time of the collision τ_c . As a result, Berman has pointed out the fact that coherences might be induced in a RAIC process, in spite of its basically inelastic character. Furthermore, the coherence properties of a given system depend on the collisional interaction, and would supply a convenient and sensitive new test of RAIC. In order to know if a RAIC process may induce coherence, at least partially, we have performed polarisation measurements in the simple dipole-dipole case.

2. Theoretical aspects

In these calculations, the combined action of the field and of the collision is represented by a transition operator which depends linearly on both the field operator and the collision operator U . One assumes that U can be written as a sum of components of irreducible tensor operators of ranks k and k' acting separately on atoms A and A'

$$U = A_{qq'}^{kk'} T_a^k T_{a'}^{k'}.$$

The angular dependence of the collisions (i.e. the different collision orientations) only appears in the coupling constants $A_{qq'}^{kk'}$. The multipolar properties of the potential assign the values of k and k' . Briefly, one shows that the total RAIC process is viewed as the interaction of two correlated multipolar fields, T_a^k acting on A, $T_{a'}^{k'}$ acting on A', simulating the collisional interaction, plus an external field acting either on A or A'. In the course of a RAIC process, one atom is driven into a virtual state which can be polarised if the external field is polarised. Because of the correlation effects (i.e. $A_{qq'}^{kk'}$) between the unpolarised fields, the final state may therefore also be polarised. The calculation assumes a weak external field and an optical frequency detuning restricted to the line core profile. The final-state coherence can be monitored by classical techniques. In the experiment described here the measurements are made at zero detuning, where the signal is large in contrast to other measurements of profile analysis in the extreme wing. In the case of an unpolarised virtual state, the final-state coherence is induced by the light polarisation alone. If the external field is linearly polarised in the z direction, one can define the polarisation ratio of the fluorescence propagating in the y direction and polarised either in the z or x direction as

$$P = \frac{S_z - S_x}{S_z + S_x}.$$

In the case of a dipole-dipole interaction under the assumption of straight-line trajectories, an explicit value of the polarisation ratio P of the fluorescence emitted from a Zeeman degenerate level is given by Berman (1980b):

$$P = 3 \left(\frac{2\sqrt{6}(-1)^{J_f+J_{g'}}}{3(2J_f+1)^{1/2}} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ J_f & J_f & J_{g'} \end{matrix} \right\} \frac{f_f \sigma_0^{f0}}{f_f \sigma_0^2 + 1} \right)^{-1}. \quad (1)$$

This calculation is made for a linearly polarised external field supposing that the initial state is unpolarised. The expression of the polarisation ratio in the case of a polarised

initial state can be evaluated in the same manner but is rather complicated. The fluorescence signal is emitted from state f' to a lower state g' and $J_{f'}$, $J_{g'}$ specify the quantum numbers of these two states. The polarisation ratio depends on the nature of the interaction through the two components ${}^{f'f'}\sigma_0'^0$ and ${}^{f'f'}\sigma_0'^2$ of the average cross section of the RAIC process which are proportional, respectively, to the final-state population and the final-state alignment. P only depends on the ratio $\sigma_0'^0/\sigma_0'^2$ and its measurement does not require the knowledge of absolute cross sections values.

3. Physical system

The relevant levels of the two-atom system are shown on figure 1, and the reaction can be described as follows:

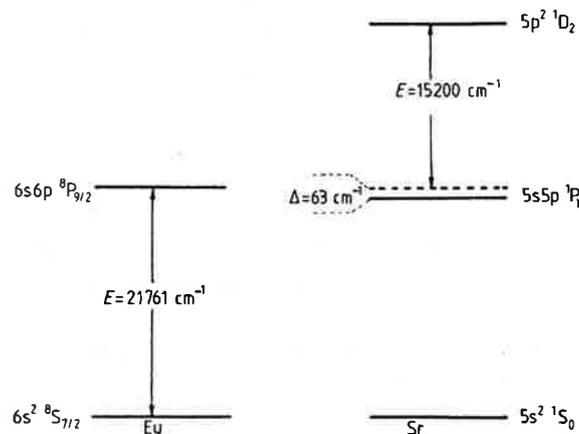
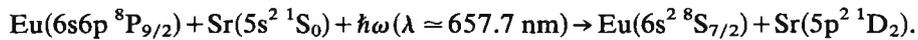
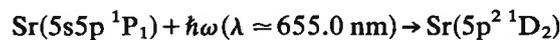


Figure 1. Energy level diagram for Eu-Sr radiative collision experiment.

This reaction is relevant to the case 4(b) of Berman (1980b). In this reaction, the collision transfers the excitation energy of europium atoms to strontium atoms. During this process the strontium atoms are driven into a virtual state, $63\ \text{cm}^{-1}$ away from the $5s5p\ ^1P_1$ state. The laser photon completes the excitation to the $5p^2\ ^1D_2$ state. All other atom-atom or atom-field interactions are non-resonant and can be neglected. The initial degenerate state $6s6p\ ^8P_{9/2}$ is unpolarised. As the collisional operator is of a scalar nature, the virtual state of strontium is also unpolarised. Therefore the Zeeman coherence properties of the final degenerate state $5p^2\ ^1D_2$ are the same as those produced by the polarised external light field. We measure the polarisation of the fluorescence emitted from the $5p^2\ ^1D_2$ to the $5s5p\ ^1P_1$ when the excitation field is π polarised. The value of the polarisation ratio P (equation (1)) is then $\frac{2}{47}$ (Berman 1980b). The same polarisation ratio should be obtained in the case of the following two-step absorption in strontium:



provided that the $5s5p\ ^1P_1$ is unpolarised and the excitation at 655.0 nm is π polarised. This result is easily deduced from the values of the transition probabilities given in figure 2. Nevertheless, these two processes are different in nature: in the case of a radiative collision the strontium atoms are driven to a virtual state excited by collisional excitation transfer and simultaneously absorb a laser photon whereas in the case of the two-step absorption the excitation involves only the light absorption through the real resonant $5s5p\ ^1P_1$ level.

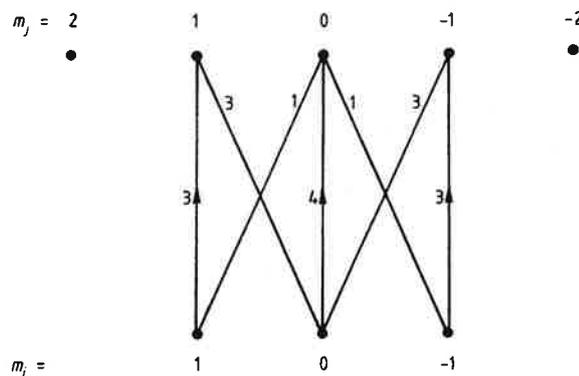


Figure 2. Relative transition probabilities between Zeeman sublevels of the $5s5p\ ^1P_1$ and $5p^2\ ^1D_2$ strontium levels.

In the europium–strontium system one can test if coherences can be induced in a radiative collision despite its collisional aspect, although one cannot probe the R dependence of the interaction potential, that is, the dipole–dipole character of the collisional forces. Furthermore, the signal-to-noise ratio is better than in most cases and the main collisional parameters are well known as shown in a previous spectral profile study (Bréchnignac *et al* 1980).

4. Experimental aspects

4.1. Experimental arrangement

The experimental arrangement shown in figure 3 has already been described in detail (Bréchnignac *et al* 1980). A heat-pipe-type oven produces the strontium and europium vapour mixture. A buffer gas prevents window contamination. Although the collision rate of the RAIC increases with the atomic densities the working temperature was limited to 740 °C in order to reduce the depolarising effects of Sr–Sr and Eu–Sr collisions. The corresponding vapour pressures are 1 Torr for strontium and 0.2 Torr for europium. For the same reason, the pressure of the buffer gas was limited to a few Torr although the buffer gas does not diffuse into the active part of the oven while the heat pipe is in operation.

Two dye lasers of 4 ns pulse length and 0.2 cm^{-1} bandwidth provide the external fields each about 5 to 10 kW peak power. The first laser at $\lambda = 459.4\text{ nm}$ excites on resonance the europium atoms in their initial level $6s6p\ ^8P_{9/2}$. The second laser field induces the RAIC process at 657.7 nm. This field is π polarised with the use of a Glan prism. These two beams are partially linearly polarised because of the gratings of the

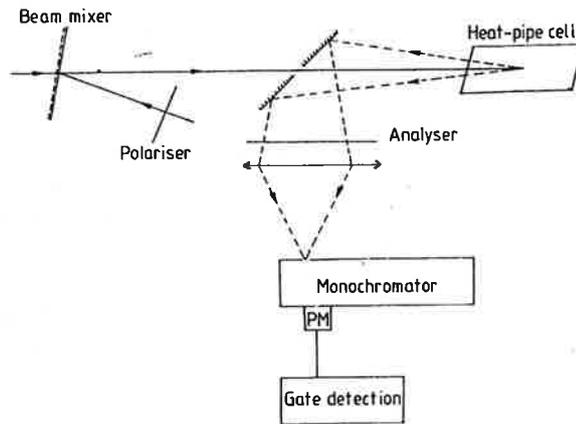


Figure 3. Experimental set-up.

dye cavities. However, the residual polarisation after the optics is weak. The fluorescence light emitted from the $5p^2\ ^1D_2$ level to the $5s5p\ ^1P_1$ level is collected by a pierced mirror and analysed by a monochromator. The photomultiplier signal is analysed by a gate detection. The respective axes of polarisation and analysis are shown in figure 4. The magnetic field shown on this figure is used to define precisely the quantifying axis for the π polarisation for the sake of the simplicity of the calculations. It is created by Helmholtz coils and its magnitude is a few Gauss to make the effect of the Earth's magnetic field negligible.

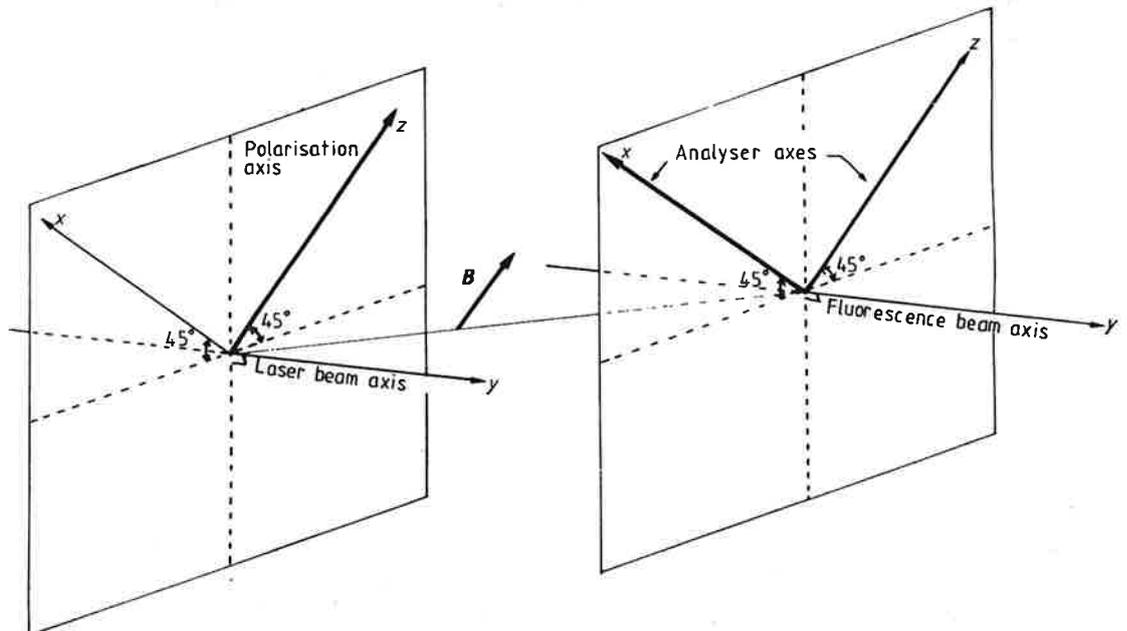


Figure 4. Excitation and detection scheme. The external laser field is linearly polarised in the z direction and is incident in the y direction. A weak magnetic field B defines the z axis. The polarisation of the fluorescence of the final state of strontium propagating in the y direction is monitored in either the x (S_x) or z (S_z) direction.

The polarisation measurements require preliminary tests to evaluate the various depolarising effects quantitatively. These are specific to the experimental arrangement or inherent to the physical system. The former come from the various depolarising effects of the optics. The measurements of the polarising ratios with a random source or a source of well known polarisation give the correcting factors. The latter obviously come from collisional effects. To probe the depolarising effects of collisions we have excited the resonant $5s5p\ ^1P_1$ level of strontium with a π -polarised laser field at 460.7 nm. In a time-resolved experiment we have observed that the fluorescence is almost completely π polarised about 10 ns after the excitation pulse has ended. This ensures us that the main contribution of the total fluorescence signal is unperturbed by collisional depolarising effects. Moreover, the spontaneous emission of the $6s6p\ ^8P_{9/2}$ state is trapped because of the atomic density of europium at 0.2 Torr and the large transition probability of the $6s^2\ ^8S_{7/2}$ - $6s6p\ ^8P_{9/2}$ line. The effective lifetime of the $6s6p\ ^8P_{9/2}$ state is about $1\ \mu\text{s}$. In a time-resolved experiment we have observed that about 15 ns after the end of the excitation pulse the partial coherence induced in the $6s6p\ ^8P_{9/2}$ state by the weakly linearly polarised laser field at 459.4 nm is completely destroyed. Thus, to induce a RAIC process from unpolarised but still populated initial states, a delay time of 19 ns is set between the two laser pulses. In addition, this procedure avoids direct two-photon absorption in strontium, the cross of which is much larger than the RAIC cross section.

4.2. Experimental results

Simultaneously with the measurement of the polarisation ratio we have recorded the spectral profiles by tuning the laser wavelength around 657.7 nm. Figure 5 shows two typical profiles corresponding respectively to the fluorescence along (a) and at right angles (b) to the direction of the π polarisation. These (a) and (b) spectra have been recorded under the same experimental conditions (740 °C, 8 Torr of buffer gas, few MW cm^{-2}). If $\omega - \omega_0$ is the detuning between the laser frequency ω and the peak

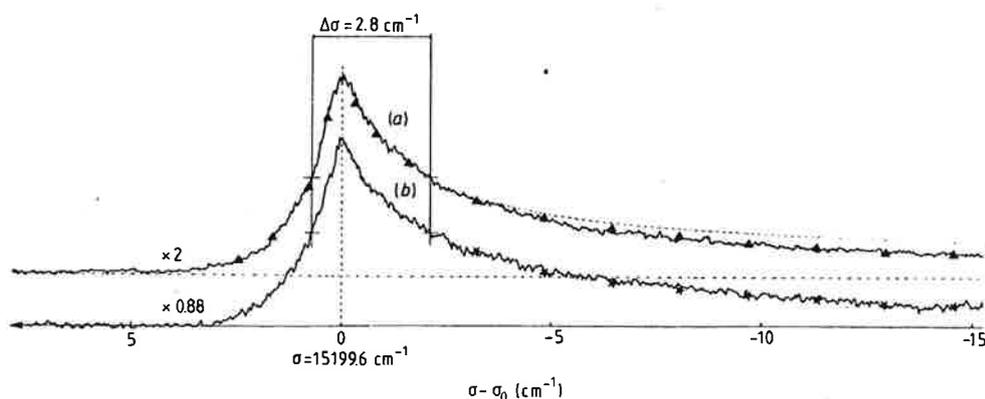


Figure 5. Experimental line shapes of the Eu-Sr radiative collision process when the fluorescence emitted from the $5p^2\ ^1D_2$ is analysed in the z direction (a) or in the x direction (b) for a π -polarised laser field. On curve (a) is reproduced the shape of curve (b) when their heights are adjusted (\blacktriangle). The best fit of the quasi-static wing leads to the experimental law $(\delta\sigma)^{-0.8}$ where $\delta\sigma = \sigma - \sigma_0 = (\omega - \omega_0)/2\pi c$ (\star). The broken curve above the curve (a) represents the theoretical quasi-static law $(\delta\sigma)^{-1/2}$ (Gallagher and Holstein 1977). The multiplying factor 2 on curve (a) is a scale factor and the multiplying factor 0.88 on curve (b) is the correcting factor taking into account the effects of the optics.

frequency ω_0 , the far wings of both profiles vary as $(\omega - \omega_0)^{-0.8}$. This is in good agreement with previous results (Bréchnignac *et al* 1980). The discrepancy with the expected quasi-static law in $(\omega - \omega_0)^{-0.5}$ has already been discussed. For comparison, two equivalent spectra are shown on figure 6, which have been recorded under the same experimental conditions but with the laser field not π polarised. The profile analysis of these two curves (a) and (b) leads to the same experimental law: $(\omega - \omega_0)^{-0.8}$. In contrast a slight discrepancy appears in the width of the profiles whether the laser light is π polarised or not. For the case of a π -polarised field, the width of both spectra (a) and (b) is $(2.8 \pm 0.1) \text{ cm}^{-1}$ whereas it is $(2.5 \pm 0.1) \text{ cm}^{-1}$ for the cases (a) and (b) of figure 6. Nevertheless, in both cases the width of the profiles is in rough agreement with the results of previous calculations for the dipole-dipole case of strontium-europium, within the uncertainty of the estimated parameters (Bréchnignac *et al* 1980). The RAIC is an efficient and rapid mechanism to populate the final $5p^2\ ^1D_2$ level. As the excitation transfer from the $6s6p\ ^8P_{9/2}$ to the $5s5p\ ^1P_1$ is a slower process,

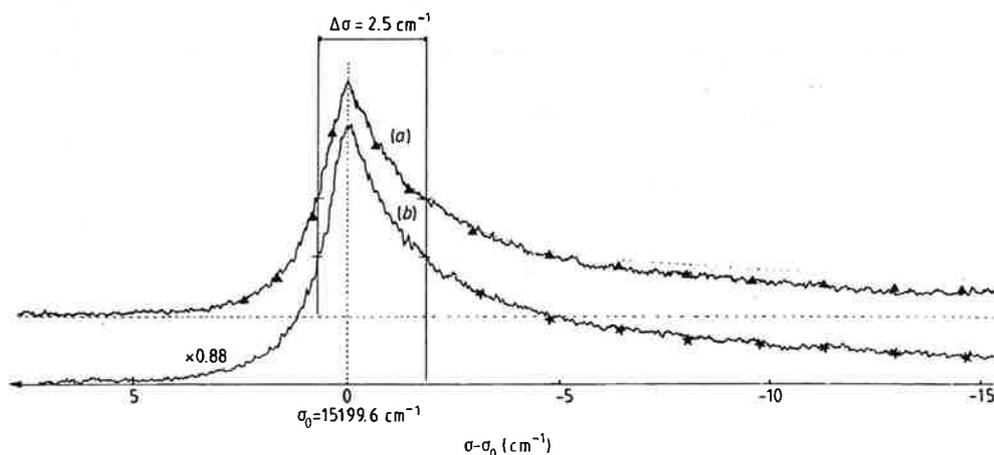


Figure 6. The equivalent line shapes of the fluorescence polarised in the z (a) or x (b) direction when the external field is not π polarised. The other conditions are the same as those of figure 5.

a population inversion may occur between the $5p^2\ ^1D_2$ and the $5s5p\ ^1P_1$. In such a case large fluctuations appear in the signal and measurements are not possible. When decreasing the power densities these fluctuations disappear. However, even then, one cannot be sure that the widths of the profiles (figures 5 and 6) are not slightly perturbed.

In any case, the spectral profiles of the fluorescence in both cases (a) and (b) are similar (see figures 5 and 6). In particular, the polarisation ratio is the same whatever the detuning. This means that spurious signals, as for example the excitation to the $5p^2\ ^1D_2$ by absorption of both a fluorescence photon and a laser photon, that may occur at zero detuning are negligible or polarised like the RAIC process and do not perturb the measurements. In order to reduce the influence of the direct excitation of $5p^2\ ^1D_2$ using a fluorescence photon, we slightly detuned the laser from the resonant wavelength of 459.4 nm. In this case, no change in the polarisation was observed.

Finally, when the linear polariser is removed, the polarisation ratio measured is 0.03. Within the uncertainty estimated at 0.05, the fluorescence is unpolarised. On the other hand, with π excitation, we found a ratio of $0.43 (\pm 0.05)$. As a first result, this demonstrates that coherence is not destroyed in the RAIC process despite its

collisional nature, as expected by Berman. Moreover, this ratio is in good agreement with the predicted value $\frac{21}{47}$ (0.447) (Berman 1980b). It also confirms that in this special dipole-dipole case the coherence is only induced by the polarised external field. As expected, the same value, within the uncertainty, was obtained in a direct two-step excitation of the $5p^2\ ^1D_2$ state with a π -polarised field, when the $5s5p\ ^1P_1$ intermediate level is unpolarised.

5. Conclusion

The possibility of inducing coherence in an inelastic process was demonstrated by detecting the polarisation of the fluorescence signal emitted from the final states in a RAIC process using a π -polarised external field. A satisfying agreement was obtained between the experimental and predicted values. From this new view point, where collision effects are represented by the action of two multipolar correlated fields, one can probe a RAIC process by monitoring the coherence of the final states without a complete study of the spectral profile, in contrast to previous conventional calculations. Furthermore, the calculations of Berman show a general dependence of the results on the forces responsible for the collisional interaction. It suggests that the application of this theory to other specific cases would give interesting information on the mechanisms involved in such processes.

Acknowledgments

The author wishes to thank Professor P R Berman and Ph Cahuzac for helpful discussions during the work.

References

- Berman P R 1980a *Phys. Rev. A* **22** 1838
 — 1980b *Phys. Rev. A* **22** 1848
 Bréchnignac C, Cahuzac Ph and Toschek P E 1980 *Phys. Rev. A* **21** 1969
 Falcone R W and Zdasiuk G A 1980 *Opt. Lett.* **5** 120
 Gallagher A and Holstein T 1977 *Phys. Rev. A* **16** 2413
 Geltman S 1976 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **9** L569
 Green W R, Lukasik J, Willison J R, Wright M D, Young J F and Harris S E 1979a *Phys. Rev. Lett.* **42** 910
 Green W R, Wright M D, Lukasik J, Young J F and Harris S E 1979b *Opt. Lett.* **4** 265
 Harris S E and White J C 1977 *IEEE J. Quant. Electron.* **QE-13** 912
 Harris S E, Young J F, Green W R, Falcone R W, Lukasik J, White J C, Willison J R, Wright M D and Zdasiuk G A 1979 *Laser Spectroscopy IV* ed H Walther and K W Rothe (New York: Springer)
 Hotop R and Niemax K 1980 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **13** L93
 Payne M G, Anderson V E and Turner J E 1979 *Phys. Rev. A* **20** 1032
 Rabin Y and Hering P 1981 *Eur. Conf. on Atomic Physics, Heidelberg* ed J Kowalski, G zu Putlitz and H G Weber (Heidelberg: EPS) Abstracts
 Robinson E J 1980 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **13** 2359
 Roussel F, Carré B, Breger P and Spiess G 1981 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **14** L313
 Weiner J and Polak-Dingels P 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 508
 White J C 1981 *Opt. Lett.* **6** 242
 White J C, Freeman P R and Liao P F 1980 *Opt. Lett.* **5** 120
 White J C, Zdasiuk G A, Young J F and Harris S E 1979 *Opt. Lett.* **4** 137
 Yakovlenko S I 1978 *Sov. J. Quantum Electron.* **8** 151
 Yeh S and Berman P R 1979 *Phys. Rev. A* **19** 1106

Nom : Débarre

Prénom : Anne

Sujet : Transferts d'excitation assistés par laser et ionisation par collisions superélastiques dans des vapeurs atomiques.

Résumé :

Lors d'une collision radiative, le transfert d'excitation vers l'état final résulte de l'action conjuguée de l'interaction collisionnelle et du couplage avec le champ. La section efficace associée σ , qui contient l'information sur le processus collisionnel, dépend du système atomique et des caractéristiques du champ. Dans ce mémoire sont présentés les résultats d'expériences consacrées à l'étude à haute résolution du profil spectral de σ et à celle de la cohérence induite par un champ extérieur polarisé. Les travaux portent sur des couplages dipolaires et d'échange dans le cas d'interactions multipolaires dans des mélanges de vapeurs alcalines et alcalino-terreuses. Les informations obtenues concernent les interactions à longue portée.

Lorsque le système choisi conduit à l'ionisation de l'une des espèces en réaction, le processus est souvent masqué par l'ionisation du milieu sous l'effet des collisions superélastiques. Ce phénomène est de nature purement collisionnelle. Son étude, menée dans une vapeur de strontium, met en lumière la dynamique du transfert de l'énergie par les électrons chauds du milieu. Ceux-ci la véhiculent depuis les niveaux métastables, où elle est stockée, jusqu'au niveau fondamental de l'ion.

Mots clés : - collision radiative
- transfert d'excitation assisté par laser
- interaction collisionnelle à longue portée
- collision superélastique