

ORSAY
N° D'ORDRE :

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

THESE

présentée pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR es SCIENCES PHYSIQUES

par

Boichanh HUYNH

SUJET :

IONISATION ASSOCIATIVE ENTRE ATOMES DE SODIUM EXCITÉS PAR
UN RAYONNEMENT POLARISÉ : TEST D'UN MODÈLE THÉORIQUE PAR
CONFRONTATION AUX DIVERSES EXPÉRIENCES. EXTENSION AU CAS
DU POTASSIUM

Soutenue le 19 janvier 1998 devant la commission d'examen

M. Jacques BAUDON

Rapporteur

M. Claude DEUTSCH

Mme Danielle DOWEK

M. Olivier DULIEU

Mme Françoise MASNOU-SEEUWS

M. John WEINER

Rapporteur

Remerciements

Je remercie Madame Catherine Bréchnac de m'avoir accueilli dans ce laboratoire que j'estime particulièrement. C'est mon honneur d'y passer trois ans de ma jeunesse. Je remercie Monsieur Christian Colliex d'avoir prêté attention à mes préoccupations les plus fondamentales malgré son immense tâche de nouveau directeur.

Je vais maintenant argumenter mes remerciements à Françoise. Tu m'as laissé beaucoup de liberté dans mon travail et tu valorises mes initiatives. J'admire ton dynamisme et ton esprit de synthèse femto-seconde qui ordonne mes idées les plus « entropiques » sans jamais faire durer nos discussions. Malgré ton dirigisme apparent, mais aussi effectif quand il le faut, nos rapports ont très vite été démocratisés. Cela a permis nos échanges de fantaisies de temps à autre, indispensables pour dynamiser les réflexions scientifiques.

Olivier, je te remercie de ta participation active dans mon travail et de ton art d'expliquer qui se déploie souvent dans un domaine généralisé. Parfois tu passes même pour un frère moraliste convaincant. Tu m'as aussi apporté des aides diversifiées. Je suis admirateur de ton extrême sensibilité et de ta finesse de vision adjacente. Ensemble, nous défions avec enthousiasme subtilité et délicatesse.

Dans ce labo, mes spéculations de « l'intellect » trouvent leur modération grâce à l'existence d'un groupe de jeunes et moyennement jeunes thésards. Profitant de leur ouverture d'esprit et de leur humour développé, je les invite souvent dans l'univers de mes « naïvetés » et de les faire partager mes goûts excessifs pour la fantaisie. Les échanges existent, mais sont parfois de sens unique. Bref, c'est des gens que je trouve marrants. Enfin ils m'ont apporté plus de culture générale que de jeunesse.

Je remercie Jocelyne Singelle et Michèle Hoffman d'avoir apporté solutions à mes problèmes d'informatique. J'ai économisé beaucoup de temps sur ce côté.

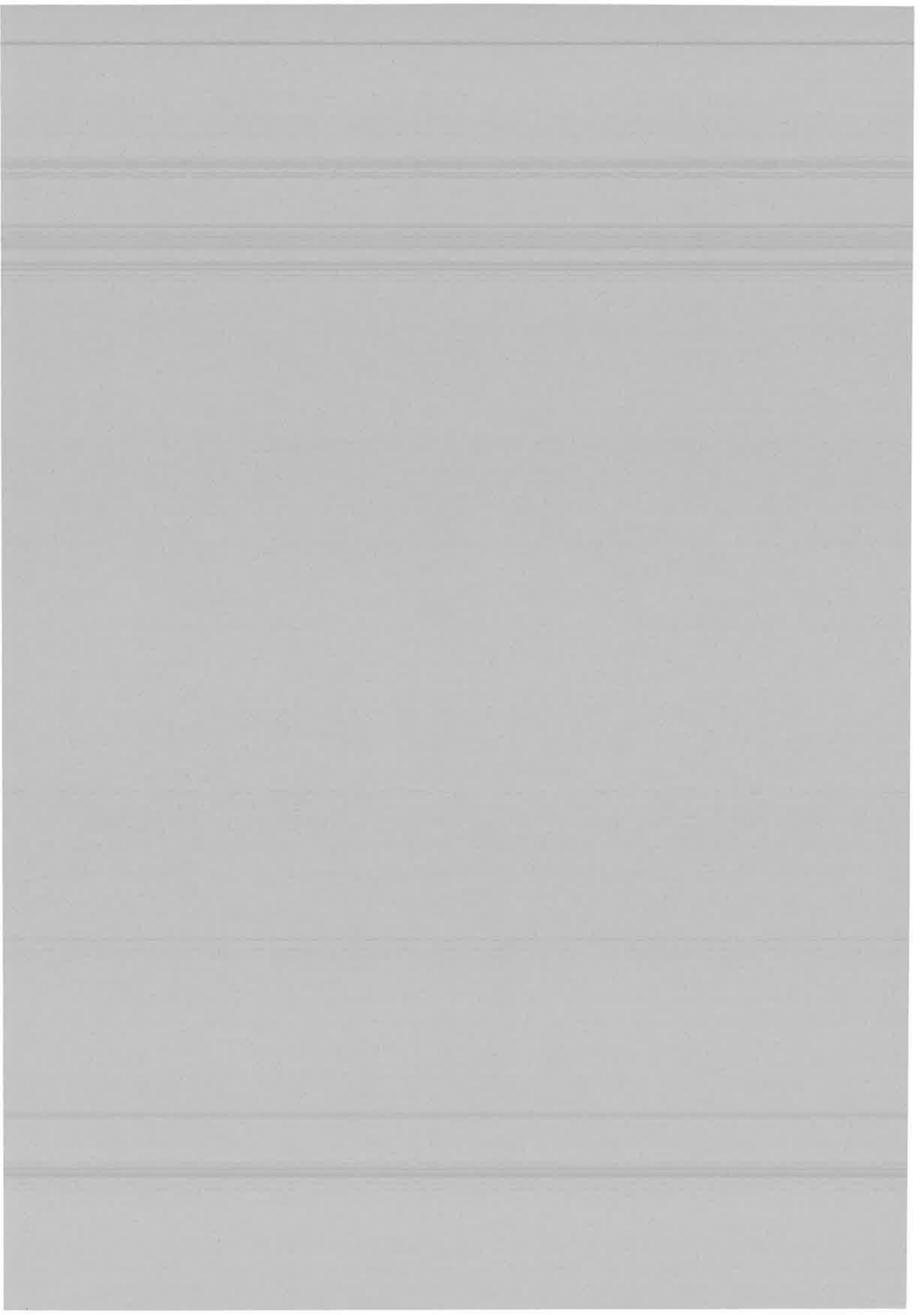
J'adresse enfin mes salutations à toutes celles et à tous ceux que j'ai croisés dans les couloirs, du sous-sol au premier étage, sans oublier mes plus proches voisins.

Table des matières

1	INTRODUCTION	5
2	TRAITEMENTS THEORIQUES DE L'IONISATION ASSOCIATIVE (IA) $A + B \rightarrow AB^+ + e^-$	13
2.1	Description de l'autoionisation moléculaire. Rappel sur la recombinaison dissociative	13
2.2	Approche Semi-classique	19
2.3	Approche Quantique	21
2.3.1	La Méthode du Potentiel Complexe	21
2.3.2	La Méthode du Défaut Quantique Multi-voies	26
3	DESCRIPTION DES EXPERIENCES D'IONISATION ASSOCIATIVE ENTRE ATOMES DE SODIUM	41
3.1	Les Expériences du Groupe d'Utrecht : étude de la dépendance en polarisation et en vitesse du processus d'IA	42
3.2	Les Expériences du Groupe de Maryland : étude de la dépendance en polarisation et en vitesse du processus d'IA	59
3.3	Les Expériences d'Utrecht analysant l'état final de la réaction d'ionisation associative par photodissociation de l'ion moléculaire formé	74
3.4	Autres Expériences	83
4	FORMALISME DE LA MATRICE DENSITE. APPLICATION A LA DESCRIPTION DE L'ETAT INITIAL DE LA REACTION D'IONISATION ASSOCIATIVE	85
4.1	Introduction	85
4.2	Formalisme de l'opérateur densité ρ . Représentation irréductible	86
4.2.1	Les opérateurs $T_q^{(k)}$	87
4.2.2	Développement de l'opérateur densité en <i>Moments Multipolaires</i>	91

4.2.3	Interprétation physique des Moments Multipolaires	93
4.2.4	Les propriétés de symétrie.	96
4.3	Application à l'excitation d'un atome de sodium par pompage optique . . .	101
5	LES ETATS ELECTRONIQUES DE LA QUASIMOLECULE AB : RE-	
	SULTATS POUR Na_2	109
5.1	Généralités	109
5.2	Le problème de Na_2	111
5.3	Diabatisation	115
5.4	<i>La Représentation Diabatique D</i>	120
5.5	Validité du modèle de Rydberg pour la molécule Na_2	124
5.6	Conclusion	132
6	PEUPELEMENT DES ETATS AUTOIONISANTS A PARTIR DE DEUX	
	ATOMES SEPARES	141
6.1	Introduction	141
6.2	Description des voies efficaces de l'autoionisation moléculaire	143
6.3	Projection des états moléculaires sur les configurations atomiques initiales .	148
6.4	Passage au référentiel de collision par transformation rotationnelle du référen-	
	tiel du photon	150
6.5	La perte de flux de population à grande distance due au couplage radial . .	152
6.6	Les Poids moléculaires dépendant du schéma d'excitation des partenaires de	
	collision : un résultat de ce travail	158
7	ASSOCIATIVE IONIZATION BETWEEN TWO LASER-EXCITED SODIUM	
	ATOMES : THEORY COMPARED TO EXPERIMENT (Article)	169
8	IONISATION ASSOCIATIVE ENTRE DEUX ATOMES DE POTAS-	
	SIUM $K(4^2P_{3/2})$	171
8.1	Présentation des résultats expérimentaux	171
8.2	Modèle de l'ionisation associative entre deux atomes $K(4^2P_{3/2})$	174
8.2.1	Description des états autoionisants de K_2	176
8.2.2	La molécule K_2 se comporte-elle comme une molécule de Rydberg	
	aux courtes distances internucléaires ?	185
8.2.3	Mécanismes de peuplement des états autoionisants	192
8.3	Estimation des transferts de flux impliqués dans l'autoionisation moléculaire	194
8.4	Conclusion	198

9 CONCLUSION	199
A Justification des hypothèses du modèle	203
A.1 Le rayon de blocage infini	203
A.2 Les temps caractéristiques du système collisionnel $Na(3p) + Na(3p)$	207
B Le formalisme de Nienhuis pour l'interprétation des expériences d'ionisation associative en lumière polarisée	209
C Suite de 5.5	219





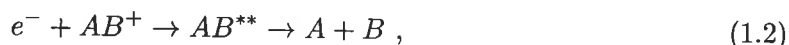
Chapitre 1

INTRODUCTION

Les processus d'autoionisation tels que la réaction d'ionisation associative (IA)



sont d'un intérêt pratique car ils représentent des mécanismes efficaces de redistribution d'énergie dans les décharges, les plasmas laser, aussi bien que dans les atmosphères planétaires et les nuages interstellaires. Historiquement, le processus inverse de l'ionisation associative, à savoir la Recombinaison Dissociative (RD)



a été le plus anciennement étudié. Bates et Massey [1] avaient suggéré, en 1947, que la recombinaison dissociative était principalement responsable de la recombinaison des électrons dans l'ionosphère, alors qu'il existerait d'autres processus pour que ces derniers évacuent leur énergie. Rassemblant les arguments théoriques et expérimentaux à sa disposition, Bates confirma en 1950 la prédominance du processus $e^- + He_2^+ \rightarrow He + He$ par rapport à la neutralisation de l'ion d'hélium atomique $He^+ + e^- + He \rightarrow He + He$ dans les gaz d'hélium, montrant donc l'abondance relative de l'espèce He_2^+ .

La réaction (1.1) est de prime abord présentée comme une réaction chimique d'intérêt fondamental car elle offre un exemple particulièrement simple de formation d'une liaison chimique. Les atomes alcalins présentent un intérêt particulier avec leur structure de valence réduite à un seul électron. Le chimiste quantique donne d'ores et déjà des informations très précises sur la structure des dimères alcalins, les constantes spectroscopiques étant calculées à quelques cm^{-1} près. Ce sont, après H_2 , les molécules dont les potentiels sont connus avec la plus grande précision jusqu'à des états très excités et sur un grand domaine de distances internucléaires. Cette richesse de données sur la structure est cependant insuffisante pour traiter la dynamique du processus considéré car elle fait intervenir un très grand nombre

de courbes de potentiel et d'éléments matriciels de couplage entre états. Les mécanismes qui régissent la formation d'ions moléculaires selon (1.1) sont encore loin d'être complètement élucidés. C'est précisément là le rôle du physicien qui apporte un éclairage sur la dynamique réactionnelle. Il lui faut comprendre en détail les mécanismes qui font évoluer le système depuis l'état initial jusqu'à l'état final de la réaction, correspondant à deux continua différents :

$$\begin{aligned} \text{état initial} : & \begin{cases} \text{continuum pour les noyaux} \\ \text{état lié pour les électrons} \end{cases} \\ \text{état final} : & \begin{cases} \text{continuum pour un électron} \\ \text{mouvement lié (vibration) pour les noyaux} \end{cases} \end{aligned}$$

Décrivant la réaction d'IA comme une collision *inélastique*, le physicien analyse les voies suivies par celle-ci, prédit celles qui contribuent au processus et estime leurs efficacités relatives.

Si l'état final de la réaction (1.1) apparaît comme le résultat de deux phénomènes : l'association des noyaux au cours de la collision et l'ionisation de la quasimolécule, l'éjection d'un électron libre est en fait la condition requise pour lier les noyaux. En effet, la collision à énergie non nulle forme une molécule métastable dans un état doublement excité, qui cherche à se stabiliser en évacuant l'énergie cinétique initiale. Puisque l'état doublement excité est parfois fortement couplé au continuum électronique, la redistribution de l'énergie initiale entre les deux électrons actifs est le mécanisme le plus probable conduisant à la stabilisation du système collisionnel. L'un des électrons partage un maximum d'énergie et s'éjecte dans le continuum, tandis que l'autre forme l'orbitale liante de l'état fondamental de l'ion AB^+ . La courbe de potentiel attractive correspondante soutient des niveaux de vibration discrets des noyaux sur lesquels se répartit l'énergie disponible. L'électron libre emporte l'énergie restante pour satisfaire à la conservation de l'énergie totale du système de collision. S'agissant d'un état du continuum, cette énergie électronique peut s'ajuster très librement. Le mécanisme que nous venons de décrire est l'autoionisation moléculaire aboutissant à un niveau rovibrationnel v^+N^+ du mouvement nucléaire

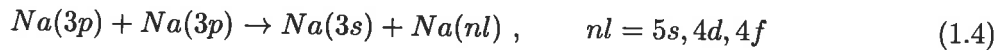


Elle peut être considérée comme une réaction de transfert d'énergie du continuum de vibration des noyaux vers le continuum électronique. C'est une réaction difficile à traiter du point de vue théorique, à cause du très grand nombre d'états mis en jeu.

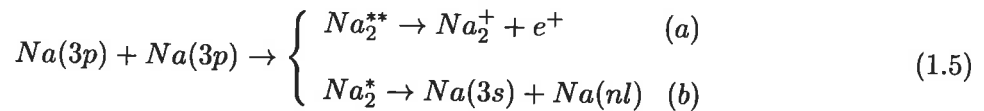
La réaction d'ionisation associative peut paraître commode expérimentalement du fait que ses produits chargés sont faciles à détecter. Mais nous allons voir que l'autoionisation

de la molécule qui se produit dans la zone interne n'est pas un processus à grande section efficace car il est difficile d'assurer le passage du flux de population asymptotique vers un état autoionisant de la région interne. D'autres processus sont en fait susceptibles de se produire dans la zone externe causant des pertes de flux pour l'ionisation. La région des grandes distances internucléaires est dominée par le couplage radial entre les états adiabatiques d'une même symétrie moléculaire (nous ne considérons pas dans notre problème le couplage de Coriolis dû à la rotation nucléaire). Ce couplage radial est localisé aux croisements évités entre les courbes de potentiel adiabatiques, lesquels résultent de la diagonalisation des interactions de configurations ioniques et covalentes, s'agissant d'états diabatiques respectivement corrélés aux asymptotes $A^+ + B^-$ et $A(nl) + B(n'l')$. Dans le cas du sodium, outre la configuration $Na^+ + Na^-(^1S)$ où l'anion est dans son état fondamental et à laquelle sont dus les croisements évités aux longues distances internucléaires (R), la résonance de l'ion négatif dans l'état 3P explique la présence de pseudo-croisements aux grandes distances R dans les symétries $^3\Pi_u$ et $^3\Pi_g$. Dans la zone d'extension des croisements évités, les états adiabatiques peuvent être efficacement couplés par le mouvement de translation des noyaux car localement leurs fonctions d'onde varient beaucoup avec la distance internucléaire. Ce couplage induit des transitions non-adiabatiques probables entre états corrélés à des limites de dissociation $nl + n'l'$ différentes et la collision partant d'un état initial donné $A(n_i l_i) + B(n'_i l'_i)$ peut alors peupler d'autres niveaux atomiques $A(nl)$, $B(n'l')$ dans l'état final. Une telle collision est une réaction de transfert d'excitation. Ce processus est appelé réaction d'énergie pooling dans le cas où la collision inélastique implique dans l'état initial deux atomes excités et l'un des partenaires retombe dans l'état fondamental après la collision tandis que l'autre acquiert toute l'énergie d'excitation.

L'étude théorique de la réaction d'énergie pooling entre les atomes de sodium excités :



réalisée par Yurova *et al* [2] montre qu'il y a effectivement compétition entre la formation d'un état doublement excité qui s'autoionise et le transfert d'énergie :

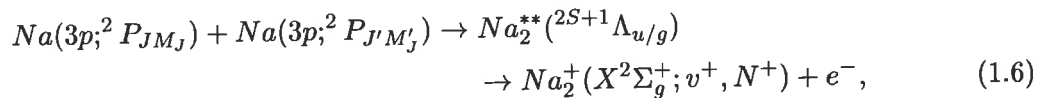


Les sections efficaces expérimentales et théoriques du processus d'ionisation associative (1.5(a)) sont de l'ordre de 1\AA^2 (voir Chap. 7). Pour la réaction (1.4) Yurova *et al* ont déterminé les sections efficaces pour les trois états finaux indiqués, lesquelles varient de quelques unités à quelques dizaines de \AA^2 . Puisque l'autoionisation moléculaire a lieu dans

la zone interne, on peut s'attendre à ce qu'elle est moins probable que des réactions qui se produisent à grande distance internucléaire, lesquelles font intervenir des grands paramètres d'impact. Par conséquent, le traitement de l'ionisation associative devra considérer la possibilité qu'une partie du flux soit perdue par le couplage à grande distance avec des voies de transfert d'énergie.

Mis à part la probabilité de peupler l'état autoionisant, l'autoionisation moléculaire est un processus rapide, le temps caractéristique $\tau \approx \Gamma/\hbar$ étant de l'ordre de 2.10^{-15} s, où Γ est la largeur d'autoionisation que nous évaluons à partir de l'interaction électronique réduite. Ce temps est à comparer, par exemple, au temps mis par le système de collision pour parcourir une distance internucléaire de 20 u.a. avec une vitesse relative de 1000 m/s, qui est égal à 1.10^{-12} s.

Cette Thèse a pour objectif d'étudier l'ionisation associative entre deux atomes de sodium



dont les réactants sont préalablement et spécifiquement préparés par un laser polarisé dans les états magnétiques $|JM_J\rangle$, et d'*analyser finement l'influence de la préparation, par rayonnement polarisé, de l'état initial de la réaction sur la production d'ions moléculaires* ('dépendance en polarisation'). Nous étudions en grand détail les mécanismes de réaction. Pendant les vingt dernières années, la réaction d'IA entre atomes de sodium a fait l'objet de nombreuses expériences et a été étudiée sous toutes les formes : étude de la dépendance en vitesse et en polarisation, analyse de la distribution d'énergie interne des produits Na_2^+ et spectrométrie des électrons éjectés. L'abondance de données expérimentales sur cette réaction qui jusqu'à ce jour n'ont jamais été interprétées de façon satisfaisante constitue la première motivation de cette Thèse. Nous essayons d'effectuer une synthèse des travaux expérimentaux existants et proposons pour la première fois un modèle complet de la réaction d'IA en vue d'une interprétation poussée des expériences.

Les expériences étudiant la dépendance en polarisation du processus d'ionisation associative, que nous présentons au Chap. 3, donnent un éclairage sur les mécanismes de cette réaction et des moyens de sonder les voies actives *via* lesquelles la molécule s'autoionise. Ces expériences sont indispensables pour tester les prédictions théoriques sur l'efficacité des différentes voies.

L'analyse des expériences étudiant la dépendance en polarisation du processus d'ionisation

associative a déjà été entamée dans la Thèse d'Anne Henriet et dans la référence [3]. Les auteurs de celle-ci, en comparant leur signal d'ions Na_2^+ prédit aux mesures d'une expérience en lumière polarisée linéairement, ont mis en évidence la contribution de plusieurs symétries moléculaires à la réaction d'IA et ont ainsi prouvé l'erreur de l'interprétation traditionnelle où seule la symétrie Σ représentait une voie efficace de la réaction. Cette Thèse se présente donc comme une continuation des travaux de notre groupe. Une motivation importante pour continuer ces travaux est la détection d'ions moléculaires dans les expériences de photoassociation à deux couleurs dans un milieu d'atomes froids. La complexité des spectres observés nécessite d'avoir des modèles permettant d'aider l'interprétation. La connaissance du mécanisme d'IA permet-elle de contrôler expérimentalement la réaction ?

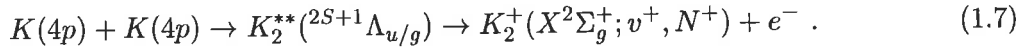
L'état doublement excité (résonant) constitue l'élément clé du mécanisme de la réaction; et nous tâchons de décrire de manière approfondie comment il est peuplé à partir de deux atomes séparés dans le cadre de deux hypothèses : (i) approximation du blocage soudain de la quantification sur l'axe moléculaire avec un rayon de blocage infini; (ii) découplage de la structure fine à distance interatomique infinie. L'hypothèse (i) est justifiée dans l'Appendice A. Selon l'hypothèse (ii) nous représentons la quasimolécule Na_2 dans le cas *a* de Hund, en termes de symétries moléculaires $^{2S+1}\Lambda_{u/g}$, définies par l'ensemble des nombres quantiques *S*, le spin électronique total, Λ , la projection sur l'axe internucléaire du moment orbital électronique total, et de la propriété *u* ou *g* de la fonction d'onde de Na_2 relative à l'inversion par rapport au milieu des noyaux. L'autoionisation de la molécule depuis l'état résonant bénéficie de nombreux traitements théoriques parmi lesquels nous choisissons la méthode MQDT, initialement développée pour le processus inverse : la Recombinaison Dissociative [4].

L'ion Na_2^+ est formé dans un état rovibrationnel, numéroté par les nombres quantiques v^+ et N^+ , correspondant à l'état fondamental électronique $X^2\Sigma_g^+$. On suppose que l'électron produit emporte une partie négligeable de moment angulaire, si bien que le moment orbital relatif *N* des noyaux se conserve dans le processus d'IA : $N^+ \approx N$. Par combinaison de deux orbitales atomiques $3p$, on peut former dix symétries moléculaires différentes dans le schéma *a* de couplage de Hund

$$^3\Sigma_u^+, ^1\Sigma_g^+, ^1\Sigma_u^-, ^3\Sigma_g^-, ^3\Pi_u, ^1\Pi_u, ^3\Pi_g, ^1\Pi_g, ^3\Delta_u, ^1\Delta_g,$$

correspondant aux douze courbes de potentiel non dégénérées corrélées à la limite de dissociation $3p+3p$. Les deux premières symétries présentent chacune deux asymptotes dégénérées. Les deux suivantes ne peuvent contribuer au processus, car l'état final n'est pas de symétrie $^1\Sigma_g^+$.

A titre de comparaison, nous étudions aussi la réaction d'ionisation associative entre les atomes de potassium



Nous verrons au Chap. 8 que cette dernière présente une situation très différente de celle du sodium. Dans les deux cas les états moléculaires qui contribuent au processus sont peuplés à partir de la première asymptote doublement excitée : $3p + 3p$ dans le cas du sodium et $4p + 4p$ pour le potassium. La limite de dissociation $3p + 3p$ se situe dans l'échelle d'énergie à 50 meV au-dessus du niveau vibrationnel $v^+ = 0$ de l'état fondamental $X^2\Sigma_g^+$ de l'ion Na_2^+ . Donc à énergie de collision nulle, au moins une voie d'ionisation est ouverte. Tandis que dans le cas du potassium le continuum $K_2^+ + e^-$ n'est accessible qu'à partir d'une certaine valeur de l'énergie de collision initiale, puisque le niveau fondamental ($X^2\Sigma_g^+$, $v^+ = 0$) est à 286 meV au-dessus de l'asymptote $4p + 4p$. Par ailleurs, pour toutes les symétries de K_2 , la courbe de potentiel doublement excitée correspondant à la limite de dissociation $4p + 4p$ ne croise pas la courbe de l'ion K_2^+ . L'état de la voie d'entrée ne contribue donc pas directement à l'autoionisation moléculaire qui devrait impliquer des états moléculaires d'énergie supérieure.

Le plan de cette Thèse s'articule comme suit. L'introduction occupe le Chapitre 1. Dans le Chapitre 2, après avoir décrit le phénomène d'autoionisation moléculaire, nous passons en revue les différentes approches théoriques de ce sujet. Nous décrivons plus en détail la méthode MQDT qui sera utilisée dans la suite du travail.

Le Chapitre 3 propose un panorama descriptif des expériences d'ionisation associative entre atomes de sodium réalisées pendant ces deux dernières décennies. Celles que nous interprétons sont privilégiées d'une présentation plus détaillée.

Le Chapitre 4 décrit le formalisme de la matrice densité que nous appliquons à l'interprétation des expériences d'ionisation associative où les partenaires de collision sont initialement excités par laser(s) polarisé(s).

Dans le Chapitre 5 nous faisons une revue des calculs des courbes de potentiel des dimères alcalins. Nous y réalisons une synthèse des travaux de notre groupe sur la molécule Na_2 et y décrivons les lignes principales de la méthode utilisée pour la détermination des états autoionisants et des paramètres du traitement MQDT.

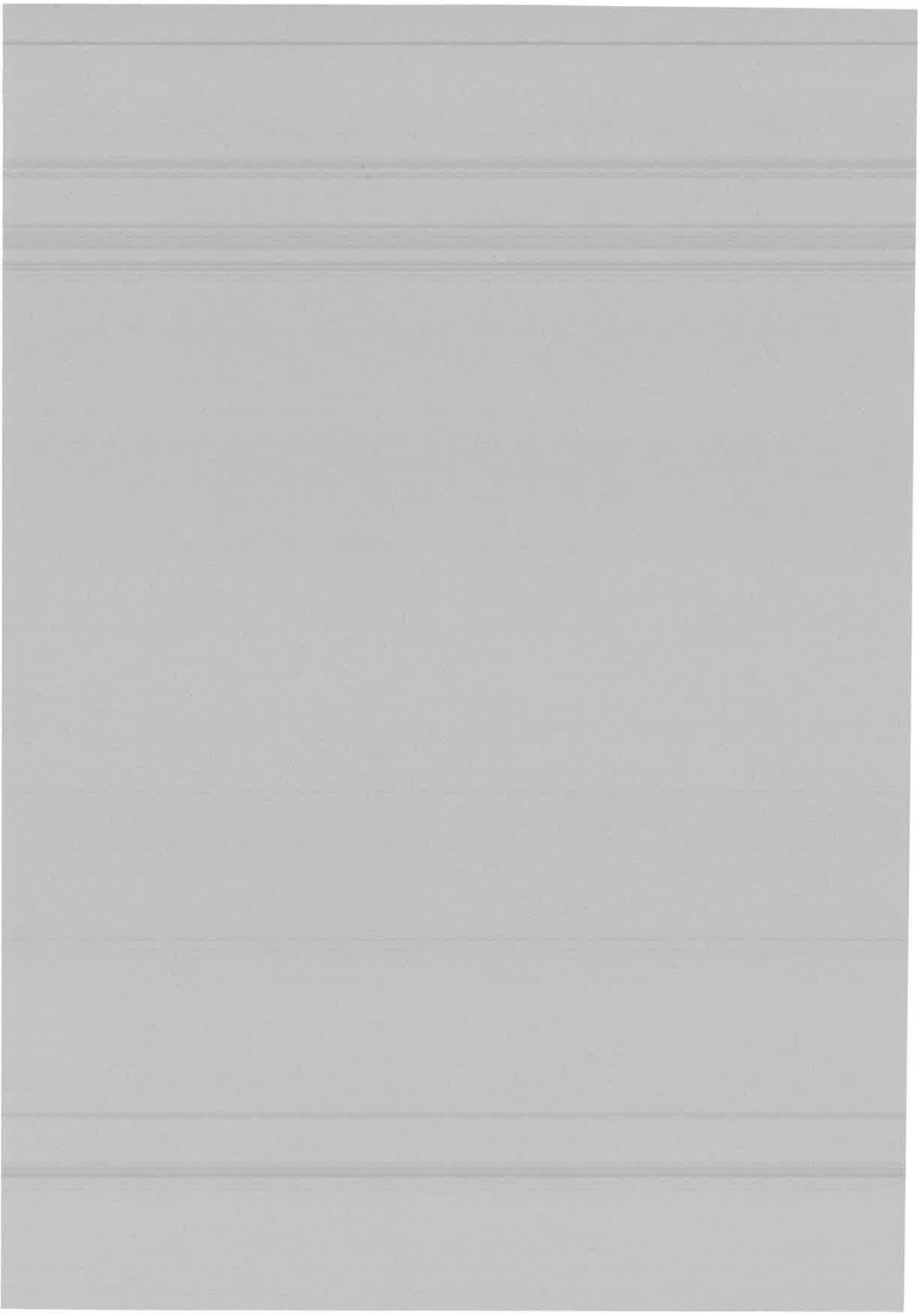
Dans le Chapitre 6, nous proposons un modèle de peuplement des états diabatiques doublement excités autoionisants de la molécule Na_2 .

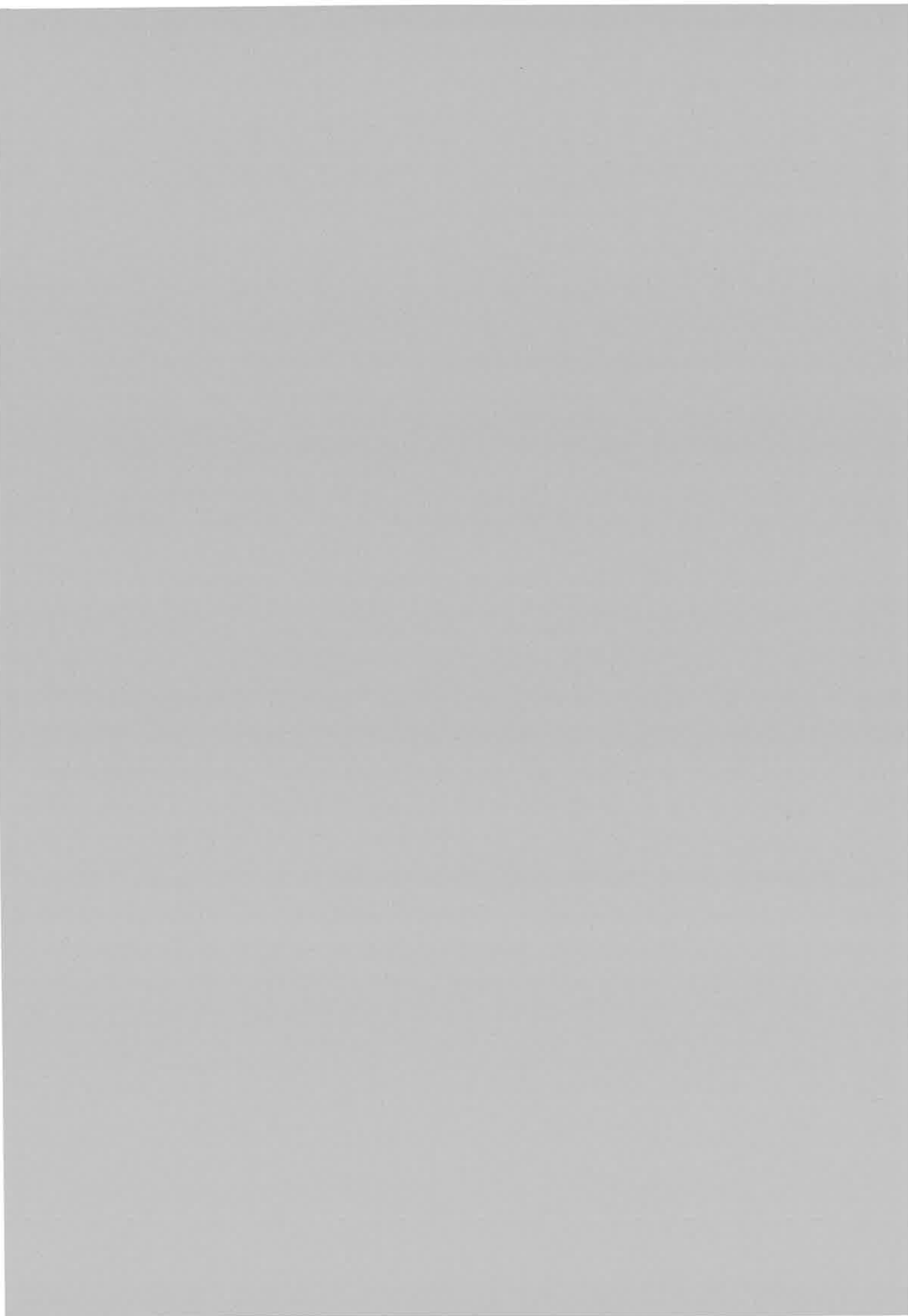
Dans le Chapitre 7 s'insère notre premier article qui représente l'aboutissement de la partie centrale de ce travail de Thèse. Y sont présentés les principaux résultats que nous

avons obtenus sur la réaction d'ionisation associative du sodium ainsi que leur comparaison aux données expérimentales.

Le Chapitre 8 présente l'étude de K_2 . Nous donnons les paramètres MQDT et discutons les mécanismes de l'ionisation associative.

Le Chapitre 9 conclut le présent manuscrit et discute des développements ultérieurs.





Chapitre 2

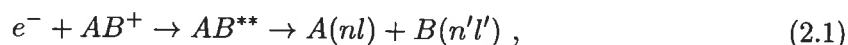
TRAITEMENTS THEORIQUES DE L'IONISATION ASSOCIATIVE (IA)



2.1 Description de l'autoionisation moléculaire. Rappel sur la recombinaison dissociative

LA RECOMBINAISON DISSOCIATIVE

Dans la littérature, le processus inverse de l'ionisation associative : la Recombinaison Dissociative (RD)



a une histoire plus longue que l'IA et auquel se sont consacrées de nombreuses théories dont les principaux auteurs sont cités ci-dessous. Dans (2.1) la limite de dissociation $nl + n'l'$ n'est pas précisée.

Pour expliquer la recombinaison des électrons dans l'ionosphère par collision avec les ions moléculaires d'hélium, D. Bates proposa en 1950 [5] le modèle de la RD dont il fut le premier auteur. Son modèle suppose qu'il existe un croisement entre la courbe de potentiel doublement excitée AB^{**} et la courbe de l'ion AB^+ , et on identifie aujourd'hui ce mécanisme au processus *direct*. L'électron incident excite l'électron externe de l'ion AB^+ et perd de l'énergie si bien qu'il occupe une orbitale de la molécule AB . Cette excitation-capture simultanée laisse la molécule dans un état doublement excité (parfois appelé état résonant) dont le potentiel fortement répulsif force les noyaux à se dissocier. Le couplage

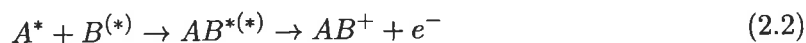
électronique entre le continuum d'ionisation et l'état doublement excité est donc la cause de la recombinaison dissociative.

La recombinaison de l'électron se déroule aussi selon un mécanisme différent du précédent, que l'on appelle le processus *indirect*. L'électron incident (ayant suffisamment d'énergie) excite la vibration du coeur ionique et se fait alors capturer dans un niveau de Rydberg AB^* vibrationnellement excité ($v_1^{(n)}$), baigné dans le continuum électronique. Cet état de Rydberg est ensuite prédissocié par l'état résonant AB^{**} (le niveau vibrationnel $v_1^{(n)}$ se situe dans le continuum nucléaire).

La théorie de la recombinaison dissociative a été revue et développée par différents auteurs dès les années 60. Les formalismes développés pour la RD peuvent être appliqués au traitement de l'IA. Le formalisme de Bardsley [6] s'inscrit dans le cadre du mélange de configuration et traite les processus direct et indirect séparément, négligeant leur 'interférence'. Lee [4] fut le premier auteur à appliquer la théorie du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT) à la RD. Son approche traite simultanément les processus direct et indirect et prit ainsi en compte leur 'interférence'. A. Giusti [7] a également appliqué la théorie MQDT au traitement de la RD et a surmonté certaines difficultés rencontrées dans les approches précédentes. Son formalisme s'accommode aux calculs du deuxième ordre de perturbation de la matrice des interactions électroniques à courte portée et permet de considérer simultanément plusieurs voies de dissociation.

L'IONISATION ASSOCIATIVE

Au même titre que la recombinaison dissociative, la réaction d'ionisation associative implique un processus direct et un processus indirect. Par ailleurs, elle est décrite comme un processus à deux étapes : formation lors de la collision $A-B$ d'une quasimolécule AB dans un état excité instable, suivie de l'autoionisation de la molécule depuis cet état excité dit autoionisant ou résonant. L'équation d'IA doit alors s'écrire sous une forme plus détaillée



pour tenir compte de la résonance du système collisionnel dans l'état moléculaire (doublement) excité $AB^{*(*)}$. C'est précisément cette seconde étape, l'*autoionisation moléculaire* (AM), qui fait l'objet des différentes théories d'IA qui décrivent la dynamique de la réaction (2.2) comme étant principalement le couplage électronique de l'état résonant $AB^{*(*)}$ avec le continuum d'ionisation, en incluant les effets liés au mouvement nucléaire. Selon la description des modèles quantiques, l'AM ne tient pas à la seule cause électronique mais

résulte de la dynamique couplée combinant le mouvement des électrons et celui des noyaux. Les traitements semi-classiques conçoivent l'autoionisation moléculaire à une distance internucléaire donnée, en supposant que l'approximation de Born-Oppenheimer est valable.

Nous tâchons de décrire, de façon physiquement parlante, le phénomène d'autoionisation moléculaire à partir d'un état doublement excité



avant de passer en revue les différentes approches théoriques de ce processus qui existent dans la littérature. Nous adoptons la représentation DIABATIQUE, où le hamiltonien électronique est partiellement diagonalisé, qui est plus adaptée pour décrire la dynamique de l'AM. Dans cette représentation les structures électroniques de la quasimolécule aux moyennes et courtes distances internucléaires sont représentées par des courbes de potentiel doublement excitées et des courbes de Rydberg simplement excitées et convergeant vers le continuum d'ionisation $AB^+ + e^-$. Le croisement de ces deux types de courbes traduit l'interaction électronique entre les sous-espaces simplement et doublement excités.

Dans la suite nous désignerons par $V_0(R)$ la courbe de potentiel de l'état doublement excité AB^{**} et par $V_+(R)$ celle de l'ion AB^+ .

Miller [8] a montré que dans le cas d'un atome la transition d'un état discret autoionisant vers le continuum d'ionisation est bien décrite par la règle d'or de Fermi exprimant la largeur de l'état autoionisant comme

$$\Gamma = 2\pi\rho|\langle\chi|V|\phi\rangle|^2 \quad (2.4)$$

où ρ est la densité d'états du continuum, ϕ la fonction d'onde liée de l'état initial et χ la fonction du continuum de l'état final, ces états étant couplés par une certaine interaction électronique V .

Dans le cas moléculaire le processus d'autoionisation est compliqué par le mouvement relatif simultané des noyaux. L'ionisation peut-elle être traitée indépendamment de l'évolution des noyaux, i.e., dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer ? A quelle(s) distance(s) internucléaire(s) R l'ionisation se produit-elle ? Du moins devons-nous suivre le phénomène d'ionisation le long de la courbe de potentiel de la voie d'entrée. Si l'approximation de Born-Oppenheimer a un sens, on peut considérer que l'autoionisation se produit pour une distance relative R donnée des noyaux. Il est alors légitime de généraliser

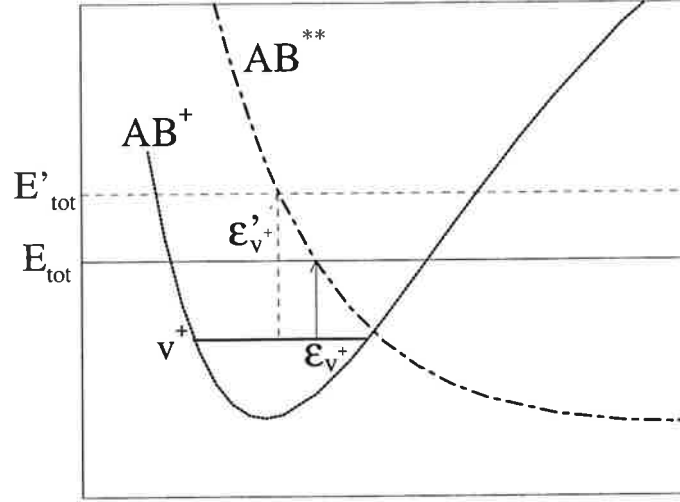


Figure 2.1: Le processus direct de l'ionisation associative, selon le mode de croisement de courbes.

(2.4) en définissant la largeur de l'état autoionisant dépendant de R comme

$$\begin{aligned} \Gamma(R) &= 2\pi\rho_\epsilon \sum_l |\langle \Phi_{l\epsilon}(\{\vec{r}\}; R) | H_{elec} | \Phi_0(\{\vec{r}\}; R) \rangle|^2 \\ &= 2\pi\rho_\epsilon \sum_l |V_{l,0}(R)|^2 \end{aligned} \quad (2.5)$$

où $\Phi_0(\{\vec{r}\}; R)$ et $\Phi_{l\epsilon}(\{\vec{r}\}; R)$ sont les fonctions électroniques de l'état lié et de l'état du continuum calculées pour des noyaux fixes à la distance relative R . L'ensemble des coordonnées électroniques dans l'état initial et l'état final de (2.3) est représenté par $\{\vec{r}\}$. La sommation dans (2.5) porte sur les ondes partielles associées au mouvement de l'électron libre.

La Figure 2.1 décrit le mécanisme du *processus direct* de l'autoionisation moléculaire dans la représentation adiabatique : interaction électronique d'un état doublement excité avec le continuum d'ionisation. Dans l'état final l'énergie est très inégalement partagée entre les deux électrons : l'un d'eux en emporte la majeure partie pour s'échapper de l'attraction du système, tandis que l'autre est laissé dans l'orbitale de l'état fondamental de l'ion AB^+ . Cet électron sert donc à lier les noyaux. L'électron éjecté se déplace avec l'énergie cinétique qui représente l'excès d'énergie par rapport au niveau vibrationnel dans lequel l'ion moléculaire est formé.

La Fig. 2.2 illustre le *processus indirect* de l'autoionisation moléculaire, dont le mécan-

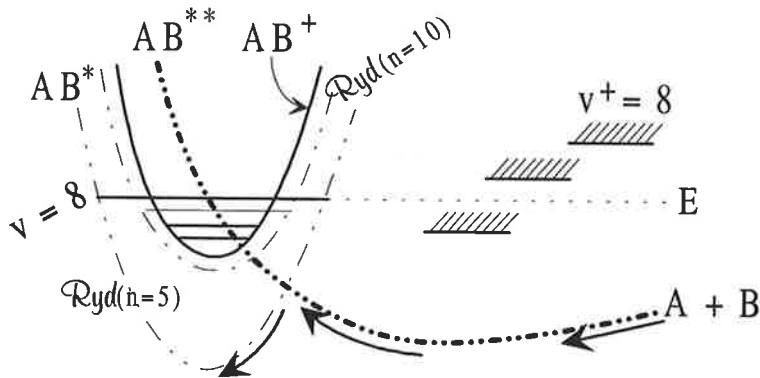


Figure 2.2: Le processus indirect d'ionisation associative : autoionisation vibrationnelle.

isme est très différent du précédent. La courbe de potentiel de l'état doublement excité croise une courbe de Rydberg AB^* . L'interaction électronique peuple ainsi un état de Rydberg vibrationnellement excité. Le niveau vibrationnel correspondant se trouve baigné dans le continuum électronique et est susceptible de relaxer vers un niveau v^+ plus bas de l'ion AB^+ . Ce mécanisme d'AM traduit un effet *non Born-Oppenheimer*. Les électrons sont fortement influencés par la vibration rapide des noyaux dont ils ne suivent pas l'évolution et sont alors forcés de changer d'état. C'est l'autoionisation vibrationnelle que l'on verra efficacement décrite par l'approche MQDT.

Dans le processus indirect l'état neutre AB^{**} interagit en fait avec une série de Rydberg entière, comprenant le continuum $AB^+ + e^-$. Il est caractérisé par les structures de résonance que l'on voit en particulier dans la section efficace d'autoionisation moléculaire dépendant de l'énergie donnée par les calculs MQDT. Ces résonances représentent des pertes de flux pour l'autoionisation et sont dues à la prédissociation des états de Rydberg peuplés par le couplage électronique avec l'état doublement excité autoionisant.

Dans les situations que nous venons de rencontrer, la caractéristique principale de la réaction d'IA est le croisement de la courbe de potentiel de la voie d'entrée avec celle de l'ion moléculaire. Dans le cas particulier d'un potentiel AB^{**} *purement répulsif*, ce point de croisement de coordonnées (R_c, E_c) détermine un seuil d'énergie $E_s = E_c$ en-dessous duquel, $E < E_s$, le continuum électronique devient inaccessible à l'énergie E considérée car le point tournant classique sur le potentiel doublement excité se situe à une distance internucléaire $R > R_c$. Mais en général, le croisement de courbes en question ne détermine

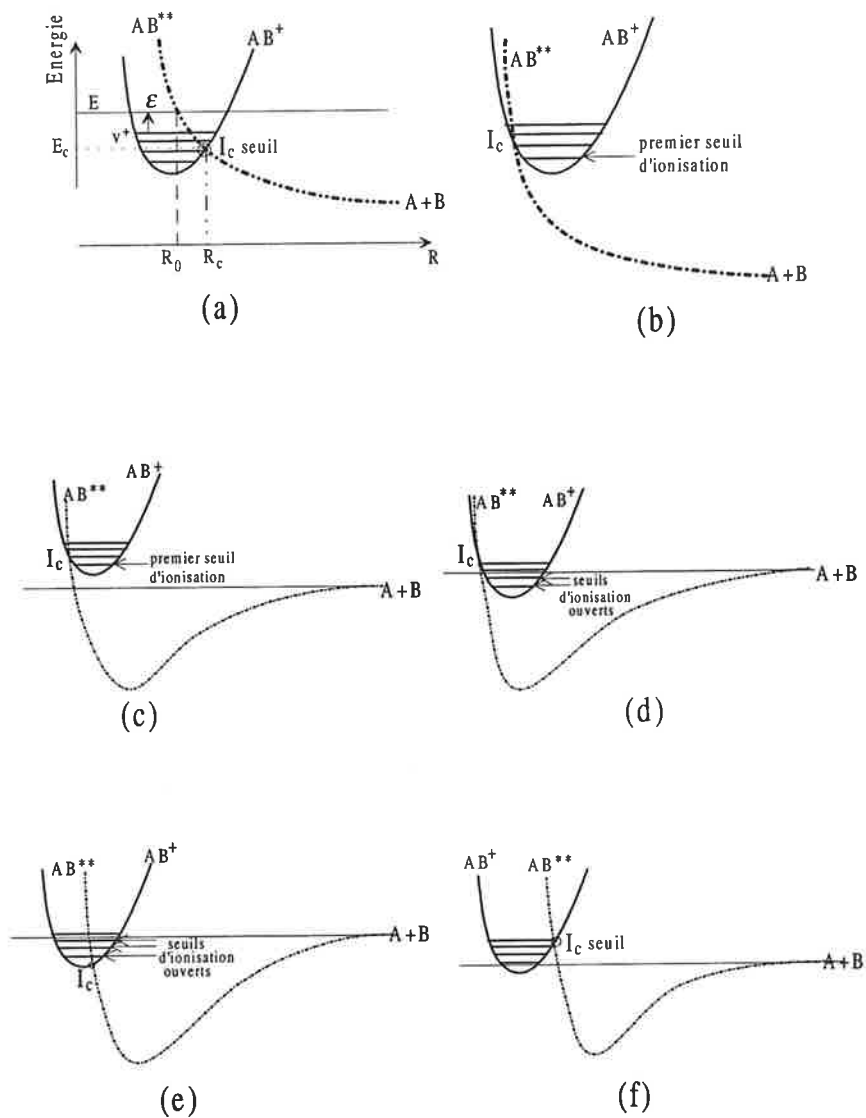


Figure 2.3: Le seuil d'énergie pour la réaction d'IA pour différentes formes du potentiel de la voie d'entrée. (a) et (f) le seuil de la réaction est donné par I_c ; (b) et (c) le seuil de la réaction d'IA correspond au niveau vibrationnel $v^+ = 0$; (d) et (e) les niveaux vibrationnels indiqués par une flèche représentent des seuils d'ionisation ouverts à énergie de collision nulle.

pas à lui seul le seuil de la réaction d'IA. Entre également en jeu la position relative du minimum de la courbe de potentiel de l'ion AB^+ et de la limite de dissociation $A^* + B^*$ du potentiel de la voie d'entrée, ainsi que sa nature, purement répulsive ou attractive à longue distance internucléaire. La figure 2.3 décrit, en précisant l'énergie du seuil d'IA, les différentes situations qui peuvent se présenter, correspondant aux différents potentiels AB^{**} sous l'action desquels la collision évolue. Pour représenter le seuil de la réaction d'IA d'une façon générale, nous parlons de l'ouverture de la voie d'ionisation $AB^+ + e^-$ en termes de recouvrement, à l'énergie considérée, entre la fonction d'onde du mouvement des noyaux dans le potentiel AB^{**} et les fonctions des niveaux vibrationnels de l'ion AB^+ énergétiquement accessibles. Un recouvrement non nul est indispensable pour former des ions moléculaires selon (2.3).

Les différentes théories d'autoionisation moléculaire, semi-classique ou quantique, que nous allons passer en revue reposent souvent sur l'*approximation de Born-Oppenheimer* et calculent la section efficace du processus inélastique (2.2), transition entre l'état résonant AB^{**} de moment angulaire orbital J et un état (ro)vibrationnel $v^+(J^+)$ de l'ion AB^+ . Nous évoquerons les traits caractéristiques de chacune des approches dont nous rapportons les équations ou formules principales sans détailler les calculs.

2.2 Approche Semi-classique

Selon la *théorie semi-classique* (Miller [9], Nielsen et Dahler [10], Niehaus [11]) la trajectoire pour le mouvement relatif des noyaux est bien définie, par l'énergie totale E et le moment cinétique $L = Mv_\infty b = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ (M étant la masse réduite des partenaires de collision, v_∞ leur vitesse initiale et b le paramètre d'impact). En vertu de la différence des échelles de temps d'évolution électronique (court) et nucléaire (long), la transition électronique dans le processus (2.3) est considérée comme *instantanée* et 'verticale', se produisant au moment où les noyaux sont *localisés* à une distance relative R , et ces derniers restent immobiles à la même position R entre l'état initial et l'état final de la transition. C'est le principe de Frank-Condon qui lui-même s'inscrit dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Pour une distance internucléaire R donnée, on considère alors la largeur $\Gamma(R)$, définie par (2.5) (le seul élément quantique de la formulation semi-classique), de la transition représentant le couplage électronique de l'état autoionisant AB^{**} avec le continuum d'ionisation $AB^+ + e^-$. C'est la quantité clé du problème considéré, en fonction de laquelle on calcule la probabilité (par unité de longueur R) d'ionisation $P_l(R)$ [9], [11] :

$$P_l(R) = \frac{2\Gamma(R)}{\hbar v_l(R)} \exp\left(-\int_{R_0}^{\infty} dR' \frac{\Gamma(R')}{\hbar v_l(R')}\right) \cosh\left(\int_{R_0}^R dR' \frac{\Gamma(R')}{\hbar v_l(R')}\right) \quad (2.6)$$

où R_0 est le point tournant relatif à la courbe de potentiel $V_0(R)$ à l'énergie considérée et $v_l(R)$ la vitesse relative radiale des noyaux à la distance R :

$$v_l(R) = \left[\frac{2}{M} \left(E - V_0(R) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2MR^2} \right) \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

Dans la relation (2.6) nous avons combiné les contributions des parties 'entrante' et 'sortante' de la trajectoire, d'où la présence du cosh. Le facteur exponentiel, appelé facteur de survie, assure que l'ionisation ne s'est pas produite entre ∞ et R lors de l'approche des noyaux et entre R_0 et R lors de leur éloignement. L'intégration sur R donne la probabilité de transition le long de la trajectoire entière de la collision :

$$P_l = \int_{R_0}^{\infty} P_l(R) dR = 1 - \exp\left(-2 \int_{R_0}^{\infty} dR \frac{\Gamma(R)}{\hbar v_l(R)}\right) \quad (2.8)$$

La section efficace totale du processus considéré est alors donnée par

$$\sigma_{tot}(E) = (\pi/k_0^2) \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l \quad (2.9)$$

où $k_0 = \{2M[E - V_0(\infty)]/\hbar^2\}^{1/2}$ représente le nombre d'onde initial.

L'état résonant AB^{**} relaxe vers un état électronique du continuum d'ionisation avec lequel il est dégénéré. Le bilan d'énergie électronique s'écrit

$$\epsilon(R_i) = V_0(R_i) - V_+(R_i) , \quad (2.10)$$

définissant l'énergie de l'électron éjecté à la distance internucléaire R_i . C'est la conséquence de la condition de résonance de Frank-Condon. Si la fonction $\epsilon(R)$ n'est pas monotone il existe plusieurs valeurs de R vérifiant (2.10).

La théorie semi-classique se raffine en introduisant une phase pour le mouvement des noyaux et en considérant les amplitudes de transition au lieu de manipuler directement la probabilité. L'application du principe de superposition des amplitudes de probabilité fait

apparaître les interférences entre les chemins correspondant à l'approche et à l'éloignement des noyaux. Par ailleurs, si le problème considéré comporte plusieurs voies d'entrée associées aux différents potentiels $\{V_{0,i}\}$, les transitions électroniques $AB^{**}(i) \rightarrow AB^+ + e^-$ correspondantes qui se produisent à la même distance R interfèrent et leurs amplitudes se superposent.

2.3 Approche Quantique

Les *théories quantiques* comportent deux caractéristiques majeures: 1) les interférences entre deux chemins différents et entre les différentes voies d'entrée qui ne se réduisent pas à une seule dans le cas général; 2) *l'impossibilité de localiser les noyaux à une distance R pendant la collision*. Nous présentons ici deux approches que sont la méthode du *potentiel complexe* et la méthode *MQDT*.

2.3.1 La Méthode du Potentiel Complexe

Nous commençons par décrire la méthode du *potentiel complexe* en se limitant à une seule voie d'entrée. L'approximation de Born-Oppenheimer est supposée valable et on considère alors les quantités à noyaux fixes : $V_0(R)$, $V_+(R)$, $\Gamma(R)$.

Cette méthode est basée sur le formalisme de projection de Feshbach [12] permettant d'obtenir l'équation principale pour le potentiel complexe régissant le mouvement nucléaire dans la voie d'entrée et l'expression pour les éléments de matrice T_{fi} de la transition $AB^{**}(i) \rightarrow AB^+ + e^-(f)$.

La technique de Feshbach consiste en la partition de l'espace de Hilbert des états électroniques du système AB en deux sous-espaces \mathbb{P} et \mathbb{Q} respectivement engendrés par le continuum d'ionisation et l'état autoionisant, à l'aide des projecteurs

$$P = \int d\vec{\epsilon} |\Phi_{\vec{\epsilon}}\rangle \langle \Phi_{\vec{\epsilon}}|, \quad Q = |\Phi_0\rangle \langle \Phi_0| = 1 - P. \quad (2.11)$$

où $\Phi_0(\{\vec{r}\}; R)$ et $\Phi_{\vec{\epsilon}}(\{\vec{r}\}; R)$ sont respectivement les fonctions d'onde électroniques de la voie d'entrée et du continuum d'ionisation.

L'équation de Schrödinger pour le mouvement global (électronique plus nucléaire) du système d'énergie totale E

$$(H - E)|\Psi\rangle = 0, \quad (2.12)$$

se transforme en vertu de la définition $P + Q = \mathbf{1}$ en deux équations couplées :

$$(PHP - E)P|\Psi\rangle = -PHQ|\Psi\rangle \quad (2.13)$$

$$(QHQ - E)Q|\Psi\rangle\rangle = -QHP|\Psi\rangle\rangle \quad (2.14)$$

Le double ket $|\Psi\rangle\rangle$ combine les fonctions d'onde électronique et nucléaire et a la nature d'un tenseur de rang 2.

Si Ψ^i et Ψ^f représentent les fonctions d'onde totales du système dans l'état initial et l'état final de la transition, la matrice \mathbf{T} est définie par ses éléments

$$T_{fi} = \langle\langle\Psi_P^f|PHQ|\Psi^i\rangle\rangle = \langle\langle\Psi_P^f|PH|\Phi_0\rangle\rangle\langle\Phi_0|\Psi^i\rangle\rangle \quad (2.15)$$

où $|\Psi_P^f\rangle\rangle$ est la projection de la fonction d'onde de l'état final sur \mathbb{P} (car celui-ci est représenté par les états ionisés seuls).

Par ailleurs, les solutions des équations (2.13) et (2.14) pour la voie d'entrée s'écrivent formellement

$$Q|\Psi^i\rangle\rangle = Q|\Psi_Q^i\rangle\rangle + G_Q^+QHP|\Psi^i\rangle\rangle \quad (2.16)$$

$$P|\Psi^i\rangle\rangle = G_P^+PHQ|\Psi^i\rangle\rangle \quad (2.17)$$

et donc

$$Q|\Psi^i\rangle\rangle = (1 - G_Q^+QHPPG_P^+PHQ)^{-1}Q|\Psi_Q^i\rangle\rangle \quad (2.18)$$

où G_Y^+ ($Y = P, Q$) est l'opérateur de Green :

$$G_Y^+ = \lim_{\eta \rightarrow 0} [Y(E + i\eta - H)Y]^{-1} \quad (2.19)$$

La projection de la fonction d'onde totale de la voie d'entrée sur l'état électronique correspondant donne la fonction d'onde du mouvement effectif des noyaux dans l'état initial :

$$\langle\Phi_0|\Psi^i\rangle\rangle = |\tilde{\chi}_i\rangle \quad (2.20)$$

et la matrice \mathbf{T} devient

$$T_{fi} = \langle\langle\Psi_P^f|PH|\Phi_0\rangle\rangle|\tilde{\chi}_i\rangle \quad (2.21)$$

L'équation (2.16) a une expression plus familière dans la représentation de coordonnées spatiales. Multiplier (à gauche) les deux membres de (2.16) par $\langle\Phi_0|$ donne, après intégration

sur les coordonnées électroniques, l'équation de Schrödinger pour le mouvement nucléaire dans la voie d'entrée :

$$\begin{aligned} [T_N(\vec{R}) + V_0(\vec{R}) - E] \tilde{\chi}_i(\vec{E}, \vec{R}) = \\ + i\pi \int \int d\vec{\epsilon} d\vec{R}' K(\vec{\epsilon}, E'_0; \vec{R}, \vec{R}') \tilde{\chi}_i(\vec{E}, \vec{R}') \\ - \int d\vec{\epsilon} \mathcal{P} \int \int dE' dR' \frac{K(\vec{\epsilon}, E'; \vec{R}, \vec{R}')}{E - \epsilon - E'} \tilde{\chi}_i(\vec{E}, \vec{R}') \end{aligned} \quad (2.22)$$

où

$$K(\vec{\epsilon}, E'; \vec{R}, \vec{R}') = \rho(\vec{\epsilon}) \rho(E') \langle \vec{\epsilon} | \vec{R} \rangle^* \langle \vec{\epsilon} | \vec{R}' \rangle \psi_+(E', \vec{R})^* \psi_+(E', \vec{R}') \quad (2.23)$$

(Eq.(25) dans [13]); \mathcal{P} désigne la valeur principale.

Ci-dessus $\vec{\epsilon}$ est le vecteur énergie (énergie et direction du vecteur d'onde) de l'électron éjecté dans l'état final et E' l'énergie totale de l'ion AB^+ satisfaisant à la conservation de l'énergie totale du système : $E' \equiv E'_0 = E - \epsilon$. Les densités d'états finals $\rho(\vec{\epsilon})$ et $\rho(E')$ sont définies par

$$\int d\vec{\epsilon} |\Phi_{\vec{\epsilon}}\rangle \rho(\vec{\epsilon}) \langle \Phi_{\vec{\epsilon}}| = 1 \quad (2.24)$$

$$\int dE' |\psi_+\rangle \rho(E') \langle \psi_+| = 1 \quad (2.25)$$

E' est quantifiée : $\rho(E') = \delta(E' - E_{v+J+})$, E_{v+J+} correspond à un niveau rovibrationnel de l'ion moléculaire. $\psi_+(E', \vec{R}) = \psi_{v+J+}(\vec{R})$ est la fonction propre associée. Enfin,

$$\langle \vec{\epsilon} | \vec{R} \rangle = \int d\{\vec{r}\} \Phi_{\vec{\epsilon}}(\{\vec{r}\}; \vec{R})^* H_{elec} \Phi_0(\{\vec{r}\}; \vec{R}) \quad (2.26)$$

représente l'interaction électronique entre la voie autoionisante et le continuum d'ionisation.

L'équation (2.22) est une équation intégral-différentielle, *non locale* à cause de la fonction $K(\vec{\epsilon}, E'; \vec{R}, \vec{R}')$ qui traduit le couplage entre les sous-espaces électroniques \mathbb{P} et \mathbb{Q} . C'est dans ce caractère non local que réside la complication du présent formalisme.

La fonction rovibrationnelle de l'état final $\psi_{v+J+}(\vec{R})$ peut être factorisée en une partie angulaire et une partie radiale, tandis que l'on peut développer la fonction $\tilde{\chi}_i(\vec{E}, \vec{R}')$ en ondes partielles. Cette séparation des variables radiale et angulaire permet d'obtenir les équations de Schrödinger purement radiales pour le mouvement nucléaire dans l'état initial et l'état final. Celle pour l'ion AB^+ est relativement simple :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + V_+(R) + \frac{\hbar^2}{2M} \frac{J^+(J^+ + 1)}{R^2} - E_{v^+J^+} \right) \chi_{v^+J^+}(R) = 0, \quad (2.27)$$

où M est la masse réduite des noyaux.

Pour obtenir une équation plus simple pour la fonction nucléaire de la voie d'entrée, on recourt à l'*approximation locale* qui est basée sur la condition d'égalité des nombres d'onde correspondant à l'état initial et à l'état final : $k_i^J(R) = k_f^{J^+}(R)$, avec

$$k_s^J(R)^2 = \frac{2M}{\hbar^2} [E_s - V_s(R)] - \frac{J(J+1)}{R^2}, \quad s = i, f. \quad (2.28)$$

Cette condition implique le principe de Frank-Condon de la transition verticale : $\epsilon = V_0(R) - V_+(R) \equiv \epsilon_{vt}$. Le mouvement nucléaire dans la voie d'entrée obéit alors à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + V_0(R) + \frac{\hbar^2}{2M} \frac{J(J+1)}{R^2} - \frac{i}{2}\Gamma(R) + \frac{1}{2\pi} \mathcal{P} \int d\epsilon \frac{\Gamma(R)}{\epsilon_{vt} - \epsilon} - E \right) \tilde{F}_i^J(E, R) = 0 \quad (2.29)$$

Dès lors la voie autoionisante est caractérisée par un potentiel effectif complexe

$$\tilde{V}_0(R) = V_0(R) + \frac{1}{2\pi} \mathcal{P} \int d\epsilon \frac{\Gamma(R)}{\epsilon_{vt} - \epsilon} - \frac{i}{2}\Gamma(R) \quad (2.30)$$

dont la partie imaginaire représente la largeur d'autoionisation $\Gamma(R)$, donnée par (2.5) avec $\epsilon = E - E_{v^+J^+}$, mesurant la perte de population de la voie d'entrée par ionisation. Le deuxième terme dans (2.30) apparaît comme un déplacement du niveau d'énergie de l'état initial dû au couplage avec le continuum d'ionisation.

Pour l'ionisation associative produisant un ion moléculaire dans un niveau rovibrationnel (v^+J^+), avec éjection d'un électron d'énergie $\bar{\epsilon} = E - E_{v^+J^+}$ et de moment angulaire l , le terme principal des éléments de la matrice de transition \mathbf{T} (Eq.(2.21)) est de la forme :

$$\begin{aligned} T_{fi} &\equiv T_{\bar{\epsilon}l,J}(E; v^+J^+) = C_{lJ^+J}(-i)^l \exp(i\sigma^l) \\ &\quad \times (i)^J \exp(i\bar{\eta}_i^J) \int dR \chi_{v^+J^+}(R) V_{\bar{\epsilon}l,0}(R) \tilde{F}_i^J(E, R) \\ &\quad i \equiv (E, J), \quad f \equiv (v^+J^+, \bar{\epsilon}l); \end{aligned} \quad (2.31)$$

qui représente notre interprétation de la relation (64) dans [13]. Ci-dessus C_{lJ^+J} est un facteur de couplage géométrique entre l'électron éjecté et l'ion moléculaire, décrivant la

conservation du moment angulaire total du système : $\vec{J} = \vec{J}^+ + \vec{l}$; σ^l désigne la phase de l'électron dans le potentiel coulombien de l'ion AB^+ .

La contribution de l'onde partielle J (de la voie d'entrée) à la section efficace d'ionisation associative est alors donnée par

$$\sigma_{v+J+,J}(E) = g_i \frac{4\pi^3}{k_i^2} \sum_l |T_{\bar{l},J}(E; v^+ J^+)|^2 \quad (2.32)$$

où g_i est le poids statistique de l'état autoionisant et k_i le vecteur d'onde du mouvement nucléaire dans la voie d'entrée.

L'intégration sur R (dans (2.31)) traduit la caractéristique de la description quantique : toutes les valeurs de R contribuent au processus d'ionisation. Néanmoins, les contributions principales à l'intégrale proviennent du voisinage des points R_i (intervalles finis), déterminés par (2.10), car la phase relative des mouvements nucléaires dans les potentiels $\tilde{V}_0(R)$ et $V_+(R)$ devient stationnaire en ces points.

Pour retrouver les expressions semi-classiques (à une phase constante près), on utilise des approximations pour la fonction d'onde $\bar{F}_i^J(E, R)$ et la phase $\bar{\eta}_i^J$ complexes du mouvement nucléaire dans le potentiel de la voie d'entrée. L'intégration sur R est, par ailleurs, à réaliser dans la condition de phase stationnaire.

Nous notons ici un point essentiel que nous retrouverons dans la méthode MQDT. L'amplitude d'autoionisation moléculaire est déterminée par l'élément matriciel

$$\int dR \chi_{v+J+}(R) V_{el,0}(R) \bar{F}_i^J(E, R) .$$

La transition $i \rightarrow f$ est d'autant plus probable que, premièrement, l'interaction électronique $V_{el,0}(R)$ a une valeur plus importante et, deuxièmement, le recouvrement des fonctions d'onde nucléaires dans l'état initial et l'état final est optimal. La condition nécessaire (non suffisante) pour satisfaire au deuxième critère, est que l'énergie totale E du système doit être supérieure à l'ordonnée du point de croisement de la courbe de potentiel de l'état autoionisant et de celle l'ion moléculaire dans le cas de la Fig. 2.3 (a).

La méthode du potentiel complexe vient d'être appliquée par Movre et Meyer [14] aux calculs de l'autoionisation du système collisionnel $He^*(2^3S) + H(1^2S)$. Le très bon accord théorie-expérience obtenu a servi comme un test positif des calculs *ab initio* tous électrons très précis. C'est pour l'instant le meilleur accord théorie-expérience qui existe. Ce travail n'était pas encore publié au moment où nous avons entrepris cette Thèse. Cela explique notre choix de la méthode MQDT.

2.3.2 La Méthode du Défaut Quantique Multi-voies

Nous proposons ici un exposé schématique de la théorie du défaut quantique multivoies. La méthode du défaut quantique est due à M.J. Seaton [15], [16] qui l'a développée pour décrire les états de Rydberg des atomes. Elle est ensuite étendue aux états de Rydberg des molécules par Fano [17], Herzberg et Jungen [18], Jungen et Atabek [19], Mies [20] et Jungen et Dill [21]. Greene *et al* [22] et Giusti-Suzor [7] ont généralisé la MQDT aux potentiels de longue portée autres que le potentiel de Coulomb. La méthode inclut aussi le traitement de la dissociation.

L'approche MQDT repose, avant tout, sur un concept collisionnel pour décrire une molécule diatomique AB : diffusion de l'électron de valence (Rydberg) moléculaire par le coeur ionique AB^+ ou collision des atomes neutres A et B . Le modèle de partenaires chargés ($AB^+ + e^-$), de distance relative r , fait allusion à la situation dans laquelle l'électron externe de la molécule évolue suffisamment loin des noyaux et de leur cortège électronique (r grand) et le système est alors décrit par des *voies d'ionisation*. Nous avons introduit dans ce modèle la notion de 'coeur moléculaire' qui, en fait, n'est valable qu'à petites distances internucléaires R . Aux 'énergies de collision' positives correspondent les états ionisés, tandis que pour des énergies négatives le système se trouve dans des états de Rydberg. Suivant que le coeur AB^+ est dans son état fondamental ou dans une configuration excitée $(AB^+)^*$, nous avons des états de Rydberg mono- ou di-excités dans le cas des dimères alcalins dont le coeur moléculaire comporte un électron beaucoup moins lié que les autres. Nous considérerons toujours les alcalins pour illustrer les idées. L'image de fragments neutres ($A+B$) correspond aux grandes distances internucléaires R et est représentée par des *voies de dissociation* auxquelles il faut corrélérer les états de Rydberg doublement excités. Cette description du dimère AB s'inscrit donc dans la *représentation adiabatique* de son hamiltonien électronique où celui-ci est diagonalisé séparément dans les sous-espaces de configurations électroniques mono- et di-excités.

Autant qu'elle tire profit des propriétés des séries de Rydberg atomiques, la méthode MQDT apparaît comme une généralisation de la théorie de diffusion aux énergies de collision négatives où l'électron de valence moléculaire devient effectivement un électron lié. Un aspect original de la MQDT est indubitablement le fait qu'elle unifie le traitement des états discrets et des états du continuum par le concept collisionnel des voies, caractérisé par le mouvement lié ou libre de la particule relative dans un potentiel de longue portée. Si le mouvement relatif est lié la voie est dite fermée, et s'il correspond à un état du continuum, la voie associée est ouverte. Mais les voies ouvertes et fermées ne sont distinguées, par la

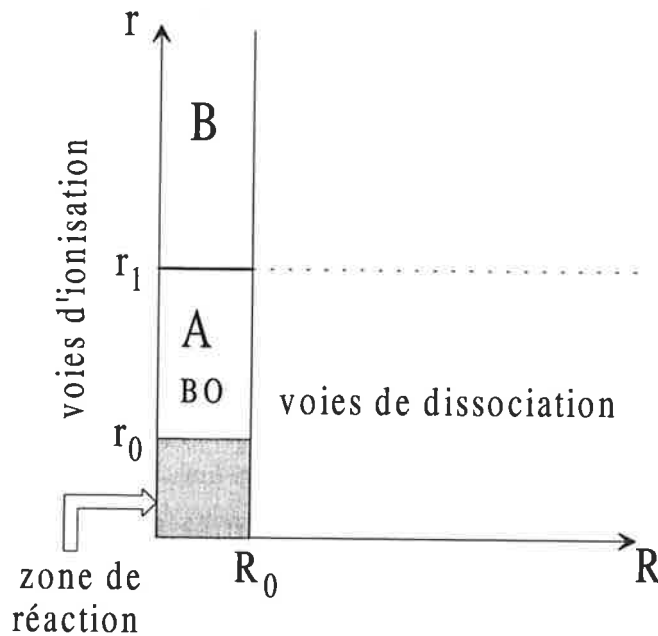


Figure 2.4: La configuration de l'espace (r, R) des coordonnées radiales pour le mouvement de l'électron externe et les noyaux, respectivement.

prise en compte des conditions asymptotiques, qu'à l'étape ultime du traitement où l'on définit une matrice de diffusion physique par élimination des voies fermées.

Utilisant un arsenal mathématique élaboré, la théorie MQDT se construit sur des idées physiques simples, s'appuyant sur la description détaillée du mouvement relatif des partenaires de collision dans un potentiel de longue portée, potentiel coulombien dans le cas de la diffusion $AB^+ + e^-$ ou potentiel moléculaire répulsif dans le cas de deux fragments neutres $A + B$. L'idée de base est la partition de l'espace de configuration (r, R) en zones distinctes correspondant à des situations physiques différentes. Dans la région du coeur ou 'zone de réaction', définie comme $(r < r_0, R < R_0)$, les constituants du complexe AB forment un ensemble indissocié où prévalent les interactions à plusieurs corps, en particulier les corrélations et échanges électroniques et les interactions entre différents degrés de liberté internes (rovibroniques). Cette zone correspond à des mouvements compliqués que la MQDT ne décrit pas explicitement. Ces interactions à courtes portée sont représentées de façon compacte par une *matrice de réaction* \mathbf{K} de dimension égale au nombre total N de *voies* (définies ci-dessous) impliqués dans le modèle. Les éléments de la matrice \mathbf{K} , qui

constituent les inconnues du problème, se présentent comme les conditions aux limites au bord de la zone de réaction permettant de déterminer la fonction d'onde du système dans les zones externes, disons ($r > r_0$, $R < R_0$) et ($r < r_1$, $R > R_0$), où agissent les potentiels de longue portée.

La notion du défaut quantique

Nous commençons par décrire le système ($AB^+ + e^-$) pour une distance internucléaire fixe R dans le cas d'une seule voie. Dans la zone externe ($r > r_0$), l'électron évolue dans un potentiel coulombien et sa fonction d'onde est *déphasée* par rapport à celle de l'atome d'hydrogène du fait de la diffusion par un potentiel à courte portée (interaction de courte portée avec les électrons de coeur). L'équation de Schrödinger radiale pour une onde partielle l dans un potentiel coulombien admet deux solutions linéairement indépendantes $f_l(r)$ et $g_l(r)$, respectivement régulière et irrégulière à l'origine et dont les expressions asymptotiques ($r \rightarrow \infty$) sont bien connues. La fonction d'onde radiale de l'électron peut s'écrire comme une combinaison linéaire des solutions $f_l(r)$ et $g_l(r)$:

$$\varphi_{r>r_0}(\epsilon) = f_l(\epsilon, r) \cos \delta(\epsilon) - g_l(\epsilon, r) \sin \delta(\epsilon) , \quad (2.33)$$

dont les coefficients contiennent le déphasage δ qui traduit les interactions subies dans la zone de réaction. Ci-dessus ϵ est 'l'énergie de collision', qui peut être positive ou négative. Dans le premier cas, la limite asymptotique de φ est de la forme

$$\varphi_{r \rightarrow \infty}(\epsilon > 0) = A(\epsilon) \sin(kr + \sigma_l + \delta(\epsilon)) , \quad (2.34)$$

où $k = \sqrt{2m_r\epsilon}$ est le vecteur d'onde pour le mouvement relatif et σ_l la phase due au potentiel coulombien; m_r désigne la masse réduite des partenaires de collision (AB^+ et e^-).

On définit la matrice de réaction \mathbf{K} (1×1 , pour une seule voie) comme le rapport des coefficients de la superposition (2.33) :

$$-\pi K(\epsilon) = \tan \delta(\epsilon) \quad (2.35)$$

La fonction d'onde (2.33) est définie pour $\epsilon > 0$ et $\epsilon < 0$: **c'est le traitement unifié des états liés et des états du continuum**. Dans le cas d'énergie négative, il est commode d'introduire le paramètre

$$\nu = \sqrt{-1/2\epsilon} \quad (2.36)$$

et on définit pour l'électron diffusé qui devient un électron lié, un *défaut quantique* μ par

$$\pi\mu(\epsilon) = \delta(\epsilon) \quad (2.37)$$

Connaissant la forme asymptotique de f_l et g_l pour $\epsilon < 0$:

$$f_l(\epsilon, r \rightarrow \infty) = a_1(r) \sin \pi(\nu - l)e^{\kappa r} - a_2(r) \cos \pi(\nu - l)e^{-\kappa r} \quad (2.38)$$

$$g_l(\epsilon, r \rightarrow \infty) = b_1(r) \cos \pi(\nu - l)e^{\kappa r} + b_2(r) \sin \pi(\nu - l)e^{-\kappa r} \quad (2.39)$$

où $\kappa = \sqrt{-2m_r\epsilon}$ et les coefficients dépendant de r contiennent tous les autres paramètres qui ne sont pas importants ici, l'application des conditions aux limites pour un état lié : $\varphi_{r \rightarrow \infty}(\epsilon < 0) = 0$ conduit à établir la relation

$$\nu(\epsilon) = n - \mu(\epsilon) , \quad (2.40)$$

n étant un entier et ν est appelé le *nombre quantique effectif*. La relation (2.36) donne alors le spectre de niveaux discrets des états de Rydberg :

$$\epsilon_n = -\frac{1}{2(n - \mu_l)^2} , \quad (2.41)$$

le défaut quantique étant différent selon la valeur du nombre quantique orbital l .

Si l'approche 'défaut quantique' a un sens, μ est indépendant de l'énergie ou, de façon équivalente, indépendant de l'entier n pour une série de Rydberg l donnée. Par ailleurs, μ est une fonction paramétrique de la distance internucléaire R vérifiant la relation analogue à la formule de Rydberg atomique :

$$U_n^{(l)}(R) = U_+(R) - \frac{1}{2(n - \mu_l(R))^2} \quad (2.42)$$

où $U_+(R)$ est la courbe de potentiel de l'ion AB^+ et $U_n^{(l)}(R)$ celle d'un état de Rydberg moléculaire.

Donc si l'on peut déterminer μ pour des états de Rydberg peu excités à partir des courbes de potentiel, on peut en déduire les énergies des états de Rydberg plus excités et, par extrapolation, le déphasage $\delta_l = \pi\mu_l$ des états du continuum. C'est ce que nous ferons par la suite. Connaissant le défaut quantique, les relations (2.33), (2.38) et (2.39) nous donnent la fonction d'onde radiale pour $r > r_0$.

Le problème multi-voies

Nous commençons par considérer le mouvement des électrons seul et définir des *voies électroniques* par un état électronique $n\lambda_c$ du coeur ionique (λ_c désigne la symétrie de celui-ci) et les nombres quantiques angulaires (l, m) de l'électron externe. Contrairement

au cas atomique où il est parfaitement défini, le moment angulaire orbital \vec{l} (de module l) de l'électron de Rydberg moléculaire a un sens plutôt ambigu. Il est défini, par rapport au centre de masse du coeur moléculaire, sans que l (ni m) ne soit un bon nombre quantique [23]. Il existe cependant une similitude par rapport à un atome tant que l'électron reste éloigné du coeur, c-à-d, tant que le modèle à un centre reste valable. On considère alors la projection de \vec{l} sur un système de coordonnées fixe dans l'espace puisque le coeur moléculaire se présente comme une charge ponctuelle. Plus généralement dans le cas d'une molécule, la symétrie sphérique est brisée, elle est réduite à la symétrie axiale, par rapport à l'axe des noyaux. Est alors constante du mouvement la projection Λ sur l'axe internucléaire du moment angulaire électronique total, Λ étant la valeur absolue de la somme algébrique de λ_c et m . On considère par conséquent la symétrie moléculaire $^{2S+1}\Lambda_{u/g}$, qui mélange les différentes valeurs de l , à cause du champ non central du coeur ionique auquel est soumis l'électron externe et de l'interaction de celui-ci avec les électrons de coeur. A titre d'illustration, nous allons considérer deux voies électroniques de la molécule Na_2 , respectivement représentées par deux séries de Rydberg p et f ($l = 1, 3$) convergeant vers l'état fondamental $X^2\Sigma_g^+$ de l'ion Na_2^+ et les premiers états des séries doublement excitées convergeant vers des configurations excitées $n\lambda_c^*$ du coeur $(Na_2^+)^*$:

$$\begin{array}{ll}
 X^2\Sigma_g^+ + \epsilon p(m = 0) & {}^3\Sigma_u^+ \\
 X^2\Sigma_g^+ + \epsilon f(m = 0) & {}^3\Sigma_u^+ \\
 \{Q_j; j = 1, \dots, 5\} & {}^3\Pi_u
 \end{array}$$

On verra au chapitre 5 que les états de Rydberg simplement excités, que l'on désigne par $\mathcal{P}_n^{(l)}$, interagissent avec les états doublement excités Q_j (j numérote l'ordre d'énergie) et que l'élément de matrice de l'hamiltonien électronique entre un état de Rydberg de nombre quantique effectif $n - \mu_l$ et un état Q_j vérifie une loi d'échelle :

$$\langle \mathcal{P}_n^{(l)} | H_{elec} | Q_j \rangle = [n - \mu_l(R)]^{-3/2} \tilde{\mathcal{V}}_{l,j}(R) \quad (2.43)$$

où la quantité $\tilde{\mathcal{V}}_{l,j}(R)$ est indépendante de l'énergie ou de l'entier n , comme le défaut quantique.

On peut donc, par extrapolation de $\tilde{\mathcal{V}}_{l,j}(R)$, évaluer l'interaction électronique entre un état doublement excité autoionisant avec le continuum $AB^+ + e^-$ et définir une largeur de l'état autoionisant

$$\Gamma_j(R) = 2\pi\rho(\bar{\epsilon}) \sum_l \tilde{\mathcal{V}}_{l,j}(R) \quad (2.44)$$

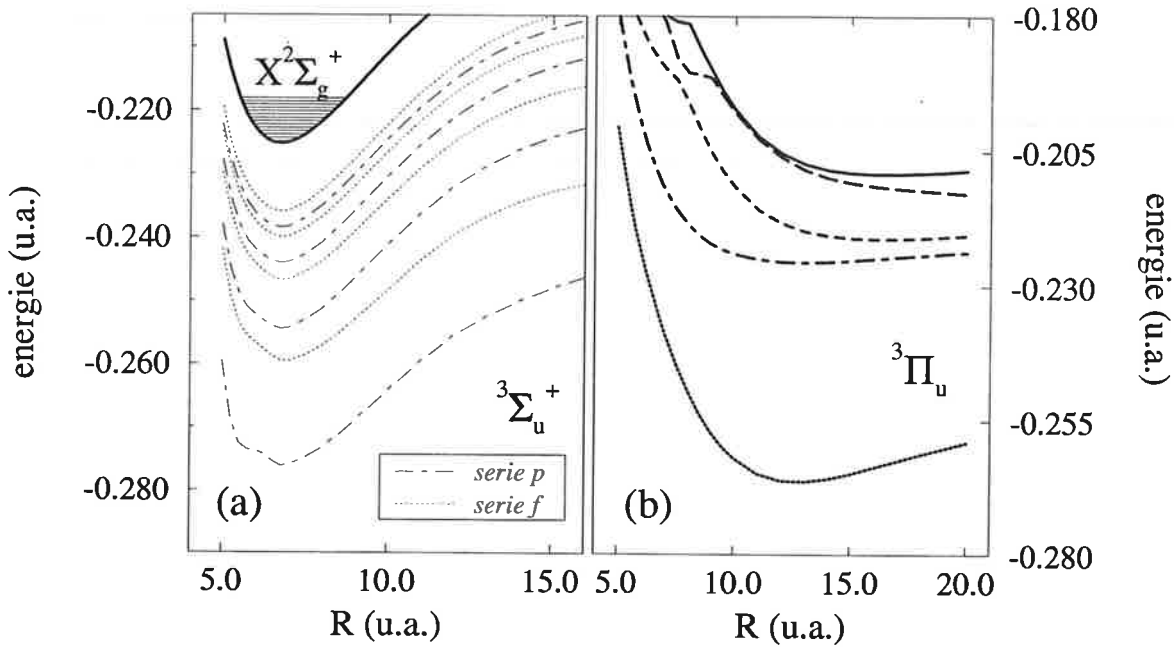


Figure 2.5: (a) Deux séries de Rydberg p (ligne point-tirée) et f (en pointillé) de la symétrie ${}^3\Sigma_u^+$ de Na_2 , convergeant vers l'état fondamental de l'ion Na_2^+ . (b) Les premiers états doublement excités Q_j de la symétrie moléculaire ${}^3\Pi_u$.

pour décrire le phénomène d'autoionisation moléculaire pour une distance internucléaire R donnée (cf. § 2.1). Ci-dessus, $\rho(\vec{\epsilon})$ est la densité d'états ionisés définie par la relation de normalisation de la fonction d'onde de l'électron libre :

$$\int d\vec{\epsilon} |\phi_{\vec{\epsilon}}\rangle \rho(\vec{\epsilon}) \langle \phi_{\vec{\epsilon}}| = 1 \quad (2.45)$$

Généralisation au mouvement des noyaux

Dans ce qui suit l'accent est mis sur la base utilisée pour représenter le système lorsque l'électron se déplace dans l'espace unidimensionnel associé à sa coordonnée radiale. Pour simplifier, dans toute la suite de l'exposé on néglige le mouvement de rotation des noyaux et on considère que le coeur AB^+ est dans **un état électronique donné** auquel on ne fera pas référence explicite. La fonction angulaire de l'électron externe sera représentée par une harmonique sphérique $Y_{lm}(\hat{\omega})$, l et m étant ses nombres quantiques angulaires.

Pour le système $AB^+ + e^-$ on définit des *voies d'ionisation* (i) en spécifiant un état de

vibration des noyaux en termes de nombres quantiques (v^+ ou v , voir la suite) appropriés au schéma de couplage entre l'électron externe et le coeur AB^+ . Les valeurs données de (l, m) complètent la caractérisation d'une voie. Il faut adopter une représentation qui décrit ce couplage et dans laquelle on écrit la fonction d'onde de la voie. Quand l'électron voyage dans une région éloignée du coeur ($r > r_1$), appelée ici zone B , il *se découple* du mouvement des noyaux avec lesquels il n'échange ni énergie ni moment angulaire. Dans ces conditions, la base adéquate pour le développement de la fonction propre du système d'énergie E est la base des états propres de vibration $\{|v^+\rangle\}$ (fonctions propres $\chi_{v^+}(R)$) d'énergies propres E_{v^+} ($i \equiv v^+$) de l'ion moléculaire. Et la voie i est défini par un niveau vibrationnel v^+ de l'ion et les nombres quantiques l et m associés à l'électron externe dont l'énergie ϵ_{v^+} donnée par $\epsilon_{v^+} = E - E_{v^+}$ varie librement avec l'énergie totale E . La fonction d'onde représentative de cette voie s'écrit

$$\psi_{v^+}^B(\vec{r}; R) = \chi_{v^+}(R) Y_{lm}(\hat{\omega}) \left[f^{(l)}(\epsilon_{v^+}, r) \cos \pi \bar{\mu}_{v^+} - g^{(l)}(\epsilon_{v^+}, r) \sin \pi \bar{\mu}_{v^+} \right],$$

$$r \geq r_1 \quad (2.46)$$

où $\bar{\mu}_{v^+}$ représente un défaut quantique effectif *dépendant de l'énergie totale E* .

Lorsque l'électron s'approche du coeur tout en restant à l'extérieur de la zone de réaction, soit dans la zone A ($r_0 < r < r_1$), il devient couplé à la vibration des noyaux et doit être décrit dans un référentiel lié à la molécule. La représentation adaptée à ce schéma de couplage correspond à la base des états vibrationnels $\{|v\rangle\}$ de la molécule neutre dans un état de Rydberg. Par ailleurs, dans cette région l'électron est fortement accéléré par le potentiel attractif de l'ion AB^+ et son mouvement devient beaucoup plus rapide que le mouvement nucléaire. L'approximation de Born-Oppenheimer est alors localement valable et le paramètre μ dans (2.46) s'identifie ici au **défaut quantique électronique**, fonction paramétrique de la distance internucléaire R : $\mu_l(R)$. Celui-ci vérifie alors la formule de Rydberg du type (2.42) le reliant aux courbes de potentiel de la molécule de Rydberg AB^* déterminées à noyaux fixes. Dans cette zone A , à cause de la forte attraction coulombienne de la part de l'ion, l'énergie cinétique locale de l'électron de Rydberg est très grande devant son énergie cinétique asymptotique ϵ , si bien que $\mu_l(R)$ est **indépendant de ϵ** . La voie d'ionisation est dans cette zone de Born-Oppenheimer représentée par les fonctions de base

$$\psi_v^A(\vec{r}; R) = \chi_v(R) Y_{lm}(\hat{\omega}) \left[f^{(l)}(\epsilon, r) \cos \pi \mu_l(R) - g^{(l)}(\epsilon, r) \sin \pi \mu_l(R) \right],$$

$$r_0 \leq r \leq r_1 \quad (2.47)$$

Malgré la remarque précédente, la base $\{\chi_v(R)\}$ représente ici une base générale. Elle peut être engendrée aussi bien par les fonctions vibrationnelles χ_v de la molécule neutre dans

un état de Rydberg donné, que par les fonctions vibrationnelles χ_{v^+} de l'ion moléculaire. Nous pouvons choisir dans la suite les fonctions χ_{v^+} pourvu que nous tenions compte de la dépendance du défaut quantique vis à vis de la distance internucléaire. En effet, nous nous intéressons aux états de Rydberg qui sont vibrationnellement autoionisants, c-à-d, des états de Rydberg élevés, et nous pouvons ainsi supposer que les fonctions vibrationnelles χ_v correspondantes sont similaires à ceux de l'ion. Par ailleurs, nous 'adiabatisons' dans notre modèle les états de Rydberg les plus bas.

Enfin, lorsque l'électron pénètre dans la zone de réaction, toutes les voies (au nombre N pour fixer les idées) sont couplées. On ne traite pas explicitement cette zone de réaction et on traduit ce couplage multivoies par une matrice de réaction \mathbf{K} de dimension N , diagonalisable et de valeurs propres $\tan \pi \mu_\alpha$, représentant les interactions à courte portée. Ce qui conduit à définir les voies propres, d'indices α , du Hamiltonien de courte portée et identifier les défauts quantiques propres μ_α aux défauts quantiques électroniques $\mu_\alpha \equiv \mu_l(R)$. Chaque voie propre α correspond à un mélange de niveaux de vibration. La diagonalisation met en jeu des vecteurs propres $U_{v^+\alpha}$:

$$K_{v^+v'^+} = \sum_{\alpha} U_{v^+\alpha} \tan \pi \mu_\alpha U_{\alpha v'^+}^t, \quad (2.48)$$

qui sont en fait les éléments d'une matrice de transformation unitaire \mathbf{U} réalisant le changement de repère ('frame transformation') entre la base des voies d'ionisation v^+ et la base des voies propres α de l'interaction à courte portée. Cette dernière base correspond à la représentation de Born-Oppenheimer : $\{|\alpha\rangle\} \equiv \{|R\rangle\}$.

La forte attraction coulombienne dans la zone interne A permet de négliger localement les espacements entre les seuils d'ionisation E_{v^+} et donc de faire usage de $\epsilon_{v^+} \approx \epsilon'_{v^+} = \epsilon$ pour garder les mêmes fonctions $f^{(l)}$ et $g^{(l)}$ dans les différentes voies d'ionisation v^+ . Ce qui permet de développer la fonction de base des voies propres sur la base $\{|v^+\rangle\}$:

$$\psi_{\alpha}(\vec{r}; R) = \sum_{v^+} \chi_{v^+}(R) Y_{lm}(\hat{\omega}) \left[\mathbb{C}_{v^+\alpha} f^{(l)}(\epsilon, r) - \mathbb{S}_{v^+\alpha} g^{(l)}(\epsilon, r) \right] \quad (2.49)$$

avec

$$\begin{aligned} \mathbb{C}_{v^+\alpha} &= \sum_{v'^+} U_{v'^+\alpha} \langle v^+ | \cos \pi \mu_l(R) | v'^+ \rangle \\ \mathbb{S}_{v^+\alpha} &= \sum_{v'^+} U_{v'^+\alpha} \langle v^+ | \sin \pi \mu_l(R) | v'^+ \rangle \end{aligned} \quad (2.50)$$

Ces coefficients sont nuls si le défaut quantique ne dépend pas de R .

Les fonctions d'onde (2.47) et (2.49) ont une interprétation physique simple : tant que l'électron externe voyage dans la zone A , il reste couplé au coeur AB^+ et sa fonction d'onde

radiale est une combinaison linéaire des fonctions coulombiennes f et g avec des *coefficients dépendants de R* , conformément à la représentation de Born-Oppenheimer. Loin du coeur il 'voit' un ion moléculaire en vibration dont il est découplé. Les coefficients de la combinaison linéaire de f et g sont alors *indépendants de R et dépendent de v^+* .

La fonction propre du système d'énergie E s'écrit à l'extérieur de la zone de réaction comme

$$\Psi_{r>r_0}(E) = \sum_{\alpha} A_{\alpha}(E)\psi_{\alpha} \quad (2.51)$$

Le traitement à deux étapes : introduction des voies de dissociation

Le traitement à deux étapes proposé par A. Giusti-Suzor [7] permet d'introduire explicitement les voies de dissociation (d) dans le formalisme, lesquelles représentent un état du continuum pour le mouvement des noyaux dans un potentiel moléculaire répulsif U_d .

Ce traitement consiste en la partition du Hamiltonien du système comme $H = H_0 + V$ où H_0 inclut les potentiels de longue portée et les interactions à courte portée au sein d'une voie électronique (sensibilité de l'électron externe au mouvement des noyaux) et l'opérateur V décrit les interactions à courte portée entre des voies électroniques différentes. Dans le formalisme de Giusti l'action de V est simplement représentée par une phase η_{α} (définie par (2.58)) qui s'ajoute au défaut quantique ($\times\pi$) considéré jusqu'à présent. La généralisation de (2.49) à l'inclusion de voies de dissociation donne la fonction propre d'énergie E du système, développée dans la base des voies de fragmentation $\{|v^+\}$:

$$\begin{aligned} \Psi(E) = \sum_{v^+} \chi_{v^+}(R) \sum_{\alpha} \sum_{lm} \int Y_{lm}(\hat{\omega}) d\hat{\omega} [C_{v^+\alpha} f^{(l)}(\epsilon, r) - S_{v^+\alpha} g^{(l)}(\epsilon, r)] A_{\alpha}(E) \\ + \sum_d |Q_d\rangle \sum_{\alpha} [C_{d\alpha} F_d(E, R) - S_{d\alpha} G_d(E, R)] A_{\alpha}(E) , \end{aligned} \quad (2.52)$$

$$r > r_0, \quad R > R_0 ,$$

$$C_{v^+\alpha} = \sum_v \langle v|\alpha\rangle \int dR \chi_{v^+}(R) \cos[\pi\mu_l(R) + \eta_{\alpha}] \chi_v(R) \quad (2.53)$$

$$C_{d\alpha} = \langle d|\alpha\rangle \cos \eta_{\alpha} \quad (2.54)$$

$$S_{v^+\alpha} = \sum_v \langle v|\alpha\rangle \int dR \chi_{v^+}(R) \sin[\pi\mu_l(R) + \eta_{\alpha}] \chi_v(R) \quad (2.55)$$

$$\mathbb{S}_{d\alpha} = \langle d|\alpha \rangle \sin \eta_\alpha \quad (2.56)$$

Dans (2.52) $|Q_d\rangle$ désigne un état électronique répulsif d'énergie U_d . $F_d(E, R)$ et $G_d(E, R)$ sont les deux solutions indépendantes de l'équation de Schrödinger radiale dans le potentiel U_d , respectivement régulière et irrégulière à l'origine. Dans les expressions (2.53)–(2.56) interviennent *deux matrices de transformation unitaire* (que nous avons précédemment désigné par \mathbf{U}). L'une réalise le changement de base des voies d'ionisation, en projetant les états vibrationnels $|v^+\rangle$ et $|v\rangle$ sur la base de Born-Oppenheimer $\{|R\rangle\}$. Ce qui définit les fonctions vibrationnelles $\chi_{v^+}(R) = \langle R|v^+\rangle$ et $\chi_v(R) = \langle R|v\rangle$. La matrice de transformation qui diagonalise l'interaction entre voies électroniques (voir (2.59)), dont les éléments sont représentés par $\langle v|\alpha\rangle$ et $\langle d|\alpha\rangle$, projette les fonctions des voies propres (α) sur la base $\{|v\rangle\}$ des voies d'ionisation et sur celle des voies de dissociation, $\{|d\rangle\}$. Nous donnons dans ce qui suit l'interprétation des coefficients, (2.53)–(2.56), qui résultent de la procédure du changement de repère ('frame transformation') permettant de connecter les différentes bases considérées.

Les interactions entre voies

Nous considérons d'abord les interactions entre voies d'ionisation. Elles résultent de l'influence de la vibration des noyaux sur le mouvement de l'électron externe. Ce couplage électron-coeur ionique se traduit par les interactions vibroniques *non-adiabatiques* entre les voies vibrationnelles, responsables de l'*autoionisation vibrationnelle*. On peut les représenter par une *matrice de réaction vibrationnelle* en utilisant la technique de transformation de bases (cf. (2.48)) :

$$\tilde{K}_{v+v} = \int dR \chi_{v^+}(R) \tan \pi \mu_l(R) \chi_v(R) , \quad (2.57)$$

dans la représentation de Born-Oppenheimer $\alpha \equiv R$ (déjà mentionné plus haut), d'où l'intégrale sur R .

Grâce à la technique de 'frame transformation' la MQDT tient compte de l'effet non Born-Oppenheimer : sensibilité de l'électron externe au mouvement des noyaux traduite par la variation du défaut quantique avec R , en évitant d'introduire l'opérateur radial non-adiabatique.

Par ailleurs, il existe des interactions entre deux types de voies différents, c'est l'interaction *électronique* Rydberg-valence entre une voie d'ionisation et une voie de dis-

sociation. On définit pour ces interactions une *matrice de réaction électronique* par

$$K_{v+d}^{elec} = \sum_{\alpha} \langle v^+ | \alpha \rangle \tan \eta_{\alpha} \langle \alpha | d \rangle$$

$$\propto \int dR \chi_{v^+}(R) \tilde{V}_{l,d}(R) F_d(E, R) \quad (2.58)$$

Le paramètre η_{α} est celui qui figure dans les relations (2.53)–(2.56) et $\tilde{V}_{l,d}(R)$ signifie l'élément d'interaction électronique entre une série de Rydberg l et l'état dissociatif d , donné par (5.9). La forme diagonale de (2.58) s'écrit

$$\sum_{v+d} \langle \alpha | v^+ \rangle K_{v+d}^{elec} \langle d | \alpha \rangle = \tan \eta_{\alpha} \quad (2.59)$$

Dans les définitions (2.57), (2.58) nous ne nous sommes pas souciés de l'existence éventuelle d'un facteur qui provient du choix des fonctions radiales considérées pour l'électron externe.

Ces deux types d'interaction entre voies représentés par les matrices de réaction partielles $\tilde{\mathbf{K}}$ et \mathbf{K}^{elec} ont été regroupés par les éléments de matrice de transformation de base $\mathbf{C}_{i\alpha}$ et $\mathbf{S}_{i\alpha}$ ($i = v^+$ ou d) donnés par les relations (2.53)–(2.56). A partir de ces éléments matriciels on peut définir la *matrice de réaction généralisée* ($N \times N$) \mathbf{K} par

$$K_{v+v} = \sum_{\alpha} \mathbf{S}_{v+\alpha} (\mathbf{C}^{-1})_{\alpha v}$$

$$K_{v+d} = \sum_{\alpha} \mathbf{S}_{v+\alpha} (\mathbf{C}^{-1})_{\alpha d} \quad (2.60)$$

où N est le nombre total de voies considérées, ouvertes et fermées. A la matrice \mathbf{K} est associée la *matrice de diffusion généralisée* χ ($N \times N$) :

$$\chi = (1 + i\mathbf{K})(1 - i\mathbf{K})^{-1} = (\mathbf{C} + i\mathbf{S})(\mathbf{C} - i\mathbf{S})^{-1} \quad (2.61)$$

Construction de la matrice de diffusion physique S : élimination des voies fermées

Dans notre problème l'effet de la rotation nucléaire, représentée par le terme de barrière centrifuge $L(L+1)/R^2$ (où l'onde partielle L correspond au moment orbital des noyaux), est approximativement traduit par une translation 'verticale' par bloc du puits de potentiel de l'ion AB^+ . Par ailleurs, nous ne considérons que les voies de dissociation ouvertes. Nous verrons par conséquent que les voies fermées correspondent aux niveaux vibrationnels des états de Rydberg de la molécule simplement excitée AB^* , d'énergies E_v supérieures à l'énergie totale E considérée.

Pour obtenir la matrice de diffusion physique \mathbf{S} définie dans l'espace des voies ouvertes seules, nous suivons la démarche de Seaton [24]. La méthode consiste en une partition de χ en blocs associés aux sous-espaces des voies ouvertes (o) et des voies fermées (c) :

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{oo} & \chi_{oc} \\ \chi_{co} & \chi_{cc} \end{pmatrix}. \quad (2.62)$$

Connaissant la forme asymptotique des fonctions radiales (fonctions exponentielles de r , cf. (2.38) et (2.39)) correspondant aux voies fermées, imposer leur convergence dans la limite $r \rightarrow \infty$ conduit à définir \mathbf{S} comme une contraction de χ :

$$\mathbf{S}(E) = \chi_{oo} - \chi_{oc}(\chi_{cc} - e^{-2i\pi\nu})^{-1}\chi_{co}, \quad (2.63)$$

de dimension égale au nombre N_0 de voies ouvertes pour une énergie totale E du système. ν est la matrice diagonale $N_c \times N_c$ définie dans le sous-espace des voies d'ionisation fermées, dont les éléments sont donnés par (2.36).

La matrice entre parenthèses dans (2.63) est singulière pour chacune des racines de l'équation déterminantale

$$\left| \chi_{cc} - e^{-2i\pi\nu} \right| = 0 \quad (2.64)$$

qui détermine les seuils d'ionisation fermés $E_v (> E)$ par

$$\nu_v = \{2(E_v - E)\}^{-1/2}, \quad (2.65)$$

correspondant aux niveaux vibrationnels des états de Rydberg, situés au-dessus de l'énergie E considérée. Les éléments de la matrice \mathbf{S} varient rapidement avec l'énergie au voisinage des pôles dans (2.63), donnant naissance à des *résonances de Rydberg* décrites au § 2.1.

LA PREMIÈRE APPLICATION DE LA MÉTHODE MQDT AU TRAITEMENT DE L'IONISATION ASSOCIATIVE

Urbain *et al* [25] furent les premiers auteurs à appliquer la méthode MQDT à l'ionisation associative pour interpréter l'expérience de Poulaerts *et al* (1978) [26] à Louvain-la-Neuve, laquelle avait mesuré la section efficace de la réaction :



La dynamique à longue distance est compliquée par les croisements de la courbe de potentiel ionique $H^+ - H^-$ avec celles des états covalents corrélés à $H(1s) + H(n = 2, 3, 4)$,

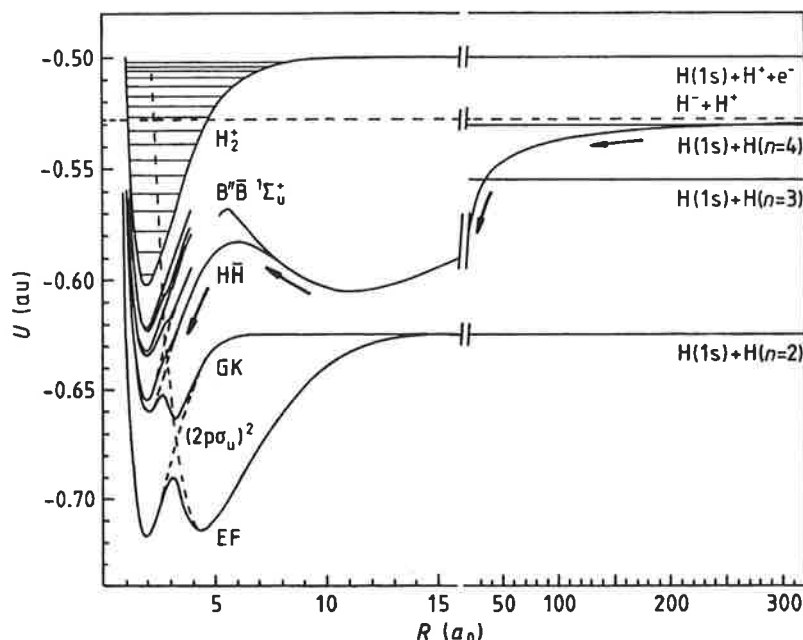


Figure 2.6: Les courbes de potentiel de H_2 et H_2^+ qui jouent un rôle dans la réaction (2.66). A gauche : les courbes adiabatiques de Wolniewicz et Dressler(1979). Les lettres représentent les états $^1\Sigma_g^+$. Les autres états sont précisés. Les courbes brisées montrent les états diabatiques. A droite : croisement de courbes entre l'état ionique et les états covalents. Les flèches indiquent le chemin principal suivi par la collision $H^+ - H^-$.

lors du parcours de la distance internucléaire dans le sens décroissant. La résolution des équations radiales couplées impliquant des configurations simplement et doublement excitées, qui se combinent pour former des états adiabatiques, montre qu'aux basses énergies considérées : $0.001 \leq E \leq 5$ eV le système évolue presque adiabatiquement dans la région intermédiaire, le long du chemin représenté par les flèches sur la Figure 2.6. Ce sont les états adiabatiques $H\bar{H}^1\Sigma_g^+$ et $B''\bar{B}^1\Sigma_u^+$ qui sont suivis jusqu'à l'entrée de la zone interne à $\approx 4 a_0$, le croisement évité à $\approx 11 a_0$ de la courbe ionique avec la courbe covalente se dissociant vers $H(1s) + H(n = 2)$ ayant été totalement évité. Dans la zone de réaction $R < 4 a_0$, où la représentation diabatique devient appropriée, l'état $H\bar{H}$ est dominé par la configuration simplement excitée ($1s\sigma_g 3d\sigma_g$) qui constitue principalement la voie d'entrée de la réaction. Cette configuration monoexcitée interagit avec le premier état doublement excité $(2p\sigma_u)^2$ de la même symétrie $^1\Sigma_g^+$, qui croise la courbe de l'état fondamental de l'ion

H_2^+ . C'est le mécanisme de l'autoionisation moléculaire.

Le traitement MQDT de Urbain *et al* de la réaction (2.66) utilise les défauts quantiques et les éléments matriciels du couplage électronique fournis par Wolniewicz et Dressler (1977, 1979). Deux séries de calculs de la section efficace du processus (2.66) ont été effectuées. La première inclut seulement deux voies associatives : la voie d'entrée $H\bar{H}(1s\sigma_g 3d\sigma_g)$ et l'état doublement excité $(2p\sigma_u)^2$, et seulement les voies d'ionisation ouvertes correspondant aux ondes partielles électroniques $l = s, d$ du continuum d'ionisation $(1s\sigma_g \epsilon l\sigma_g)$. Le second calcul introduit de nouvelles voies. Ce sont les états simplement excités qui représentent des voies ouvertes à énergie nulle à la dissociation en $H(1s) + H(nl)$ avec $n \leq 4$, et les voies d'ionisation fermées correspondant aux niveaux vibrationnels excités des états de Rydberg, situés au-dessus de l'énergie totale. La section efficace présente des résonances en présence des états de Rydberg pour lesquels la prédissociation prédomine l'autoionisation. Mais ces effets de résonances sont masqués par la sommation sur les ondes partielles correspondant au mouvement des noyaux. L'effet moyen reste visible : la section résultante est diminuée de 20% par rapport à celle donnée par le premier type de calcul. Cette réduction est aussi due à l'addition de nouvelles voies de dissociation (états simplement excités mentionnés plus haut). Les deux séries de calcul reproduisent la dépendance en énergie de la section efficace expérimentale, cf. Fig. 2.7, mais l'écart en valeur absolue reste important.

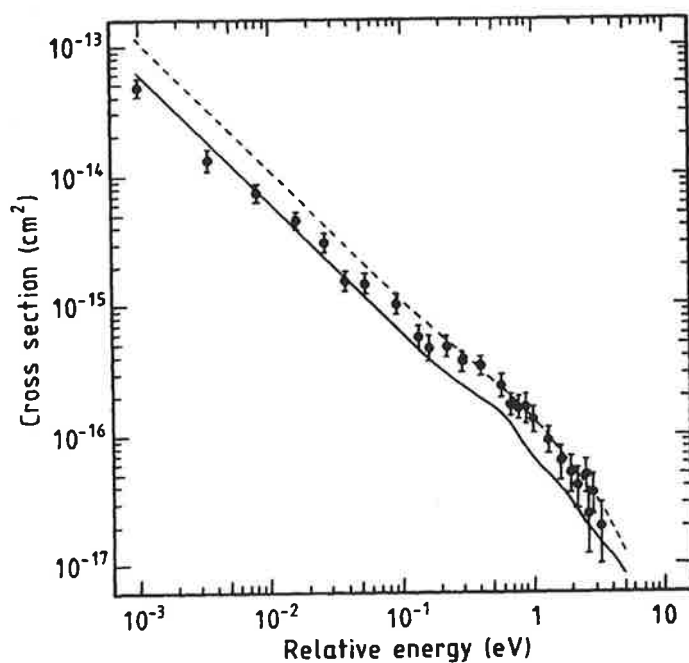
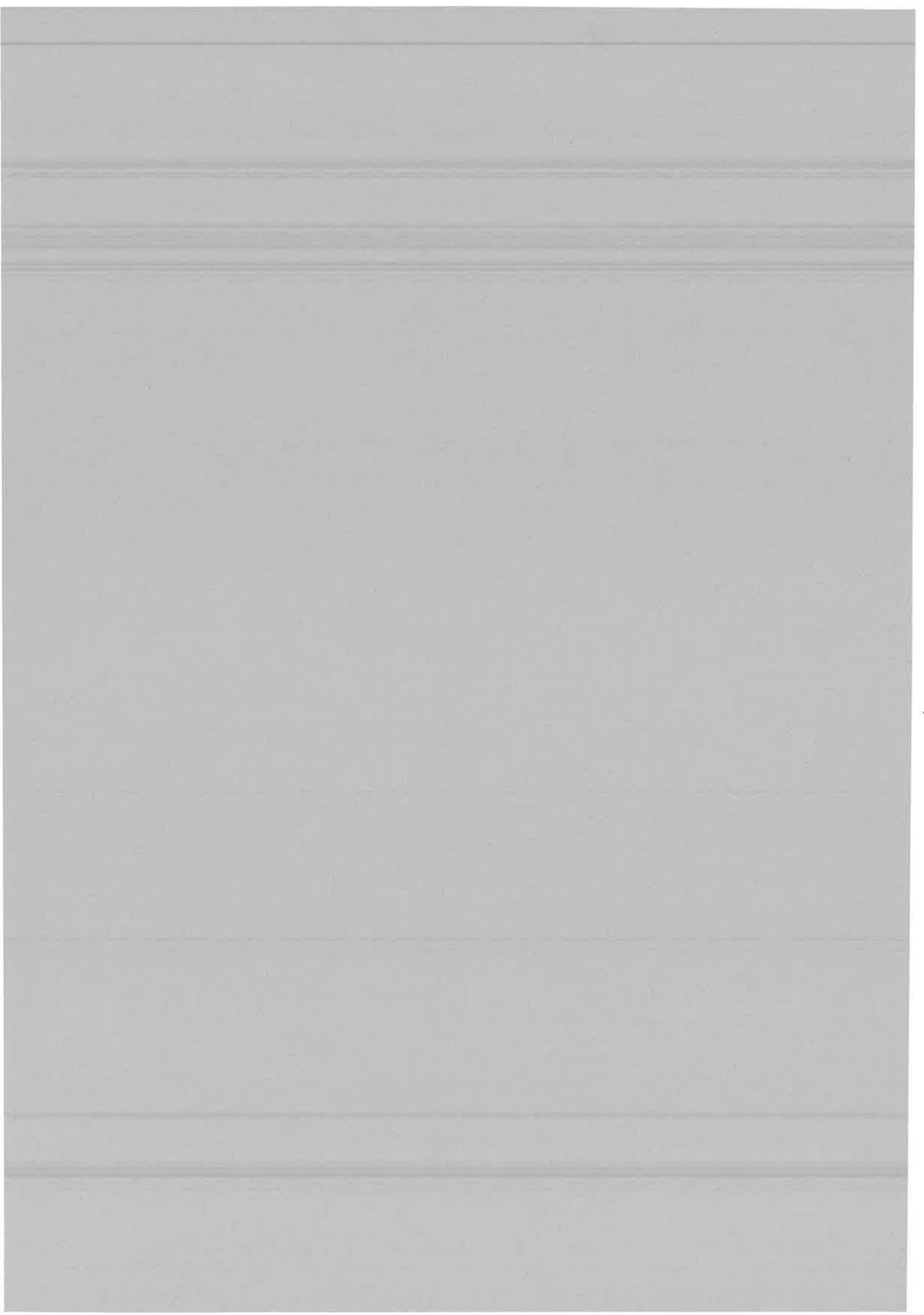
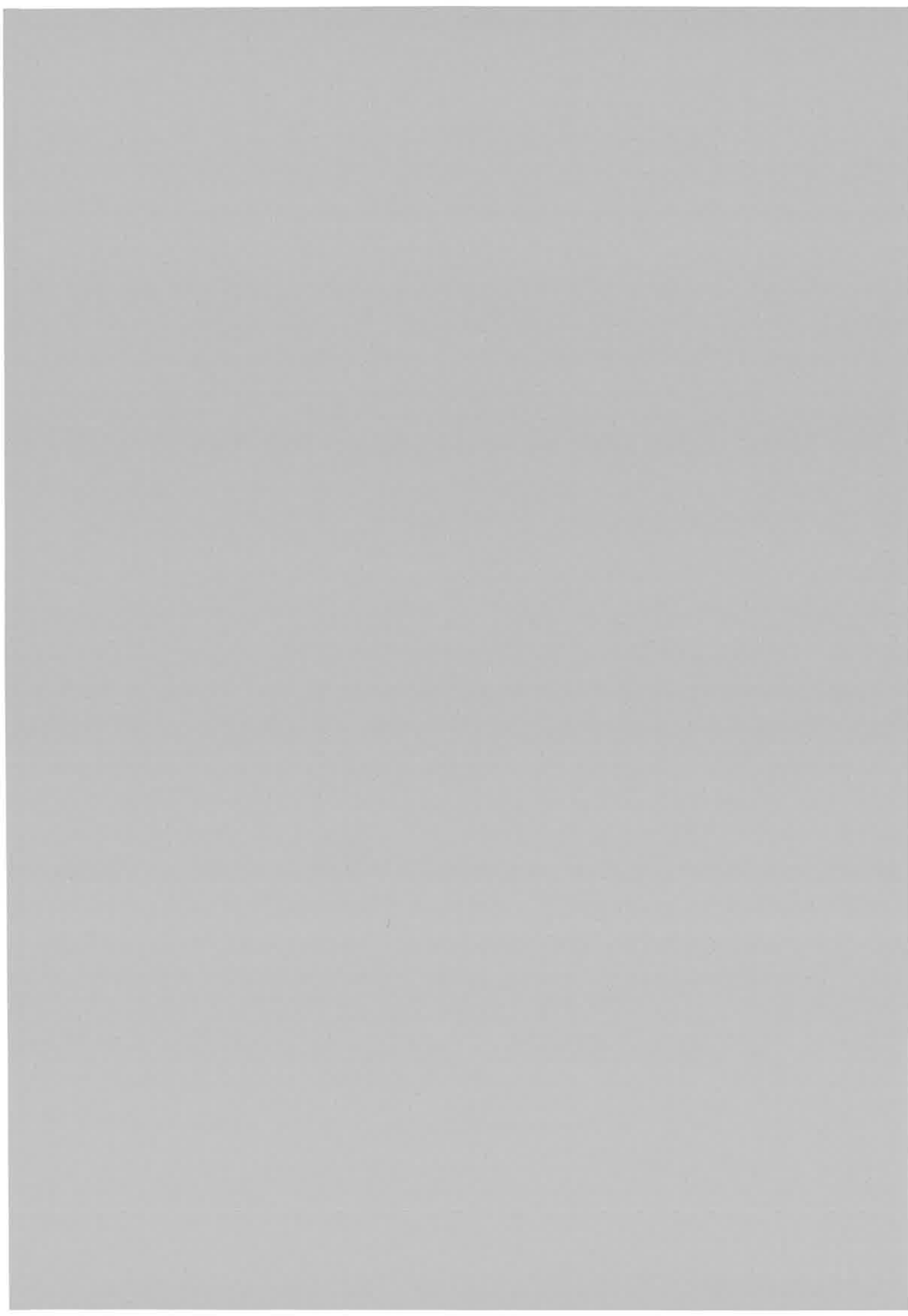


Figure 2.7: La section efficace totale de la réaction $H^+ + H^- \rightarrow H_2^+ + e^-$. Courbe en trait plein : calcul MQDT incluant les voies d'ionisation ouvertes et fermées. Courbe en ligne brisée : calcul MQDT avec les voies d'ionisation ouvertes seules. Points : résultats expérimentaux de Poulaerts *et al* (1978).





Chapitre 3

DESCRIPTION DES EXPERIENCES D'IONISATION ASSOCIATIVE ENTRE ATOMES DE SODIUM

Dans ce chapitre nous passons en revue les travaux expérimentaux des deux dernières décennies sur l'ionisation associative entre atomes de sodium excités par un rayonnement laser polarisé ou non. Les années 70 ont connu les expériences en cellule sur le sodium, réalisées par Klyucharev *et al* (1977) [27], Bearman et Leventhal (1978) [28], Kushawaha et Leventhal (1982) [29], et sur d'autres alcalins (K, Rb, Cs) par d'autres auteurs [30], [31], [32], [33] dont Klyucharev. Dans ces expériences, on mesure le taux de réaction k_{IA} (cm^3/s) et on en déduit la section efficace d'ionisation associative, connaissant la vitesse de collision moyenne ($\sigma_{IA} = k_{IA}/\bar{v}_c$). Plus tard, Huennekens et Gallagher (1983) [34] ont proposé une expérience dans laquelle la densité des partenaires de collision et leur distribution spatiale sont rigoureusement déterminées, libérant ainsi les mesures du taux de réaction des erreurs systématiques qui provenaient des hypothèses faites sur le volume d'interaction des atomes excités.

Dès le début des années 80, se développent les expériences en jets dans le but d'analyser l'influence de la vitesse relative et de l'état initial de la réaction sur le signal d'ions moléculaires observé. Les intérêts majeurs que présentent les jets sont les suivants : ces derniers restreignent le mouvement des atomes à un seul degré de liberté et permettent ainsi de les sélectionner en vitesse par effet Doppler, et la résolution de cette sélection en vitesse est d'autant meilleure que les jets sont collimatés, minimisant les vitesses atomiques transverses. Par ailleurs, dans les expériences avec deux jets, les partenaires de collision peuvent

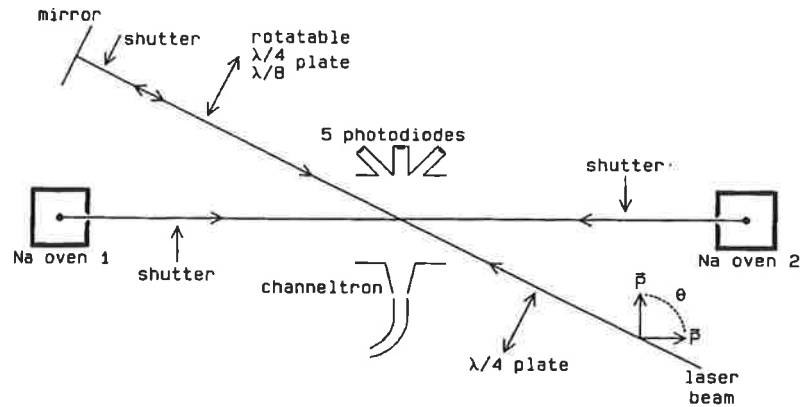


Figure 3.1: Une vue du dessus schématique du dispositif expérimental

être excités indépendamment par laser, du point de vue géométrique ou avec des lumières polarisées différemment. Cela permet une préparation des atomes dans des combinaisons différentes de sous-niveaux Zeeman.

3.1 Les Expériences du Groupe d'Utrecht : étude de la dépendance en polarisation et en vitesse du processus d'IA

Références : Meijer *et al* [35], [36], [37].

Le dispositif expérimental est schématisé dans la figure 3.1. Deux jets thermiques effusifs bien collimatés d'atomes de sodium disposés colinéairement se propagent en sens inverses et se croisent. Ils sont interceptés à 87° (cette valeur est choisie pour stabiliser la fréquence du rayonnement excitateur, détails dans [38]) par un faisceau lumineux issu d'un laser colorant accordable CW, accordé sur la composante hyperfine $F = 2 \rightarrow F' = 3$ de la transition atomique $Na(3s, ^2S_{1/2}) \rightarrow Na(3p, ^2P_{3/2})$. L'intersection non perpendiculaire de l'axe de propagation du laser avec les jets Na permet d'exploiter l'effet Doppler pour sélectionner en vitesse (voir plus loin) une certaine classe d'atomes (2) du jet 2 (on choisit les atomes (2) qui voient une fréquence incidente effective décalée vers le rouge). En réfléchissant le faisceau laser selon une incidence nulle sur un miroir, on sélectionne une classe atomique identique, (1), dans le jet 1 avec le rayonnement réfléchi. De cette manière, les populations (1) et (2) sont excitées indépendamment par les faisceaux laser direct et réfléchi, respectivement. En

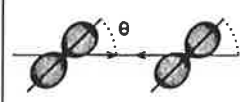
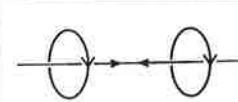
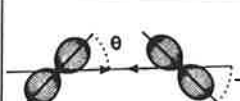

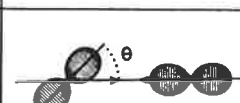
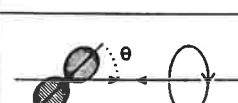
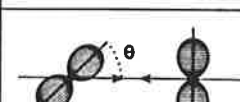
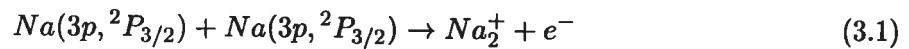
notations	schéma d'excitation	notations	schéma d'excitation
$\text{lin}(+\theta, +\theta)$		$\text{cir}^+(90^\circ, 90^\circ)$	
$\text{lin}(+\theta, -\theta)$		$[\text{cir}^+(90^\circ), \text{cir}^-(90^\circ)]$	
$\text{lin}(+\theta, 0^\circ)$		$[\text{lin}(+\theta), \text{cir}^+(90^\circ)]$	
$\text{lin}(+\theta, 90^\circ)$			

Tableau 3.1: Les schémas d'excitation réalisées dans les expériences présentées ici.

l'occurrence, par un jeu de lames 1/4 d'onde tournants, on peut réaliser une polarisation du laser réfléchi différente de celle du laser direct. Différents schémas d'excitation résultent alors des différentes combinaisons des polarisations des faisceaux laser direct et réfléchi : [linéaire(π), circulaire gauche(σ^+)], [linéaire(π), circulaire droite(σ^-)], etc.

L'angle de polarisation θ apparaissant dans le Tableau 3.1 est celui que font le vecteur de polarisation du rayonnement excitateur et le vecteur vitesse de collision \vec{v}_c (voir Chap. 4).

Ce dispositif expérimental donne lieu aux collisions 'tête à tête' interfaisceaux entre atomes de deux jets différents. Les ions Na_2^+ formés par la réaction



dans la région d'interaction jets atomiques-faisceaux laser sont extraits par un champ électrique de faible intensité (100 V/cm) et comptés par un détecteur de particules de courant élevé. Pour un schéma d'excitation donné, on mesure un taux de production d'ions que l'on analyse par le formalisme théorique de Nienhuis [39]. De l'analyse théorique de la dépendance en polarisation du signal d'ions observé pour le plus grand nombre de schémas d'excitation réalisables, on déduit l'efficacité relative des états initiaux de la réaction combinant les états magnétiques $|JM_J\rangle$ des deux atomes (Fig. 3.6).

Dans la réaction (3.1) on fait abstraction du niveau hyperfin $F'=3$ des partenaires de collision car dans la pratique les collisions entre atomes Na se produisent dans des conditions telles que le couplage de structure hyperfine peut être négligé devant les autres couplages pendant la durée de la collision; par conséquent, on considère la répartition de population dans le multiplet de structure fine $(^2P_{J=3/2}; JM_J)$.

Résultats des mesures

Les figures 3.2–3.5 présentent les mesures de la dépendance en polarisation du nombre d'ions Na_2^+ en unités arbitraires (signal d'ions), produits par la réaction (3.1), pour différents schémas d'excitation et pour quelques valeurs caractéristiques de la vitesse de collision moyenne \bar{v}_c . On observe sur la Fig. 3.2 une variation marquée du signal d'ions $I(\theta)$ avec l'angle de polarisation θ . C'est une variation symétrique par rapport à 90° où $I(\theta)$ atteint son minimum qui représente dans le cas extrême (à $\bar{v}_c = 1063$ m/s) 47% de la valeur maximale $I(\theta = 0^\circ)$. Pour les collisions interfaisceaux ($\bar{v}_c = 1063, 1600, 2318$ m/s), le contraste angulaire $[I(0^\circ) - I(90^\circ)]/I(0^\circ)$ diminue quand la vitesse augmente, avec un 'effet de plateau' du signal à $\bar{v}_c = 2316$ m/s.

A l'aide des schémas d'excitation $\text{lin}(+\theta, +\theta)$ et $\text{lin}(+\theta, -\theta)$ (Fig. 3.3 A et B), on mesure directement la dépendance en vitesse du terme de cohérence u (voir Appendice B) qui est proportionnel à la différence des signaux d'ions $I(+\theta, +\theta)$ et $I(+\theta, -\theta)$. On retrouve, à $\bar{v}_c = 1960$ m/s, le plateau autour de 90° du signal correspondant au schéma $\text{lin}(+\theta, +\theta)$ (Fig. 3.3 B). Ce plateau est absent pour le schéma $\text{lin}(+\theta, -\theta)$.

Il est assez surprenant de détecter un signal d'ions qui ne varie pratiquement pas avec l'angle de polarisation dans le schéma d'excitation $\text{lin}(+\theta, 90^\circ)$ (Fig. 3.4 A). Le signal mesuré avec le schéma $\text{lin}(+\theta, 0^\circ)$ ressemble à celui qui correspond aux schémas $\text{lin}(+\theta, \pm\theta)$, mais varie plus lentement 'aux bords' (de 0° à 30° et de 150° à 180°).

Le signal d'ions détecté dans le schéma d'excitation mixte $[\text{lin}(+\theta), \text{cir}^+(90^\circ)]$ entre -90° et $+90^\circ$ (Fig. 3.4) présente une faible asymétrie par rapport à 0° qui se déplace du côté négatif ($\theta < 0$) au côté positif ($\theta > 0$) quand la vitesse de collision passe de 910 à 2140 m/s.

Le signal d'ions mesuré dans l'expérience en simple jet (Fig. 3.5) avec le schéma d'excitation $\text{lin}(+\theta, +\theta)$ a un contraste angulaire $[I(0^\circ) - I(90^\circ)]/I(0^\circ)$ qui croît avec la vitesse de collision et tend vers une saturation à environ 420 m/s.

Les mesures de la dépendance en polarisation du signal d'ions (Figs. 3.2–3.5) sont analysées avec le formalisme de Nienhuis décrit dans l'Appendice B. Cela permet de déduire

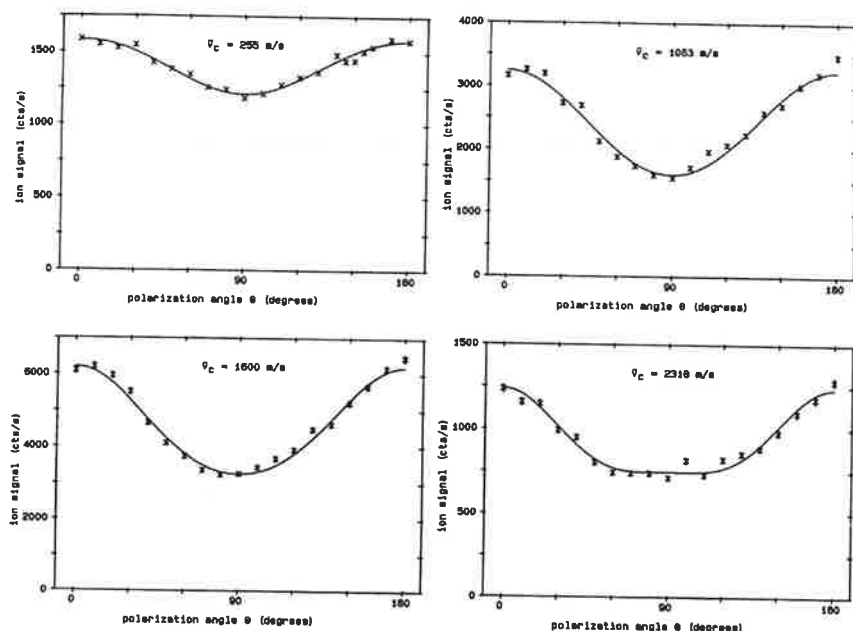


Figure 3.2: Mesures avec le schéma d'excitation $\text{lin}(+\theta, +\theta)$. Le signal d'ions à $\bar{v}_c = 255 \text{ m/s}$ résulte des collisions dans un seul jet, tandis que les trois autres sont produits par des collisions entre atomes de deux jets se propageant en sens inverses [35].

les sections efficaces partielles (Fig. 3.6)

$$\bar{\sigma}_{|m_A|, |m_B|} = \frac{1}{2}(\sigma_{m_A m_B} + \sigma_{m_A - m_B}) \quad (m_A, m_B > 0) \quad (3.2)$$

et des termes de cohérences, qui représentent respectivement les contributions diagonales $(m_A, m_B) = (m'_A, m'_B)$ et les contributions des cohérences $(m_A, m_B) \neq (m'_A, m'_B)$ des états initiaux de la réaction combinant les états magnétiques $|JM_J\rangle_A, |JM_J\rangle_B$ des deux atomes. On utilise les notations simplifiées : $m_A \equiv M_{J,A}$, $m_B \equiv M_{J,B}$. Les schémas d'excitation réalisés dans les expériences que nous considérons ici ne distinguent pas le signe de la projection M_J du moment angulaire J des atomes.

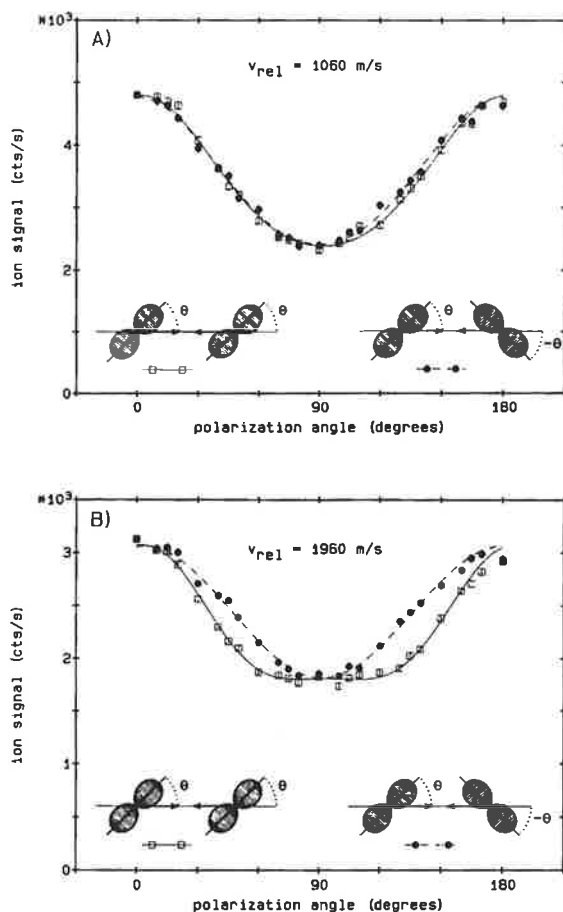


Figure 3.3: Le signal d'ions mesuré dans les expériences en jets se propageant en sens inverses [36], avec les schémas d'excitation $lin(+\theta, +\theta)$ et $lin(+\theta, -\theta)$ et pour deux valeurs différentes de la vitesse de collision moyenne. L'écart des deux courbes correspondant à ces deux schémas différents est proportionnel au terme de cohérence u dépendant de la vitesse de collision (voir Appendice B).

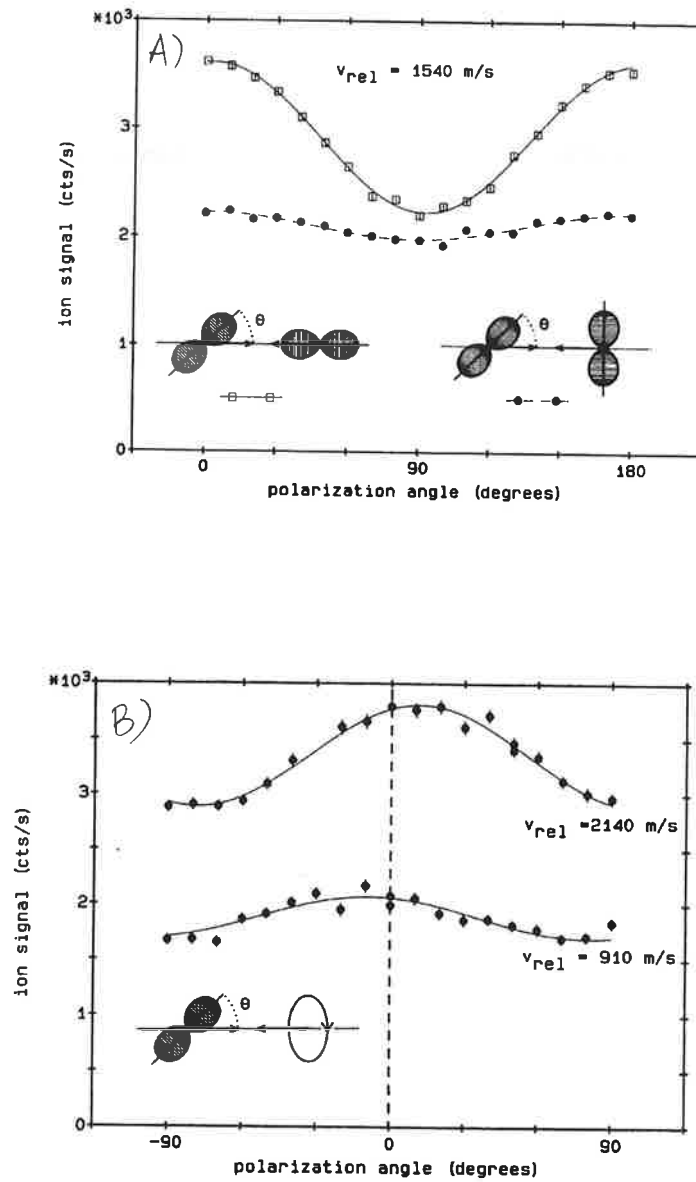


Figure 3.4: Le signal d'ions mesuré dans les expériences en jets se propageant en sens inverses [36], avec les schémas d'excitation $\text{lin}(+\theta, 0^\circ)$, $\text{lin}(+\theta, 90^\circ)$ et $[\text{lin}(+\theta), \text{cir}^+(90^\circ)]$. Les vitesses de collision moyennes considérées sont indiquées sur les figures.

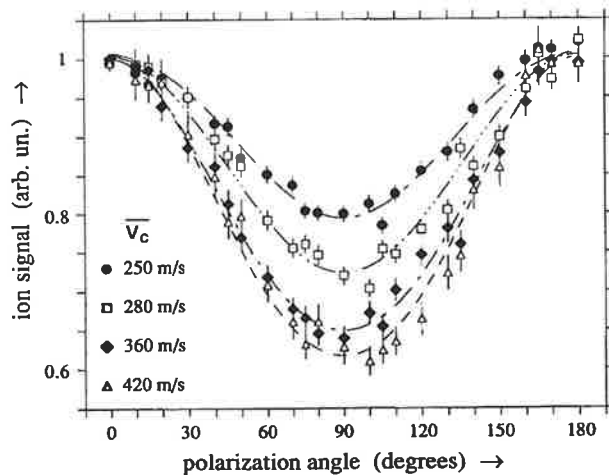


Figure 3.5: Le signal d'ions mesuré dans une expérience en simple jet [37], avec le schéma d'excitation $\text{lin}(\theta, \theta)$ et pour quatre valeurs de la vitesse de collision moyenne.

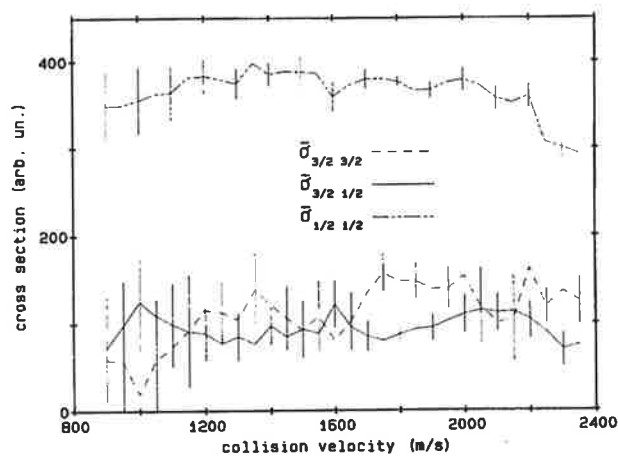


Figure 3.6: Les sections partielles $\bar{\sigma}_{|m_A|, |m_B|}$ dépendant des nombres quantiques magnétiques initiaux des partenaires de collision [37].

Sélection de vitesse par effet Doppler

Les partenaires de collision $Na(3p, {}^2P_{3/2})$ sont sélectionnés en vitesse par effet Doppler. Les jets atomiques 1 et 2 étant identiques, nous allons décrire l'excitation des atomes (2) du jet 2 par le faisceau laser direct. Celui-ci, accordé sur une fréquence ν_L et se propageant suivant la direction \vec{u}_L , excite les atomes (2) de l'état fondamental $[3s; {}^2S_{1/2}(\bar{F} = 2)]$, animés d'une vitesse \vec{v} , vers le niveau $[3p; {}^2P_{3/2}(F = 3)]$ selon l'équation Doppler

$$\nu_0 = \nu_L \left(1 - \frac{\vec{v} \cdot \vec{u}_L}{c} \right) = \nu_L \left(1 - \frac{v \cos \alpha}{c} \right), \quad (3.3)$$

où α est l'angle (\vec{v}, \vec{u}_L) , ν_0 la fréquence de la transition atomique correspondant à un atome au repos et le module v de \vec{v} vérifiant 3.3 sera noté v_0 :

$$v_0 = \frac{\nu_L - \nu_0}{\nu_L} \frac{c}{\cos \alpha}. \quad (3.4)$$

La direction de la vitesse atomique \vec{v} étant fixé par l'axe du jet Na, pour une direction donnée de \vec{u}_L , c'est-à-dire, pour une valeur donnée de l'angle α , on sélectionne une classe d'atomes excités de vitesse v_0 donnée par (3.4). Cette classe de vitesse n'est pas infiniment étroite, i.e. $\delta(v - v_0)$, mais a une largeur finie due à la largeur de saturation $\Delta\nu_s$ de la transition atomique élargie par l'irradiance. Autrement dit, pour une fréquence donnée ν_L du laser exciteur, les atomes de la classe de vitesse sélectionnée sont distribués dans l'espace des vitesses autour de v_0 selon un profil dont la largeur dépend de $\Delta\nu_s$ et de l'angle α . La fonction de distribution correspondante, $F(v; v_0, \alpha)$, est définie par le produit de la distribution des vitesses des atomes du niveau fondamental, du type de Maxwell-Boltzmann $f^{MB}(v; T_f)$ (T_f étant la température du four) dans les jets thermiques (c'est le cas ici), par la probabilité $A(v; v_0, \alpha)$ d'exciter l'atome de vitesse v 'proche de v_0 ' :

$$F(v; v_0, \alpha) = f^{MB}(v; T_f) \cdot A(v; v_0, \alpha) \quad (3.5)$$

La probabilité $A(v; v_0, \alpha)$ (ou profil d'absorption) est en général une fonction lorentzienne. Trois paramètres contribuent à déterminer sa largeur : l'angle α entre l'axe de propagation du laser exciteur et la direction du jet atomique, la largeur naturelle du niveau excité des atomes et la largeur induite par l'intensité du rayonnement incident. L'expression de $A(v; v_0, \alpha)$ donnée par le groupe d'Utrecht est

$$A(v; v_0, \alpha) = \left\{ 1 + 4 \left(\frac{\nu_0 - \nu_L + \nu_L \left(\frac{v}{c} \right) \cos \alpha}{\Delta\nu_s} \right)^2 \right\}^{-1}, \quad (3.6)$$

que l'on peut réécrire sous la forme lorentzienne :

$$A(v; v_0, \alpha) = \frac{[(\lambda_L \Delta\nu_s / \cos \alpha) / 2]^2}{(v - v_0)^2 + [(\lambda_L \Delta\nu_s / \cos \alpha) / 2]^2}, \quad (3.7)$$

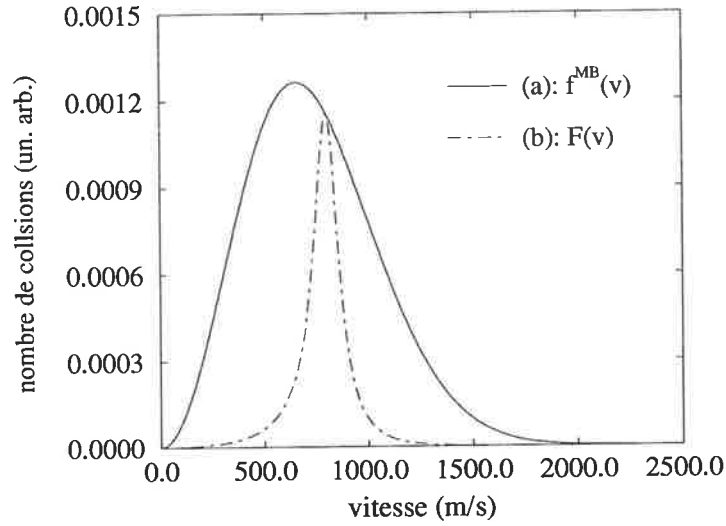


Figure 3.7: Distributions de vitesses atomiques. (a) La distribution de Maxwell-Boltzmann. (b) La distribution des atomes sélectionnés.

où λ_L est la longueur d'onde du laser excitateur et la largeur de saturation $\Delta\nu_s$ inclut la largeur naturelle et l'effet d'élargissement par la puissance de l'excitation [35]. Comme le groupe d'Utrecht, nous considérons pour un jet thermique bien collimaté, la distribution de Maxwell-Boltzmann des atomes de l'état fondamental de vitesse v :

$$f^{MB}(v; T_f) = \left(\frac{2m^3}{\pi k_B^3 T_f^3} \right)^{1/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T_f} \right), \quad (3.8)$$

où m est la masse des atomes, k_B la constante de Boltzmann et T_f la température du four d'où émerge le faisceau atomique. En réalité, la distribution de vitesse dans un jet n'est pas strictement la distribution de Maxwell-Boltzmann et le seul moyen de la connaître est de la mesurer directement. Il existe un effet de jet qui tend à diminuer la largeur de la distribution (numéro de Mach > 1) [40]. Les paramètres expérimentaux liés au four qui influencent la distribution varient d'une expérience à l'autre et ne sont pas toujours contrôlables.

Pour les collisions entre atomes sélectionnés en vitesse, la distribution de vitesses relatives, $N_c(v_c)$, est définie par Meijer *et al* [35] comme étant le nombre de collisions, par unité de volume d'interaction, unité de temps et unité de section efficace, pour une valeur donnée de la vitesse de collision v_c . Ce dernier fait convoluer les distributions de vitesses des partenaires de collision (1) et (2) (jets 1 et 2) sélectionnés :

$$N_c(v_c) = P.v_c. \int \int dv_1 dv_2 F(v_1; v_0, \alpha). F(v_2; v_0, \alpha). \delta[v_c - \beta(v_1, v_2)], \quad (3.9)$$

avec

$$\beta(v_1, v_2) = \begin{cases} v_1 + v_2 & (FC180^\circ) \\ v_1 - v_2 & (SF) \end{cases} ;$$

Puisque les atomes 2 et 1 sont excités selon la même géométrie, respectivement par les faisceaux laser direct et réfléchi, l'angle α est le même pour les deux réactants.

Les fonctions $F(v_i; v_0, \alpha)$ ($i = 1, 2$) étant données par (3.5) et les bornes d'intégration dans (3.9) doivent être définies de manière appropriée pour chaque dispositif de collision (voir ci-dessous) : jets contrepropageants ($FC180^\circ$) ou un simple jet (SF). Comme l'a montré Bezuglov *et al* [41], le facteur statistique P ne doit pas être oublié dans l'expression (3.9) pour compter rigoureusement les collisions : $P = 1/2$ dans le cas où les partenaires sont identiques et appartiennent à un même jet ou émergent de deux jets de même température (T_f) et $P = 1$ autrement. Ce facteur a été omis, par exemple, dans la référence [34], ce qui a conduit à des résultats entachés d'erreur d'un facteur 2.

Les distributions de vitesses de collision relatives aux expériences en jets se propageant en sens inverses et en simple jet s'écrivent respectivement :

$$\begin{aligned} N_c^{(FC180^\circ)}(v_c; v_0, \alpha) &= \frac{1}{2} \left(\frac{2m^3}{\pi k_B^3 T_f^3} \right) v_c \exp \left(-\frac{mv_c^2}{2k_B T_f} \right) \int_0^{v_c} dv_1 v_1^2 (v_c - v_1)^2 \\ &\times \exp \left(-\frac{mv_1^2}{k_B T_f} \right) \exp \left(+\frac{mv_c v_1}{k_B T_f} \right) A(v_1; v_0, \alpha) A(v_c - v_1; v_0, \alpha) ; \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} N_c^{(SF)}(v_c; v_0, \alpha) &= \frac{1}{2} \left(\frac{2m^3}{\pi k_B^3 T_f^3} \right) v_c \exp \left(-\frac{mv_c^2}{2k_B T_f} \right) \int_0^\infty dv_1 v_1^2 (v_c + v_1)^2 \\ &\times \exp \left(-\frac{mv_1^2}{k_B T_f} \right) \exp \left(-\frac{mv_c v_1}{k_B T_f} \right) A(v_1; v_0, \alpha) A(v_c + v_1; v_0, \alpha) . \end{aligned} \quad (3.11)$$

Dans (3.10) on considère que les jets d'atomes 1 et 2 émergent de deux fours de même température T_f . A cause de la présence du facteur A dans les expressions (3.10) et (3.11), celles-ci doivent s'intégrer numériquement et les résultats obtenus, en unités arbitraires, sont présentés ci-dessous. Pour la Figure 3.8 nous avons considéré les décalages de fréquence $\delta\nu_L = \nu_L - \nu_0 = 30.7, 41, 68$ et 70.3 MHz du laser exciteur, correspondant respectivement aux valeurs affichées de la vitesse de collision moyenne \bar{v}_c . On constate une largeur importante (> 250 m/s) des différentes distributions. Pour la Figure 3.9, les décalages de fréquence $\delta\nu_L$ considérés sont $57, 75, 95$ et 110 MHz. Les vitesses \bar{v}_c correspondantes sont indiquées sur la figure. La largeur des distributions est encore plus importante (≥ 300 m/s) que dans le cas de deux jets propageant en sens inverses. Pour $\delta\nu_L = 95$ et 110 MHz la sélection de vitesse n'a plus de sens.

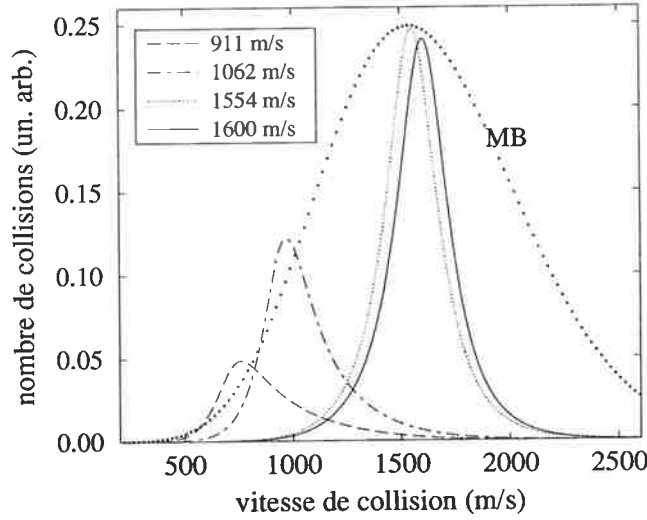


Figure 3.8: Distribution de vitesses de collision (nombre de collisions en unités arbitraires) avec sélection de vitesse pour deux jets contrepropageants (exp.(3.10)), pour les décalages de fréquence $\delta\nu_L = \nu_L - \nu_0$ du laser excitateur considérés dans les expériences et correspondant aux vitesses de collision moyennes \bar{v}_c indiquées. La distribution de Maxwell-Boltzmann (MB) représentant le nombre de collisions (un. arb.) entre atomes non sélectionnés est tracée pour se réaliser de la résolution du sélectionnement en vitesse.

Effet de Piégeage

Les niveaux hyperfins ($3p^2P_{3/2}, F = 2$) et ($3p^2P_{3/2}, F = 3$) de l'atome Na se situent à une distance relative de 59 MHz, seulement six fois la largeur naturelle du niveau $F = 3$. La conséquence est que les profils Doppler représentant les classes d'atomes du jet (1 ou 2) résonantes à l'excitation, par des mêmes photons, des transitions $\bar{F} = 2 \rightarrow F = 3$ et $\bar{F} = 2 \rightarrow F = 2$ se recouvrent par leurs ailes. Cela met en défaut le pompage sélectif $\bar{F} = 2 \rightarrow F = 3$ que l'on veut réaliser par effet Doppler avec un laser monomode de fréquence ν_L décalée vers le bleu par rapport à la différence d'énergie des niveaux $\bar{F} = 2$ et $F = 3$, correspondant à une fréquence ν_0 . Les atomes du jet thermique ayant la distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann, avec un décalage de fréquence $\Delta\nu = \nu_L - \nu_0$ suffisamment grand (> 80 MHz) on peut annihiler la population 'de haute vitesse' prenant part à la transition $\bar{F} = 2 \rightarrow F = 2$. Si le décalage $\Delta\nu$ diminue, de plus en plus d'atomes voient la fréquence incidente ν_L comme résonante à cette dernière transition, et cette population finit par être plus importante que celle associée à la transition $\bar{F} = 2 \rightarrow F = 3$. Il se pose alors le problème crucial. En effet, approximativement 50 % des atomes du niveau $F = 2$ se relaxent vers le niveau $\bar{F} = 1$ de l'état fondamental $3s^2S_{1/2}$, et depuis lequel ils ne peuvent

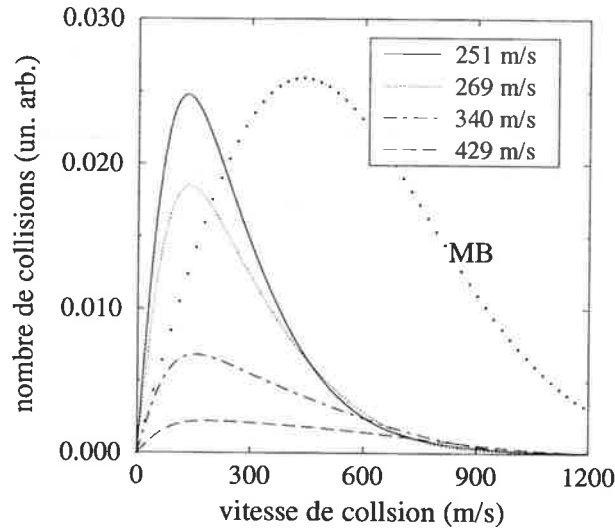


Figure 3.9: Distribution de vitesses de collision avec sélection de vitesse pour un simple jet (exp.(3.11)), pour les décalages de fréquence $\delta\nu_L = \nu_L - \nu_0$ du laser exciteur considérés dans les expériences et correspondant aux vitesses de collision moyennes \bar{v}_c indiquées. La distribution de Maxwell-Boltzmann (MB) représentant le nombre de collisions (un. arb.) entre atomes non sélectionnés est tracée pour se réaliser de la résolution du sélectionnemenent en vitesse.

être réexcités par le laser monomode car le niveau $\bar{F} = 1$ est situé à 1772 MHz en-dessous de $\bar{F} = 2$. C'est l'effet de piégeage.

Ce problème se résoud dans le cas de l'excitation par de la lumière polarisée circulairement dans les conditions stationnaires. Dès lors toute la population de l'état fondamental se trouve dans le sous-niveau ($\bar{F} = 2, \bar{M}_F = 2$) et ne peut être pompée vers un niveau supérieur qu'avec la restriction $\Delta M_F = +1$ (règle de sélection dipolaire correspondant au cas σ^+). Puisque le sous-niveau $M_F = 3$ n'est pas présent pour $F = 2$, le niveau $F=3$ se peuple alors sélectivement et le cycle de pompage 'se verrouille' sur la transition ($\bar{F} = 2, \bar{M}_F = 2$) \leftrightarrow ($F = 3, M_F = 3$). Dans le cas de la polarisation linéaire, la règle de sélection ne joue pas en faveur de la sélectivité du pompage $\bar{F} = 2 \rightarrow F = 3$. Par ailleurs, l'effet de piégeage devient plus important pour une puissance excitatrice élevée à cause d'un phénomène de saturation. En effet, le nombre d'atomes du niveau hyperfin $F=3$ croît linéairement avec l'irradiance du laser et tend ensuite vers un plateau (saturation), tandis que celui du niveau $F = 2$ continue à croître linéairement.

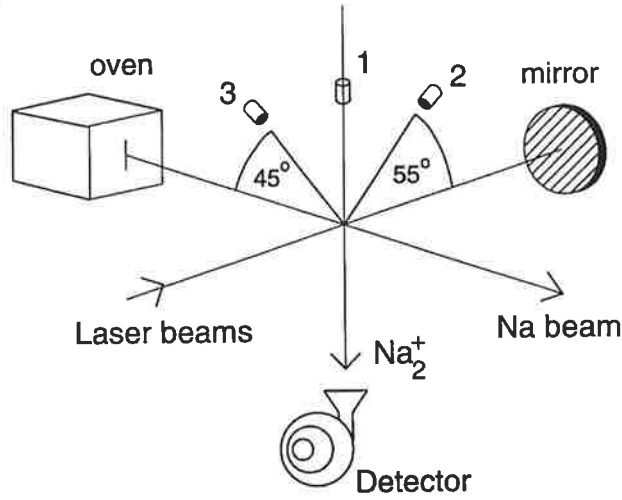


Figure 3.10: Vue schématique du dispositif expérimental. Les nombres 1-3 indiquent les trois photodiodes utilisées pour détecter la fluorescence des niveaux excités en considération. Le détecteur des ions Na_2^+ est un multiplicateur d'électrons multi-canaux.

L'ionisation associative avec les partenaires $Na(3p; ^2P_{3/2})$ et $Na(3p; ^2P_{1/2})$

L'expérience de Blangé *et al* [42] complète la série des études expérimentales du groupe d'Utrecht sur la dépendance en polarisation du processus d'ionisation associative du sodium. Cette expérience récente en simple jet (thermique) Na présente la nouveauté d'exciter, avec des lasers polarisés, les réactants Na dans les niveaux de structure fine $3p^2P_{3/2}$ et $3p^2P_{1/2}$. L'ionisation associative résulte donc des collisions de chacune des trois combinaisons d'atomes suivantes : $Na(3p^2P_{3/2}) + Na(3p^2P_{3/2})$, $Na(3p^2P_{1/2}) + Na(3p^2P_{1/2})$ et $Na(3p^2P_{3/2}) + Na(3p^2P_{1/2})$. Les ions Na_2^+ dus aux collisions impliquant l'espèce $Na(3p^2P_{1/2})$ sont effectivement observés.

Les lasers ($D2$) et ($D1$) excitant les transitions $D2$

$$3s^2S_{1/2}(\bar{F} = 1) \rightarrow 3p^2P_{3/2}(F = 2) , \quad (3.12)$$

$$3s^2S_{1/2}(\bar{F} = 2) \rightarrow 3p^2P_{3/2}(F = 3) \quad (3.13)$$

et la transition $D1$

$$3s^2S_{1/2}(\bar{F} = 2) \rightarrow 3p^2P_{3/2}(F = 1 \text{ ou } 2) \quad (3.14)$$

sont polarisés linéairement (π) ou circulairement (σ^+ ou σ^-).

Schéma i	Polarisation	
	laser $D1$	laser $D2$
1	σ^+	σ^-
2	$\pi_{ }$	$\pi_{ }$
3	$\pi_{ }$	π_{\perp}
4	π_{\perp}	$\pi_{ }$
5	π_{\perp}	π_{\perp}

Tableau 3.2: Les combinaisons des polarisations des lasers excitateurs $D1$ et $D2$ réalisant cinq schémas d'excitation différents. Pour les notations, voir texte ci-dessous.

A la différence des expériences d'Utrecht que nous avons vues précédemment, ici on ne fait pas varier continuellement la direction de l'axe de polarisation des lasers excitateurs dans le cas de la polarisation linéaire (direction du champ électrique \vec{E}). On l'oriente (i.e., \vec{E}) parallèlement ($\pi_{||}$) ou orthogonalement (π_{\perp}) à l'axe du jet atomique, que l'on choisit pour l'axe de quantification dans l'expérience. Dans le cas de la polarisation circulaire, l'axe de polarisation (vecteur de propagation \vec{k}) est dirigé perpendiculairement à l'axe du jet Na . Cinq schémas d'excitations différents sont réalisés dans l'expérience en combinant les polarisations des lasers $D1$ et $D2$: Tableau 3.2.

Pour chaque schéma d'excitation i , le signal d'ions Na_2^+ est mesuré et analysé avec le formalisme de Nienhuis [39] (voir Appendice B) dans la représentation de structure fine (J), en supposant que le spin nucléaire ne joue aucun rôle dans le processus de collision. En exploitant les propriétés de symétrie du système collisionnel, ce formalisme réduit considérablement le nombre de paramètres du problème. Le taux de réaction d'ionisation associative R (proportionnel au signal de Na_2^+) est finalement exprimé (relation (B.29)) en fonction des éléments $\langle Jm|\rho|Jm\rangle \equiv P(Jm)$, $\langle Jm|\rho|Jm'\rangle \equiv P_{coh}$ des matrices densité atomiques des partenaires de collision ($J = 3/2$ ou $1/2$), de *six* sections efficaces partielles $\sigma_{eff}(J, |m|; J', |m'|)$ et d'un terme de cohérence v , de même dimension qu'une section efficace, dû à la contribution des configurations atomiques initiales ($J, m; J, m'$) et ($J, \tilde{m}; J, \tilde{m}'$) ($J = 3/2$) avec $m \neq \tilde{m}$ et $m' \neq \tilde{m}'$.

Les éléments des matrices densité atomiques, qui constituent les quantités théoriques du problème expérimental considéré, sont déterminés en résolvant les équations de Bloch optiques. Des mesures du signal d'ions R_i ($i = 1, \dots, 5$) effectuées pour l'ensemble des cinq schémas d'excitation du tableau 3.2 on déduit les sections partielles $\sigma_{eff}(J, |m|; J', |m'|)$

$3^2P_{3/2} + 3^2P_{3/2} :$	$\sigma_{\text{eff}}\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) = 0.08 \pm 0.02$ $\sigma_{\text{eff}}\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) = 0.15 \pm 0.04$ $\sigma_{\text{eff}}\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) = 0.21 \pm 0.02$ $v = 0.05 \pm 0.06$
$3^2P_{3/2} + 3^2P_{1/2} :$	$\sigma_{\text{eff}}\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = 0.24 \pm 0.07$ $\sigma_{\text{eff}}\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = 0.11 \pm 0.05$
$3^2P_{1/2} + 3^2P_{1/2} :$	$\sigma_{\text{eff}}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = 0.22 \pm 0.07$

Tableau 3.3: Les résultats de l'analyse des mesures du signal Na_2^+ dans la représentation J . Les valeurs sont normalisées tel que $\sum_{JJ'mm'} \sigma_{\text{eff}}(J, |m|; J', |m'|) = 1$.

dont les résultats sont présentés dans le Tableau 3.3.

Pour montrer la participation des atomes $3p^2P_{1/2}$ à la production d'ions Na_2^+ , on mesure le signal de ces derniers en fonction de la fréquence du laser $D1$. Le spectre obtenu (Fig. 3.11) présente des structures aux fréquences de résonance correspondant aux transitions $3s^2S_{1/2}(\bar{F} = 2) \rightarrow 3p^2P_{3/2}(F = 1)$ et $3s^2S_{1/2}(\bar{F} = 2) \rightarrow 3p^2P_{3/2}(F = 2)$. L'effet du laser $D1$ sur la formation d'ions moléculaires dépend sensiblement du schéma d'excitation i considéré.

En conclusion, la population $3p^2P_{1/2}$, quand elle est présente (excitée par le laser $D1$), a une contribution importante à l'ionisation associative, qui est positive ou négative suivant le schéma d'excitation utilisé pour mesurer le signal d'ions Na_2^+ . Quand le laser $D1$ est allumé, l'analyse des mesures excluant l'état $3p^2P_{1/2}$ conduit à des sections partielles négatives (qui n'ont donc pas de signification physique).

Conclusion des expériences d'Utrecht

Les expériences d'Utrecht ne voient pas les détails de la dépendance en vitesse de la section efficace d'IA. Cela est imputable à la largeur des distributions de vitesse qui dépasse 250 m/s.

Le grand nombre de schémas d'excitation exploités permet de tirer un maximum

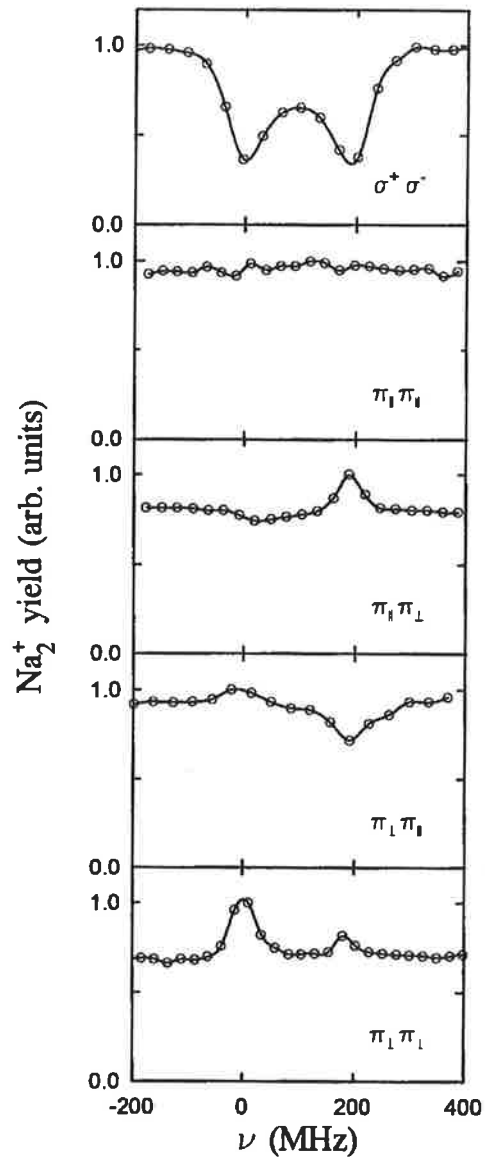


Figure 3.11: Mesure du signal d'ions Na_2^+ en fonction de la fréquence du laser $D1$, le laser $D2$ étant accordé aux transitions $D2$.

d'informations du signal d'ions mesuré. En particulier des termes de cohérence peuvent être déterminés individuellement ou collectivement (détails dans l'Appendice B).

Le peuplement des niveaux hyperfins $F = 2$ et $F = 1$ est évité en explorant des valeurs de la fréquence du laser exciteur décalées vers le bleu par rapport à la fréquence de la transition $Na(3s; ^2S_{1/2}, \bar{F} = 2) \rightarrow Na(3p; ^2P_{3/2}, F = 3)$ considérée. On peut alors s'assurer que les populations $Na(3p; ^2P_{3/2}, F = 2, 1)$ ne contribuent pas à la réaction d'ionisation associative.

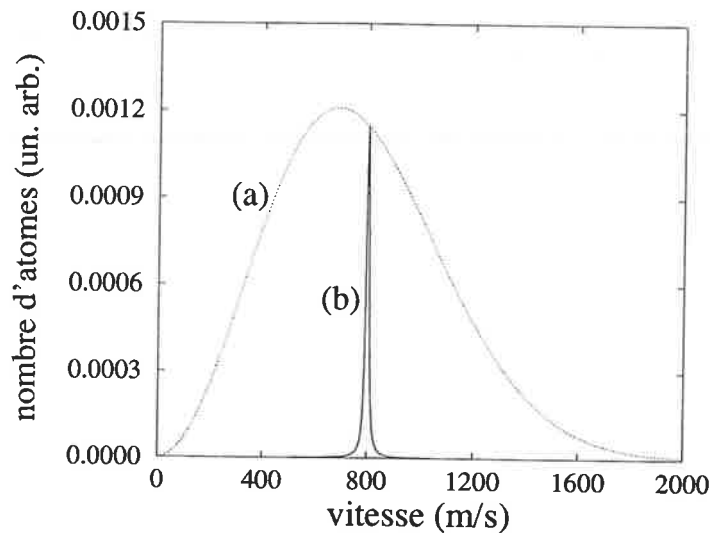


Figure 3.12: (a) Distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann dans un jet thermique de Na. (b) Distribution de vitesse lorentzienne des atomes excités et sélectionnés en vitesse.

3.2 Les Expériences du Groupe de Maryland : étude de la dépendance en polarisation et en vitesse du processus d'IA

Les expériences d'ionisation associative de Maryland (MA) sont réalisées en jets thermiques (effusifs, bien collimatés) de sodium, les dispositifs de collision correspondant étant constitués de deux jets croisés orthogonalement (MA1-MA3) ou d'un seul jet (MA4). Ces faisceaux atomiques thermiques sont caractérisés par une distribution de vitesses du type Maxwell-Boltzmann pour les atomes Na dans leur état fondamental ($3s^2S_{1/2}$).

La sélection de vitesse à très haute résolution par effet Doppler, dont les partenaires de collision sont l'objet, est effectuée avec un laser colorant cw monomode et accordable, dont la fréquence balaye le profil Doppler des atomes correspondant à la distribution de vitesse du jet thermique. La puissance du laser exciteur est ajustée (suffisamment faible) de manière à minimiser l'élargissement de la transition atomique excitée et, par conséquent, la largeur de la classe de vitesse sélectionnée qui en résulte. Les atomes excités sont distribués en vitesse par une distribution lorentzienne dont la largeur n'excède pas 30 m/s (voir Fig. 3.12(b)).

L'IA se produit par collisions entre les atomes sélectionnés en vitesse, c-à-d ceux qui sont optiquement pompés par le laser, polarisé linéairement ou circulairement. A partir du niveau

hyperfine ($3s^2S_{1/2}; \bar{F} = 2$), l'atome Na est excité vers le niveau supérieur $F = 3$ de l'état ($3p^2P_{3/2}$), ou vers les trois composantes $F = 3, 2, 1$ du multiplet hyperfin ($3p^2P_{3/2}; \{F\}$) en balayant la fréquence du laser sur le profil Doppler atomique, tout en respectant la règle de sélection dipolaire $\Delta F = 0, \pm 1$. A cause du 'piégeage de radiation' décrit au § 3.1, le niveau $F = 3$ est peuplé de façon beaucoup plus favorable par rapport aux niveaux $F = 2, 1$. Dès que le régime stationnaire est établi, ce qui a lieu car les atomes sont irradiés pendant un temps suffisamment long, la population atomique se trouve presque entièrement répartie entre les niveaux $F = 3$ et $\bar{F} = 2$ couplés par le champ laser (et aussi par les émissions spontanées). Les transitions correspondantes entre sous-niveaux magnétiques sont :

$$(3s^2S_{1/2}; \bar{F} = 2, \bar{M}_F = \pm 2) \leftrightarrow (3p^2P_{3/2}; F = 3, M_F = \pm 3) \quad (3.16)$$

pour une polarisation circulaire (σ^\pm) et

$$(3s^2S_{1/2}; \bar{F} = 2, \bar{M}_F = -2, \dots, +2) \leftrightarrow (3p^2P_{3/2}; F = 3, M_F = -2, \dots, +2) \quad (3.17)$$

dans le cas de la polarisation linéaire (π) (avec $\Delta M_F = 0$).

Les populations des atomes excités sont déterminés soit par photoionisation depuis le niveau atomique $3p$, ce qui conduit à mesurer expérimentalement les particules chargées Na^+ , soit par mesure de la fluorescence résultant de l'émission spontanée depuis le niveau $3p$. Les produits de la réaction d'ionisation associative, les ions Na_2^+ , sont extraits de la région d'interaction lasers-jets atomiques par un champ électrique (de faible intensité) et détectés par un détecteur de particules. Dans le cas où l'on détermine les populations de $Na(3p)$ par photoionisation, les ions atomiques Na^+ sont détectés de la même manière que les ions moléculaires Na_2^+ , et ces deux espèces de particules chargées sont identifiées par une analyse de masse par le temps de vol.

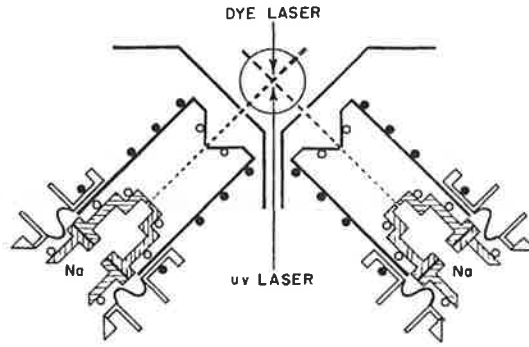


Figure 3.13: Schéma du dispositif expérimental de l'expérience MA1.

Expérience MA1

L'expérience de Wang *et al* [40] schématisée par la figure 3.13 mesure directement la dépendance en vitesse (vitesse de collision) de la section efficace du processus d'ionisation associative.

L'ionisation associative entre $Na(3p)$ résulte des collisions interfaisceaux entre atomes de deux jets thermiques de Na croisés orthogonalement. Un laser colorant cw à haute résolution (Coherent CR-699, 0.1W, $bandwidth = 1\text{MHz}$), polarisé circulairement (σ^+) et se propageant dans une direction faisant 45° avec les jets atomiques, sélectionne par effet Doppler deux groupes de vitesse (étroits) identiques d'atomes (un de chaque jet) dont le champ laser induit la transition hyperfine

$$(3s^2S_{1/2}; \bar{F} = 2, \bar{M}_F = 2) \rightarrow (3p^2P_{3/2}; F = 3, M_F = 3) \quad (3.18)$$

Un deuxième laser (UV) photoionise les atomes $Na(3p)$ en vue de contrôler la population des atomes excités.

L'analyse de l'expérience repose sur les trois équations suivantes :

1. La relation Doppler reliant la vitesse relative de collision à la fréquence du laser excitateur, ν_L :

$$v_c = \lambda_0(\nu_L - \nu_0) \quad (3.19)$$

ν_0 et λ_0 étant respectivement la fréquence et la longueur d'onde de la transition atomique considérée pour un atome immobile. La relation (3.19) se déduit d'une simple considération géométrique du dispositif de collision.

2. L'équation d'évolution du taux d'ionisation associative :

$$\frac{d[Na_2^+]}{dt} = \sigma_{AI} v_c [Na(3p)]^2 \quad (3.20)$$

où σ_{AI} est la section efficace de la réaction et la vitesse relative de collision v_c est donnée par (3.19). Les crochets représentent les densités en nombres.

3. L'équation du taux de photoionisation pour les atomes $Na(3p)$:

$$\frac{d[Na^+]}{dt} = \Phi_{ph} \sigma_{ph} [Na(3p)] \quad (3.21)$$

où σ_{ph} est la section efficace de photoionisation bien connue et Φ_{ph} le flux de photons du laser photoionisant.

En combinant les relations (3.20) et (3.21), on obtient

$$\sigma_{AI}(v_c) = \frac{I(Na_2^+)}{I(Na^+)^2} \frac{(\Phi_{ph} \sigma_{ph})^2}{v_c} \quad (3.22)$$

où $I(Na_2^+) = d[Na_2^+]/dt$ et $I(Na^+) = d[Na^+]/dt$. En mesurant le rapport $I(Na_2^+)/I(Na^+)^2$ en fonction de la fréquence ν_L du laser exciteur, que l'on fait balayer sur le domaine correspondant au profil de vitesse des jets atomiques, on obtient en vertu de (3.19) et (3.22) la section section efficace d'ionisation associative en fonction de la vitesse de collision (Fig. 3.14), appelée 'fonction d'excitation'.

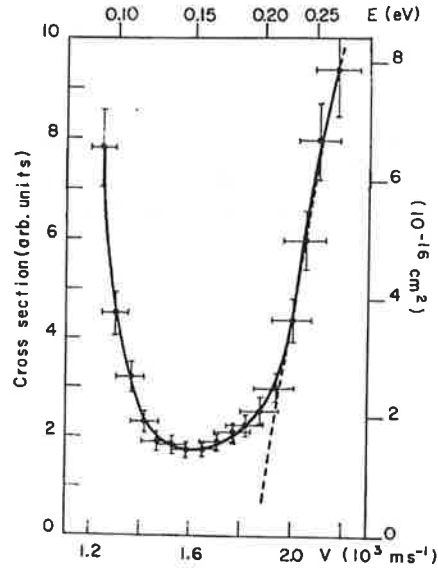


Figure 3.14: (MA1) La section efficace d'ionisation associative en fonction de l'énergie cinétique relative et de la vitesse relative.

Expérience MA2

L'expérience de Wang, Keller, Boulmer et Weiner [43], réalisée en lumière polarisée linéairement, mesure l'effet de l'alignement spatial des orbitales p des partenaires de collision sur le processus d'ionisation associative entre atomes excités $Na(3p)$ de deux jets thermiques croisés à 90° . La figure 3.15 montre le schéma d'excitation des atomes.

Des faisceaux laser (laser colorant CW, monomode, $bandwidth = 2$ MHz), se propagent suivant les chemins A,B,C et dont on fait balayer la fréquence ν_L sur le profil Maxwell-Boltzmann des jets atomiques, en sélectionnent trois classes de vitesse étroites, v_{0i} ($i = 3, 2, 1$), qui correspondent aux transitions hyperfines

$$(3s^2S_{1/2}; \bar{F} = 2) \rightarrow (3p^2P_{3/2}; \left. \begin{array}{l} F = 3 (\nu_{03}, v_{03}) \\ F = 2 (\nu_{02}, v_{02}) \\ F = 1 (\nu_{01}, v_{01}) \end{array} \right\}) \quad (3.23)$$

Pour éviter le recouvrement des contributions au signal d'ionisation associative des niveaux hyperfins $\bar{F} = 2$ et $\bar{F} = 1$ de l'état fondamental $3s^2S_{1/2}$, on restreint le domaine de balayage de la fréquence des lasers excitateurs au 'côté rouge' de la fréquence non déplacée (atome au repos) ν_{03} de la transition $(^2S_{1/2}; \bar{F} = 2) \rightarrow (^2P_{3/2}; F = 3)$. Il s'ensuit que, compte tenu de la géométrie du schéma d'excitation (Fig. 3.15), le faisceau laser le long du

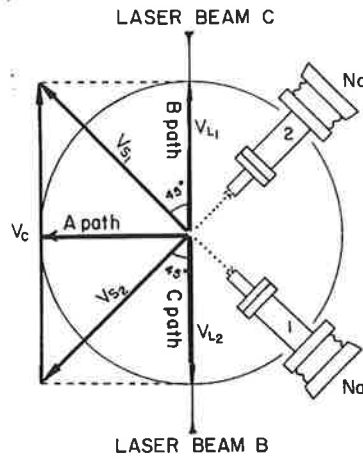


Figure 3.15: (MA2) Le dispositif de l'expérience en jets orthogonaux, sélective en vitesse et en polarisation. Les chemins A, B, C correspondent aux axes de propagation des lasers utilisés pour le pompage optique 'à bande étroite' des réactants.

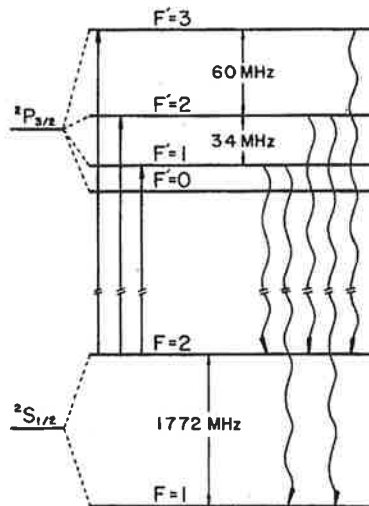


Figure 3.16: Les niveaux d'énergie hyperfins pour $Na(3s^2 S_{1/2})$ et $Na(3p^2 P_{3/2})$. Les flèches indiquent les absorptions et les émissions spontanées qui en résultent. Extrait de [43]. Les valeurs des écarts entre les différents niveaux F sont légèrement différentes de celles de la Figure 4.6, qui sont un peu plus précises.

chemin B excite exclusivement les atomes du jet 2, tandis que celui le long du chemin C est sélectivement résonant avec les atomes du jet 1. Cette excitation sélective de chaque jet atomique permet de mesurer séparément la densité des atomes excités de chacun des jets, ce qui est indispensable pour la détermination de la section efficace d'ionisation associative selon l'équation (3.26) (ci-dessous). On détermine expérimentalement les populations des atomes excités à l'aide d'un laser UV qui photoionise les atomes $Na(3p)$. Les ions moléculaires Na_2^+ et les ions atomiques Na^+ sont extraits de la région d'interaction lasers-jets atomiques par un champ électrique et détectés par un détecteur de particules chargées. Ces deux espèces d'ions sont identifiés par une analyse de masse par le temps de vol.

A chaque groupe de vitesse v_{0i} ($i = 3, 2, 1$) d'atomes sélectionnés, correspond une distribution de vitesse lorentzienne $P(v; v_{0i})$, de très faible largeur (l'irradiance ajustée à minimiser l'élargissement de la transition atomique), que l'on peut en pratique assimiler à une distribution δ , et centrée en v_{0i} , toutes trois, $P(v; v_{0i})$, $i = 3, 2, 1$, ayant pour enveloppe la distribution Maxwell-Boltzmann $f_T^{MB}(v)$ du jet atomique, à la température d'équilibre T. La vitesse de collision 'moyenne' est alors déterminée par

$$\langle v_c \rangle = \sum_{i=3,2,1} P(v = v_{0i}; v_{0i}) f_T^{MB}(v_{0i}) v_{0i} \quad (3.24)$$

La production d'ions Na_2^+ résulte des contributions des trois niveaux excités $F = 3, 2, 1$.

Néanmoins, les inégalités suivantes sont vérifiées en première approximation :

$$P(v; v_{03}) \gg P(v; v_{02}), P(v; v_{01}),$$

$P(v; v_{0i})$ n'étant autre que la population relative du niveau hyperfin $F = i$ ($i = 3, 2, 1$) ou la probabilité de peupler ce niveau par pompage optique. Par conséquent, les ions Na_2^+ résultent pratiquement des collisions entre atomes $Na(3p^2P_{3/2}; F = 3)$ et la vitesse de collision 'moyenne' est approximativement donnée par

$$\langle v_c \rangle \approx P(v = v_{03}; v_{03}) f_T^{MB}(v_{03}) v_{03} \quad (3.25)$$

Par ailleurs, en jouant sur la direction du champ électrique des lasers excitateurs, à l'aide des lames quart-d'onde, on peut obtenir des orientations spatiales particulières des orbitales $3p$ des partenaires de collision par rapport à la direction de la vitesse de collision \vec{V}_c . Les schémas d'excitation représentés sur la Figure 3.17 donnent quatre combinaisons différentes d'alignements spatiaux des orbitales $3p$ par rapport à \vec{V}_c .

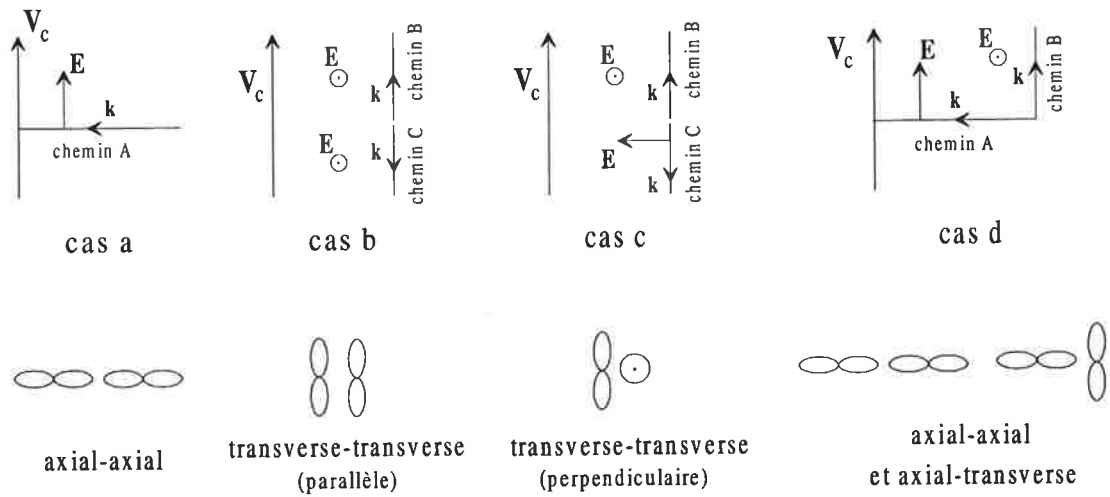


Figure 3.17: Les schémas d'excitation considérés dans l'expérience MA2.

D'après l'équation (3.22), la section efficace d'ionisation associative en fonction de la vitesse de collision ou fonction d'excitation est donnée par

$$\sigma_{AI}(\langle v_c \rangle) = \frac{d[Na_2^+]/dt}{d[Na^+]_1/dt \cdot d[Na^+]_2/dt} (\Phi_{ph} \sigma_{ph})^2 \frac{1}{\langle v_c \rangle} \quad (3.26)$$

où la signification des différents termes se trouve dans 'Expérience MA1' et la vitesse de collision moyenne est donnée par (3.24).

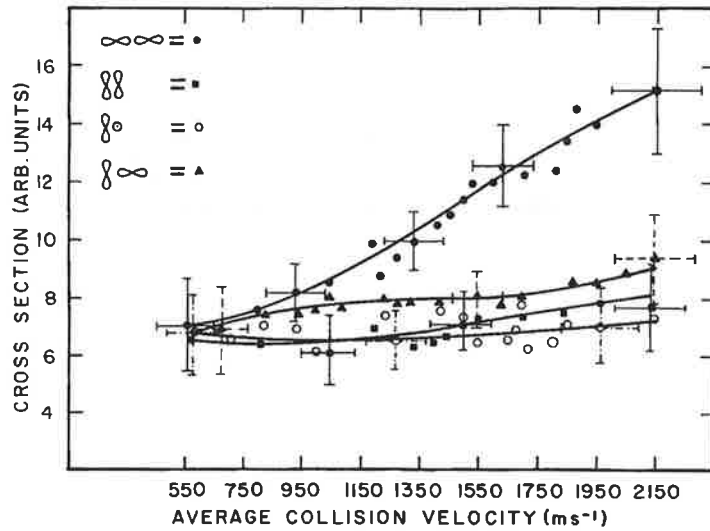


Figure 3.18: (MA2) La section efficace d'ionisation asociative en fonction de la vitesse de collision moyenne pour les schémas d'excitation de la Figure 3.17.

Expérience MA3

L'expérience montée par Wang *et al* [44] avec les deux dispositifs de collision différents schématisés ci-dessous : deux jets thermiques de Na croisés orthogonalement (Fig.3.19) et un seul jet (Fig.3.20), mesure la section efficace d'ionisation associative en fonction de la vitesse de collision pour deux orientations relatives particulières des spins électroniques des partenaires de collision $Na(3p)$: parallèle et antiparallèle, dans un intervalle de vitesse étendu au domaine subthermique (200–2300 m/s).

Dans cette expérience les lasers excitateurs (lasers colorants cw, monomodes) sont polarisés circulairement (σ^\pm). On fait balayer leur fréquence (ν_L) dans un domaine borné supérieurement par la fréquence ν_0 de la transition hyperfine ($^2S_{1/2}; \bar{F} = 2$) \rightarrow ($^2P_{3/2}; F = 3$) correspondant à un atome au repos. Les règles de sélection dipolaires $\Delta M_F = \pm 1$ conduisent au peuplement des seuls sous-niveaux ($3p^2P_{3/2}; F = 3, M_F = \pm 3$) et ($3s^2S_{1/2}; \bar{F} = 2, \bar{M}_F = \pm 2$) dans le régime stationnaire.

Le premier dispositif de collision (Fig. 3.19) donne lieu aux collisions interfaisceaux. Les faisceaux laser se propageant le long des chemins B et C, colinéaires, de sens inverses et faisant un angle de 45° avec les jets atomiques, sélectionnent deux classes de vitesse identiques très fines (sélection par effet Doppler à très haute résolution) : le laser B est résonant par effet Doppler avec les atomes du jet 2, de vitesse v_2 , et le laser C avec ceux du

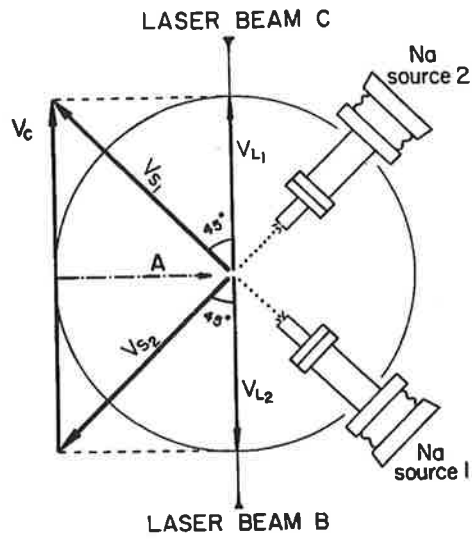


Figure 3.19: (MA3) Le dispositif de l'expérience en jets thermiques de Na , croisés orthogonalement. L'excitation sélective en spin est réalisée avec les combinaisons des faisceaux laser B et C .

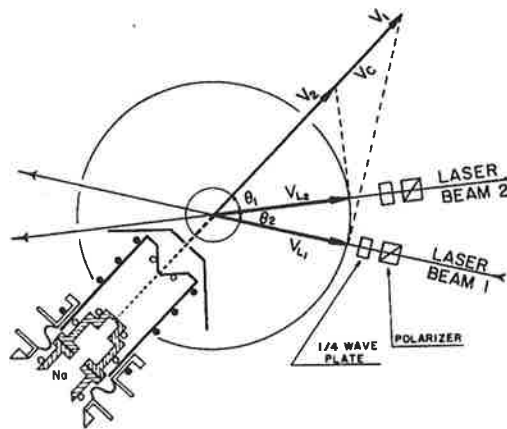


Figure 3.20: (MA3) Schéma de l'expérience avec un seul jet Na sélectionnant des vitesses subthermiques.

jet 1, de vitesse $v_1 = v_2$. En jouant sur le sens de rotation du champ électrique des lasers B et C à l'aide d'une lame quart-d'onde ($\sigma^+ \leftrightarrow \sigma^-$) on obtient la préparation des partenaires de collision dans des configurations d'états de spin parallèle ($\uparrow\uparrow$) ($M_F = 3, M'_F = 3$) ou antiparallèle ($\uparrow\downarrow$) ($M_F = 3, M'_F = -3$).

Le deuxième dispositif expérimental (Fig. 3.20) produit des collisions intrafaisceau à l'intérieur d'un jet atomique. Les faisceaux laser 1 et 2, de fréquence commune ν_L , polarisés circulairement (σ^+ ou σ^-) et faisant entre eux un faible angle, sélectionnent deux classes de vitesse voisines, correspondant à la même transition hyperfine que dans le dispositif précédent. Ce nouveau schéma d'excitation permet d'obtenir des vitesses de collision subthermiques, la plus basse obtenue étant 200 m/s.

La section efficace d'ionisation associative en fonction de la vitesse de collision est, d'après (3.22), donnée par

$$\sigma_{AI}(v_c) = \frac{d[Na_2^+]/dt}{[Na(3p)]_1[Na(3p)]_2|\vec{v}_c|} \quad (3.27)$$

(3.27)

Dans (3.27) la vitesse de collision est donnée par

$$|\vec{v}_c| = |\vec{v}_{L1}| + |\vec{v}_{L2}| = 2\lambda_0(\nu_0 - \nu_L) \quad (3.29)$$

pour le premier schéma d'excitation (Fig. 3.19) et par

$$|\vec{v}_c| = \frac{|\vec{v}_{L1}|}{\cos(\theta_2 + \theta_1)} - \frac{|\vec{v}_{L2}|}{\cos \theta_1} \quad (3.30)$$

pour le second schéma d'excitation (Fig. 3.20); avec

$$|\vec{v}_{L1}| = |\vec{v}_{L2}| = \lambda_0(\nu_0 - \nu_L) \quad (3.31)$$

Dans (3.29), (3.31), ν_0 et λ_0 sont respectivement la fréquence et la longueur d'onde de la transition atomique non déplacée (atome immobile) considérée.

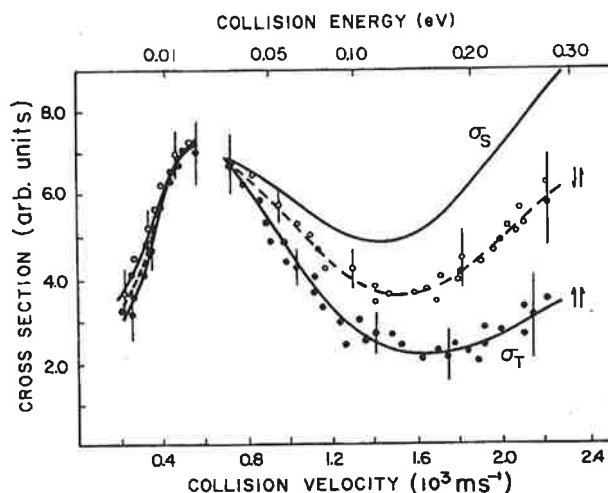


Figure 3.21: (MA3) La fonction d'excitation $\sigma_{AI}(v_c)$ mesurée pour les deux configurations de spins considérées : ($\uparrow\uparrow$) ou ($M_F = 3, M'_F = 3$) et ($\uparrow\downarrow$) ou ($M_F = 3, M'_F = -3$).

Expérience MA4 : exploration de vitesses plus faibles

Comparant le comportement de la section efficace d'ionisation associative précédemment obtenue dans deux domaines différents de température : de 300 K à 20 K (domaine accessible aux expériences en jets atomiques croisés) où cette dernière décroît rapidement avec la température, avec une valeur moyenne de l'ordre de $5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ (Exp. MA3), et dans le domaine ultrafroid ($T \lesssim 1 \text{ mK}$), auquel les techniques de refroidissement et de piégeage par laser récemment développées donnent accès, où elle devient très grande ($\sigma \simeq 1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$), Wang et Weiner en tire la conclusion 'empirique' suivante, laquelle motive l'expérience que nous allons décrire : quelque part entre 20 K et 1 mK, la 'fonction d'excitation' atteint un minimum avant de croître brutalement avec la température décroissant, reflétant la transition du 'domaine usuel' vers le 'régime froid' de la dynamique de collision.

La figure 3.22 schématise l'expérience de Y.Wang et J.Weiner [45] en simple jet thermique de sodium, donnant accès à un domaine d'énergie de collision qui couvre la région de transition que nous venons d'évoquer. Les ions moléculaires Na_2^+ sont produits par les collisions intrafaisceau entre deux classes de vitesse différentes du jet atomique, sélectionnées par effet Doppler par deux lasers monomodes, de faible puissance ($\simeq 25 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), indépendamment accordables, se contrepropageant et interceptant le jet d'atomes à 45° . La fréquence d'un laser (laser 1), ν_{L1} , est fixée de telle sorte qu'il sélectionne un groupe (étroit) de vitesse constante v_{01} ($\simeq 2 \cdot 10^3 \text{ m/s}$) dans l'enveloppe de la distribution de Maxwell-

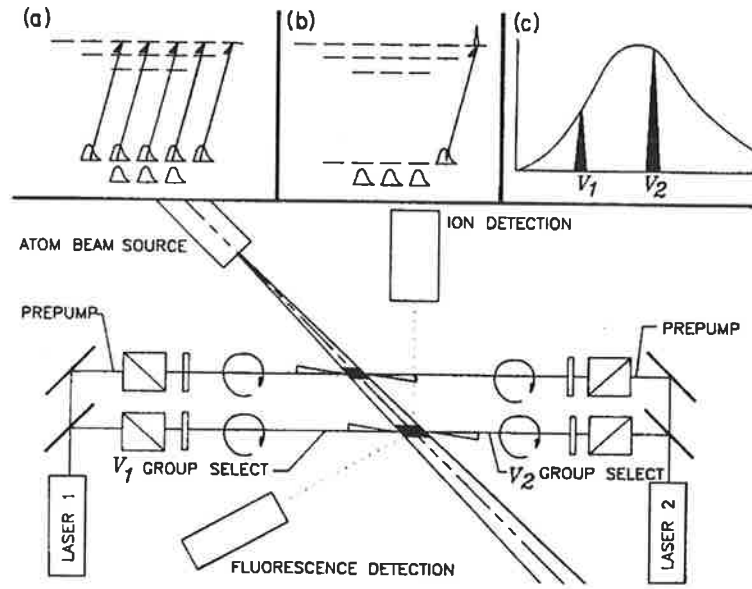


Figure 3.22: Le schéma du dispositif expérimental de (MA4). (a) Le transfert de population vers le niveau excité quand les atomes traversent la zone de prépompage. (b) La distribution de population résultant de l'excitation par un laser polarisé circulairement; et la population du groupe de vitesse sélectionné dans la seconde zone d'interaction atome-champ laser. (c) L'excitation de deux groupes de vitesse par les faisceaux laser 1 et 2. La vitesse v_1 est fixe, tandis que v_2 balaye sur toute la distribution de vitesse du jet.

Boltzmann, $f_T^{MB}(v)$, du jet thermique de Na . La relation Doppler s'écrit

$$\nu_{L1} - \nu_0 = \frac{v_{01} \cos \theta}{\lambda_0} \quad (3.32)$$

où $\theta = 45^\circ$ et ν_0 et λ_0 sont respectivement la fréquence et la longueur d'onde non déplacées de la transition atomique considérée. On fait balayer la fréquence du second laser, ν_{L2} , sur le profil Doppler correspondant à la distribution du faisceau atomique $f_T^{MB}(v)$. Le laser 2 sélectionne ainsi une classe (fine) de vitesse variable v_{02} 'défilant' dans l'enveloppe de $f_T^{MB}(v)$. La relation Doppler correspondante s'écrit

$$\nu_{L2} - \nu_0 = \frac{v_{02} \cos(\pi - \theta)}{\lambda_0} \quad (3.33)$$

La sélection de vitesse concerne les transitions atomiques (3.16) ou (3.17), suivant que le laser est polarisé circulairement (σ^\pm) ou linéairement (π). L'excitation est sélective dans le cas de la polarisation σ^\pm et l'est moins dans le cas de la lumière π , laquelle distribue la population atomique sur les différents sous-niveaux magnétiques $M_F = -2, \dots, +2$. En effet, les atomes ont passé 3–6 μsec dans la zone d'interaction avec la paire de faisceaux

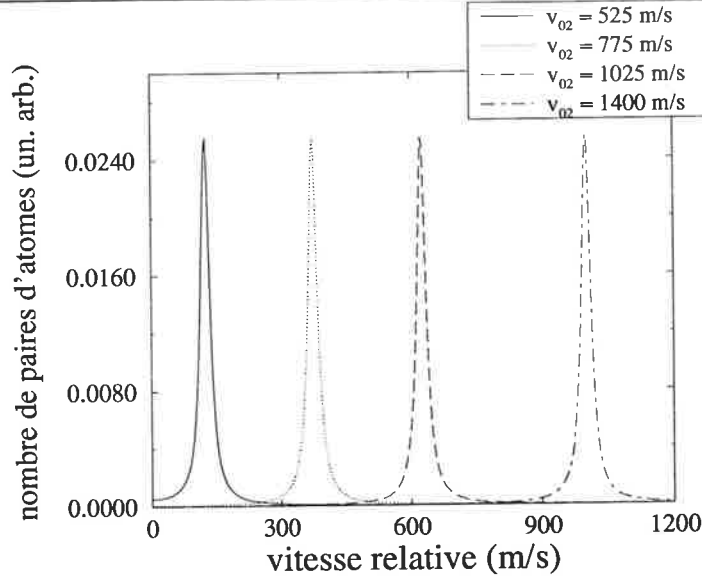


Figure 3.23: Distribution de vitesses relatives de collision pour différentes valeurs de v_{02} , v_{01} étant fixée (voir texte).

laser supérieure (prepump), un temps suffisamment long pour que se soit établi le régime stationnaire du pompage. Par ailleurs, tout en respectant les règles de sélection dipolaires $\Delta F = \pm 1$, les niveaux hyperfins supérieurs $F = 2, 1$ se sont dépeuplés vers le 'niveau piégeant' $\bar{F} = 1$ de l'état fondamental $Na(3s^2S_{1/2})$, rendant le pompage sélectif en F . En réexcitant les atomes depuis le niveau $(3s^2S_{1/2}; \bar{F} = 2)$, la paire de faisceaux laser inférieure sélectionne en vitesse les partenaires de collision dans la zone où les produits Na_2^+ sont effectivement observés.

La distribution de vitesse des partenaires de collision sélectionnés est une fonction lorentzienne $P(v; v_{0i})$ ($i = 1, 2$), de faible largeur et centrée au point v_{0i} donné par (3.32) ou (3.33). La distribution de la vitesse relative de collision (v_c) étant la convolution de deux distributions lorentziennes est également une Lorentzienne (faible largeur).

La population des atomes $Na(3p)$ est expérimentalement déterminée par la mesure de la fluorescence de l'état excité et la 'fonction d'excitation' $\sigma_{AI}(v_c)$ donnée par la relation (3.22). La vitesse de collision moyenne est définie comme

$$\bar{v}_c = \frac{\int_0^\infty dv_c v_c \int_0^\infty \int_0^\infty P(v_1; v_{01}) P(v_2; v_{02}) \delta(v_c - v_1 + v_2) dv_1 dv_2}{\int_0^\infty dv_c \int_0^\infty \int_0^\infty P(v_1; v_{01}) P(v_2; v_{02}) \delta(v_c - v_1 + v_2) dv_1 dv_2}, \quad (3.34)$$

fonction de ν_{L2} (pour ν_{L1} fixé).

En faisant balayer ν_{L2} , la fonction $\sigma_{AI}(\bar{v}_c)$ peut alors être tracée. Deux schémas

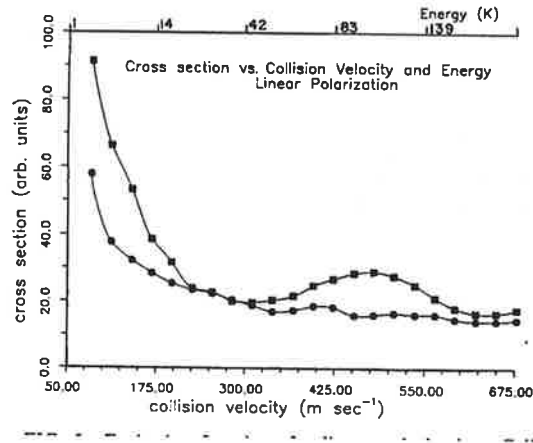


Figure 3.24: (MA4) La section efficace d'ionisation associative en fonction de la vitesse de collision correspondant à l'excitation en polarisation linéaire. Les carrés et les cercles correspondent respectivement aux orientations parallèle et perpendiculaire des champs électriques des lasers excitateurs par rapport au plan formé par les faisceaux laser et d'atomes.

d'excitation particuliers sont considérés dans le cas de la polarisation linéaire, correspondant respectivement à l'orientation parallèle et perpendiculaire des champs électriques des lasers 1 et 2 par rapport au plan de collision (formé par l'intersection des faisceaux atomes-lasers). Quant à elle, la polarisation circulaire σ^\pm crée les configurations parallèle et antiparallèle des moments angulaires électroniques (\vec{J}) des partenaires de collision.

Conclusion

Les expériences du groupe de Maryland sont très sensibles à la dépendance en vitesse de la réaction d'IA : la section efficace $\sigma_{AI}(v_c)$ mesurée varie notablement avec la vitesse de collision et présente des structures (Figs. 3.24, 3.25). Cela est certainement lié à la sélection de vitesse à très haute résolution obtenue par ce groupe. Dans les expériences MA, on explore les fréquences du laser excitateur correspondant aux décalages vers le rouge par rapport à la fréquence de la transition $Na(3s; ^2S_{1/2}, \bar{F} = 2) \rightarrow Na(3p; ^2P_{3/2}, F = 3)$ considérée. Par conséquent, la probabilité de peupler par effet Doppler les niveaux hyperfins $F = 2$ et $F = 1$ ne peut être négligée bien qu'en principe la collision dure suffisamment longtemps pour que ces derniers se désexcitent et que seul le niveau $F = 3$ est peuplé de façon significative (cf. § 'Piégeage de radiation'). La contribution des populations $Na(3p; ^2P_{3/2}, F = 2, 1)$ fausserait notre interprétation des sections efficaces expérimentales qui ne tient compte que du niveau $F = 3$.

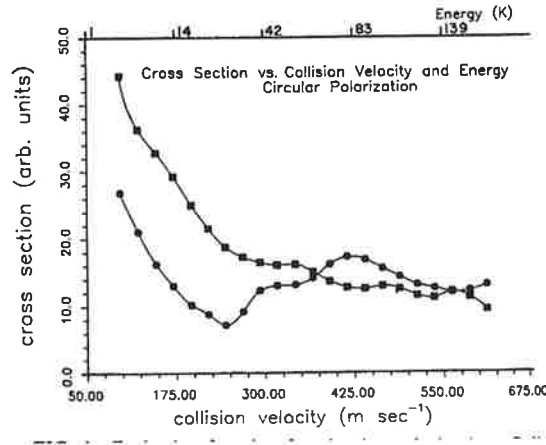


Figure 3.25: (MA4) La section efficace d'ionisation associative en fonction de la vitesse de collision correspondant à l'excitation en polarisation circulaire. Les cercles correspondent à la configuration parallèle des moments angulaires atomiques $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ($M_F = 3$, $M'_F = 3$) et les carrés à la configuration antiparallèle ($M_F = 3$, $M'_F = -3$).

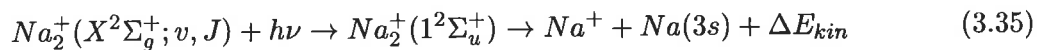
3.3 Les Expériences d'Utrecht analysant l'état final de la réaction d'ionisation associative par photodissociation de l'ion moléculaire formé

Détermination de la distribution d'états vibrationnels de Na_2^+

Blangé *et al* 1996, 1997 [46], [47]

On peut déterminer par photodissociation la **distribution d'états vibrationnels**, $P(v)$, dans les ions Na_2^+ produits par les collisions d'IA. En voici, en résumé, la méthode.

Avec un laser colorant CW, de longueur d'onde λ (fréquence ν), on dissocie les ions Na_2^+ formés dans un état rovibrationnel spécifique (v, J) :



La dissociation procède *via* l'état fortement répulsif $1^2\Sigma_u^+$ qui est atteint par absorption d'un photon depuis le seuil ($X^2\Sigma_g^+; v, J$). Puis, la résultante des spectres partiels calculés, contributions individuelles des différents états vibrationnels v , pondérées de leurs populations relatives $P(v)$ en tant que paramètres libres, est fittée au spectre mesuré, détection des ions fragments Na^+ en fonction de la longueur d'onde du laser de dissociation, afin d'en extraire les quantités recherchées $P(v)$.

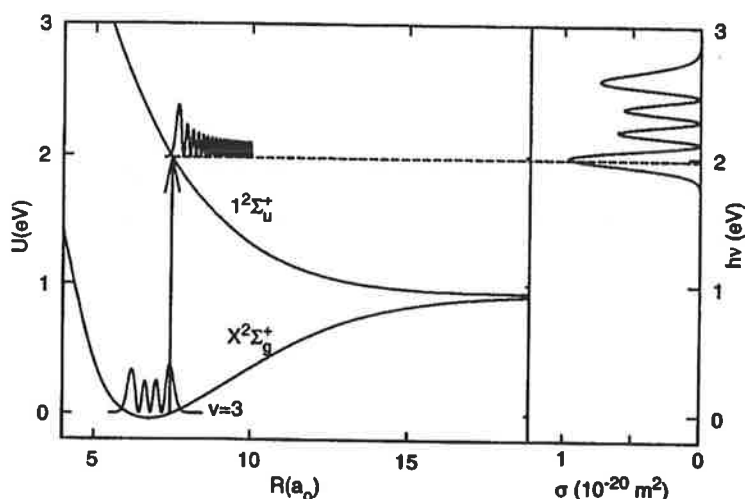


Figure 3.26: Les courbes de potentiel des états $X^2\Sigma_g^+$ et $1^2\Sigma_u^+$ de Na_2^+ avec respectivement les modules carrés de la fonction vibrationnelle pour $v = 3$ et de la fonction du cotinuum. L'excitation de l'état répulsif résulte de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu = 1.98$ eV. A droite la section efficace de photodissociation correspondant, en fonction de l'énergie du photon. Extrait de [47].

La photodissociation est étudiée pour quatre valeurs caractéristiques du domaine thermique de l'énergie de collision (moyenne) initiale des atomes $Na(3p)$: $\langle E \rangle = 10, 25, 85, 140$ meV. Les deux premières énergies correspondent à des expériences en simple jet atomique (*head-tail collisions*), avec et sans sélection de vitesse par effet Doppler, respectivement. Tandis que les expériences en jets contrepropageants (*head-head collisions*) avec sélection de vitesse donnent accès aux énergies 85 et 140 meV. Les distributions de vitesses relatives de collision considérées ici sont celles proposées par Meijer (1990) [37].

Le dispositif expérimental est schématisé sur la Figure 3.28, dont la partie relative à l'IA, aussi bien en simple jet qu'en jets contrepropageants, a été décrite par Meijer *et al* (1989) [36] et Nijland *et al* (1992) [48], ainsi que dans § 3.1.

Les ions Na_2^+ formés dans le volume d'interaction d'IA en sont extraits par un champ électrique de $20 V.cm^{-1}$, appliqué entre les grilles G1 et G2, et accélérés jusqu'à 100 eV. Ils sont ensuite dirigés par les déflecteurs D1 et D2 le long de l'axe (z) du système d'électrodes et focalisés dans le volume de photodissociation où le faisceau de Na_2^+ croise le faisceau laser de dissociation à un angle $\alpha = 7^\circ$. C'est un laser colorant CW, dont la puissance totale, dépendant de la longueur d'onde λ , se situe entre 150 et 600 mW.

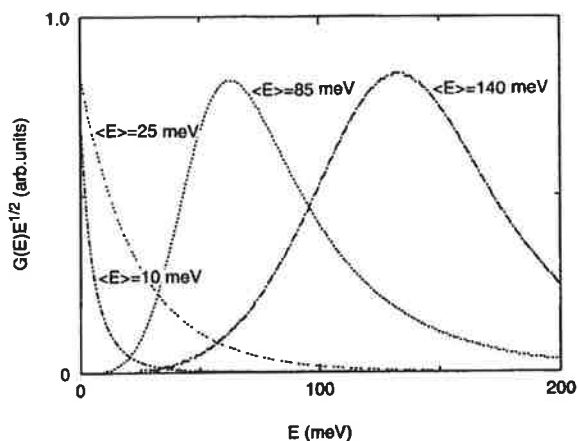


Figure 3.27: Les distributions d'énergie de collision $E^{1/2}G(E)$ dans les expériences aux énergies moyennes indiquées.

$\langle E \rangle$	$v =$	0-3	4	5	6	7	8	9	10
10 meV	f(%)=	100	30	8	3	1	1	0	0
25 meV	f(%)=	100	68	39	22	13	8	4	2
85 meV	f(%)=	100	100	100	96	85	67	49	35
140 meV	f(%)=	100	100	100	100	100	98	95	90

Tableau 3.4: Fraction, $f(v)$, de la distribution d'énergie de collision $G(E)E^{1/2}$ pour laquelle un niveau vibrationnel v est énergétiquement accessible. Puisque l'asymptote $Na(3p) + Na(3p)$ est au-dessus du seuil $v = 3$ ($J = 0$), $f(v) = 100\%$ pour $v = 0 - 3$, quelque soit la forme de $G(E)E^{1/2}$, c-à-d, ces niveaux sont toujours énergétiquement permis pour l'ionisation associative.

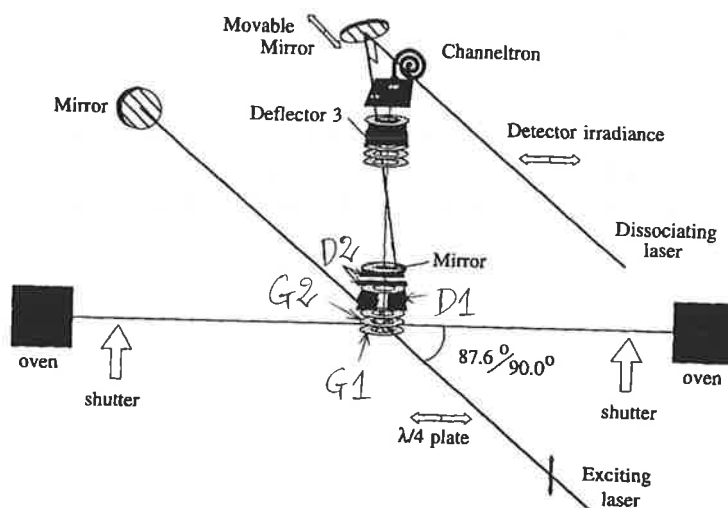


Figure 3.28: Le schéma du dispositif expérimental. Les ions Na_2^+ sont extraits du volume d'interaction laser-atomes dans la direction perpendiculaire au(x) jet(s) atomique(s) et accélérés par un champ électrique.

Le volume de photodissociation est défini par le recouvrement entre le jet d'ions Na_2^+ et le faisceau laser, et caractérisé par le paramètre géométrique F_0 représentant le recouvrement de densités unidimensionnelles, entre les profils normalisés, dans la direction y , des faisceaux d'ions moléculaires et de photons :

$$F_0 = \int Y_{Na_2^+}(y)Y_\lambda(y)dy \quad (3.36)$$

Seule une petite fraction d'ions Na_2^+ (10^{-3}) est dissociée. A la sortie du volume de photodissociation, les ions fragments Na^+ sont séparés des ions parents Na_2^+ par un déflecteur électrostatique D3 de potentiel ajustable V_{def} , qui conduit les deux espèces ioniques, une seule à la fois, vers le détecteur (multiplicateur d'électrons Philips, X818BL) pour deux valeurs différentes de V_{def} .

L'état final $1^2\Sigma_u^+$ de l'excitation depuis $X^2\Sigma_g^+$ étant fortement répulsif, avec un moment de transition électronique variant faiblement avec la distance internucléaire, les spectres partiels calculés pour chaque état vibrationnel v reflètent approximativement la densité $|\psi_v|^2$ (Schinke 1993), qui est à peu près symétrique par rapport au milieu des points tournants classiques (ψ_v étant la fonction vibrationnelle du niveau v), le spectre total mesuré contient de l'information redondante. Par conséquent, on limite le domaine spectral d'exploration au côté rouge du spectre, c-à-d, de 540 à 690 nm et on le couvre avec trois colorants (dyes) : pyromethene 556 (540-600 nm), rhodamine 6G (570-620 nm) et DCM (615-695 nm).

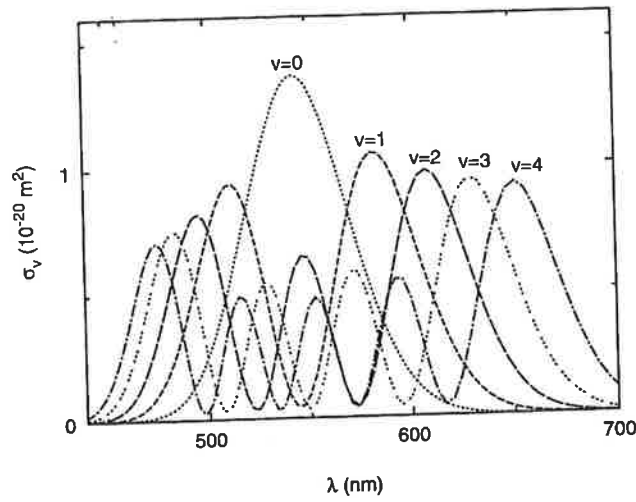


Figure 3.29: Les sections efficaces de photodissociation σ_v calculées en fonction de la longueur d'onde du laser de dissociation pour $v = 0, \dots, 4$. La distribution statistique d'énergie rotationnelle est considérée. Ces sections correspondent à une moyenne sur la distribution d'énergie de collision dans un jet atomique.

ANALYSE DU SPECTRE DE PHOTODISSOCIATION

La détermination des populations relatives $P(v)$ des états vibrationnels est basée sur la relation du taux de photodissociation relatif

$$R_{PD}(\lambda) = B \sum_v P(v) \sigma_v(\lambda) \quad (3.37)$$

où B est un facteur géométrique et $\sigma_v(\lambda)$ la section efficace de photodissociation pour un état vibrationnel v et pour la longueur d'onde λ du laser de dissociation. Disposant des sections $\sigma_v(\lambda)$ calculées par Rudolph et Urbain [49] à partir des courbes de potentiel et des moments dipolaires de transition de Magnier et Masnou-Seeuws [50], fitter la somme (3.37), avec les poids $P(v)$ comme des paramètres libres, au spectre mesuré permet d'extraire la distribution d'états vibrationnels de l'ion Na_2^+ produit par l'ionisation associative dans son état fondamental électronique $X^2\Sigma_g^+$.

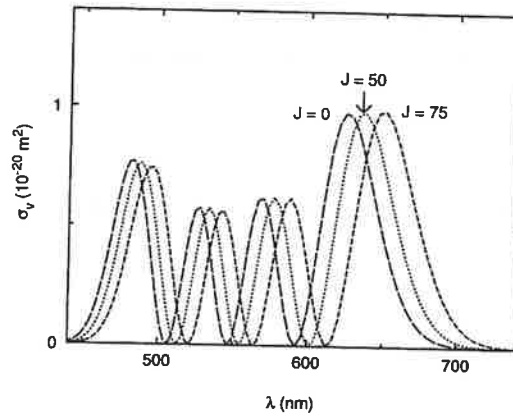


Figure 3.30: Effet de la rotation nucléaire sur le spectre de photodissociation pour $v = 3$ et $J = 0, 50$ et 70 , correspondant aux énergies rotationnelles de $0, 36$ et 80 meV, respectivement.

Effet de l'excitation rotationnelle

La rotation des noyaux a pour effet de réduire la différence d'énergie entre le potentiel de l'état répulsif $1^2\Sigma_u^+$ et celui de l'état fondamental $X^2\Sigma_g^+$, ce qui se traduit par un déplacement du spectre vers le rouge. Par ailleurs, la sommation sur la distribution rotationnelle

$$\sigma_v(\lambda) = \sum_{J=0}^{J_{max}} P_v(J) \sigma_{v,J}(\lambda) \quad (3.38)$$

cause un élargissement des structures du spectre de photodissociation. Le moment angulaire J des états rotationnels énergétiquement accessibles est limité par la valeur maximale J_{max} .

Blangé *et al* [46] ont montré dans leur expérience en simple jet, à $\langle E \rangle = 25$ meV, que l'effet de l'excitation rotationnelle est négligeable. Si bien que, pour les collisions 'tête à queue', à $\langle E \rangle = 10$ et 25 meV,

$$\sigma_v = \sigma_{PD}^{v,J=0} \quad (3.39)$$

soit une bonne approximation.

A plus hautes énergies, $\langle E \rangle = 85$ et 140 meV, auxquelles les expériences en jets contrepropageants (collisions 'tête à tête') donnent accès, les états rotationnels avec de plus grands moments J sont probablement peuplés, mettant en cause l'approximation (3.39). Alors pour simplifier la procédure de fit, une approximation s'impose. Les populations

relatives des états rotationnels sont supposés obéir à une distribution statistique : elles sont proportionnelles à la dégénérescence $2J + 1$ des niveaux J jusqu'à une valeur maximale $J_{max}(v, u)$, dépendant de la vitesse de collision u et déterminée par la conservation de l'énergie (Schinke 1993),

$$P_v(J) = (2J + 1) / [J_{max}(v, u) + 1]^2 \quad (3.40)$$

Le détermination théorique des distributions rotationnelles apparait en fait comme un problème ouvert, et conditionne l'interprétation des expériences.

RESULTATS

Nous présentons sur les Figures 3.31 et 3.32 les spectres de photodissociation mesurés correspondant à l'excitation des partenaires de collision $Na(3p)$ par de la lumière polarisée circulairement et linéairement, et pour l'énergie de collision moyenne de $\langle E \rangle = 25$ meV. Dans le cas de la polarisation circulaire, des mesures ont aussi été effectuées pour d'autres énergies. Elles ne sont pas montrées ici.

En conclusion, les résultats de l'analyse en polarisation circulaire à $\langle E \rangle = 10$ meV et à $\langle E \rangle = 25$ meV montrent un peuplement préférentiel du niveau vibrationnel $v^+ = 3$ de l'état fondamental $X^2\Sigma_g^+$ de l'ion Na_2^+ et la croissance de la population des niveaux $v^+ \leq 2$ avec l'énergie, quand on passe de 10 à 25 meV. Cela semble indiquer que la (les) courbe(s) de potentiel de(s) l'état(s) autoionisant(s) croise(nt) la courbe de l'ion près du point tournant externe de l'état $v^+ = 3$. Le peuplement des niveaux vibrationnels plus élevés à $\langle E \rangle = 85$ informe sur l'ouverture d'autres voies à plus haute énergie et la courbe de potentiel doublement excitée de l'une d'elles croise la courbe de l'ion près du niveau $v^+ = 7$ dont la population est un maximum relatif de la distribution d'états vibrationnels.

Les résultats obtenus en polarisation linéaire et à $\langle E \rangle = 25$ montrent que l'orientation des orbitales des partenaires de collision $Na(3p)$ n'a pas d'influence sur la distribution d'états vibrationnels de l'ion moléculaire.

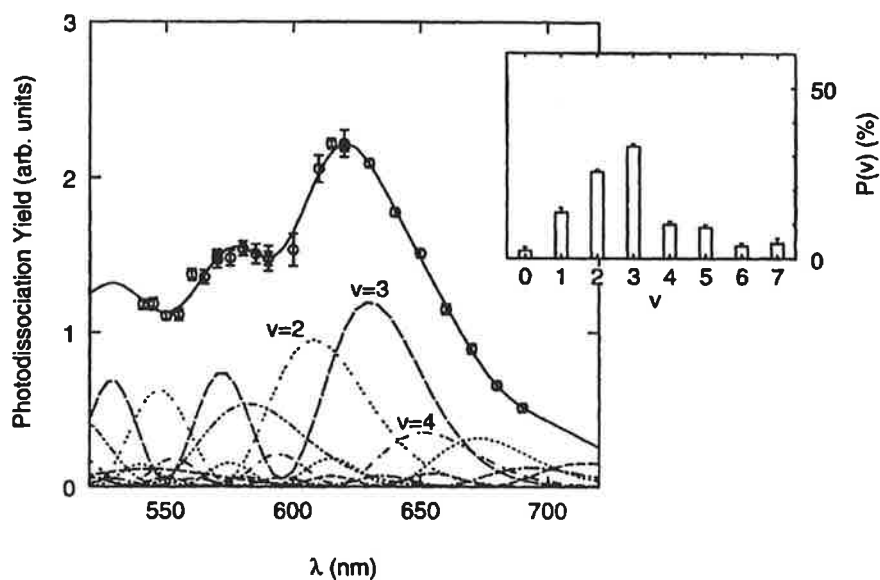


Figure 3.31: Le spectre de photodissociation mesuré et le fit de moindres carrés (courbe en trait plein) du spectre calculé aux données expérimentales. Les courbes brisées montrent les contributions individuelles des états vibrationnels à la courbe pleine. Inséré : les populations des niveaux vibrationnels correspondant au fit. $\langle E \rangle = 25$ meV, ionisation associative dans un jet Na , les atomes sont excités, sans être sélectionnés en vitesse, par un rayonnement polarisé circulairement.

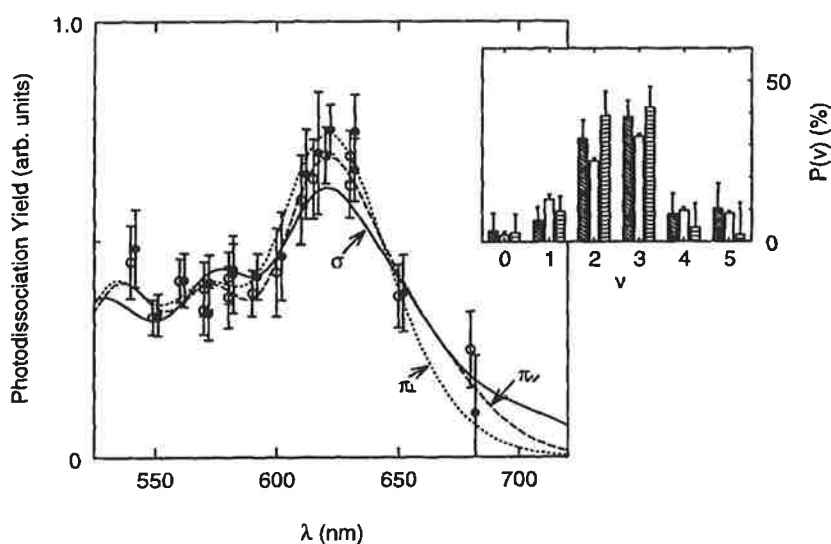


Figure 3.32: Le spectre de photodissociation dans le cas d'excitation en polarisation linéaire, pour $\langle E \rangle = 25$ meV. Une courbe est mesurée avec l'axe de polarisation parallèle à l'axe de collision (i), l'autre avec une direction perpendiculaire (ii). La courbe pleine représente la courbe-fit de l'expérience précédente en polarisation circulaire (iii), à la même énergie. Inséré : les résultats pour les distributions d'états vibrationnels comparées entre elles. Les rectangles hachurés obliquement représentent la distribution $P(v)$ pour le cas (i), les rectangles hachurés horizontalement correspondent au cas (ii) et 'blanc' se réfère à l'excitation en polarisation circulaire.

3.4 Autres Expériences

Blangé *et al* [47] ont déterminé pour la première fois, en 1997, dans une expérience de photoassociation 'à deux couleurs', la distribution d'états vibrationnels $P(v)$ de l'ion Na_2^+ formé par les collisions ultrafroides ($T \approx 200 \mu K$) d'IA dans un piège magnéto-optique d'atomes de sodium. La méthode utilisée est la méthode de photodissociation décrite précédemment.

Dans cette expérience, les ions Na_2^+ résultent de la photoassociation de deux atomes $Na(3s; ^2S_{1/2})$ par un premier laser qui peuple un état moléculaire simplement excité. Deux mécanismes différents sont ensuite susceptibles d'être générées par un second laser : photoionisation directe de cet état simplement excité, on parle alors de *photo-ionisation photoassociative* (PAPI), et autoionisation moléculaire *via* un état doublement excité peuplé depuis l'état simplement excité par le second laser. Ce dernier processus est appelé *autoionisation photoassociative* (PAAI).

Les populations $P(v)$ des états vibrationnels sont déterminées en fittant le spectre calculé (3.37) au signal de photodissociation mesuré, où les sections efficaces théoriques $\sigma_v(\lambda)$ sont toujours celles fournies par la référence [49]. Les nombres $P(v)$ obtenus sont de quatre ordres de grandeur plus petits que ceux déterminés par l'expérience précédente en simple jet pour $E = 10$ et 25 meV. Après normalisation,

$$P(1) = 0.003 \pm 0.016, \quad P(2) = 0.291 \pm 0.022, \quad P(3) = 0.706 \pm 0.022.$$

Puisque l'énergie de collision est extrêmement faible dans cette expérience d'atomes froids, la rotation de l'ion Na_2^+ n'a pas d'effet sensible sur le spectre de photodissociation.

Cette expérience dans laquelle seuls quatre niveaux vibrationnels $v = 0, 1, 2, 3$ de l'état fondamental de l'ion Na_2^+ sont énergétiquement accessibles, a fortement peuplé le niveau $v = 3$ par rapport aux autres. Elle a permis de sonder très précisément un état doublement excité autoionisant dont la courbe de potentiel croise la courbe de Na_2^+ près du point tournant extérieur du niveau $v = 3$. *Elle a aussi montré que le processus PAAI est dominant par rapport au processus PAPI*, ce qui justifie les efforts que nous faisons pour interpréter les résultats.

L'expérience de Smith *et al* [51] étudient l'IA entre les atomes $Na(3p)$ et $Na(3d)$ dans un jet thermique (effusif). L'asymptote $3p + 3d$ est à 0.6 eV au-dessus de la limite de dissociation de Na_2^+ en $Na(3s) + Na^+$.

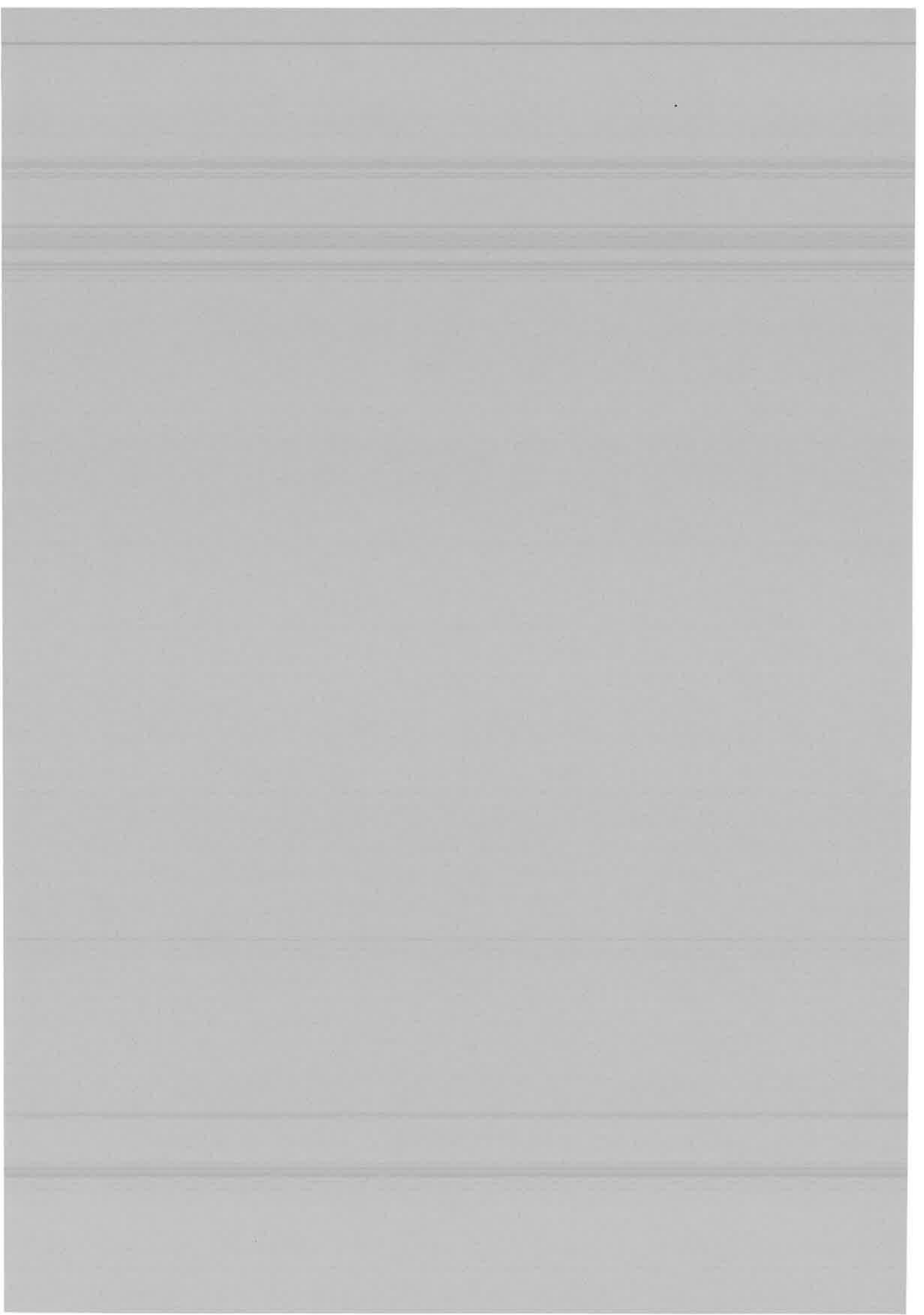
Depuis quelques années, les expériences ont évolué vers la spectroscopie de photoassociation ultrafroide réalisée avec un piège magnéto-optique (MOT) et utilisant les techniques de résonance multiple. Les expériences à deux couleurs sont similaires à l'expérience PAPI décrite ci-dessus, mais on peuple un état rovibrationnel de la courbe doublement excitée au lieu de peupler un état du continuum.

La production d'ions Na_2^+ par la réaction d'ionisation associative dans un piège d'atomes de sodium froids a été observée pour la première fois en 1988 par Gould *et al* [52]. Les auteurs ont mesuré une section efficace très grande de ce processus. Mais l'analyse des résultats est compliquée par la forte intensité du rayonnement laser. Depuis, des expériences mieux contrôlées ont été réalisées.

L'expérience de Molenaar *et al* (Utrecht) [53] étudie l'ionisation associative du sodium à énergie de collision tendant vers zéro, ce qui permet l'exploration très fine des potentiels impliqués dans l'autoionisation moléculaire. En particulier, La formation d'ions Na_2^+ est très sensible aux détails de ces potentiels (barrière, puits locaux).

L'expérience de Lett *et al* (NIST) [54] peuple directement les niveaux rovibrationnels des états doublement excités autoionisants, objets d'une spectroscopie ultra-précise. Le mécanisme de population de ces états est très sélectif, contrairement aux expériences de collision aux énergies thermiques.

Ces expériences permettent d'explorer des états liés de la molécule Na_2 qui sont inaccessibles ou difficilement observables par les méthodes de spectroscopie traditionnelles. En outre, à cause de l'énergie extrêmement faible disponible pour le système collisionnel, ce nouveau procédé expérimental peuple très sélectivement un (des) état(s) doublement excité(s) autoionisant(s) de la molécule étudiée.

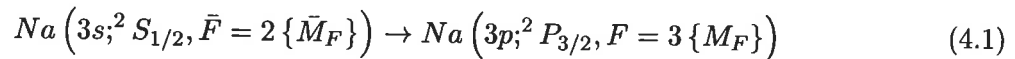


Chapitre 4

FORMALISME DE LA MATRICE DENSITE. APPLICATION A LA DESCRIPTION DE L'ETAT INITIAL DE LA REACTION D'IONISATION ASSOCIATIVE

4.1 Introduction

Dans les expériences d'ionisation associative entre atomes de sodium en lumière polarisée que nous interprétons, on prépare l'état initial de la réaction en excitant préalablement les partenaires de collision par pompage optique de la transition hyperfine atomique



grâce à un rayonnement laser polarisé. Dans (4.1) l'axe de quantification est défini par l'axe de polarisation du laser (*référentiel du photon*). On cherche à étudier la réaction 'd'état à état', donc en sélectionnant un état initial donné. Nous montrerons à l'Appendice A que sélectionner des sous-niveaux FM_F par lasers polarisés revient à sélectionner des états de structure fine JM_J .

Pour décrire l'état initial du système de collision, on utilise la matrice densité ρ qui décrit de façon commode la distribution de population atomique sur les sous-niveaux magnétiques JM_J ($J = 3/2$) du multiplet $[3p; ^2 P_{3/2}]$, laquelle est déterminée par la polarisation (linéaire ou circulaire) du rayonnement exciteur. On cherche d'abord à déterminer ρ sous sa forme la plus simple, cela est réalisé dans le référentiel du photon.

Le processus d'excitation par laser polarisé est un problème à *symétrie axiale*. L'axe de

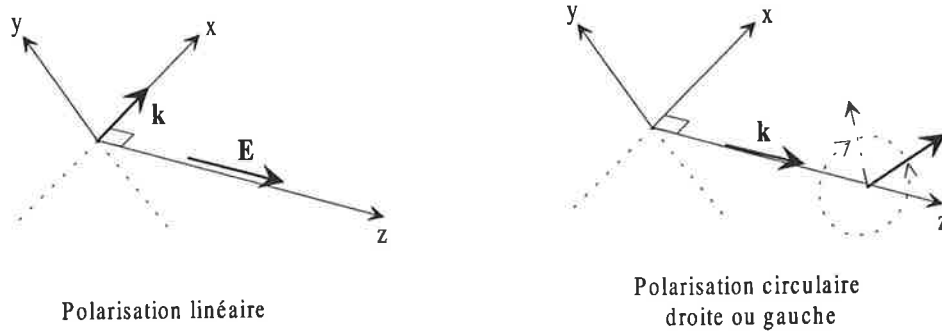


Figure 4.1: Le référentiel du photon

symétrie est fourni par l'axe de polarisation du rayonnement laser, lequel est parallèle au champ électrique s'il s'agit de la polarisation linéaire et confondu avec l'axe de propagation du faisceau lumineux dans le cas de la polarisation circulaire.

Choisissant cet axe de symétrie, (z), pour l'axe de quantification du système atomique, on DIAGONALISE l'opérateur densité ρ par la base $\{|JM_J\rangle\}$ des états propres de J_z et \vec{J}^2 . Le système d'axes (xyz) ainsi défini sera appelé RÉFÉRENTIEL DU PHOTON. Mais, pour exploiter les propriétés de la symétrie axiale conduisant à la diagonalisation de ρ , il est nécessaire de passer par la *représentation irréductible* de l'opérateur densité.

4.2 Description d'un système atomique dans le formalisme de l'opérateur densité ρ . Propriétés, développement en opérateurs tensoriels irréductibles

Soit (S) un système atomique que l'on décrit dans la base $\{|\alpha JM\rangle\}$ des états propres (communs) de \vec{J}^2 et J_z , \vec{J} étant l'opérateur moment angulaire. Tous les autres nombres quantiques nécessaires pour spécifier complètement l'état du système sont collectivement notés α (par exemple, $\alpha = nLS$, n étant le nombre quantique principal, L et S les nombres quantiques moment orbital et spin). La matrice densité ρ de (S), une fois déterminée dans

cette base, fournit l'information statistique complète sur ce système et nous informe en l'occurrence sur la probabilité de le trouver dans un état $|\alpha JM\rangle$ donné. Dans le cas du pompage optique, par exemple, induisant des transitions entre deux multiplets de sous-niveaux, de moments angulaires J et J' , la matrice ρ décrit complètement la distribution de populations dans chaque multiplet et aussi les *cohérences* entre ses composantes.

Le système (S) ainsi représenté est un mélange statistique des états $|\alpha JM\rangle$ ou une *superposition cohérente* de ces derniers entre lesquels il existe des *cohérences* que décrivent les éléments non diagonaux de la matrice densité, tandis que les éléments diagonaux de celle-ci représentent les populations des sous-niveaux associés aux états $|\alpha JM\rangle$. L'opérateur densité s'exprime alors dans la représentation $\{|\alpha JM\rangle\}$ comme

$$\rho = \sum_{\alpha' \alpha J' J M' M} \langle \alpha' J' M' | \rho | \alpha J M \rangle \langle \alpha J M | \quad . \quad (4.2)$$

Bien que les éléments de matrice de ρ dans la représentation $\{|\alpha JM\rangle\}$ aient des significations physiques claires que nous venons d'indiquer, cette représentation a l'inconvénient de ne pas manifester les propriétés de symétrie du système qui réduisent le nombre de paramètres à déterminer. Le développement sur une base d'*opérateurs tensoriels irréductibles* permet de rendre compte des symétries du problème.

4.2.1 Les opérateurs $T_q^{(k)}$

En combinant les opérateurs $|\alpha' J' M'\rangle \langle \alpha J M|$, on définit par convention un ensemble d'opérateurs tensoriels

$$\{T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J); \quad |J' - J| \leq k \leq J + J', \quad -k \leq q \leq k\}$$

selon les "règles triangulaires" de couplage de deux moments angulaires J et J' , par

$$\begin{aligned} T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) &= \sum_{M' M} (-1)^{J-M} (J' M', J - M | k q) |\alpha' J' M'\rangle \langle \alpha J M| \\ &= \sum_{M' M} (-1)^{J'-M'} (2k+1)^{1/2} \begin{pmatrix} J' & J & k \\ M' & -M & -q \end{pmatrix} |\alpha' J' M'\rangle \langle \alpha J M| \quad . \end{aligned} \quad (4.3)$$

Dans la première égalité figurent les coefficients de Clebsch-Gordan, tandis que dans la seconde il s'agit des symboles 3- j . Elle se déduit de la première grâce aux propriétés des 3- j .

Inversement, l'opérateur $|\alpha' J' M'\rangle\langle\alpha J M|$ s'exprime en fonction des composantes tensorielles $T_q^{(k)}$ comme

$$\begin{aligned} |\alpha' J' M'\rangle\langle\alpha J M| &= \sum_{kq} (-1)^{J-M} (J' M', J - M | kq) T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \\ &= \sum_{kq} (-1)^{J'-M'} (2k+1)^{1/2} \begin{pmatrix} J' & J & k \\ M' & -M & -q \end{pmatrix} T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) . \end{aligned} \quad (4.4)$$

Les éléments de matrice des opérateurs $T_q^{(k)}$ dans la base $\{|\alpha J M\rangle\}$ sont

$$\begin{aligned} \langle\alpha' J' M'|T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)|\alpha J M\rangle &= (-1)^{J-M} (J' M', J - M | kq) \\ &= (-1)^{J'-M'} (2k+1)^{1/2} \begin{pmatrix} J' & J & k \\ M' & -M & -q \end{pmatrix} . \end{aligned} \quad (4.5)$$

Les expressions ci-dessus en fonction des symboles 3-j mettent en évidence les propriétés de symétrie des opérateurs $T_q^{(k)}$.

ROTATIONS DES OPÉRATEURS $T_q^{(k)}$

Considérons la rotation spatiale d'un système d'axes (xyz) qui se transforme en $(x'y'z')$. Les angles d'Euler sont alors définis par [55]

$$\alpha = (Oy, ON), \quad \beta = (Oz, Oz'), \quad \gamma = (ON, Oy') \quad \alpha\beta\gamma \equiv \omega$$

où ON est l'intersection des plans (xOy) et $(x'Oy')$, appelée *la ligne de noeuds*. La rotation $\mathcal{R}(\omega)$ transformant (xyz) en $(x'y'z')$ est composée de trois rotations successives :

$$\mathcal{R}(\omega) = \mathcal{R}_{z'}(\gamma)\mathcal{R}_N(\beta)\mathcal{R}_z(\alpha)$$

- i) $\mathcal{R}_z(\alpha)$: rotation d'angle α autour de Oz transformant Oy en ON ;
- ii) $\mathcal{R}_N(\beta)$: rotation d'angle β autour de ON transformant Oz en Oz' ;
- iii) $\mathcal{R}_{z'}(\gamma)$: rotation d'angle γ autour de Oz' transformant ON en Oy' .

Soit $T_q^{(k)}$ et $T_{q'}^{(k)}$ les composantes de l'opérateur tenseur $T^{(k)}$ définies par rapport à (xyz) et $(x'y'z')$, respectivement. A la rotation du système de coordonnées (xyz) correspond la transformation de la composante $T_q^{(k)}$ sous l'action de l'opérateur rotation $\mathcal{D}^{(k)}(\omega)$

$$T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) = \sum_{q'} T_{q'}^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \mathcal{D}_{q'q}^{(k)}(\omega) . \quad (4.6)$$

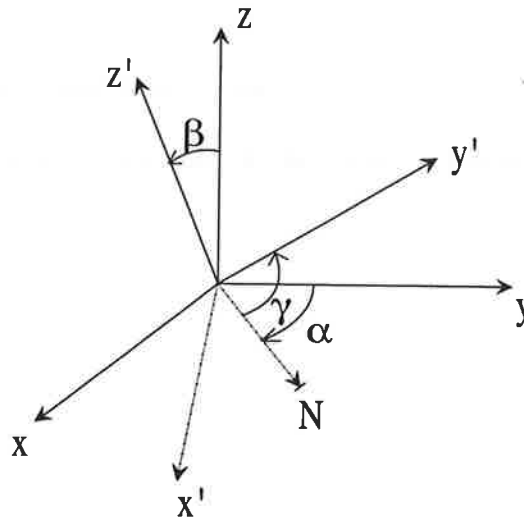


Figure 4.2: Rotation d'un système d'axes (xyz) et les angles d'Euler $\omega = (\alpha\beta\gamma)$

La loi de transformation rotationnelle (4.6) conserve le moment k et est identique à celle régissant les harmoniques sphériques. Autrement dit sous l'effet d'une rotation les sous-espaces de k différents ne se mélangent pas. Tout opérateur se transformant par rotations suivant (4.6) est un *Opérateur Tensoriel Irréductible* de rang k et de composante q .

CAS OÙ $J' = J$

Lorsque l'on traite isolément un sous-espace de moment angulaire J d'un système, les composantes du tenseur $T^{(k)}(J)$ (on fait abstraction à α) ont des expressions simples : elles sont proportionnelles aux composantes tensorielles sphériques $J_q^{(k)}$ de l'opérateur moment angulaire \vec{J} . Pour $0 \leq k \leq 2$,

$$\begin{aligned} T_0^{(0)}(J) &= N_0 \cdot J_0^{(0)} \\ T_q^{(1)}(J) &= N_1 \cdot J_q^{(1)} \\ T_q^{(2)}(J) &= N_2 \cdot J_q^{(2)} \end{aligned} \tag{4.7}$$

$$\begin{aligned}
 J_0^{(0)} &= 1 \\
 J_0^{(1)} &= J_z \quad J_{\pm 1}^{(1)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} J_{\pm} \\
 J_0^{(2)} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (3J_z^2 - \bar{J}^2) \quad J_{\pm 1}^{(2)} = \mp \frac{1}{2} J_{\pm} (2J_z \pm 1) \quad J_{\pm 2}^{(2)} = \frac{1}{2} J_{\pm}^2
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y .$$

$$\begin{aligned}
 N_0 &= \frac{1}{(2J+1)^{1/2}} \\
 N_1 &= \left[\frac{3}{(2J+1)(J+1)J} \right]^{1/2} \\
 N_2 &= \left[\frac{30}{(2J+3)(2J+1)J(2J-1)(J+1)} \right]^{1/2}
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

[56], [57]

L'OPÉRATEUR ADJOINT DE $T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)$

La relation (4.5) indique que les éléments de matrice de $T_q^{(k)}$ sont réels. Donc

$$\begin{aligned}
 \langle \alpha J M | T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)^\dagger | \alpha' J' M' \rangle &= \langle \alpha' J' M' | T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) | \alpha J M \rangle^* \\
 &= \langle \alpha' J' M' | T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) | \alpha J M \rangle
 \end{aligned} \tag{4.10}$$

Mais cette relation a le désavantage suivant. Dans la base $\{|\alpha J M\rangle\}$, la matrice de $T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)^\dagger$ est une matrice $(2J+1) \times (2J'+1)$: $(2J+1)$ lignes et $(2J'+1)$ colonnes, alors que celle de $T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)$ a $(2J'+1)$ lignes et $(2J+1)$ colonnes. En substituant l'expression (4.5) au second membre de (4.10) et en utilisant les propriétés de symétrie des 3-j, on obtient l'égalité

$$\begin{aligned}
 \langle \alpha J M | T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)^\dagger | \alpha' J' M' \rangle &= \\
 &= (-1)^{J'-J+q} \langle \alpha J M | T_{-q}^{(k)}(\alpha J, \alpha' J') | \alpha' J' M' \rangle ,
 \end{aligned} \tag{4.11}$$

ce qui donne

$$T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)^\dagger = (-1)^{J'-J+q} T_{-q}^{(k)}(\alpha J, \alpha' J') \tag{4.12}$$

Dans la base $\{|\alpha J M\rangle\}$ ces deux opérateurs sont représentés par des matrices $(2J+1) \times (2J'+1)$.

Voici l'exemple avec $J = 1/2$ et $J' = 3/2$:

$$\begin{array}{ccc} \begin{pmatrix} \& \& \& \& \\ \& \& \& \& \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \& \& \\ \& \& \\ \& \& \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \& \& \& \& \\ \& \& \& \& \end{pmatrix} \\ T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)^\dagger & T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) & T_{-q}^{(k)}(\alpha J, \alpha' J') \end{array}$$

4.2.2 Développement de l'opérateur densité en *Moments Multipolaires*

Le développement de l'opérateur densité en opérateurs tensoriels irréductibles a été introduit en physique des collisions atomiques par Omont (voir réfs. dans [58]) et par Fano et Macek [59].

En reportant (4.4) dans la relation (4.2), l'opérateur ρ s'exprime en fonction des éléments de la base $\{T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)\}$:

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_{\alpha' \alpha J' J k q} \left[\sum_{M' M} \langle \alpha' J' M' | \rho | \alpha J M \rangle (-1)^{J' - M'} \right. \\ &\quad \times \begin{pmatrix} J' & J & k \\ M' & -M & -q \end{pmatrix} (2k + 1)^{1/2} T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \\ &= \sum_{\alpha' \alpha J' J k q} \rho_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \end{aligned} \quad (4.13)$$

On a ainsi défini les *Moments Multipolaires* comme

$$\begin{aligned} \rho_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) &= \langle T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)^\dagger \rangle = Tr \left[\rho T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)^\dagger \right] \\ &= \sum_{M' M} (-1)^{J' - M'} (2k + 1)^{1/2} \begin{pmatrix} J' & J & k \\ M' & -M & -q \end{pmatrix} \langle \alpha' J' M' | \rho | \alpha J M \rangle, \end{aligned} \quad (4.14)$$

les éléments $\rho_q^{(k)}$ forment un ensemble contravariant de l'ensemble des $T_q^{(k)}$. La relation inverse de (4.14) s'écrit

$$\begin{aligned} \langle \alpha' J' M' | \rho | \alpha J M \rangle &= \sum_{k q} (-1)^{J' - M'} (2k + 1)^{1/2} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} J' & J & k \\ M' & -M & -q \end{pmatrix} \rho_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Les expressions (4.14) et (4.15) présentent un grand intérêt dans les problèmes où les propriétés du moment angulaire jouent un rôle (théorie de corrélation angulaire, pompage optique, phénomènes de polarisation de spin ...).

LES PROPRIÉTÉS DE BASE DES MOMENTS MULTIPOLAIRES

Les éléments $\rho_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)$ sont des nombres complexes puisque les $T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)^\dagger$ ne sont pas hermitiques (cf. (4.14) et (4.12)). Compte tenu de l'hermiticité de l'opérateur densité :

$$\langle \alpha' J' M' | \varrho | \alpha J M \rangle = \langle \alpha J M | \varrho | \alpha' J' M' \rangle^* ,$$

et en prenant le complexe conjugué de la relation (4.14), on obtient

$$\rho_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)^* = (-1)^{J' - J + q} \rho_{-q}^{(k)}(\alpha J, \alpha' J') \quad (4.16)$$

Cette égalité devient

$$\rho_q^{(k)}(\alpha J)^* = (-1)^q \rho_{-q}^{(k)}(\alpha J) \quad (4.17)$$

dans le cas où $\alpha' J' = \alpha J$. Par conséquent, les composantes zéro ($q = 0$) des multipoles $\rho^{(k)}(\alpha J)$ sont réelles.

Parfois on définit les $\rho_q^{(k)}$ comme étant covariants aux opérateurs $T_q^{(k)}$:

$$\tilde{\rho}_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) = \langle T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \rangle = Tr \left[\varrho T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \right] \quad (4.18)$$

On peut montrer sans peine que

$$\rho_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)^* = \tilde{\rho}_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \quad (4.19)$$

soit

$$\langle T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)^\dagger \rangle^* = \langle T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \rangle \quad (4.20)$$

Les relations (4.20) et (4.6) et la première partie de (4.14) permettent d'obtenir la loi de transformation rotationnelle des $\rho_q^{(k)}$:

$$\rho_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) = \sum_{q'} \rho_{q'}^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \mathcal{D}_{q'q}^{(k)*}(\omega) . \quad (4.21)$$

Les moments multipolaires se transforment par rotations, d'angles d'Euler $\omega = (\alpha\beta\gamma)$, comme des tenseurs irréductibles de rang k . Ils sont ainsi appelés les *composantes irréductibles* de l'opérateur densité.

4.2.3 Interprétation physique des Moments Multipolaires

Le Vecteur d'Orientation et le Tenseur d'Alignement

Les composantes irréductibles $\rho_q^{(k)}$ de l'opérateur densité ont une interprétation physique plus aisée que ses éléments matriciels. Nous allons illustrer cela en considérant le cas $\alpha'J' = \alpha J$.

Le *monopole* correspondant à $k = q = 0$ est proportionnel à la somme des populations des sous-niveaux JM_J :

$$\rho_0^{(0)}(J) = \text{Tr} \rho / (2J + 1)^{1/2} \quad (4.22)$$

Le *dipole* ($k = 1$) est le *Vecteur d'Orientation* \vec{O} dont les composantes sphériques sont proportionnelles à la valeur moyenne de celles de l'opérateur moment angulaire \vec{J} :

$$\rho_q^{(1)}(J) = O_q^{(1)} = N_1 \langle J_q^{(1)\dagger} \rangle \text{Tr} \rho \quad (4.23)$$

Le vecteur d'orientation est donc proportionnel au moment angulaire moyen du système considéré. En particulier, le vecteur \vec{O} est proportionnel au dipole magnétique moyenné sur un ensemble de particules donné :

$$\vec{O} \propto \langle \vec{\mu} \rangle = -g\mu_B \langle \vec{J} \rangle \quad (4.24)$$

où g est le facteur de Landé et μ_B le magnéton de Bohr.

Le *quadrupole* ($k = 2$) est le *Tenseur d'Alignement* dont les composantes s'expriment en fonction de la valeur moyenne des composantes sphériques du tenseur de rang 2 du moment angulaire :

$$\rho_q^{(2)}(J) = A_q^{(2)} = N_2 \langle J_q^{(2)\dagger} \rangle \text{Tr} \rho \quad (4.25)$$

Les composantes $A_q^{(2)}$ sont proportionnelles aux composantes sphériques $\langle Q_q^{(2)} \rangle$ du tenseur quadrupole électrique du système en considération :

$$\begin{aligned} \langle Q_q^{(2)} \rangle &= \text{Tr} \left(\rho Q_q^{(2)} \right) / \text{Tr} \rho \\ &= \langle J \| Q \| J \rangle \sum_{M'M} (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle JM' | \rho | JM \rangle \\ &= \langle J \| Q \| J \rangle \langle T_q^{(2)}(J) \rangle / \sqrt{5} \text{Tr} \rho \\ &= N_2 \langle J \| Q \| J \rangle \langle J_q^{(2)} \rangle / \sqrt{5} \text{Tr} \rho \end{aligned} \quad (4.26)$$

où l'on a utilisé les propriétés de symétrie des symboles 3- j et les relations (4.14), (4.7)–(4.9). L'élément de matrice réduit $\langle J||Q||J \rangle$ est proportionnel au moment quadrupolaire usuel du système :

$$Q = e \int \psi_J^*(\vec{r}) (3z^2 - r^2) \psi_J(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.27)$$

L'expression (4.26) traduit un résultat important: le développement de ρ en composantes irréductibles, combiné avec le théorème de Wigner-Eckart, permet de séparer les propriétés géométriques et dynamiques du système. L'élément de matrice réduit contient toute l'information sur la dynamique de celui-ci tandis que le tenseur $\langle T_q^{(2)}(J) \rangle$ ou $\langle J_q^{(2)} \rangle$ décrit ses propriétés géométriques.

Les multipôles $\rho_q^{(k)}(J)$ seront calculés à la fin du paragraphe § 4.3 pour $J = 3/2$, pour un atome excité par pompage optique avec des lasers polarisés linéairement et circulairement et dans le référentiel du photon où seules les composantes avec $q = 0$ sont non nulles (cf. § 4.2.4).

On conclut en rappelant les définitions suivantes.

Un système est ORIENTÉ si au moins une des composantes de son VECTEUR D'ORIENTATION est non nulle, ALIGNÉ si au moins une des composantes de son TENSEUR D'ALIGNEMENT est différente de zéro, ou POLARISÉ si au moins un des multipôles avec $k \neq 0$ qui lui sont associés ne s'annule pas.

LES MOMENTS MULTIPOLAIRES RÉELS

Les composantes irréductibles de ρ définies par (4.14) :

$$\rho_q^{(k)} = \langle T_q^{(k)\dagger} \rangle$$

sont des quantités complexes alors que les valeurs moyennes des observables sont des quantités réelles. Il est utile de transformer l'ensemble irréductible *standard* $\{T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)\}$ en une base d'opérateurs autoadjoints de l'espace des états du système atomique. On choisit naturellement une telle base qui est encore irréductible par rotations, mais avec des *matrices de rotation réelles*. De plus les éléments de cette base seront états propres des réflexions par rapport aux plans (xz) et (yz) , z étant choisi pour axe de quantification.

L'ensemble irréductible 'RÉEL'

$$\{T_{q\epsilon}^{(k)}(\alpha' J', \alpha J); \quad q \geq 0, \quad \epsilon = \pm 1\}$$

se définit par les relations

$$T_{q\epsilon}^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) = \frac{i^{(\epsilon-1)/2}}{\sqrt{2}} \left[(-1)^q T_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) + \epsilon T_{-q}^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \right] ; \quad (4.28)$$

$$T_{0+}^{(k)} = T_0^{(k)}, \quad T_{0-}^{(k)} = 0$$

L'ensemble $\{T_{q\epsilon}^{(k)}\}$ est 'RÉEL' dans le sens où ses éléments se transforment par rotations par des *matrices réelles*. Les opérateurs $T_{q\epsilon}^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)$ ne sont pas auto-adjoints sauf si $\alpha' J' = \alpha J$:

$$T_{q\epsilon}^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)^\dagger = (-1)^{J'-J} T_{q\epsilon}^{(k)}(\alpha J, \alpha' J') \quad (4.29)$$

Et dans ce cas les opérateurs $T_{q\epsilon}^{(k)}(\alpha J)$ s'expriment comme des combinaisons réelles, linéaires ($k = 1$), quadratiques ($k = 2$), et ainsi de suite, des composantes cartésiennes du moment angulaire \vec{J} :

$$T_{1+}^{(1)} = N_1 J_x \quad T_{1-}^{(1)} = N_1 J_y \quad (4.30)$$

$$T_{1+}^{(2)} = \frac{N_2}{\sqrt{6}} \sqrt{3} (J_x J_z + J_z J_x) \quad T_{1-}^{(2)} = \frac{N_2}{\sqrt{6}} \sqrt{3} (J_y J_z + J_z J_y) \quad (4.31)$$

$$T_{2+}^{(2)} = \frac{N_2}{\sqrt{6}} \sqrt{3} (J_x^2 - J_y^2) \quad T_{2-}^{(2)} = \frac{N_2}{\sqrt{6}} 2\sqrt{3} J_x J_y$$

Les composantes $T_{0+}^{(k)}$ restent données par les relations (4.7)–(4.9).

Pour $\alpha' J' = \alpha J$ les composantes irréductibles *réelles* de ρ sont alors définies par

$$\rho_{q\epsilon}^{(k)}(\alpha J) = \langle T_{q\epsilon}^{(k)}(\alpha J) \rangle \quad (4.32)$$

$$\rho_{q+}^{(k)} = \frac{1}{2} \left[(-1)^q \rho_q^{(k)} + \rho_{-q}^{(k)} \right] = (-1)^q \sqrt{2} \Re \rho_q^{(k)} \quad (4.33)$$

$$\rho_{q-}^{(k)} = -\frac{i}{2} \left[(-1)^q \rho_q^{(k)} - \rho_{-q}^{(k)} \right] = (-1)^{q+1} \sqrt{2} \Im \rho_q^{(k)}$$

Ce sont évidemment des nombres réels.

Par ailleurs, les moments multipolaires réels $\rho_{q\epsilon}^{(k)}(\alpha J)$ pour $k = 1, 2$ sont proportionnels aux paramètres d'ORIENTATION et d'ALIGNEMENT selon la normalisation de Fano et Macek [?] :

$$\rho_{1-}^{(1)}(J) \propto O_{1-} = \langle J_y \rangle / J(J+1) \quad (4.34)$$

$$\begin{aligned}
 \rho_0^{(2)}(J) &\propto A_0^{(2)} = \langle 3J_z^2 - \vec{J}^2 \rangle / J(J+1) \\
 \rho_{1+}^{(2)}(J) &\propto A_{1+}^{(2)} = \langle J_z J_x + J_x J_z \rangle / J(J+1) \\
 \rho_{2+}^{(2)}(J) &\propto A_{2+}^{(2)} = \langle J_x^2 - J_y^2 \rangle / J(J+1)
 \end{aligned}
 \tag{4.35}$$

4.2.4 Les propriétés de symétrie.

LA SYMÉTRIE AXIALE

Le processus d'excitation d'une population atomique par interaction avec un rayonnement polarisé fournit un exemple de problème symétrique par rapport à un axe. Celui-ci n'est autre que l'axe de polarisation de la lumière incidente, que l'on choisit pour l'axe de quantification (z) du système considéré, décrit dans un système de coordonnées (xyz). Les propriétés physiques des atomes doivent être indépendantes du choix des axes x et y , qui est ainsi arbitraire. En particulier, les moments multipolaires, dont les parties réelle et imaginaire sont directement mesurables, restent invariants par toute rotation du système d'axes (xyz) autour de (z), d'un angle arbitraire γ . La symétrie axiale se traduit alors analytiquement par

$$\left\{ \rho_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \right\}_{(xyz)} = \left\{ \rho_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \right\}_{(x'y'z)} \tag{4.36}$$

pour toute valeur de γ . Le système ($x'y'z$) désigne le transformé rotationnel de (xyz) et alors $\gamma = (\hat{x}, \hat{x}') = (\hat{y}, \hat{y}')$.

La loi de transformation (4.21) appliquée à cette rotation particulière s'écrit

$$\left\{ \rho_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \right\}_{(xyz)} = \sum_{q'} \left\{ \rho_{q'}^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \right\}_{(x'y'z)} \mathcal{D}_{q'q}^{(k)*}(00\gamma) \tag{4.37}$$

avec

$$\mathcal{D}_{q'q}^{(k)*}(00\gamma) = \exp(-iq\gamma) \delta_{q'q} \ , \tag{4.38}$$

ce qui simplifie la relation (4.37) :

$$\left\{ \rho_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \right\}_{(xyz)} = \left\{ \rho_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \right\}_{(x'y'z)} \exp(-iq\gamma) \tag{4.39}$$

quelque soit la valeur de γ .

La condition d'invariance rotationnelle impose alors $q = 0$. Donc, les systèmes présentant une symétrie axiale sont caractérisés par les composantes zéro, $\rho_0^{(k)}(\alpha' J', \alpha J)$, des multipôles dont les autres composantes avec $q \neq 0$ sont nécessairement nulles car elles violent la condition (4.36). L'opérateur densité pour ces systèmes est de la forme

$$\rho = \sum_{\alpha' \alpha' J' J k} \rho_0^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) T_0^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \quad (4.40)$$

D'après l'expression (4.15), la matrice de ρ est alors diagonale en M dans la base $\{|\alpha J M\rangle\}$:

$$\langle \alpha' J' M' | \rho | \alpha J M \rangle = \langle \alpha' J' M | \rho | \alpha J M \rangle \delta_{M' M} \quad (4.41)$$

Donc si un ensemble de particules a été excité par un processus qui est symétrique par rapport à un axe préférentiel (z), alors les états correspondant aux différentes composantes z du moment angulaire sont nécessairement excités de manière INCOHÉRENTE, pourvu que l'axe de symétrie ait été choisi pour l'axe de quantification du système.

L'INVERSION DE L'AXE DE SYMÉTRIE Z

Systèmes Aligné et Orienté

En considérant le cas $\alpha' J' = \alpha J$, on va classier les systèmes *axialement symétriques* par leurs propriétés de transformation relatives à l'inversion ($z \rightarrow -z$). Celle-ci correspond à une rotation d'angle π autour de l'axe y , dont la matrice est donnée par

$$\mathcal{D}_{q'q}^{(k)}(0\pi 0) = (-1)^{k+q} \delta_{q'-q} \quad (4.42)$$

Les composantes non nulles des multipôles se transforment selon la loi (4.21) qui devient dans le cas présent

$$\left\{ \rho_0^{(k)}(\alpha J) \right\}_{(z)} = \sum_{q'} \left\{ \rho_{q'}^{(k)}(\alpha J) \right\}_{(-z)} (-1)^k \delta_{q'0} = (-1)^k \left\{ \rho_0^{(k)}(\alpha J) \right\}_{(-z)} \quad (4.43)$$

La condition d'invariance par l'inversion ($z \rightarrow -z$) s'écrit

$$\left\{ \rho_0^{(k)}(\alpha J) \right\}_{(z)} = \left\{ \rho_0^{(k)}(\alpha J) \right\}_{(-z)} \quad (4.44)$$

Donc un système *symétrique par rapport à un axe (l'axe z) et invariant par l'inversion de l'axe de symétrie* est caractérisé par les multipôles de rangs pairs k , tous les tenseurs de

rangs impairs étant nécessairement nuls. En particulier, le vecteur d'orientation s'annule. C'est un système PUREMENT ALIGNÉ. Un système ORIENTÉ (caractérisé par k impair) est donc forcément *non invariant* par l'opération $(z) \rightarrow (-z)$.

Une propriété importante du système résulte directement de la condition (4.44) lorsqu'elle est réalisée :

$$\begin{aligned} \langle \alpha J - M | \varrho | \alpha J - M \rangle &= \sum_k (-1)^{J+M} (2k+1)^{1/2} \\ &\times \begin{pmatrix} J & J & k \\ -M & M & 0 \end{pmatrix} \rho_0^{(k)}(\alpha J) = \langle \alpha JM | \varrho | \alpha JM \rangle \end{aligned} \quad (4.45)$$

car seuls les k pairs contribuent d'après les remarques précédentes. On a utilisé ci-dessus la relation (4.15) et les propriétés de symétrie des symboles 3- j . La propriété (4.45) signifie que les états $|\alpha JM\rangle$ et $|\alpha J - M\rangle$ ont la même population.

L'image semi-classique offre peut-être une vision plus physique. A un état $|JM\rangle$ est associé un vecteur moment angulaire \vec{J} de norme $[J(J+1)]^{1/2}$ et de projection M sur l'axe z autour duquel il précesse. La norme de ce vecteur est proportionnel au nombre de particules dans l'état $|JM\rangle$ correspondant. La répartition de population dans les états $|JM\rangle$ a donc pour analogie semiclassique la distribution vectorielle de moments angulaires par rapport à l'axe z .

Aux systèmes *axialement symétriques et invariants par l'inversion* $(z) \rightarrow (-z)$, donc satisfaisant à (4.45), correspond la distribution de vecteurs \vec{J} de la Figure 4.3 (a) : les \vec{J} colinéaires se pointant en sens opposés ont le même module. Il est clair que le moment angulaire moyen $\langle \vec{J} \rangle$ d'un système *purement* ALIGNÉ est nul.

La Figure 4.3 (b) montre une distribution de moments angulaires 'contraire' à la précédente : les vecteurs \vec{J} colinéaires et de sens opposés ont des modules différents. On voit bien que le système possède un moment angulaire moyen avec la composante z non nulle. L'excès de norme des vecteurs \vec{J} se pointant dans un sens \vec{u} par rapport à ceux dirigés selon $-\vec{u}$ peut être décrit par $\langle J_z \rangle$ ou $\rho_0^{(1)}(J)$. Cette situation correspond à un système *purement* ORIENTÉ dont les états $|JM\rangle$ et $|J - M\rangle$ sont peuplés de manière inégale.

LA SYMÉTRIE SPHÉRIQUE

Les systèmes n'ayant pas de direction privilégiée dans l'espace peuvent être décrits dans un système d'axes (xyz) choisi arbitrairement, dont l'orientation n'a pas d'influence sur leurs propriétés physiques. En particulier, du point de vue algébrique, leurs multipôles sont invariants par toute rotation (quelque soient les angles d'Euler ω) transformant le système

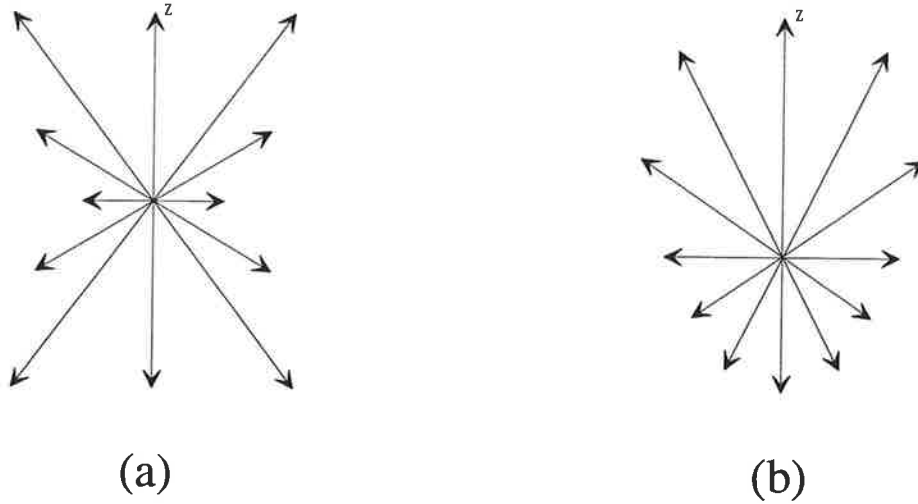


Figure 4.3: Distribution de vecteurs moments angulaires semiclassiques pour les systèmes à symétrie axiale. (a) système *purement aligné*, (b) système *orienté*.

(xyz) en un autre, quelconque, $(x'y'z')$:

$$\left\{ \rho_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \right\}_{(xyz)} = \left\{ \rho_q^{(k)}(\alpha' J', \alpha J) \right\}_{(x'y'z')} \quad (4.46)$$

En vertu de la loi de transformation rotationnelle (4.21), l'égalité (4.46) ne peut être réalisée que si la matrice de rotation correspondante $\mathcal{D}^{(k)}(\omega)$ est proportionnelle à la matrice unité. Il s'ensuit que tous les moments multipolaires excepté le monopole avec $k = 0$ s'annulent. *Les systèmes à symétrie sphérique sont donc caractérisés par le terme $\rho_0^{(0)}$ seul* et l'opérateur densité correspondant est diagonal en J et M :

$$\rho = \rho_0^{(0)}(J) T_0^{(0)}(J) = \frac{\text{Tr} \rho}{2J + 1} \mathbf{1}, \quad (4.47)$$

comme nous pouvons le voir en assignant k et q à zéro dans la relation (4.15). Dans (4.47) nous avons utilisé (4.7)–(4.9) et (4.22). La seule information physique disponible sur le système est donc la population totale du niveau J .

Les systèmes à symétrie sphérique sont donc nécessairement INCOHÉRENTS en J et M . Pour un J donné, les sous-niveaux magnétiques $[JM]$ sont peuplés avec des probabilités

égales. Ce qui correspond, en langage semiclassique, à une distribution isotrope de vecteurs moments angulaires (Fig. 4.4).

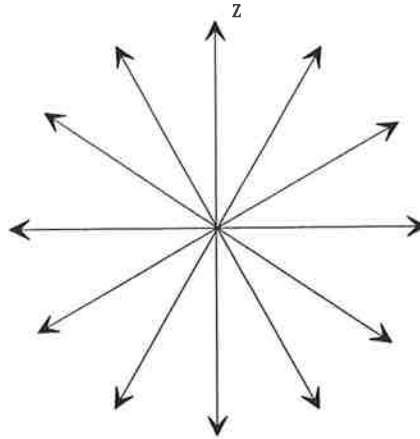


Figure 4.4: Distribution isotrope de vecteurs moments angulaires pour un système à symétrie sphérique.

LA RÉFLEXION PAR RAPPORT À UN PLAN

Pour analyser les propriétés de transformation des moments multipolaires d'un système dans la réflexion $\hat{\sigma}_{xz}$ par rapport à un plan, (xz) par exemple, nous le décrivons par la base de la représentation orbitale $\{|LM_L\rangle\}$ sur laquelle $\hat{\sigma}_{xz}$ agit selon des lois bien définies.

Il est bien connu (par exemple, référence [55]) que $\hat{\sigma}_{xz}$ est le produit de l'inversion par rapport à l'origine du système (xyz) , \hat{I}_0 , par la rotation $\mathcal{R}_{\hat{y}}(\pi)$ d'angle π autour de l'axe (y) :

$$\hat{\sigma}_{xz} = \hat{I}_0 \mathcal{R}_{\hat{y}}(\pi)$$

avec

$$\mathcal{R}_{\hat{y}}(\pi)|LM_L\rangle = (-1)^{L-M_L}|L-M_L\rangle$$

et

$$\hat{I}_0|L-M_L\rangle = (-1)^L|L-M_L\rangle$$

Donc

$$\hat{\sigma}_{xz}|LM_L\rangle = (-1)^{M_L}|L-M_L\rangle \quad (4.48)$$

Il en résulte la loi de transformation de la matrice densité par $\hat{\sigma}_{xz}$:

$$\langle LM'_L | \hat{\sigma}_{xz} \rho \hat{\sigma}_{xz}^{-1} | LM_L \rangle = (-1)^{M'_L + M_L} \langle L - M'_L | \rho | L - M_L \rangle \quad (4.49)$$

Pour les systèmes invariants par la transformation $\hat{\sigma}_{xz}$:

$$\langle LM'_L | \hat{\sigma}_{xz} \rho \hat{\sigma}_{xz}^{-1} | LM_L \rangle = \langle LM'_L | \rho | LM_L \rangle , \quad (4.50)$$

les moments multipolaires définis par (4.14) peuvent donc s'exprimer comme

$$\begin{aligned} \rho_q^{(k)}(L) &= \sum_{M'_L M_L} (-1)^{L - M'_L} (2k + 1)^{1/2} \\ &\times \begin{pmatrix} L & L & k \\ M'_L & -M_L & -q \end{pmatrix} (-1)^{M'_L + M_L} \langle L - M'_L | \rho | L - M_L \rangle \end{aligned} \quad (4.51)$$

La somme ci-dessus portant sur toutes les valeurs de M_L et M'_L , on peut remplacer $(+M_L)$ et $(+M'_L)$ par $(-M_L)$ et $(-M'_L)$, respectivement. Utiliser les propriétés de symétrie des 3- j donne alors

$$\begin{aligned} \rho_q^{(k)}(L) &= (-1)^{k+q} \sum_{M'_L M_L} (-1)^{L - M'_L} (2k + 1)^{1/2} \\ &\times \begin{pmatrix} L & L & k \\ -M'_L & -M_L & q \end{pmatrix} \langle LM'_L | \rho | LM_L \rangle = (-1)^{k+q} \rho_{-q}^{(k)}(L) \end{aligned} \quad (4.52)$$

De cette relation et de la condition d'hermiticité (4.17), il s'ensuit que

$$\rho_q^{(k)}(L) = (-1)^k \rho_q^{(k)}(L)^* \quad (4.53)$$

L'invariance du système considéré par la réflexion par rapport au plan (xz) a les conséquences suivantes sur ses moments multipolaires :

Les tenseurs $\rho_q^{(k)}(L)$ de rangs k pairs sont réels et ceux avec k impair sont des imaginaires purs. Les composantes avec $q = 0$ s'annulent si k est impair.

4.3 Application à l'excitation d'un atome de sodium par pompage optique

Pour appliquer le formalisme de la matrice densité à l'interprétation d'une expérience de collision, nous utiliserons la théorie développée par Fano et Macek [59], et par Omont,

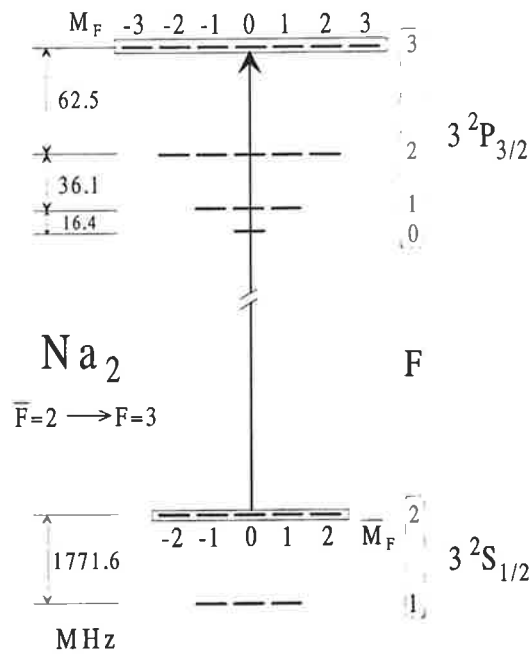
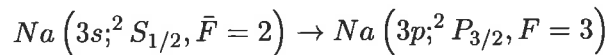


Figure 4.5: Les niveaux hyperfins, avec leurs composantes magnétiques, des multiplets de structure fine $3^2S_{1/2}$ et $3^2P_{3/2}$ de l'atome de sodium impliqués dans le pompage optique.

en suivant l'exposé donné dans la revue d'Hertel et Stoll [60] sur le pompage optique de la transition hyperfine



de l'atome de sodium.

Le diagramme d'énergie de structures fine et hyperfine du sodium pour les états $3^2S_{1/2}$ et $3^2P_{3/2}$ est présenté ci-dessous.

Réalisé avec un laser monomode, le pompage est 'sélectif en niveau hyperfin'. L'atome peut être excité à partir d'un niveau hyperfin spécifique \bar{F} de l'état fondamental $3^2S_{1/2}$ vers un niveau hyperfin donné F de l'état excité $3^2P_{3/2}$ selon la règle de sélection dipolaire $\Delta F = 0, \pm 1$. Nous allons voir que la transition considérée $\bar{F} = 2 \rightarrow F = 3$ présente un intérêt particulier. En vertu de la règle de sélection, les niveaux hyperfins supérieurs $F = 2, 1, 0$ peuvent relaxer par émission spontanée ou stimulée vers les deux états $\bar{F} = 2$ et 1, ce qui cause les pertes de populations excitées vers le niveau inférieur $\bar{F} = 1$ depuis lequel le laser monomode ne peut réexciter les atomes. C'est le 'piégeage de radiation'. En revanche, le niveau supérieur $F = 3$ (le seul état) n'est autorisé à se désexciter que vers

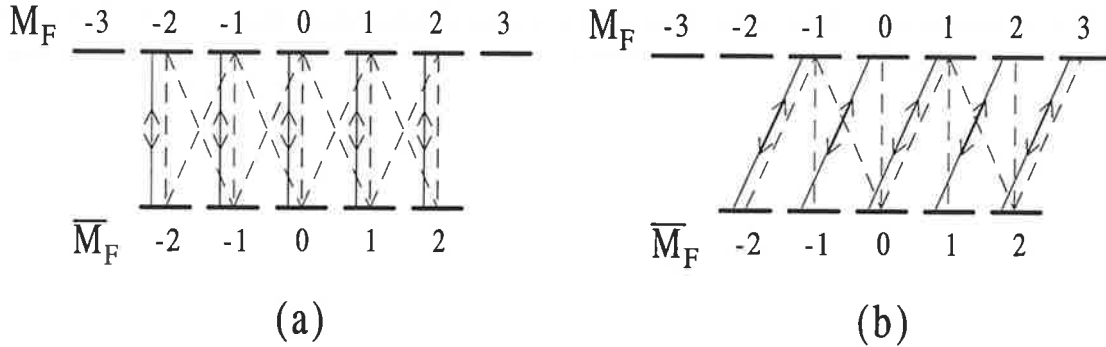


Figure 4.6: Le schéma du pompage optique de la transition $3^2S_{1/2}(\bar{F}=2) \rightarrow 3^2P_{3/2}(F=3)$ par un laser polarisé linéairement (a) ou circulairement (b). Les traits pleins indiquent les transitions induites, les lignes brisées montrent les émissions spontanées.

le niveau $\bar{F} = 2$ de l'état fondamental. Les flux sortant du niveau $F = 3$ sont donc, sous l'irradiation laser, compensés par absorption de photons depuis $\bar{F} = 2$ et la population se répartit principalement entre les niveaux $\bar{F} = 2$ et $F = 3$ après un nombre suffisant de cycles d'absorptions et d'émissions spontanées aboutissant au régime stationnaire du pompage.

La description perturbative du pompage optique par Hertel et Stoll repose sur les équations d'évolution des populations (équations aux populations), l'atome excité étant traité comme une SUPERPOSITION (PARTIELLEMENT) COHÉRENTE d'états du niveau excité F et ceux du fondamental \bar{F} . La validité de cette approche impose les caractéristiques ou propriétés suivantes du laser excitateur : l'intensité Φ (W/cm^2) et la largeur de bande de ce dernier, $\delta\nu_{1/2}^{las}$, sont telles que le temps de transition induite définie par $t_{ind} \approx 1/Bu_\nu$ soit plus court que ou au moins comparable à la durée de vie naturelle (transition spontanée) et que $t_{ind} \ll 1/\omega_{12}$ avec certitude, $\omega_{12} = \omega_2 - \omega_1$ étant la fréquence de la transition atomique considérée. La densité spectrale de rayonnement u_ν est définie par $u_\nu \approx \Phi/c\delta\nu_{1/2}^{las}$, B étant le coefficient d'Einstein de la transition induite. Ces conditions sont remplies par des lasers colorants typiques de puissance 10–100 mW dans une largeur de bande de 50 MHz, avec un diamètre de faisceau d'environ 1 mm.

La discussion faite par Cohen-Tannoudji (1975) est alors applicable et selon laquelle la

matrice densité pour l'atome pompé s'écrit en blocs comme

$$\varrho = \begin{pmatrix} \varrho_e & \varrho_{eg} \\ \varrho_{ge} & \varrho_g \end{pmatrix} \quad (4.54)$$

où ϱ_g et ϱ_e sont respectivement les sous-matrices pour l'état fondamental (\bar{F}) et l'état excité (F). Les blocs matriciels ϱ_{eg} et ϱ_{ge} décrivent les *cohérences optiques* entre l'état fondamental et l'état excité.

Dans le *référentiel du photon* (cf. § 4.1), en l'absence de champ extérieur, les matrices ϱ_e et ϱ_g , dont les éléments respectifs seront notés ρ_M et $\bar{\rho}_{\bar{M}}$, sont diagonales et chaque état magnétique $|\bar{F}\bar{M}\rangle$ du niveau fondamental est couplé avec un seul état excité $|FM\rangle$ par les transitions induites, avec $\Delta M = 0, \pm 1$ respectivement pour une polarisation linéaire et une polarisation circulaire σ^\pm . Par contre, l'état supérieur $|FM\rangle$ peut se relaxer vers d'autres états $|\bar{F}\bar{M}\rangle$ par émission spontanée.

L'évolution temporelle de la population du niveau excité et du fondamental est régie par l'hamiltonien d'interaction entre l'atome et le champ laser excitateur. Les équations correspondantes, écrites dans la représentation d'interaction, se réduisent à des formes simples :

$$\dot{\rho}_M = -\rho_M - \beta(\bar{F}\bar{M}1q|FM)^2(\rho_M - \bar{\rho}_{\bar{M}}) \quad (4.55)$$

$$\begin{aligned} \dot{\bar{\rho}}_{\bar{M}} = & \sum_{M'} \rho_{M'}(\bar{F}\bar{M}1M' - \bar{M}|FM')^2 \\ & + \beta(\bar{F}\bar{M}1q|FM)^2(\rho_M - \bar{\rho}_{\bar{M}}) \end{aligned}$$

avec

$$-F \leq M \leq F, \quad -\bar{F} \leq \bar{M} \leq \bar{F}.$$

Dans les $(2\bar{F} + 1 + 2F + 1)$ équations de pompage ci-dessus le temps est mesuré en unité de τ , la durée de vie naturelle du niveau excité. $\beta = \kappa u_\nu$ où κ est le rapport des probabilités par unité de temps de transitions induites (absorption et émission stimulée) et d'émission spontanée entre sous-états, qui est juste le rapport des coefficients d'Einstein pour la transition $\bar{F} = 2 \rightarrow F = 3$ considérée. Nous rappelons que les coefficients de Clebsch-Gordan $(\bar{F}\bar{M}1q|FM)^2$ ne sont différents de zéro que si $q = M - \bar{M}$.

La matrice densité de l'atome pompé est normalisé selon

$$Tr \varrho = \sum_M \rho_M + \sum_{\bar{M}} \bar{\rho}_{\bar{M}} = 1 \quad (4.56)$$

Les propriétés du coefficient de Clebsch-Gordan impose les règles de sélection suivantes aux sous-niveaux magnétiques :

& $q = 0, \pm 1$ pour l'émission spontanée;

& pour les transitions induites, q prend respectivement les valeurs $0, +1, -1$ suivant la polarisation π, σ^+ ou σ^- du photon absorbé ou émis.

L'utilisation des définitions (4.13)-(4.15) à laquelle s'ajoutent quelques opérations d'algèbre permet d'exprimer les équations aux populations (4.55) en termes de moments multipolaires dont seules les composantes zéro ($q = 0$) sont non nulles dans le référentiel du photon où l'atome pompé présente un *caractère incohérent*. Par exemple, pour l'excitation par de la lumière polarisée linéairement, on obtient

$$\begin{aligned} \dot{W}_F(k) = & -W_F(k) \\ & -\beta \sum_{k'} [W_F(k') \Upsilon(k'F, kF) - \bar{W}_{\bar{F}}(k') \Upsilon(k'\bar{F}, kF)] \end{aligned} \quad (4.57)$$

$$\begin{aligned} \dot{\bar{W}}_{\bar{F}}(k) = & (-1)^k (2F + 1) \left\{ \begin{array}{ccc} k & \bar{F} & \bar{F} \\ 1 & F & F \end{array} \right\} W_F(k) \\ & +\beta \sum_{k'} [W_F(k') \Upsilon(k\bar{F}, k'F) - \bar{W}_{\bar{F}}(k') \Upsilon(k\bar{F}, k'\bar{F})] \end{aligned} \quad (4.58)$$

où l'on a posé comme dans (4.57) et (4.58)

$$W_F(k) = \rho_0^{(k)}(J = F) \quad (4.59)$$

$$\begin{aligned} \Upsilon(k'F', k''F'') = & \sum_M (-1)^{k'+k''-F'+F''} \\ & \times (F' - MF'M|k'0)(F' - MF''M|k''0)(\bar{F}M10|FM)^2 \end{aligned} \quad (4.60)$$

et avec la normalisation

$$(2F + 1)^{1/2} W_F(0) + (2\bar{F} + 1)^{1/2} \bar{W}_{\bar{F}}(0) = 1 . \quad (4.61)$$

On rappelle que les monopoles $W_F(0)$ et $\bar{W}_{\bar{F}}(0)$ sont proportionnels à la population totale du niveau excité (F) et du niveau fondamental (\bar{F}), respectivement.

Pour obtenir les moments multipolaires $W(k)$ on peut résoudre directement les équations (4.57), (4.58) ou bien résoudre les équations (4.55) et en déduire $W_F(k)$ et $\bar{W}_{\bar{F}}(k)$ d'après la relation (4.14) avec $J' = J = \bar{F}$ ou F .

Lorsque les *conditions stationnaires* sont réalisées : $\dot{\rho}_M = \dot{\rho}_{\bar{M}} = 0$, la combinaison des équations (4.55) donne la simple relation

$$\rho_M = \sum_{M'} \rho_{M'} (\bar{F}M - q1M' - M + q|FM')^2 \quad (4.62)$$

On voit que dans les conditions stationnaires du pompage, les populations relatives correspondant aux sous-états du niveau excité sont indépendantes de la puissance incidente et de la durée de vie 'spontanée'. La sommation sur M de la première équation (4.55) utilisant l'équation de normalisation (4.56) conduit à

$$1 = 2 \sum_M \rho_M + \beta^{-1} \sum_M \rho_M (\bar{F}M - q1q|FM)^{-2} \quad (4.63)$$

Polarisation Circulaire

Dans le cas où le pompage est réalisé avec de la lumière polarisée circulairement (σ^+ ou σ^-) et $F = \bar{F} + 1$, un seul sous-niveau magnétique est peuplé à l'état stationnaire :

$$\rho_M = \rho_F \delta_{M, \pm F} \quad (4.64)$$

où ρ_F est la population totale du niveau F et $\pm F$ se réfère respectivement à σ^+ ou σ^- . Rappelons-nous que $\rho_M = \langle FM | \rho | FM \rangle$. La définition (4.14) donne alors les moments multipolaires optiquement excités de l'atome pompé dans les conditions stationnaires :

$$W_F^\pm(k) = (-1)^{k-F\pm F} (F \mp FF \pm F | k0) \quad (4.65)$$

où \pm se réfère toujours aux polarisations circulaires gauche et droite, respectivement. Notons l'importante relation de symétrie

$$W_F^+(k) = (-1)^k W_F^-(k) \quad (4.66)$$

et que, d'après (4.65), tous les moments multipolaires $0 \leq k \leq 2F$ sont excités par la lumière polarisée circulairement.

Polarisation Linéaire

Si l'atome est pompé par de la lumière polarisée linéairement, tous les sous-niveaux magnétiques de F sont peuplés et pour $F = \bar{F} + 1$ (Macek et Hertel, 1974 [61])

$$\rho_M = (\bar{F}MF - M|\bar{F} + F0)^2 \quad (4.67)$$

La relation (4.67) combinée à (4.14) donne, après quelques opérations d'algèbre de Racah, les moments multipolaires

$$W_F(k) = (-1)^{2F+k+1}(2k+1)^{1/2}(4F-1) \times \left\{ \begin{array}{ccc} 2F-1 & k & 2F-1 \\ F & F-1 & F \end{array} \right\} \left(\begin{array}{ccc} 2F-1 & k & 2F-1 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \quad (4.68)$$

dont seuls les ordres pairs sont excités, $0 \leq k_{\text{pair}} \leq 2F$, car le symbole 3- j s'annule pour k impair. Ceci est une conséquence de la symétrie de réflexion de l'onde lumineuse polarisée linéairement par rapport à un plan contenant le vecteur champ électrique.

Dans le cas où le spin nucléaire ne joue aucun rôle dans le processus de pompage, nous moyennons les quantités $W_F(k)$ sur ce moment intrinsèque des noyaux pour obtenir les moments multipolaires en termes du moment angulaire électronique J (Nienhuis, 1982 [39] et Brink et Satchler, 1968 [62]) :

$$W_J(k) = \langle W_F(k) \rangle_{\text{spin nucl}} = (-1)^{J+F+I+k}(2F+1) \left\{ \begin{array}{ccc} J & J & k \\ F & F & I \end{array} \right\} W_F(k) \quad (4.69)$$

Polarisation	$W_{F=3}(k)$			
	k=0	k=1	k=2	k=3
π	$\sqrt{11/7}$	0	$-5/3\sqrt{21}$	0
σ^+	$1/\sqrt{7}$	$3/2\sqrt{7}$	$5/2\sqrt{21}$	$1/\sqrt{6}$
σ^-	$1/\sqrt{7}$	$-3/2\sqrt{7}$	$5/2\sqrt{21}$	$-1/\sqrt{6}$

Polarisation	$W_{J=3/2}(k)$			
	k=0	k=1	k=2	k=3
π	1/2	0	-1/3	0
σ^+	1/2	$3/2\sqrt{5}$	1/2	$1/2\sqrt{5}$
σ^-	1/2	$-3/2\sqrt{5}$	1/2	$-1/2\sqrt{5}$

Ayant obtenu les nombres $W_{J=3/2}(k) = \rho_0^{(k)}(J=3/2)$, la relation (4.15) donne alors les éléments de matrice de l'opérateur densité dans la base $\{|JM_J\rangle\}$ ($J=3/2$) de la représentation du moment électronique total des atomes :

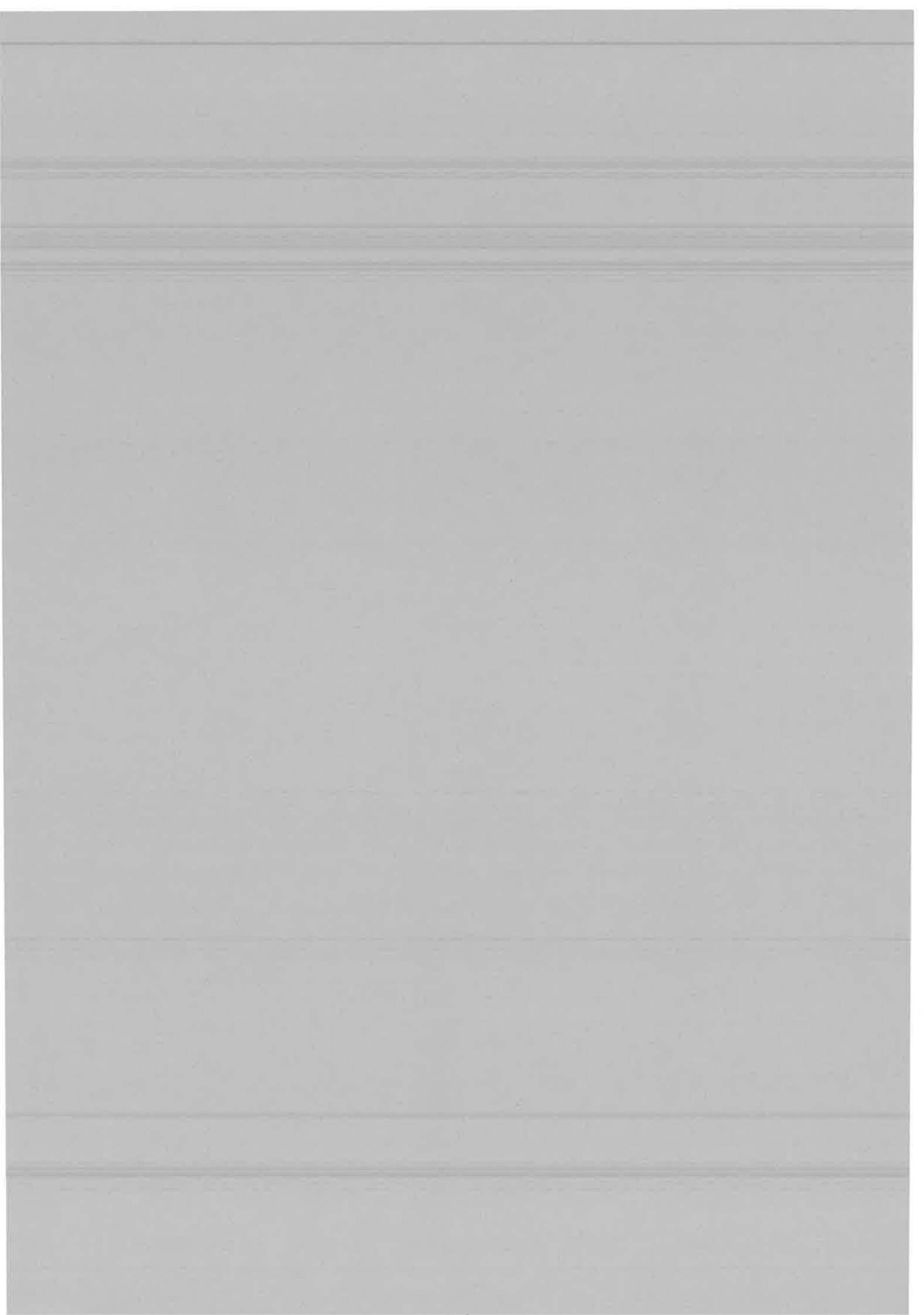
Polarisation linéaire (π)

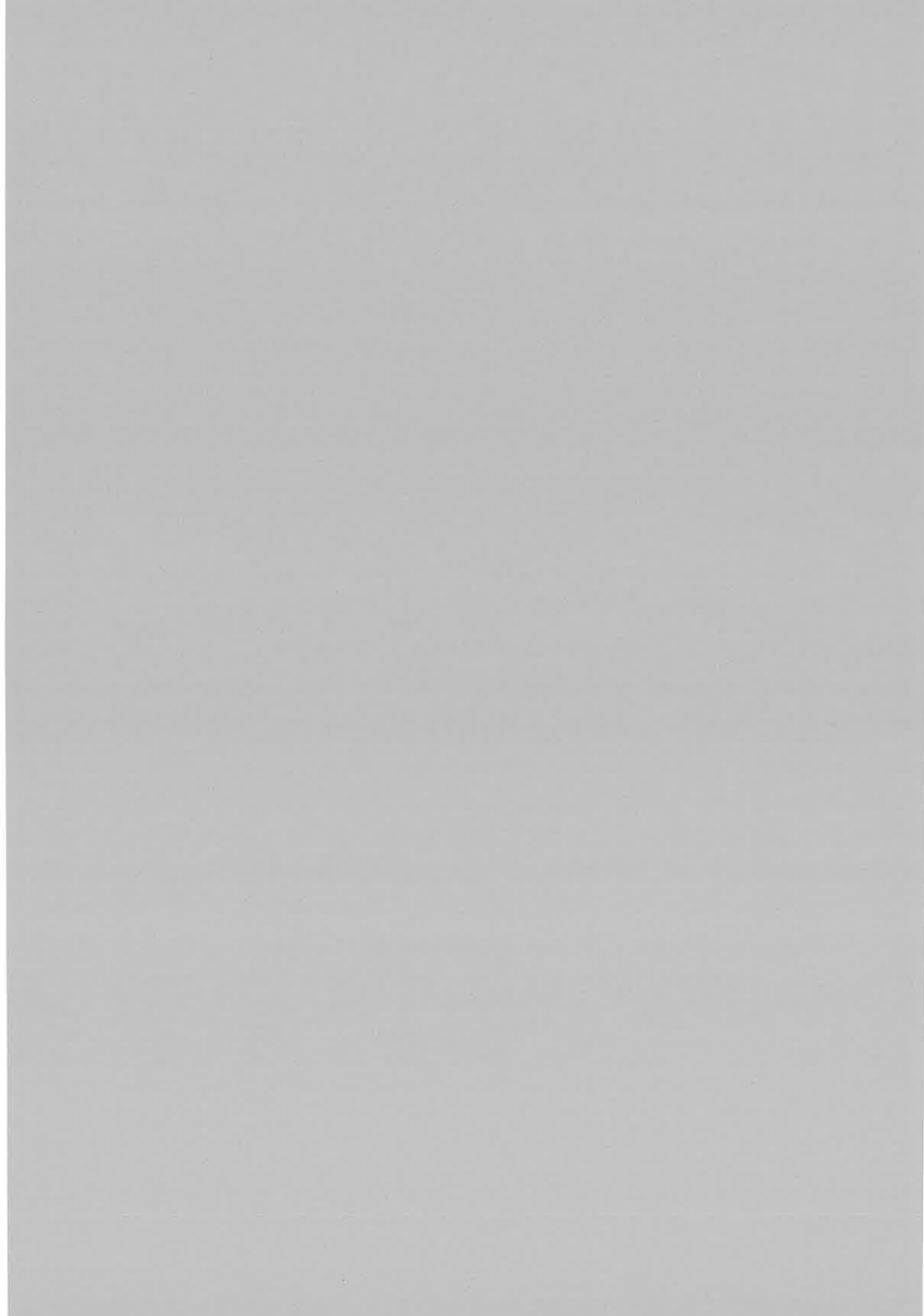
$$\varrho_{J=3/2}^{(\pi)} = \begin{pmatrix} 1/12 & & & \\ & 5/12 & & \\ & & 5/12 & \\ & & & 1/12 \end{pmatrix}$$

Polarisation circulaire (σ^\pm)

$$\varrho_{J=3/2}^{(\sigma^+)} = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 0 & & \\ & & 0 & \\ & & & 0 \end{pmatrix} \quad \varrho_{J=3/2}^{(\sigma^-)} = \begin{pmatrix} 0 & & & \\ & 0 & & \\ & & 0 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$$

Rappelons que jusqu'à présent l'axe de quantification est défini par l'axe de polarisation du rayonnement exciteur (nous sommes dans le *référentiel du photon*).





Chapitre 5

LES ETATS ELECTRONIQUES DE LA QUASIMOLECULE AB : RESULTATS POUR Na_2

5.1 Généralités

Les dimères alcalins AB et leurs cations AB^+ présentent une structure électronique de valence particulièrement intéressante avec deux ou un électrons de valence beaucoup moins liés au système que les électrons de coeur et évoluant dans le champ de deux coeurs polarisables : c'est le concept de base des méthodes de potentiel effectif. D'importants efforts expérimentaux (spectroscopie assistée par laser) et théoriques ont été consacrés à ces molécules depuis 1970, se lançant dans la course à la précision des constantes spectroscopiques et des courbes de potentiel.

Les travaux *ab initio* (tous électrons) s'inscrivent dans le cadre de la Chimie Quantique qui a développé les calculs 'SCF' (self-consistent field) et 'valence CI' où tous les électrons sont explicitement traités dans un premier temps. Puis, Konowalow et ses collaborateurs (avant 1983) ont réalisé des calculs d'interaction de configurations (CI) mettant en jeu les deux électrons de valence seuls, dans l'approximation du coeur gelé. Depuis 1982, les traitements se raffinent avec la prise en compte des effets de polarisation du coeur et des corrélations électroniques coeur-valence. Ces effets sont inclus dans les calculs de pseudopotentiel *ab initio* du groupe de Toulouse (Jeung, Daudey, Malrieu) [63], [64], [65] et [66], et sont traités de façon perturbative. A Kaiserslautern Müller et Meyer [67] améliorent sensiblement leurs calculs *ab initio* SCF avec l'introduction d'un potentiel semiempirique de polarisation de coeur, comportant un seul paramètre ajusté à l'expérience. Ce formalisme a été optimisé par Foucrault *et al* [68] en considérant un potentiel semiempirique de polari-

sation de coeur dépendant de 'l'. Concrètement trois paramètres ajustables sont introduits dans la méthode; dans ces conditions, celle-ci ne se diffère pas sensiblement d'une méthode semiempirique. La différence provient simplement du choix des orbitales. Les travaux *ab initio* ont progressivement évolué vers des méthodes de potentiel effectif.

Les méthodes de potentiel effectif *semi-empiriques* traitent les dimères AB comme des systèmes à deux électrons actifs évoluant dans le champ des coeurs ioniques A⁺ et B⁺ et les interactions coeur-valence (CV) sont décrites par un potentiel effectif. Elles sont fondées sur l'hypothèse que les énergies d'excitation des électrons de valence sont négligeables devant celles des électrons de coeur, ce qui permet de décrire les corrélations coeur-valence dans la région asymptotique, en termes de polarisabilités dipolaire et quadrupolaire des centres ioniques A⁺ et B⁺. A ce modèle correspond un hamiltonien effectif à deux électrons de la forme :

$$H_{elec}(1, 2, R) = h(1) + h(2) + V(1, 2) - V_{cc} . \quad (5.1)$$

Tous les termes du membre de droite de (5.1) dépendent paramétriquement de la distance internucléaire R. Les hamiltoniens effectifs h(1) et h(2) représentent les mouvements des électrons 1 et 2, considérés comme indépendants, dans le potentiel des deux coeurs A⁺ et B⁺, situés à une distance relative R :

$$h(i) = T_i - \frac{1}{r_{Ai}} + V_A(r_{Ai}) - \frac{1}{r_{Bi}} + V_B(r_{Bi}) + V_{cc}(R) + V_3(R, r_{Ai}, r_{Bi}), \quad (5.2)$$

où T_i est l'opérateur énergie cinétique de l'électron i; V_X(r_{Xi}) - 1/r_{Xi}, (X = A, B) représente l'interaction de l'électron i avec chaque coeur, V_{cc}(R) l'interaction coeur-coeur et le terme 'à trois corps' V₃ est un terme de polarisation croisé, qui provient du caractère vectoriel des effets de polarisation (polarisation mutuelle des coeurs A⁺ et B⁺, polarisation par l'électron i). Dans (5.1) le terme V_{cc} déjà pris en compte deux fois doit être retranché. Enfin, V(1, 2) désigne l'opérateur effectif représentant l'interaction entre les deux électrons : en effet, d'après les travaux de Bottcher et Dalgarno [69], tout opérateur doit être remplacé par un opérateur effectif lorsqu'on remplace les électrons de coeur par un potentiel effectif.

Pour V_A et V_B, les méthodes *semiempiriques* utilisent soit un pseudopotentiel répulsif dans la région du coeur, soit un potentiel modèle fortement attractif à courtes distances. Ces potentiels effectifs contiennent des paramètres ajustés à l'expérience. Issue du formalisme de Bottcher et Dalgarno [69], la méthode de potentiel modèle a été développée et exploitée par Henriët et Masnou-Seeuws [70], en utilisant pour l'interaction e - Na⁺ le potentiel de Klapisch, complété par le terme V₃. La méthode de pseudopotentiel est due à Bardsley

(1974). Elle est généralisée par Magnier et Millié [71] dans les calculs pour K_2 à un potentiel dépendant de l , celui de Barthelat et Durand [72].

A l'heure actuelle, les expériences de spectroscopie de haute précision et les méthodes théoriques de potentiel effectif fournissent des données moléculaires (constances spectroscopiques et courbes de potentiel) de grande précision pour un grand nombre de dimères alcalins (et de leurs cations), du moins pour leur état fondamental et leurs premiers états excités. Les 86 premières courbes de potentiel de Na_2 , très précises et atteignant la limite de dissociation $3s + 4f$ (dixième état dans l'ordre d'énergie), ont été obtenues par Magnier *et al* [73] avec la méthode de potentiel modèle et aussi avec la méthode de pseudo-potentiel. Ces deux méthodes donnent des résultats similaires et qui sont en très bon accord avec les données expérimentales disponibles. L'écart moyen théorie-expérience pour les constantes spectroscopiques est : $\Delta R_e = 0.05 a_0$, $\Delta \omega_e = 0.86 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta D_e = 57 \text{ cm}^{-1}$. Par ailleurs, les résultats obtenus montrent la complémentarité des méthodes de pseudopotentiel et de potentiel modèle : la première est mieux adaptée à l'état fondamental et aux premiers états excités, et la seconde aux états plus excités et, en particulier, aux états de Rydberg. Les propriétés (R_e , D_e , ω_e) de l'état fondamental des dimères hétéronucléaires $LiNa$, LiK et NaK ont été déterminées en 1983 par Müller et Meyer [67] avec un écart aux valeurs expérimentales de l'ordre de 1%. Plus récemment, les calculs de Magnier et Millié [71] avec la méthode de pseudopotentiel fournissent les courbes de potentiel de K_2 et NaK jusqu'aux asymptotes $4s + 6s$ et $3p + 4p$, respectivement.

5.2 Le problème de Na_2

Nous allons maintenant décrire succinctement la méthode semiempirique mise en oeuvre par le groupe de Masnou-Seeuws [70], [73] pour la détermination des énergies de Na_2 avec le potentiel modèle de Klapisch. Ces calculs ont été comparés dans la référence [73] aux calculs de pseudopotentiel *ab initio* développés par Philippe Millié (un des auteurs de [73]).

Le calcul des courbes de potentiel de Na_2 s'effectue en deux étapes. Dans la première étape on résout l'équation de Schrödinger, avec l'hamiltonien (5.2), relative à Na_2^+ dans une base $\{e_{ij}\}$ d'orbitales de Slater généralisées à deux centres exprimées en coordonnées elliptiques. La dimension de cette base est choisie égale à 150 environ. Les orbitales moléculaires monoélectroniques, χ , obtenues (combinaisons linéaires des éléments e_{ij}), correspondant aux états propres de Na_2^+ , sont spécifiées par la projection λ (en valeur absolue) du moment angulaire orbital \vec{l} de l'électron de valence sur l'axe internucléaire. Quand la distance internucléaire R tend vers l'infini, ces orbitales de Na_2^+ s'expriment comme des combinaisons

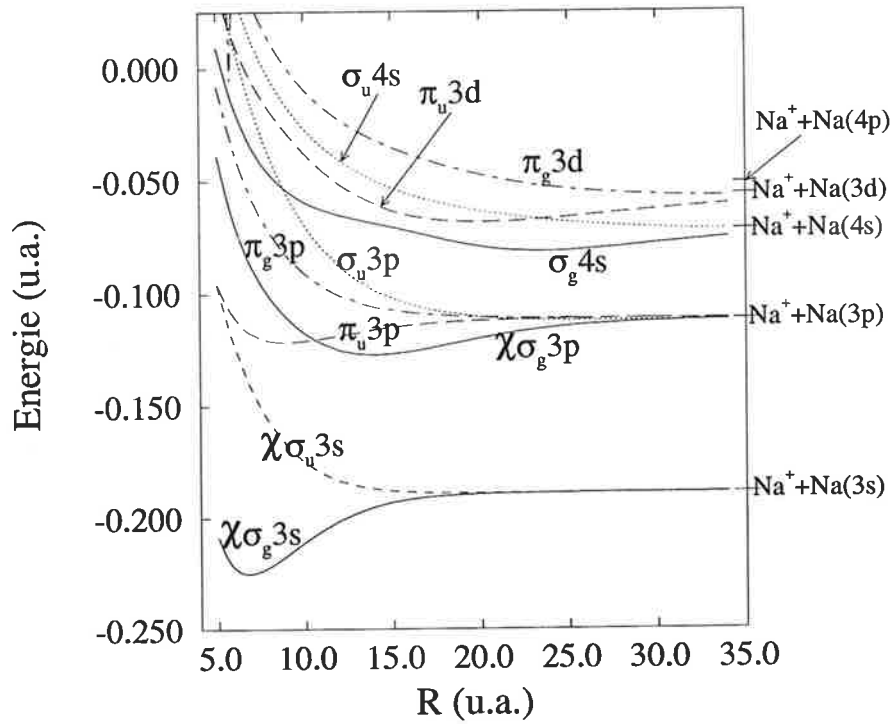


Figure 5.1: Les premières courbes de potentiel de Na_2^+ , toutes symétries confondues, corrélées aux limites de dissociation $Na^+ + Na(nl)$ indiquées sur la figure.

antisymétrisées d'orbitales atomiques $\varphi_{nlm_l}(\vec{r})$ centrées sur chacun des coeurs :

$$\chi_\lambda \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \lambda_{u/g} nl \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{nlm_l}^{(A)}(\vec{r}_A) \mp \varphi_{nlm_l}^{(B)}(\vec{r}_B)], \quad (5.3)$$

avec $|m_l| = \lambda$;

$$\lambda_{u/g} nl = \sigma_g 3s, \pi_u 3p, \delta_g 3d, \dots$$

Dans cette notation chaque orbitale est indiquée par sa limite de dissociation $Na^+ + Na(nl)$.

En présence de deux électrons, la tâche dans la deuxième étape est de diagonaliser le terme biélectronique $V(1,2)$ dans (5.1) dans l'espace de configurations

$$\mathbb{C} = \{ \dots, \mathcal{A}[\chi_i(1)\chi_{i'}(2)], \dots \}$$

d'orbitales moléculaires monoélectroniques, formé à partir des produits antisymétrisés $\mathcal{A}[\chi_i(1)\chi_{i'}(2)]$ d'orbitales de l'ion Na_2^+ . En effet, la non diagonalité de l'hamiltonien électronique $H(1,2)$ représenté dans une base générale de l'espace \mathbb{C} est due à l'interaction biélectronique $V(1,2)$. Dans la pratique la dimension de l'espace \mathbb{C} est limitée au nombre de configurations correspondant à toutes les limites de dissociation depuis $Na(3s) + Na(3s)$ jusqu'à $Na(3s) + Na(7h)$, soit environ 27. Cette diagonalisation 'complète' de $H(1,2)$ dans l'espace \mathbb{C} par une base de dimension égale à celle de \mathbb{C} fournit les états propres et les courbes de potentiel ADIABATIQUES de la molécule Na_2 , lesquelles sont, comme il se doit, correctement corrélées aux limites de dissociation physiques $Na(nl) + Na(n'l')$. Puisque l'opérateur de spin total des électrons, l'opérateur de leur moment angulaire orbital total autour de l'axe internucléaire et l'opérateur de symétrie par rapport au centre des noyaux commutent entre eux, on peut classifier les configurations $\chi_i(1)\chi_{i'}(2)$ selon les symétries moléculaires $^{2S+1}\Lambda_{u/g}$ considérées indépendamment. Par conséquent, la diagonalisation de $H(1,2)$ s'effectue dans chacun des espaces $\mathbb{C}(^{2S+1}\Lambda_{u/g})$ de symétrie $^{2S+1}\Lambda_{u/g}$ donnée.

Comme on peut le voir sur la Figure 5.2, deux types de structures sont susceptibles d'être présentes sur les courbes de potentiel adiabatiques. Celles qui apparaissent aux courtes distances internucléaires sont interprétées comme des croisements entre courbes simplement excitées et courbes doublement excitées. Le second type de structures traduit la physique aux longues distances internucléaires R , qui concerne essentiellement la dissociation de la molécule en deux atomes neutres $Na(nl) + Na(n'l')$ ou en deux ions atomiques de charges opposées $Na^+ + Na^-$, dans le cas où les deux électrons de valence sont attachés à un même centre. Les états moléculaires covalents et ioniques, respectivement corrélés à ces deux types de limites de dissociation, interagissent dans la représentation diabatique. La diagonalisation de ces interactions de configuration donne les courbes de potentiel adiabatiques avec des croisements évités aux grandes distances internucléaires, où les états adiabatiques correspondants sont efficacement couplés par le mouvement de translation des noyaux, puisque localement, leurs fonctions d'onde varient sensiblement avec la distance internucléaire.

Dans le cas du sodium (et celui du potassium), les croisements évités présents aux longues distances dans la symétrie $^1\Sigma_g^+$ correspondent à un anion Na^- (ou K^-) dans son état fondamental 1S . Par ailleurs, la résonance de l'ion négatif dans l'état 3P explique la

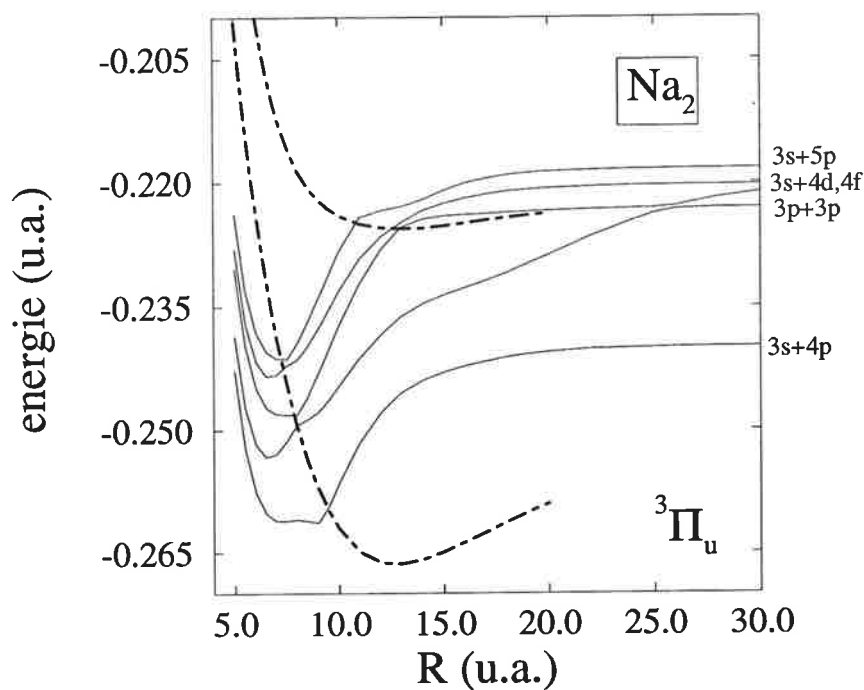


Figure 5.2: Les courbes de potentiel adiabatiques (en trait fin) de Na_2 pour la symétrie $^3\Pi_u$, obtenues par la Réf. [73] avec la méthode de potentiel modèle. L'interprétation des structures présentes sur ces courbes a été donnée dans le texte. Deux courbes diabatiques doublement excitées sont tracées (en trait large) sur la figure.

présence de pseudocroisements dans la région externe (grand R) pour les symétries $^3\Pi_u$ et $^3\Pi_g$.

\mathbb{P}_A	\mathbb{Q}_A
$1\sigma_g 1\pi_u \rightarrow 1\sigma_g 20\pi_u$	$1\sigma_u 1\pi_g \rightarrow 1\sigma_u 10\pi_g$; $2\sigma_u 1\pi_g \rightarrow 2\sigma_u 7\pi_g$; $2\sigma_g 1\pi_u \rightarrow 2\sigma_g 7\pi_u$; $3\sigma_g 1\pi_u$, $3\sigma_g 2\pi_u$, $4\sigma_g 1\pi_u$, $4\sigma_g 2\pi_u$, $3\sigma_u 1\pi_g$, $3\sigma_u 2\pi_g$, $4\sigma_u 1\pi_g$, $5\sigma_u 1\pi_g$, $1\delta_u 1\pi_g \rightarrow 1\delta_u 4\pi_g$; $2\delta_u 1\pi_g \rightarrow 2\delta_u 4\pi_g$; $1\delta_g 1\pi_u \rightarrow 1\delta_g 4\pi_u$; $2\delta_g 1\pi_u \rightarrow 2\delta_g 4\pi_u$; $3\delta_g 1\pi_u$; $3\delta_u 1\pi_g$. $R > 25$: $5\sigma_u 2\pi_g$; $5\sigma_g 2\pi_u$.

Tableau 5.1: Structure de \mathbb{P}_A et \mathbb{Q}_A . Na_2 ; $1,3\Pi_u$ dans les calculs de la référence [3].

Si la REPRÉSENTATION ADIABATIQUE s'avère bien adaptée à décrire la molécule Na_2 dans les états stationnaires, sur tout le domaine de la distance internucléaire R et, en particulier, assure de légitimes limites de dissociation, une autre représentation s'impose pour traduire la physique du phénomène d'autoionisation moléculaire : la REPRÉSENTATION DIABATIQUE dont nous allons parler.

5.3 Diabatisation

La représentation diabatique qui décrit le mieux la physique aux courtes distances internucléaires repose sur le modèle à un centre uni : un coeur Na_2^+ et un électron externe. On distingue alors l'état fondamental et les états excités du coeur moléculaire, qui forment respectivement, par combinaison avec l'électron externe, les états simplement excités et les états doublement excités de la molécule neutre Na_2 . La procédure de diabatisation proposée par Henriet *et al* [74] consiste à diviser l'espace de configurations \mathbb{C} en deux sous-espaces, notés \mathbb{P}_A et \mathbb{Q}_A , respectivement engendrés par les configurations monoexcitées et diexcitées. Les premières combinent l'orbitale $\sigma_g 3s$ de l'état fondamental de l'ion Na_2^+ avec toute autre orbitale moléculaire à un électron χ . Dans les secondes les deux électrons occupent une orbitale excitée.

$$\mathbb{P}_A = \{ \dots, \mathcal{A}(\sigma_g 3s \chi_{i'}), \dots \}; \quad \mathbb{Q}_A = \mathbb{C} \setminus \mathbb{P}_A.$$

Pour les symétries $1,3\Pi_u$, par exemple, \mathbb{P}_A et \mathbb{Q}_A ont les structures représentées dans le Tableau 5.1, le choix du nombre de configurations a été précisé plus haut.

Pour simplifier l'écriture, on a utilisé dans le Tableau 5.1 la notation $\chi_i(1)\chi_{i'}(2)$ pour désigner les produits antisymétrisés $\mathcal{A}[\chi_i(1)\chi_{i'}(2)]$.

On cherche ensuite à diagonaliser séparément $H(1, 2, R)$ dans \mathbb{P}_A et \mathbb{Q}_A afin d'obtenir les états propres \mathcal{P}_j^A , \mathcal{Q}_i^A et les courbes de potentiel $E_j^A(R)$, $F_i^A(R)$ DIABATIQUES simplement et doublement excités, respectivement :

$$\langle \mathcal{P}_j^A | H(1, 2, R) | \mathcal{P}_{j'}^A \rangle = E_j^A(R) \delta_{jj'} ; \quad \mathcal{P}_j^A, \mathcal{P}_{j'}^A \in \mathbb{P}_A \quad (5.4)$$

$$\langle \mathcal{Q}_i^A | H(1, 2, R) | \mathcal{Q}_{i'}^A \rangle = F_i^A(R) \delta_{ii'} ; \quad \mathcal{Q}_i^A, \mathcal{Q}_{i'}^A \in \mathbb{Q}_A \quad (5.5)$$

$$\langle \mathcal{P}_j^A | H(1, 2, R) | \mathcal{Q}_i^A \rangle = 0 \quad \text{si } i = j \text{ (les deux sous-espaces sont orthogonaux)} \quad (5.6)$$

$$\langle \mathcal{P}_j^A | H(1, 2, R) | \mathcal{Q}_i^A \rangle \neq 0 \quad \text{si } i \neq j \text{ (voir plus loin)} . \quad (5.7)$$

A cette partition de l'espace de configurations \mathbb{C} selon \mathbb{P}_A et \mathbb{Q}_A est associée la REPRÉSENTATION DIABATIQUE A de l'hamiltonien électronique dans laquelle la molécule Na_2 est décrite comme une molécule de Rydberg avec un ou deux électrons de Rydberg suivant qu'elle est, respectivement, dans un état simplement excité d'énergie $E_j^A(R)$ ou dans un état doublement excité d'énergie $F_i^A(R)$. La partition en deux sous-espaces a été introduite par O'Malley pour le traitement des états atomiques doublement excités. Des courbes de potentiel diabatiques simplement et doublement excitées sont représentées sur la Figure 5.3. Cette méthode de diagonalisation partielle de $H(1, 2, R)$ sera appelée *DIAB-A* dans toute la suite.

Analyse du sous-espace \mathbb{P} pour Na_2

Ce sous-espace décrit la molécule Na_2 comme étant composée du coeur ionique Na_2^+ dans son état fondamental $X^2\Sigma_g^+$ et d'un électron externe beaucoup moins lié que l'électron de coeur. Dans ces conditions, la molécule se trouve dans des états de Rydberg et la situation est analogue à celle des atomes. Mais la présence de deux noyaux non unis brise la symétrie sphérique du système. Cependant, on peut définir approximativement un 'moment angulaire orbital' \vec{l} (de module l) pour le mouvement de l'électron par rapport au centre de masse du coeur moléculaire, sans que ce moment ne soit une constante du mouvement du système. La molécule Na_2 n'est pas dans un état propre de \vec{l}^2 : la symétrie axiale mélange les différentes valeurs de l (cf. § 2.3.2). On parle alors de '*l*-mixing'. Les états moléculaires de symétrie $^{2S+1}\Lambda_{u/g}$ sont classifiés selon leurs projections dominantes sur les états propres de l'électron externe de l donnée, en des séries de Rydberg moléculaires s, p, d, f, \dots , respectivement pour $l = 0, 1, 2, 3, \dots$. Cette classification s, p, d, f, \dots est mieux justifiée

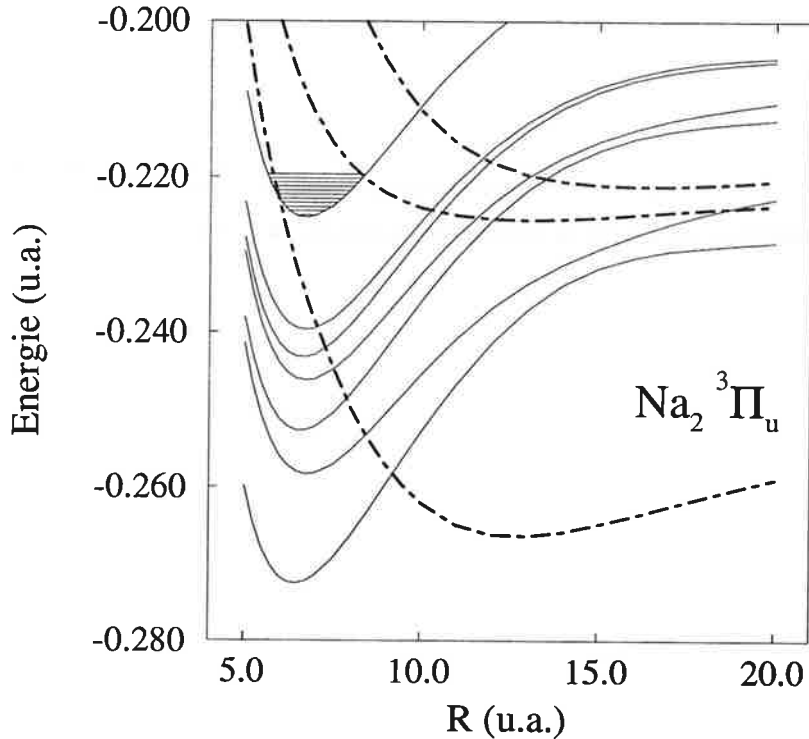


Figure 5.3: Les courbes de potentiel diabatiques *DIAB-A* simplement (trait fin) et doublement (trait large) excitées de Na_2 (par la méthode de potentiel modèle). La symétrie ${}^3\Pi_u$ est choisie comme exemple.

pour un électron de Rydberg suffisamment éloigné du coeur et soumis par conséquent à un potentiel presque central. Dans ce cas la définition du moment angulaire orbital est plus significative.

Nous avons décrit de façon générale dans le Chap. 2 (§ 'Méthode du défaut quantique multivoies') le schéma de couplage entre l'électron externe et le coeur moléculaire, ainsi que les propriétés de l'électron évoluant dans la région externe au coeur. Essentiellement, il est caractérisé par un défaut quantique dépendant de l , $\mu_l(R)$, qui représente le déphasage (en unités de π radians) de sa fonction d'onde radiale par rapport à la fonction d'un système hydrogénoïde. Ce défaut quantique est quasiment indépendant de l'énergie électronique; c'est une fonction paramétrique de la distance internucléaire R .

Donc pour des distances internucléaires suffisamment faibles, quand le modèle à un centre commence à être valable, on s'attend à ce que les énergies simplement excitées $E_j^i(R)$ d'une symétrie moléculaire $i \equiv {}^{2S+1}\Lambda_{u/g}$ donnée vérifient la formule de Rydberg usuelle décrivant des séries de Rydberg moléculaires convergeant vers l'état fondamental électron-

ique de l'ion Na_2^+ :

$$E_{j,n}^i(R) = \mathcal{E}_0(R) - 1/2 \left(n_i^{(l)*}(R) \right)^2 \quad (5.8)$$

où $n_i^{(l)*}(R) = n - \mu_i^l(R)$ est le nombre quantique principal effectif associé à la série de Rydberg l de la symétrie i et $\mathcal{E}_0(R)$ la courbe de potentiel de l'ion.

La validité du modèle de Rydberg pour Na_2 sera testée dans le paragraphe 5.5.

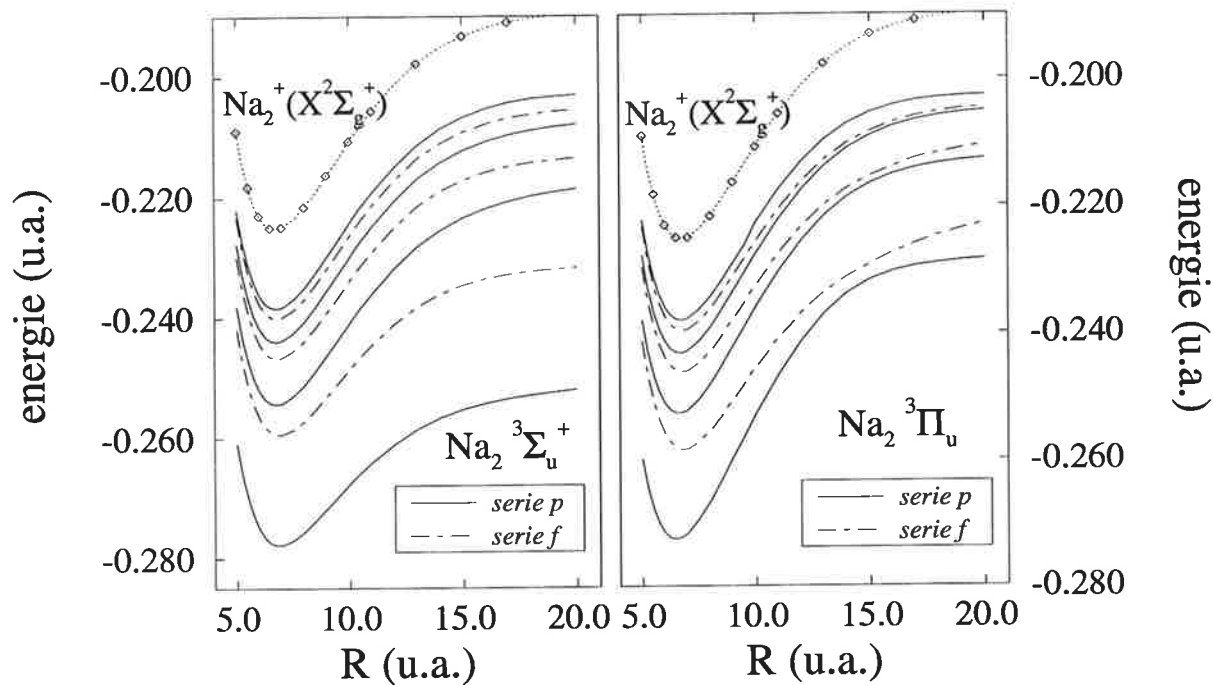


Figure 5.4: Les séries de Rydberg p et f de Na_2 pour les symétries $^3\Sigma_u^+$ et $^3\Pi_u$.

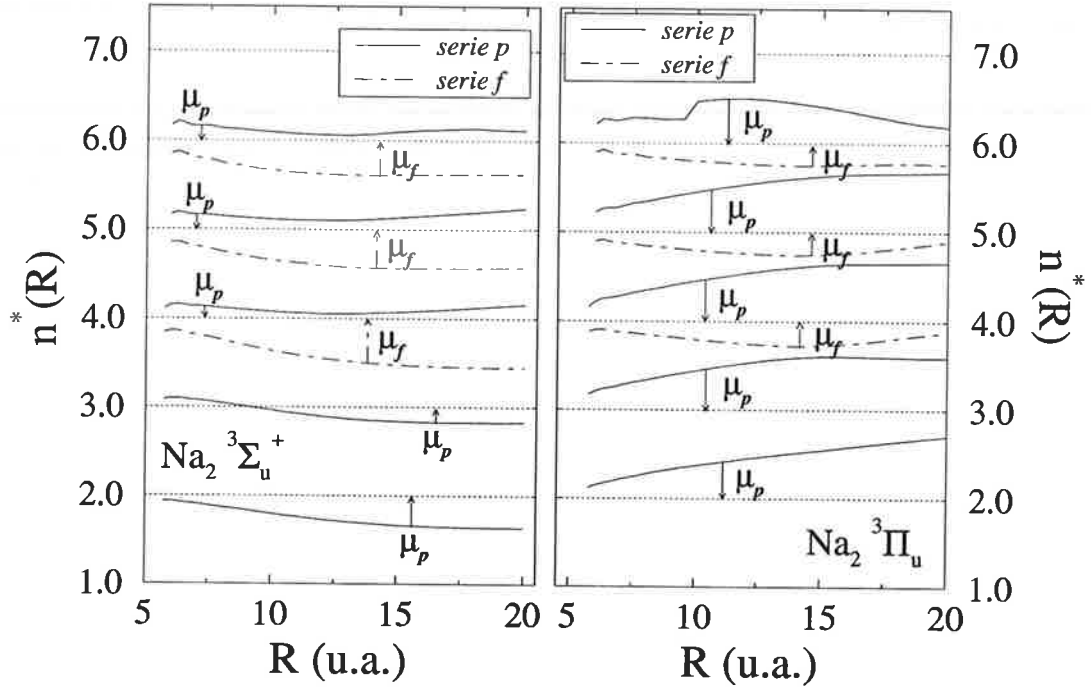


Figure 5.5: Le nombre quantique effectif et le défaut quantique en fonction de la distance internucléaire, associés aux états de Rydberg de la Fig. 5.4. On voit que pour une série p le nombre quantique effectif a une limite inférieure voisine de 2, alors que pour une série f , $n^*(R)$ a une valeur minimale proche de 4. Les courbes les plus excitées présentent des structures dues aux imprécisions du calcul.

Le sous-espace doublement excité \mathbb{Q}_A et son interaction électronique avec les séries de Rydberg

Aux courtes distances internucléaires, la molécule est aussi caractérisée par sa structure électronique doublement excitée avec deux électrons de Rydberg.

Les courbes de potentiel doublement excitées de Na_2 ont été présentées sur les Fig. 5.3. L'interaction électronique couplant les sous-espaces \mathbb{P}_A et \mathbb{Q}_A est définie par les éléments de matrice non diagonaux de l'hamiltonien $H(1, 2, R)$ entre un état doublement excité \mathcal{Q}_i^A et un état simplement excité $\mathcal{P}_{(l)n}^A$ appartenant à une série de Rydberg l . On vérifie à posteriori que ces éléments de matrice obéissent à la loi d'échelle

$$\langle \mathcal{P}_{(l)n}^A | H(1, 2, R) | \mathcal{Q}_d^A \rangle = \mathcal{V}_{n,d}(R) = [n^{(l)*}(R)]^{-3/2} \tilde{\mathcal{V}}_{l,d}(R) \quad (5.9)$$

(on utilisera dans la suite l'indice d pour numérotter les états doublement excités), où l'interaction électronique réduite $\tilde{\mathcal{V}}_{l,d}(R)$ est constante le long d'une série de Rydberg l et

peut donc être extrapolée dans le continuum de Na_2^+ , ce qui permet d'estimer le couplage électronique entre l'état doublement excité et le continuum d'ionisation. La quantité réduite $\tilde{V}_{l,a}(R)$ et le défaut quantique moléculaire $\mu_l(R)$, par suite de leur indépendance en n (en énergie), constituent les éléments de base du traitement de la dynamique de l'autoionisation moléculaire par la méthode MQDT. Les éléments matriciels (5.9) représentant les interactions de configurations se traduisent dans le diagramme de courbes de potentiel par les croisements entre les deux séries de courbes $\{E_j^A(R)\}$ et $\{F_i^A(R)\}$.

La représentation diabatique traduit bien la situation physique aux moyennes et courtes distances internucléaires quand le modèle d'une molécule de Rydberg est valable. Aux grandes distances R , en revanche, il se pose le problème de corrélation aux asymptotes $Na(nl) + Na(n'l')$. En effet, les états simplement et doublement excités se mettent à interagir fortement quand la distance R tend vers l'infini : si on néglige cette interaction, ils se dissocient vers des asymptotes qui ne sont pas physiques. Les méthodes alternatives 'B' et 'C', modifiant la structure des sous-espaces \mathbb{P} et \mathbb{Q} , proposées par Henriet *et al* [74] en 1991 en vue d'obtenir de correctes limites de dissociation n'ont pas connus de francs succès et il fallait attendre jusqu'en 1994 pour que Dulieu *et al* [3] résolvent, par la méthode de diabatisation D , ce problème de corrélation des courbes de potentiel aux limites d'atomes séparés $Na(nl) + Na(n'l')$.

5.4 La Représentation Diabatique D

La diabatisation D proposée par Dulieu *et al* [3] repose sur la constatation que l'interaction électronique (5.9) augmente lorsque la distance internucléaire tend vers l'infini. Cette méthode, que nous appellerons *DIAB-D* dans toute la suite, consiste en un réaménagement des sous-espaces \mathbb{P}_A et \mathbb{Q}_A . Une fois que l'on a obtenu les restrictions diagonales \mathcal{D}_P et \mathcal{D}_Q de $H(1, 2, R)$ à \mathbb{P}_A et \mathbb{Q}_A , on exclut du sous-espace simplement excité les ξ premiers états propres, notés collectivement $\{X_\xi\}$, et on définit les nouveaux sous-espaces \mathbb{P} et \mathbb{Q} par

$$\mathbb{P}_D = \mathbb{P}_A \setminus \{X_\xi\} , \quad \mathbb{Q}_D = \mathbb{Q}_A \cup \{X_\xi\} .$$

Les états $\{X_\xi\}$ sont, par définition, les ξ premiers états de Rydberg de Na_2 dans la symétrie considérée et correspondent aux asymptotes $Na(3s) + Na(nl)$ situées en dessous de $Na(3p) + Na(3p)$, lesquelles sont au nombre de 6 pour la symétrie Σ , de 3 pour Π et de 1 pour Δ . La limite de dissociation $3p + 3p$ est en effet la première configuration asymptotique doublement excitée.

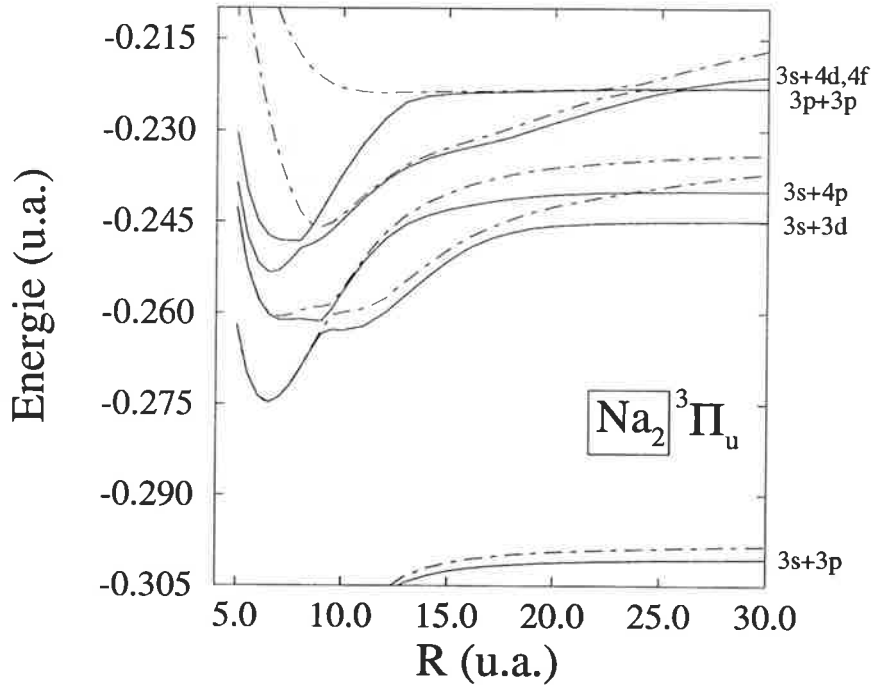


Figure 5.6: Les courbes de potentiel $DIAB-D$ (en point-tirés). Les trois premières, ayant des asymptotes situées en-dessous de $3p + 3p$ sont devenues adiabatiques, tandis que les deux d'énergies supérieures gardent un caractère doublement excité à courte distance internucléaire. Les courbes adiabatiques tracées (en trait continu) servent de référence. L'exemple de ${}^3\Pi_u$ est considéré.

Ensuite on diagonalise l'hamiltonien $H(1, 2, R)$ dans \mathbb{Q}_D . Les sous-espaces \mathbb{P}_D et \mathbb{Q}_D sont couplés entre eux (les éléments de matrice de ce couplage seront notés $H_{pq}^{(D)}(R)$), comme le sont initialement \mathbb{P}_A et \mathbb{Q}_A . Puisque \mathbb{Q}_D contient des configurations d'orbitales simplement excitées, on peut s'attendre à ce que les états propres de plus basses énergies de H dans ce sous-espace aient un caractère plus ou moins adiabatique. On vérifie, par exemple pour la symétrie ${}^3\Pi_u$ sur la Figure 5.6, que les courbes de potentiel correspondantes se raccordent dans la zone intermédiaire $R = 10-13$ u.a. aux courbes adiabatiques.

On peut formuler cette procédure de diabatisation en termes algébriques, en considérant deux matrices de transformation unitaire U_P et U_Q que l'on applique aux restrictions de H à \mathbb{P} et \mathbb{Q} , respectivement. Voici les opérations élémentaires d'algèbre conduisant à la diagonalisation par bloc de H dans \mathbb{P}_D et \mathbb{Q}_D . Ci-dessous U^t désigne la matrice transposée de U .

$$\begin{aligned}
 H^{(A)} &= U^t H U \\
 &= \begin{pmatrix} U_P^t & 0 \\ 0 & U_Q^t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_P & 0 \\ 0 & U_Q \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \mathcal{D}_P & H_{qp}^{(A)} \\ H_{pq}^{(A)} & \mathcal{D}_Q \end{pmatrix} \tag{5.10}
 \end{aligned}$$

Après réarrangement de ses éléments et, en faisant apparaître explicitement les premiers états du sous-espace \mathbb{P} , $H^{(A)}$ devient

$$\tilde{H}^{(A)} = \begin{pmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{D}'_P & 0 \\ 0 & \{X_\xi\} \end{bmatrix} & W \\ W & V & \mathcal{D}_Q \end{pmatrix} \tag{5.11}$$

On diagonalise alors le bloc inférieur de $\tilde{H}^{(A)}$ correspondant à \mathbb{Q}_D à l'aide d'une matrice de transformation U'_Q :

$$\begin{aligned}
 H^{(D)} &= U_Q'^t \tilde{H}^{(A)} U'_Q \\
 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & U_Q'^t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{H}^{(A)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & U'_Q \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \mathcal{D}'_P & H_{qp}^{(D)} \\ H_{pq}^{(D)} & \mathcal{D}'_Q \end{pmatrix} \tag{5.12}
 \end{aligned}$$

Plus explicitement $H^{(D)}$ est de la forme, où l'on distingue dans \mathbb{Q}_D les ξ premiers états, devenus adiabatiques, et les états 'doublement excités' suivants.

$$\begin{array}{ccc}
 \left[\begin{array}{c} \mathcal{D}'_P \\ \\ \\ \end{array} \right] & & \left[\begin{array}{c} [B_{qp}] \\ \\ \\ \end{array} \right] \\
 & & \left[\begin{array}{c} [H_{qp}^{(D)}] \\ \\ \\ \end{array} \right] \\
 & & \left[\begin{array}{c} 0 \\ \\ \\ \end{array} \right] \\
 \left[\begin{array}{c} [B_{pq}] \\ \\ \\ \end{array} \right] & & \left[\begin{array}{c} q'_1 \\ q'_2 \\ \dots \\ q'_\xi \\ \\ \\ \end{array} \right] \\
 & & \left[\begin{array}{c} q'_{\xi+1} \\ q'_{\xi+2} \\ \dots \\ \dots \\ \dots \end{array} \right] \\
 \left[\begin{array}{c} [H_{pq}^{(D)}] \\ \\ \\ \end{array} \right] & & \left[\begin{array}{c} 0 \\ \\ \\ \end{array} \right]
 \end{array}
 \tag{5.13}$$

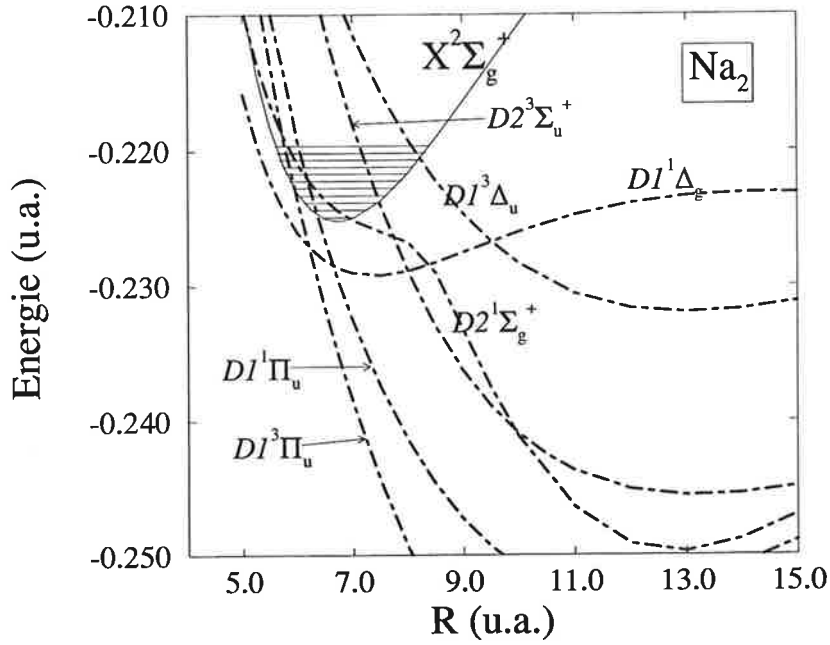


Figure 5.7: Les courbes de potentiel diabatiques (*DIAB-A*) doublement excitées de Na_2 correspondant aux différentes symétries et qui croisent la courbe de l'état fondamental de l'ion Na_2^+ dans le domaine d'énergie considéré.

5.5 Validité du modèle de Rydberg pour la molécule Na_2 .

Nous allons tester numériquement le comportement de Rydberg de la molécule Na_2 , sur lequel réside la possibilité d'appliquer la méthode MQDT pour décrire la dynamique d'autoionisation moléculaire. Pour cela nous considérons les deux paramètres caractéristiques du modèle Rydberg que sont le nombre quantique effectif $n^*(R)$ ou le défaut quantique $\mu_l(R)$, donné par la relation $n^*(R) = n - \mu_l(R)$ (où n est un entier), et les éléments de matrice de l'interaction électronique, $n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,d}(R)$, normalisés selon la loi d'échelle (5.9). Nous présentons à la fin de ce paragraphe ces fonctions paramétriques de la distances internucléaires R , obtenues par Dulieu *et al.* Pour une symétrie donnée, nous nous intéressons à l'interaction électronique entre les différentes séries de Rydberg et l'état doublement excité autoionisant dont la courbe de potentiel croise la courbe de l'ion Na_2^+ et est tracée sur la Figure 5.7.

Les nombres $n^*(R)$ ont été calculés d'après la formule (5.8), où $E_{j,n}^A(R)$ sont les courbes de potentiel simplement excitées déterminées par la méthode de pseudopotentiel et la méthode de potentiel modèle [73]. L'analyse des nombres n^* et $n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,d}$ permet d'identifier les différentes séries de Rydberg l . En effet si le modèle de Rydberg est réaliste, les différents

états d'une série donnée ont un défaut quantique et une valeur de l'interaction électronique réduite identiques ou voisins. Nous pouvons nommer les séries par 's', 'p', 'd', 'f', ... grâce à la valeur de n^* pour le premier état : n^* est voisin de 2 pour une série p , de 3 pour une série d , de 4 pour une série f , etc. Pour cela nous nous plaçons à la limite de l'atome uni, qui est ici approximativement représenté par la distance internucléaire $R = 6$ u.a..

Rappelons-nous que le défaut quantique est égal au déphasage, divisé par π , de la fonction d'onde radiale de l'électron de Rydberg. Ce déphasage pouvant être supérieur à π est déterminé modulo π ; il n'est donc pas étonnant que la valeur de μ soit proche de 1 ou même dépasse l'unité : nous le donnons modulo 1. Les défauts quantiques que nous avons déduit des nombres n^* ont bien un sens physique : μ est plus grand pour les ondes pénétrantes (s, p) et plus proche de zéro pour les séries avec l grand. En effet, plus l'électron de Rydberg est éloigné du coeur moins il 'sent' la présence des électrons internes et plus le système ressemble à un système hydrogénoïde. Par ailleurs, en analysant individuellement les états de Rydberg, on constate que pour l petit (s, p) la loi de Rydberg (5.8) est mal représentée par le premier état. Cela n'est pas du tout surprenant car dans l'état le moins excité l'électron a une plus forte probabilité de présence au voisinage du coeur si bien que le modèle de Rydberg est moins valable. Au contraire, pour les séries avec $l \geq 2$, le caractère de Rydberg se confirme dès le premier état.

Il est intéressant de regarder la valeur moyenne de l'interaction électronique réduite $n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,d}$ pour les différentes symétries pour se rendre compte, par extapolation de cette quantité indépendante de n , de l'interaction entre l'état doublement excité autoionisant et le continuum d'ionisation. Nous avons, pour la symétrie $^3\Sigma_u^+$, une interaction forte avec la série de Rydberg f , une interaction faible avec la série p (Tableau 5.2(d)), et le contraire pour la symétrie $^1\Pi_u$ (Tableau C.1(d)). Pour $^3\Delta_u$, la valeur de $\langle n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,d} \rangle$ pour la série f est d'un ordre de grandeur plus grande que celle pour la série h (Tableau C.2(d)). D'autres symétries sont également à constater. Les séries de Rydberg sont donc aussi caractérisées par la valeur de l'interaction électronique réduite.

Quant à la dépendance vis à vis de la distance internucléaire R des paramètres que nous considérons, μ et $n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,d}$, les résultats (Tableaux suivants) confirment un aspect prédictible : le modèle de Rydberg s'affaiblit à grandes distances R .

Les résultats présentés illustrent aussi les limites techniques des méthodes utilisées pour le calcul de courbes de potentiel. En fait le nombre d'éléments de la base utilisée pour la diagonalisation de l'hamiltonien électronique a été choisi de façon à obtenir une convergence pour tous les états dont la limite de dissociation est située en-dessous de la première

asymptote doublement excitée, i.e., $3p + 3p$. Les asymptotes $nl + n'l'$ de $3s + 3s$ jusqu'à $3p + 3p$ sont précisées pour chaque symétrie dans le Tableau 6.1. Les états correspondant aux asymptotes plus élevées n'ont donc pas été optimisés. Ce qui explique les mauvais résultats pour ces états : le défaut quantique et l'interaction électronique réduite n'ont pas de sens physique et n'ont pas été retenus dans les tableaux suivants.

Si l'on compare les résultats obtenus par la méthode de potentiel modèle (Tableaux 5.2, 5.3, C.1, C.3 (a)-(d)) et la méthode de pseudopotentiel (Tableaux 5.2, 5.3, C.1, C.3 (e)-(h)), on note une meilleure qualité de la première méthode, en particulier pour le dernier état présenté d'une série donnée. La valeur du défaut quantique et de l'interaction électronique réduite correspondante s'écarte de celle des états plus bas pour les calculs de la seconde méthode. Cela se produit pour la plupart des symétries. La base plus limitée utilisée dans la méthode de pseudopotentiel a donc des effets sensibles.

Pour conclure sur la validité du modèle de Rydberg, nous avons effectué, pour chaque symétrie et pour chaque série l , la moyenne du défaut quantique μ et de l'interaction électronique normalisée $n^{*3/2}V_{n,d}$ sur les premiers états de Rydberg n représentés sur les Tableaux 5.2, 5.3, C.1, C.3 (a), (c), (e), (g). Nous avons obtenus les 'paramètres MQDT' que nous présentons ci-dessous avec l'écart quadratique moyen (E.Q.M.).

Na_2 symétrie $^3\Sigma_u^+$

MÉTHODE DE POTENTIEL MODÈLE

R (u.a.)	$2p$	$3p$	$4f$	$4p$	$5f$	$5p$	$6f$	$6h$	$6p$
5.0	1.943	3.102	3.902	4.146	4.896	5.166	5.892	5.982	6.172
6.0	1.933	3.098	3.862	4.148	4.854	5.170	5.850	5.973	6.172
7.0	1.905	3.078	3.813	4.137	4.805	5.163	5.802	5.966	6.159
8.0	1.869	3.046	3.755	4.116	4.749	5.145	5.748	5.955	6.136
9.0	1.831	3.006	3.694	4.095	4.697	5.128	5.701	5.946	6.113
10.0	1.794	2.964	3.636	4.074	4.653	5.112	5.662	5.935	6.091
11.0	1.759	2.926	3.588	4.060	4.621	5.103	5.637	5.925	6.073
12.0	1.728	2.893	3.548	4.053	4.598	5.100	5.620	5.914	6.059

Tableau 5.2: (a) Le nombre quantique effectif en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	série p		série f	
	$\langle \mu \rangle$	E.Q.M.	$\langle \mu \rangle$	E.Q.M.
5.0	-.162	.011	.103	.004
6.0	-.164	.011	.145	.005
7.0	-.153	.011	.193	.005
8.0	-.132	.012	.249	.003
9.0	-.112	.014	.303	.003
10.0	-.093	.016	.350	.011
11.0	-.079	.018	.385	.021
12.0	-.071	.021	.411	.030

Tableau 5.2: (b) Le défaut quantique moyen en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	$2p$	$3p$	$4f$	$4p$	$5f$	$5p$	$6f$	$6h$	$6p$
5.0	-.0372	-.0028	-.0404	.0008	.0413	-.0016	-.0412	.0001	.0013
6.0	.0277	.0031	.0425	-.0014	-.0421	.0023	.0411	.0002	-.0021
7.0	.0210	.0009	-.0441	.0046	.0413	-.0054	.0392	-.0002	-.0052
8.0	-.0167	.0026	.0455	-.0095	-.0398	.0099	-.0365	-.0003	.0097
9.0	-.0135	.0072	.0468	-.0153	-.0377	.0151	-.0335	-.0004	-.0145
10.0	-.0110	-.0128	-.0481	.0211	.0360	.0200	.0311	.0005	.0188
11.0	-.0088	-.0192	.0502	.0262	-.0350	-.0240	-.0297	-.0006	-.0219
12.0	-.0070	.0259	-.0532	-.0301	.0351	.0269	.0293	.0008	.0237

Tableau 5.2: (c) L'interaction électronique réduite en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	série p		série f	
	$\langle n^{*3/2} \mathcal{V}_{n,2} \rangle$	E.Q.M.	$\langle n^{*3/2} \mathcal{V}_{n,2} \rangle$	E.Q.M.
5.0	.0012	.0003	.0410	.0004
6.0	.0019	.0004	.0419	.0006
7.0	.0051	.0003	.0415	.0020
8.0	.0097	.0002	.0406	.0037
9.0	.0150	.0003	.0393	.0055
10.0	.0200	.0009	.0384	.0072
11.0	.0240	.0017	.0383	.0087
12.0	.0269	.0026	.0392	.0102

Tableau 5.2: (d) La valeur moyenne de l'interaction électronique réduite, en fonction de la distance internucléaire.

MÉTHODE DE PSEUDOPOTENTIEL

R (u.a.)	$2p$	$3p$	$4f$	$4p$	$5f$	$5p$
6.0	1.925	3.093	3.860	4.144	4.934	5.301
7.0	1.900	3.075	3.810	4.134	4.872	5.296
8.0	1.866	3.044	3.752	4.116	4.804	5.283
9.0	1.829	3.005	3.690	4.094	4.740	5.273
10.0	1.792	2.962	3.631	4.074	4.687	5.272

Tableau 5.2: (e) Le nombre quantique effectif en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	série p		série f	
	$\langle \mu \rangle$	E.Q.M.	$\langle \mu \rangle$	E.Q.M.
6.0	-.119	.025	.103	.037
7.0	-.105	.030	.159	.031
8.0	-.080	.036	.222	.026
9.0	-.050	.045	.285	.025
10.0	-.018	.056	.341	.028

Tableau 5.2: (f) Le défaut quantique moyen en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	$2p$	$3p$	$4f$	$4p$	$5f$	$5p$
6.0	-.0272	-.0024	.0425	.0023	-.0478	.0093
7.0	.0208	-.0006	.0440	.0051	-.0460	-.0135
8.0	-.0167	.0026	-.0454	.0098	-.0433	-.0196
9.0	-.0137	-.0072	.0466	-.0155	.0401	-.0268
10.0	-.0111	-.0128	-.0480	.0213	-.0375	.0343

Tableau 5.2: (g) L'interaction électronique réduite en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	série p		série f	
	$\langle n^{*3/2} \mathcal{V}_{n,2} \rangle$	E.Q.M.	$\langle n^{*3/2} \mathcal{V}_{n,2} \rangle$	E.Q.M.
6.0	.0023	.0001	.0452	.0027
7.0	.0029	.0023	.0450	.0010
8.0	.0062	.0036	.0444	.0011
9.0	.0113	.0041	.0434	.0032
10.0	.0170	.0042	.0427	.0052

Tableau 5.2: (h) La valeur moyenne de l'interaction électronique réduite, en fonction de la distance internucléaire.

$$Na_2 \text{ symétrie } ^3\Pi_u$$

MÉTHODE DE POTENTIEL MODÈLE

R (u.a.)	$2p$	$3p$	$4f$	$4p$	$5f$	$5p$	$6f$	$6h$	$6p$
5.0	2.052	3.134	3.927	4.148	4.921	5.154	5.918	5.984	6.153
6.0	2.142	3.208	3.904	4.219	4.898	5.223	5.895	5.976	6.213
7.0	2.214	3.275	3.878	4.285	4.874	5.288	5.872	5.970	6.259
8.0	2.275	3.336	3.850	4.345	4.847	5.347	5.845	5.959	6.278
9.0	2.327	3.392	3.822	4.401	4.823	5.403	5.822	5.952	6.265
10.0	2.371	3.443	3.795	4.452	4.799	5.453	5.800	5.941	6.468
11.0	2.411	3.489	3.770	4.499	4.779	5.500	5.783	5.933	6.499
12.0	2.447	3.530	3.748	4.541	4.762	5.540	5.768	5.923	6.501

Tableau 5.3: (a) Le nombre quantique effectif en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	série p		série f	
	$\langle \mu \rangle$	E.Q.M.	$\langle \mu \rangle$	E.Q.M.
5.0	-.147	.008	.078	.004
6.0	-.216	.006	.101	.003
7.0	-.277	.011	.125	.002
8.0	-.326	.028	.153	.002
9.0	-.365	.058	.178	.000
10.0	-.454	.009	.202	.002
11.0	-.497	.004	.223	.005
12.0	-.528	.016	.241	.008

Tableau 5.3: (b) Le défaut quantique moyen en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	$2p$	$3p$	$4f$	$4p$	$5f$	$5p$	$6f$	$6h$	$6p$
5.0	.0568	.0063	-.0250	.0062	-.0271	.0061	.0277	.0000	.0058
6.0	.0585	-.0117	.0294	-.0099	-.0313	.0093	-.0317	.0001	-.0084
7.0	-.0587	.0138	-.0355	.0114	-.0369	-.0106	-.0368	-.0001	.0089
8.0	-.0613	.0156	-.0415	.0127	.0420	.0118	.0412	.0002	.0086
9.0	-.0665	.0182	-.0472	.0148	-.0464	-.0135	.0449	-.0003	.0072
10.0	-.0733	-.0218	.0529	-.0176	.0504	-.0160	-.0480	.0004	.0188
11.0	-.0813	-.0268	-.0581	.0213	.0537	-.0191	-.0504	-.0004	.0232
12.0	.0899	.0339	.0622	-.0264	-.0558	-.0231	.0518	.0005	-.0264

Tableau 5.3: (c) L'interaction électronique réduite en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	série p		série f	
	$\langle n^{*3/2} \nu_{n,1} \rangle$	E.Q.M.	$\langle n^{*3/2} \nu_{n,1} \rangle$	E.Q.M.
5.0	.0062	.0001	.0266	.0012
6.0	.0103	.0010	.0308	.0010
7.0	.0119	.0014	.0364	.0007
8.0	.0134	.0016	.0416	.0003
9.0	.0155	.0020	.0462	.0010
10.0	.0184	.0025	.0504	.0020
11.0	.0224	.0033	.0541	.0032
12.0	.0278	.0045	.0566	.0043

Tableau 5.3: (d) La valeur moyenne de l'interaction électronique réduite, en fonction de la distance internucléaire.

MÉTHODE DE PSEUDOPOTENTIEL

R (u.a.)	$2p$	$3p$	$4f$	$4p$	$5f$
6.0	2.128	3.201	3.903	4.217	5.028
7.0	2.203	3.269	3.877	4.284	4.997
8.0	2.266	3.331	3.850	4.348	4.965
9.0	2.319	3.387	3.823	4.411	4.935
10.0	2.364	3.439	3.795	4.470	4.909

Tableau 5.3: (e) Le nombre quantique effectif en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	série p		série f	
	$\langle \mu \rangle$	E.Q.M.	$\langle \mu \rangle$	E.Q.M.
6.0	-.209	.008	.035	.063
7.0	-.277	.008	.063	.060
8.0	-.340	.009	.093	.058
9.0	-.399	.012	.121	.056
10.0	-.455	.016	.148	.057

Tableau 5.3: (f) Le défaut quantique moyen en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	$2p$	$3p$	$4f$	$4p$	$5f$
6.0	.0573	-.0102	.0293	-.0081	.0388
7.0	-.0584	-.0127	-.0350	.0102	.0449
8.0	-.0613	-.0147	.0409	.0120	.0508
9.0	-.0664	-.0173	.0467	-.0142	-.0565
10.0	.0731	.0206	.0524	.0171	-.0619

Tableau 5.3: (g) L'interaction électronique réduite en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	série p		série f	
	$\langle n^{*3/2} \mathcal{V}_{n,1} \rangle$	E.Q.M.	$\langle n^{*3/2} \mathcal{V}_{n,1} \rangle$	E.Q.M.
6.0	.0092	.0010	.0340	.0048
7.0	.0115	.0012	.0399	.0050
8.0	.0134	.0014	.0458	.0050
9.0	.0158	.0015	.0516	.0049
10.0	.0188	.0018	.0572	.0048

Tableau 5.3: (h) La valeur moyenne de l'interaction électronique réduite, en fonction de la distance internucléaire.

5.6 Conclusion

La méthode de potentiel modèle a fourni les courbes de potentiel très précises pour l'état fondamental et 83 états excités de Na_2 . Ces résultats concordent bien avec ceux de la méthode de pseudopotentiel. Les constantes spectroscopiques obtenues par les deux méthodes ont un très faible écart par rapport aux valeurs expérimentales, indiqué dans l'introduction de ce chapitre.

Notre modèle MQDT est formulé dans une représentation diabatique. Il faut trouver la justification physique de cette représentation. Les paramètres MQDT (défaut quantique, interaction électronique réduite) ont indiqué que la molécule Na_2 se comportait effectivement comme une molécule de Rydberg simplement ou doublement excitée aux courtes distances internucléaires. Il est intéressant, pour discuter davantage du modèle diabatique, de se rendre compte de la fraction du flux transférée de l'état autoionisant vers les états de Rydberg par suite du croisement de la courbe de potentiel doublement excitée avec les courbes simplement excitées. Pour cela nous avons calculé, dans le cas des symétries pour lesquelles il existe un fort couplage électronique (valeur importante de $n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,d}$ (cf. § 5.5)), la probabilité Landau-Zener de rester sur l'état doublement excité après chaque croisement de courbes. Les résultats présentés sur les Tableaux 5.4–5.7 ont montré que la situation diabatique dominait, surtout pour les états de Rydberg excités, pour toutes les symétries excepté $^1\Pi_u$ pour laquelle nous constatons sur le Tableau 5.5 que la quasi-totalité du flux est passée sur les premiers états de Rydberg. La situation est donc adiabatique.

Enfin, la procédure de diabatization D est parvenue à corrélérer la représentation diabatique à la représentation adiabatique dans la zone intermédiaire 10 – 13 u.a.

$n / b(\text{u.a.})$	$\mathcal{D}2 - {}^3\Sigma_u^+(f) \quad E_i = 10.0 \text{ meV}$									
	.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
5	.0006	.0006	.0006	.0006	.0006	.0006	.0006	.0006	.0006	.0006
6	.0127	.0127	.0126	.0126	.0125	.0124	.0122	.0121	.0119	.0117
7	.0563	.0562	.0561	.0558	.0555	.0550	.0545	.0538	.0531	.0522
8	.1170	.1169	.1166	.1161	.1154	.1144	.1133	.1119	.1104	.1086
9	.2162	.2160	.2155	.2146	.2134	.2119	.2100	.2077	.2050	.2020
10	.3142	.3140	.3133	.3121	.3105	.3084	.3058	.3027	.2991	.2949
11	.3915	.3912	.3904	.3891	.3872	.3847	.3817	.3780	.3736	.3686
12	.4528	.4525	.4516	.4501	.4479	.4451	.4416	.4374	.4324	.4265
13	.5159	.5156	.5146	.5130	.5107	.5076	.5038	.4992	.4936	.4871
14	.5708	.5704	.5694	.5677	.5653	.5621	.5581	.5532	.5473	.5403
15	.6210	.6206	.6196	.6178	.6153	.6119	.6077	.6025	.5963	.5888

Tableau 5.4: La probabilité Landau-Zener de rester sur l'état diabatique autoionisant $\mathcal{D}pi$ après les croisements de la courbe de potentiel doublement excitée correspondante avec les courbes simplement excitées d'une série de Rydberg l donnée. Les calculs sont effectués en fonction de l'énergie et du paramètre d'impact b jusqu'à une valeur maximale de celui-ci au-delà de laquelle le point de croisement de courbes n'est pas accessible. Sont exclus des calculs les états de Rydberg les plus bas pour lesquels le croisement en question a lieu à une distance située au-delà de la zone de validité du modèle de Rydberg, c-à-d dans la région où l'image adiabatique devient plus appropriée : pour $R > 10$ u.a. approximativement. (a) Symétrie ${}^3\Sigma_u^+$, série f .

$n / b(\text{u.a.})$	$\mathcal{D}2 - {}^3\Sigma_u^+(f) \quad E_i = 50.0 \text{ meV}$									
	.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
5	.0009	.0009	.0009	.0009	.0008	.0008	.0008	.0007	.0007	.0006
6	.0165	.0164	.0162	.0159	.0154	.0148	.0141	.0133	.0124	.0113
7	.0701	.0698	.0691	.0678	.0661	.0638	.0611	.0578	.0540	.0497
8	.1427	.1422	.1408	.1384	.1351	.1307	.1253	.1187	.1109	.1019
9	.2554	.2547	.2525	.2489	.2437	.2369	.2282	.2175	.2045	.1887
10	.3634	.3625	.3599	.3553	.3488	.3400	.3288	.3145	.2967	.2745
11	.4465	.4455	.4426	.4376	.4303	.4204	.4076	.3911	.3699	.3425
12	.5119	.5109	.5078	.5024	.4946	.4839	.4697	.4512	.4267	.3940
13	.5771	.5761	.5729	.5674	.5594	.5483	.5333	.5134	.4864	.4487
14	.6321	.6311	.6280	.6226	.6145	.6034	.5882	.5675	.5387	.4970
15	.6821	.6811	.6780	.6727	.6648	.6537	.6383	.6169	.5863	.5394

Tableau 5.4(b)

		$\mathcal{D}2 - {}^3\Sigma_u^+(f)$							
		$E_i = 150.0 \text{ meV}$							
$n / b(\text{u.a.})$.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
5	.0018	.0017	.0017	.0016	.0015	.0013	.0012	.0010	.0008
6	.0271	.0268	.0262	.0250	.0235	.0216	.0192	.0166	.0136
7	.1029	.1022	.1001	.0966	.0917	.0853	.0773	.0676	.0563
8	.1974	.1963	.1929	.1871	.1787	.1675	.1531	.1349	.1123
9	.3298	.3284	.3238	.3161	.3047	.2890	.2680	.2402	.2030
10	.4480	.4463	.4413	.4327	.4197	.4015	.3763	.3413	.2908
11	.5339	.5323	.5273	.5184	.5052	.4861	.4591	.4201	.3601
12	.5997	.5981	.5931	.5844	.5711	.5517	.5235	.4812	.4117
13	.6619	.6604	.6557	.6474	.6346	.6157	.5876	.5438	.4666
14	.7123	.7109	.7065	.6988	.6868	.6688	.6416	.5976	.5148
15	.7569	.7556	.7516	.7445	.7334	.7165	.6904	.6466	.5571

Tableau 5.4(c)

		$\mathcal{D}1 - {}^1\Pi_u(p)$								
		$E_i = 10.0 \text{ meV}$								
$n / b(\text{u.a.})$.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
3	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000
4	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000
5	.0003	.0003	.0003	.0003	.0003	.0003	.0003	.0003	.0003	.0003
6	.0034	.0034	.0034	.0033	.0033	.0033	.0032	.0031	.0031	.0030
7	.0281	.0281	.0280	.0278	.0276	.0273	.0269	.0265	.0260	.0254
8	.0553	.0553	.0551	.0547	.0543	.0537	.0529	.0520	.0510	.0499
9	.1050	.1049	.1045	.1040	.1031	.1021	.1008	.0992	.0974	.0954
10	.1669	.1667	.1662	.1653	.1640	.1624	.1605	.1581	.1553	.1522
11	.2303	.2301	.2294	.2283	.2267	.2246	.2221	.2190	.2154	.2113
12	.3153	.3150	.3142	.3129	.3110	.3085	.3054	.3017	.2974	.2924
13	.4272	.4269	.4260	.4246	.4224	.4197	.4162	.4121	.4071	.4014
14	.4550	.4546	.4537	.4520	.4498	.4468	.4430	.4385	.4331	.4268
15	.5184	.5181	.5171	.5154	.5131	.5100	.5061	.5014	.4958	.4892

Tableau 5.5: (a) Symétrie ${}^1\Pi_u$, série p .

$n / b(\text{u.a.})$	$\mathcal{D}1 - {}^1\Pi_u(p) \quad E_i = 50.0 \text{ meV}$									
	.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
3	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000
4	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000
5	.0004	.0004	.0004	.0004	.0004	.0004	.0003	.0003	.0003	.0002
6	.0045	.0045	.0044	.0043	.0041	.0038	.0035	.0032	.0029	.0025
7	.0349	.0347	.0342	.0333	.0322	.0306	.0288	.0267	.0242	.0215
8	.0681	.0678	.0668	.0651	.0628	.0597	.0560	.0517	.0466	.0409
9	.1261	.1255	.1239	.1211	.1172	.1121	.1057	.0980	.0889	.0783
10	.1969	.1961	.1938	.1898	.1841	.1766	.1672	.1555	.1413	.1242
11	.2673	.2663	.2634	.2585	.2515	.2421	.2300	.2148	.1959	.1724
12	.3575	.3564	.3532	.3476	.3395	.3286	.3143	.2960	.2727	.2426
13	.4722	.4710	.4676	.4617	.4531	.4412	.4255	.4049	.3775	.3406
14	.5023	.5011	.4975	.4913	.4821	.4695	.4526	.4300	.3996	.3572
15	.5655	.5644	.5608	.5546	.5455	.5327	.5155	.4920	.4595	.4125

Tableau 5.5(b)

$n / b(\text{u.a.})$	$\mathcal{D}1 - {}^1\Pi_u(p) \quad E_i = 150.0 \text{ meV}$								
	.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
3	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000
4	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000
5	.0008	.0008	.0008	.0007	.0006	.0006	.0004	.0003	.0002
6	.0081	.0080	.0076	.0071	.0064	.0055	.0045	.0034	.0024
7	.0523	.0517	.0502	.0476	.0439	.0393	.0336	.0271	.0199
8	.0986	.0977	.0949	.0902	.0835	.0748	.0638	.0507	.0356
9	.1726	.1712	.1670	.1599	.1496	.1358	.1178	.0950	.0668
10	.2582	.2564	.2510	.2417	.2279	.2089	.1832	.1488	.1026
11	.3382	.3361	.3300	.3192	.3032	.2804	.2487	.2039	.1387
12	.4335	.4314	.4249	.4136	.3962	.3711	.3349	.2810	.1943
13	.5477	.5456	.5393	.5282	.5109	.4852	.4468	.3855	.2729
14	.5791	.5770	.5707	.5593	.5417	.5151	.4743	.4068	.2717
15	.6389	.6370	.6310	.6202	.6032	.5773	.5365	.4655	.3049

Tableau 5.5(c)

$\mathcal{D}1 - {}^3\Delta_u(f)$		$E_i = 100.0$ meV				
$n / b(\text{u.a.})$.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
7	.0012	.0012	.0011	.0010	.0008	.0006
8	.0099	.0097	.0091	.0081	.0067	.0052
9	.0342	.0336	.0317	.0285	.0242	.0189
10	.0856	.0842	.0800	.0729	.0628	.0496
11	.1395	.1374	.1310	.1201	.1040	.0821
12	.2018	.1990	.1906	.1758	.1535	.1216
13	.2976	.2942	.2834	.2641	.2338	.1875
14	.3647	.3609	.3488	.3268	.2910	.2335
15	.4252	.4210	.4078	.3833	.3422	.2719

Tableau 5.6: (a) Symétrie ${}^3\Delta_u$, série f .

$\mathcal{D}1 - {}^3\Delta_u(f)$		$E_i = 150.0$ meV					
$n / b(\text{u.a.})$.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
6	.0001	.0001	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000
7	.0028	.0027	.0025	.0022	.0018	.0014	.0009
8	.0193	.0189	.0178	.0159	.0134	.0104	.0071
9	.0594	.0584	.0555	.0506	.0437	.0350	.0246
10	.1344	.1326	.1271	.1178	.1043	.0860	.0624
11	.2066	.2042	.1969	.1842	.1652	.1384	.1016
12	.2840	.2812	.2725	.2571	.2335	.1989	.1483
13	.3932	.3901	.3804	.3628	.3352	.2926	.2245
14	.4656	.4624	.4524	.4341	.4047	.3577	.2778
15	.5292	.5260	.5159	.4974	.4668	.4165	.3247

Tableau 5.6(b)

$\mathcal{D}1 - {}^3\Delta_u(f)$		$E_i = 200.0$ meV						
$n / b(\text{u.a.})$.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
6	.0001	.0001	.0001	.0001	.0001	.0000	.0000	.0000
7	.0050	.0049	.0045	.0040	.0033	.0024	.0016	.0009
8	.0301	.0296	.0279	.0252	.0214	.0168	.0116	.0064
9	.0841	.0829	.0791	.0728	.0638	.0520	.0377	.0215
10	.1758	.1738	.1676	.1569	.1411	.1194	.0905	.0533
11	.2586	.2561	.2483	.2348	.2144	.1850	.1435	.0845
12	.3427	.3399	.3312	.3159	.2922	.2570	.2043	.1213
13	.4553	.4524	.4433	.4271	.4014	.3617	.2979	.1822
14	.5272	.5244	.5155	.4993	.4733	.4320	.3624	.2215
15	.5891	.5864	.5778	.5621	.5364	.4946	.4206	.2513

Tableau 5.6(c)

$n / b(\text{u.a.})$	$\mathcal{D}2 - {}^1\Sigma_g^+(d)$ $E_i = 10.0$ meV									
	.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
5	.0092	.0092	.0091	.0091	.0090	.0090	.0089	.0088	.0087	.0085
6	.0387	.0387	.0386	.0384	.0381	.0378	.0374	.0370	.0364	.0358
7	.0731	.0730	.0728	.0724	.0719	.0712	.0704	.0694	.0683	.0670
8	.1120	.1119	.1115	.1109	.1100	.1088	.1073	.1056	.1036	.1013
9	.2133	.2131	.2124	.2113	.2098	.2078	.2054	.2024	.1990	.1951
10	.2708	.2706	.2697	.2683	.2663	.2638	.2606	.2568	.2523	.2470
11	.3266	.3263	.3253	.3236	.3212	.3180	.3141	.3094	.3039	.2974
12	.3857	.3853	.3841	.3822	.3795	.3759	.3715	.3661	.3596	.3520
13	.4498	.4494	.4482	.4461	.4431	.4392	.4343	.4284	.4212	.4128
14	.4907	.4903	.4889	.4867	.4836	.4794	.4741	.4677	.4599	.4506
15	.5818	.5814	.5801	.5779	.5748	.5706	.5654	.5589	.5510	.5415

Tableau 5.7: (a) symétrie ${}^1\Sigma_g^+$, série d

$n / b(\text{u.a.})$	$\mathcal{D}2 - {}^1\Sigma_g^+(d)$ $E_i = 50.0$ meV									
	.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
5	.0120	.0119	.0118	.0116	.0113	.0109	.0105	.0099	.0093	.0087
6	.0498	.0496	.0490	.0481	.0469	.0453	.0433	.0410	.0383	.0353
7	.0944	.0940	.0930	.0912	.0886	.0854	.0813	.0765	.0709	.0644
8	.1459	.1453	.1436	.1407	.1366	.1311	.1244	.1162	.1064	.0949
9	.2645	.2636	.2611	.2567	.2504	.2420	.2313	.2180	.2015	.1814
10	.3326	.3316	.3285	.3232	.3156	.3053	.2919	.2749	.2534	.2261
11	.3967	.3956	.3921	.3861	.3773	.3654	.3498	.3294	.3029	.2679
12	.4610	.4598	.4560	.4496	.4402	.4273	.4101	.3872	.3565	.3144
13	.5276	.5263	.5225	.5160	.5064	.4929	.4748	.4502	.4162	.3675
14	.5703	.5691	.5652	.5586	.5487	.5349	.5159	.4897	.4527	.3971
15	.6562	.6551	.6516	.6455	.6363	.6233	.6051	.5795	.5418	.4816

Tableau 5.7(b)

		$D2 - {}^1\Sigma_g^+(d) \quad E_i = 150.0 \text{ meV}$							
$n / b(\text{u.a.})$.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
5	.0200	.0198	.0194	.0186	.0176	.0163	.0148	.0130	.0110
6	.0771	.0766	.0750	.0724	.0687	.0640	.0581	.0512	.0431
7	.1422	.1413	.1386	.1339	.1273	.1185	.1074	.0937	.0773
8	.2149	.2136	.2097	.2029	.1932	.1800	.1629	.1410	.1132
9	.3549	.3533	.3483	.3397	.3269	.3092	.2852	.2526	.2077
10	.4325	.4307	.4253	.4159	.4017	.3817	.3538	.3144	.2563
11	.5014	.4996	.4940	.4841	.4692	.4478	.4170	.3718	.3005
12	.5658	.5640	.5584	.5487	.5337	.5119	.4799	.4310	.3486
13	.6287	.6270	.6217	.6124	.5981	.5768	.5449	.4944	.4031
14	.6685	.6669	.6618	.6528	.6389	.6179	.5860	.5339	.4331
15	.7417	.7403	.7360	.7283	.7162	.6977	.6689	.6199	.5159

Tableau 5.7(c)

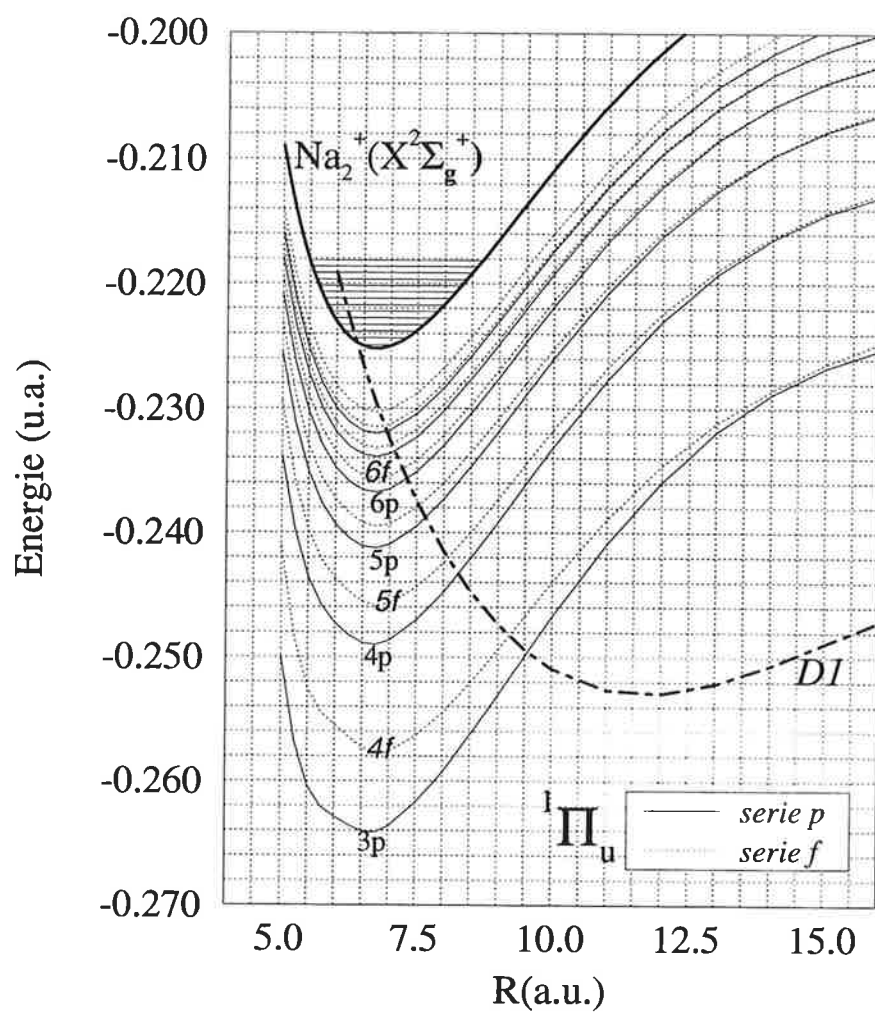
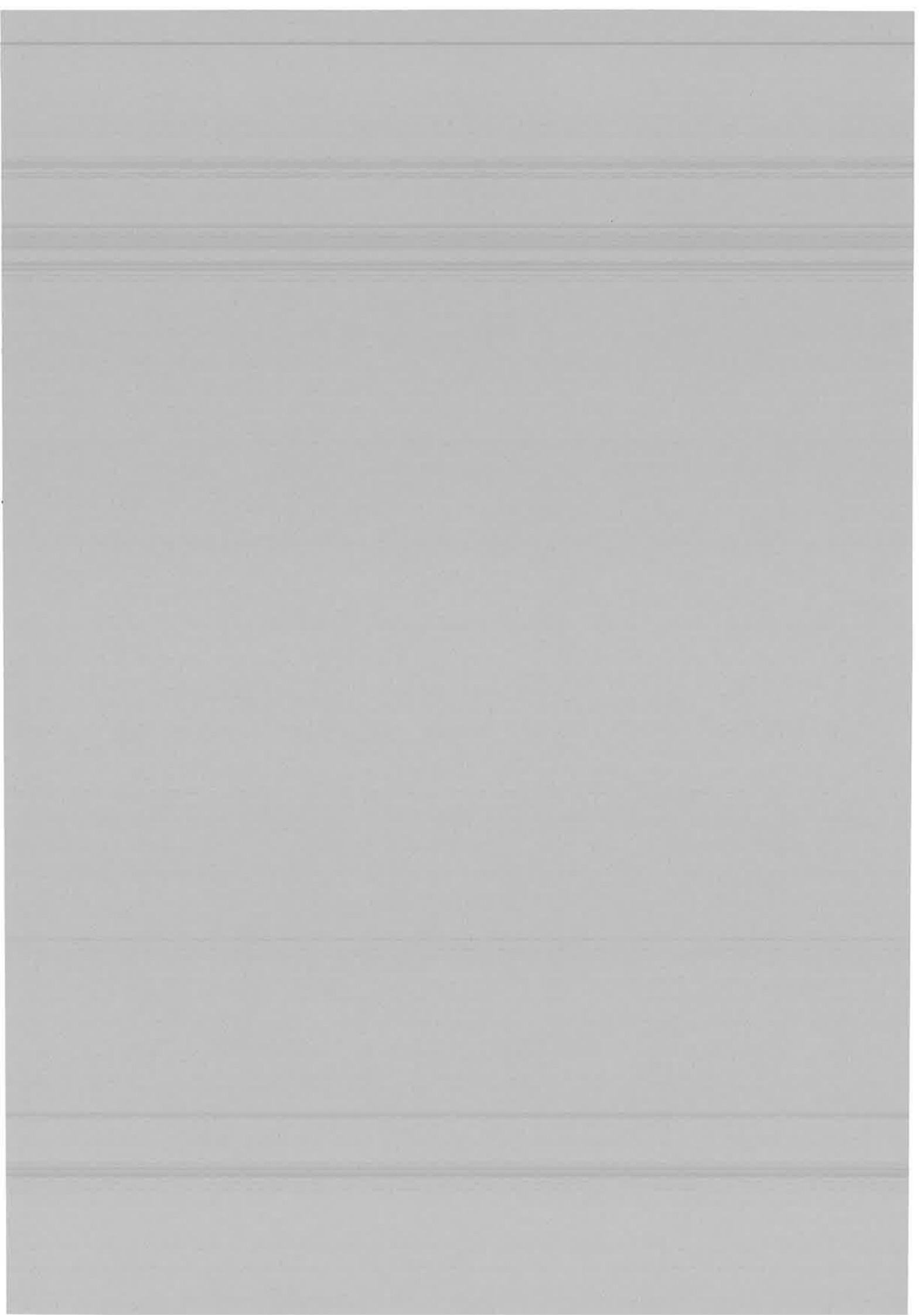


Figure 5.8: La courbe de potentiel diabatique doublement excitée de la voie autoionisante, traversant les courbes simplement excitées des séries de Rydberg p et f . L'exemple de ${}^1\Pi_u$ est considéré.



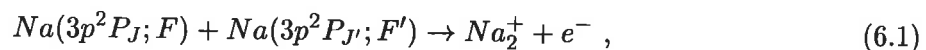


Chapitre 6

DESCRIPTION DES VOIES ACTIVES DANS L'AUTOIONISATION DE LA MOLECULE Na_2 . PEUPLEMENT DES ETATS AUTOIONISANTS A PARTIR DE DEUX ATOMES SEPARES ET PREPARES DANS DES ETATS MAGNETIQUES $|JM_J\rangle$ PAR UN RAYONNEMENT POLARISE

6.1 Introduction

La réaction d'ionisation associative



où les réactants Na sont préparés par laser polarisé dans les niveaux hyperfins excités F, F' , dépend fortement des conditions d'excitation des atomes : la polarisation du rayonnement exciteur (linéaire ou circulaire) et l'orientation de l'axe de polarisation par rapport à l'axe de collision. Jones et Dahler [75] ont proposé un modèle pour ce processus interprétant ces 'effets de polarisation' qui sont expérimentalement observables, tels que nous avons vu dans

les expériences d'Utrecht et de Maryland. Ils furent les premiers auteurs à définir le peuplement des états moléculaires *asymptotiques*, correspondant au cas *a* de Hund ($^{2S+1}\Lambda_{u/g}$), à partir des populations atomiques $P(FM_F)$, $P(F'M'_F)$ déterminées dans le référentiel du photon (cf. Chap. 4) et 'ramenées' dans le référentiel de collision à l'aide d'une matrice de rotation. Le lien entre les états moléculaires de symétries $^{2S+1}\Lambda_{u/g}$ et les configurations d'états atomiques FM_F , $F'M'_F$ résulte du découplage de la structure hyperfine et de la structure fine. Le formalisme de Jones et Dahler est en principe semblable au nôtre. Mais ils considèrent qu'on peut obtenir les états moléculaires autoionisants directement à partir des états des atomes séparés, alors que nous incluons la dynamique à grande distance internucléaire R et réalisons une corrélation physique plus minutieuse entre les deux représentations utilisées pour décrire la molécule à grande et à courte distance R . Notre formalisme nécessite une analyse détaillée des états de Na_2 qui contribuent à l'autoionisation moléculaire et de leur couplage avec d'autres voies.

Nous montrons dans l'Appendice A que le spin des noyaux n'a pas d'influence sur la collision ionisante. Donc peupler le multiplet hyperfin F des partenaires de collision revient à peupler les composantes magnétiques JM_J de l'état de structure fine. En faisant deux hypothèses :

- (h1) *approximation du blocage soudain de l'axe de quantification du système $Na + Na$ sur l'axe moléculaire avec un rayon de blocage infini* (voir Appendice A)
- (h2) *approximation soudaine du découplage de la structure fine à la distance internucléaire (R) infinie*

nous allons formuler le peuplement des états doublement excités autoionisants de Na_2 comme un processus à deux étapes. Partant de deux atomes séparés on peuple d'abord les états adiabatiques correspondant aux grandes distances R :

$$Na(3p_J; JM_J) + Na(3p_{J'}; J'M'_{J'}) \rightarrow Na_2(^{2S+1}\Lambda_{u/g}; Adiab) \quad (6.2)$$

Cette population est ensuite transférée vers la zone interne sur les états diabatiques doublement excités en vertu de la procédure de diabatisation D (décrite dans § 5.4), qui assure la jonction dans la zone intermédiaire des *représentations adiabatique et diabatique* :

$$Na_2(^{2S+1}\Lambda_{u/g}; Adiab) \rightarrow Na_2^{**} (^{2S+1}\Lambda_{u/g}; Diab) \quad (6.3)$$

Du point de vue géométrique, le problème que nous traitons privilégie deux directions de l'espace. La direction de l'axe de polarisation du laser exciteur offre un axe de quantification qui simplifie le formalisme du pompage optique des atomes, tandis que, pour décrire

la dynamique de collision, nous choisissons naturellement pour axe de quantification l'axe de collision (défini à la fin de ce chapitre) par rapport auquel le système diatomique jouit des propriétés de la symétrie de révolution cylindrique.

6.2 Description des voies efficaces de l'autoionisation moléculaire

Nous rappelons que les deux physiques différentes, à longue et à courte distance internucléaire (R), impliquent deux types de représentation dans la description de la quasimolécule Na_2 . La représentation *adiabatique* (\mathcal{A}) corrèle judicieusement ses états aux limites de dissociation physiques $nl + n'l'$. Pour des distances internucléaires suffisamment courtes, le dimère excité se comporte comme une molécule de Rydberg, avec un ou deux électrons de Rydberg, et la représentation *diabatique* (\mathcal{D}) distinguant les états simplement et doublement excités est plus appropriée.

Sur les figures 6.1–6.6 nous identifions les états diabatiques $\mathcal{D}pi$ (*DIAB-A*) et adiabatiques $\mathcal{A}ni$ de chaque symétrie $i \equiv {}^{2S+1}\Lambda_{u/g}$, qui sont corrélés à l'asymptote $3p + 3p$ représentant l'état initial peuplé de la réaction considérée. L'ordre d'énergie est numéroté par p (équivalent à l'indice d utilisé dans le Chap. 5) dans le sous-espace doublement excité \mathbb{Q}_A et par n dans la représentation adiabatique. Pour les symétries Π et Δ , la physique requiert que le premier état doublement excité $\mathcal{D}1i$ corresponde à la première asymptote doublement excitée qu'est $3p + 3p$. Les symétries ${}^3\Sigma_u^+$ et ${}^1\Sigma_g^+$ présentent deux états asymptotiques dégénérés corrélés à $3p + 3p$. De ce fait les deux premiers états doublement excités $\mathcal{D}1i$ et $\mathcal{D}2i$ correspondent à la limite de dissociation $3p + 3p$.

Cette corrélation des états diabatiques doublement excités à l'asymptote $3p + 3p$ est réalisée par la procédure de diabatisation \mathcal{D} décrite au paragraphe 5.4, laquelle raccorde dans la zone intermédiaire entre 10 et 13 u.a. les états diabatiques $\mathcal{D}pi$ aux états adiabatiques $\mathcal{A}ni$ se dissociant correctement vers $3p + 3p$. Pour chacune des symétries l'ordre d'énergie de ces deux types d'états est précisé dans le Tableau 6.1.

Pour les symétries ${}^3\Pi_u$, ${}^1\Pi_u$, ${}^3\Delta_u$ et ${}^1\Delta_g$, le premier état $\mathcal{D}1i$ est autoionisant car la courbe de potentiel doublement excitée $F_{p-1}^A(R)$ correspondante croise ou passe près de la courbe de l'état fondamental $X^2\Sigma_g^+$ de l'ion de sorte que la fonction du continuum des noyaux, d'énergie E , dans le potentiel répulsif $F_p^A(R)$ ait un recouvrement non nul avec au moins une fonction vibrationnelle de l'ion Na_2^+ d'énergie inférieure à E . La courbe doublement excitée de l'état $\mathcal{D}1^1\Delta_g$ dont la partie aux courtes distances R est quasiment parallèle à la courbe de l'ion, représente un mode d'autoionisation par effet tunnel. Tandis

Symétrie (<i>i</i>)	Etat adi- aba- tique <i>A_ni</i>	Etat diaba- tique au- toion- isant <i>D_pi</i>	Croisements évités et leur position (u.a.)	Coordonnées R_s (u.a.), $\mathcal{E}_s^{(†)}$ (meV) du seuil d'autoionisation	Le niveau vi- brationnel de $X^2\Sigma_g^+$ le plus proche du seuil (meV) ^(†)	Limites de dissocia- tion jusqu'à $3p + 3p$ pour la symétrie <i>i</i>
$^3\Sigma_u^+$	<i>A₈i</i>	<i>D₂i</i>	<i>A₈i</i> - <i>A₉i</i> 23.16 <i>A₇i</i> - <i>A₈i</i> 23.00	7.6, -10.8	$v^+ = 3$ -5.5	$3s + 3s, 3s + 3p, 3s + 4s, 4s + 3d, 3s + 3d, 3s + 4p, 3s + 5s, 3p + 3p$
$^3\Pi_u$	<i>A₄i</i>	<i>D₁i</i>	<i>A₄i</i> - <i>A₅i</i> 26.00	6.2, -37.7	$v^+ = 1$ -35.3	$3s + 3p, 3s + 3d, 3s + 4p, 3p + 3p$
$^1\Pi_u$	<i>A₄i</i>	<i>D₁i</i>	néant	6.7, -60.5	$v^+ = 0$ -49.9	$3s + 3p, 3s + 3d, 3s + 4p, 3p + 3p$
$^3\Delta_u$	<i>A₂i</i>	<i>D₁i</i>	néant	8.3, 78.2	$v^+ = 10$ 94.1	$3s + 3d, 3p + 3p$
$^1\Sigma_g^+$	<i>A₈i</i>	<i>D₂i</i>	<i>A₇i</i> - <i>A₈i</i> 15.25	7.7, -8.7	$v^+ = 3$ -5.5	$3s + 3s, 3s + 3p, 3s + 4s, 4s + 3d, 3s + 3d, 3s + 4p, 3s + 5s, 3p + 3p$
$^1\Delta_g$	<i>A₂i</i>	<i>D₁i</i>	<i>A₂i</i> - <i>A₃i</i> 15.10	6.4, -56.4	$v^+ = 0$ -49.9	$3s + 3d, 3p + 3p$

Tableau 6.1: Les voies efficaces peuplées à partir de l'asymptote $3p + 3p$ et les propriétés de l'autoionisation moléculaire de Na_2 . ^(†) L'énergie est donnée par rapport à la limite de dissociation $3p + 3p$.

que pour $^3\Sigma_u^+$ et $^1\Sigma_g^+$ c'est le deuxième état *D₂i* qui est autoionisant compte tenu de la position en énergie de la courbe doublement excitée $F_2^A(R)$ correspondante. Les symétries $^3\Pi_g$, $^1\Pi_g$ ne contribuent pas au processus d'autoionisation pour le domaine d'énergie que nous considérons car leur courbe de potentiel $F_1^A(R)$ passe très en-dessous de celle de l'ion et la courbe suivante $F_2^A(R)$ la croise à une énergie à laquelle nous n'accédons pas. Les voies autoionisantes sont concrètement représentées par les courbes de potentiel *DIAB-D* issues de la procédure de diabatisation *D* : adiabatiques aux longues distances internucléaires et adiabatiques aux courtes distances (identifiées avec des croix sur les Figures 6.1– 6.6).

Ayant identifié les états autoionisants de la molécule Na_2 , nous allons considérer leur peuplement selon les équations (6.2) et (6.3) en tenant compte de la dynamique à grande distance internucléaire que nous décrivons au § 6.5.

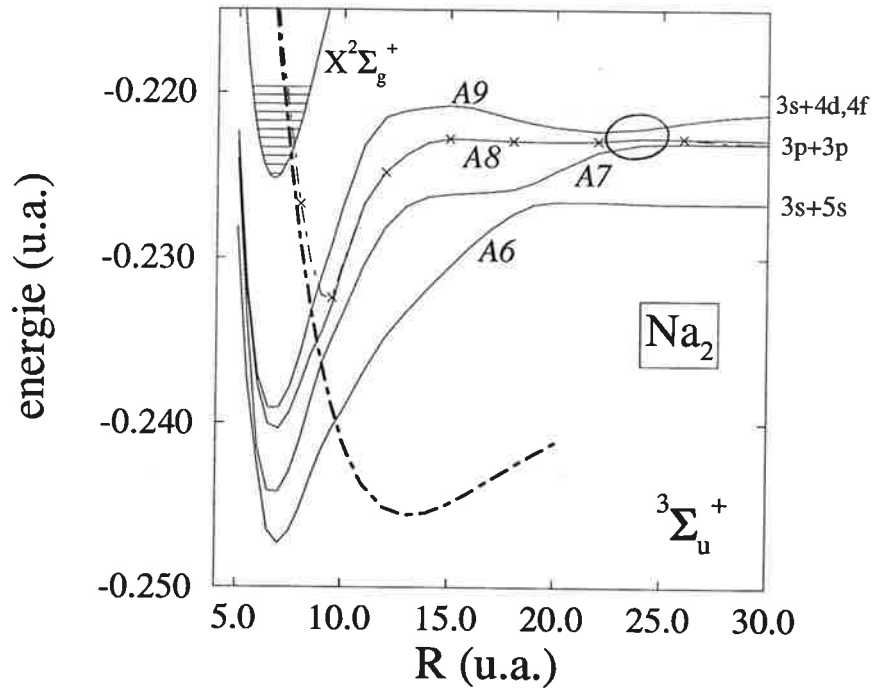
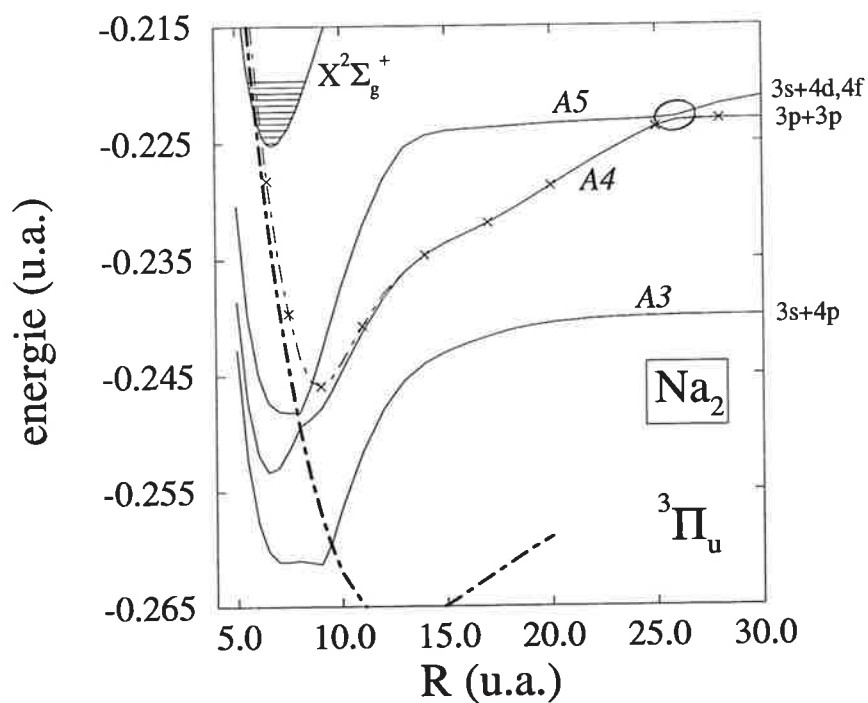
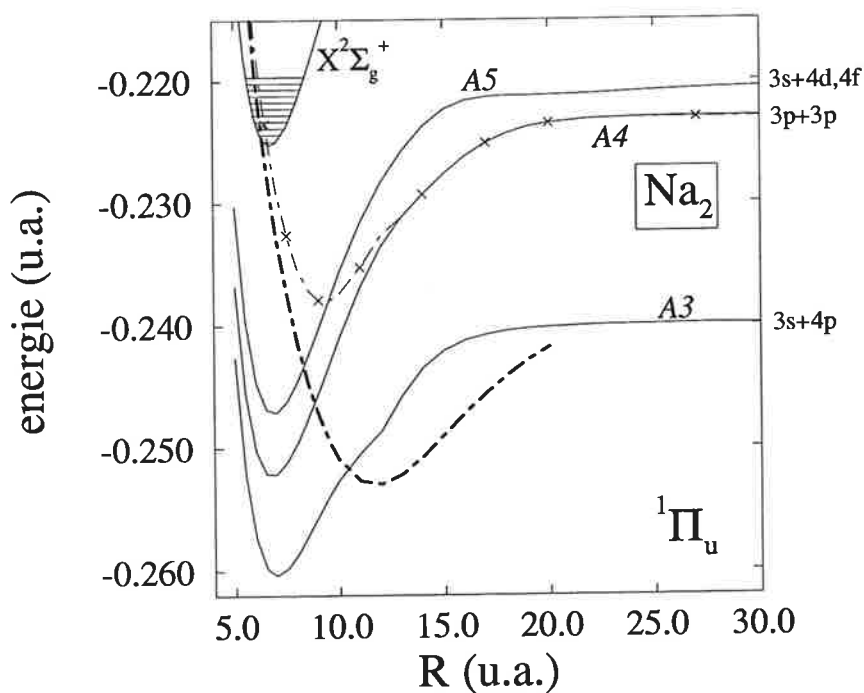
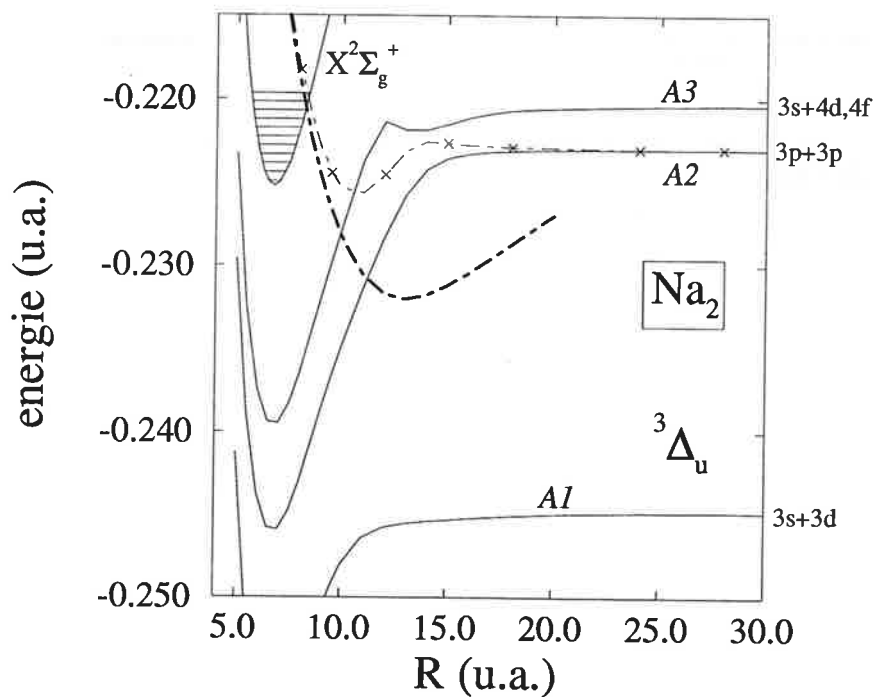
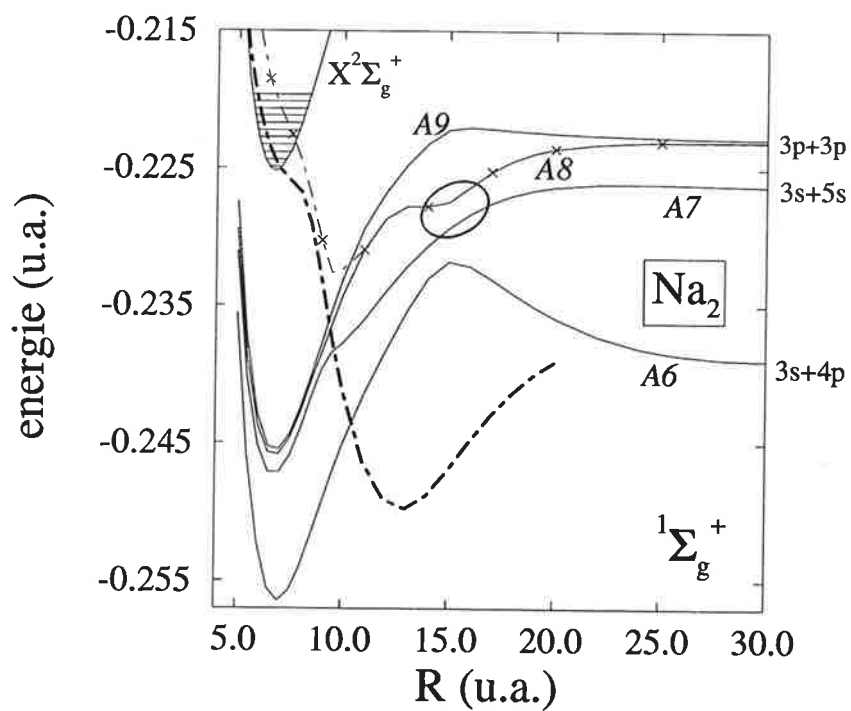
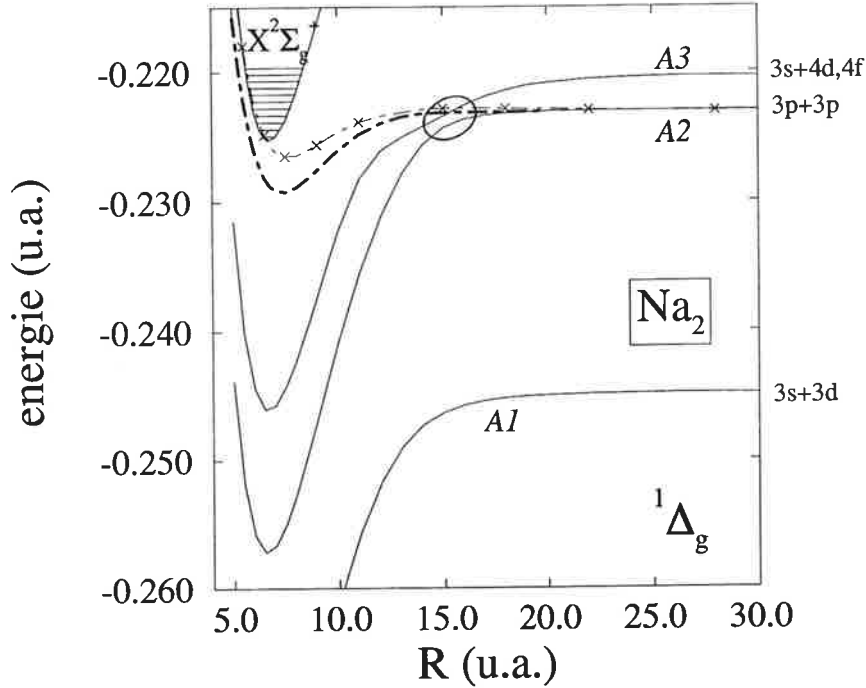


Figure 6.1: Les courbes de potentiel qui ont un rôle actif dans l'autoionisation de la molécule Na_2 . Les courbes adiabatiques A_n corrélées à la limite de dissociation $3p+3p$ et aux asymptotes voisines et la courbe diabatique doublement excitée ($DIAB-A$) de l'état autoionisant tracée en point-tiré (trait large). La voie autoionisante est représentée par la courbe de potentiel $DIAB-D$ (avec des croix) résultant de la procédure de diabatisation D : diabatique aux courtes distances internucléaires et adiabatique aux longues distances. La courbe de l'état fondamental de l'ion Na_2^+ est tracée avec ses niveaux vibrationnels. Symétrie $^3\Sigma_u^+$.

Figure 6.2: Comme la figure 6.1, symétrie ${}^3\Pi_u$.Figure 6.3: Comme la figure 6.1, symétrie ${}^1\Pi_u$.

Figure 6.4: Comme la figure 6.1, symétrie ${}^3\Delta_u$.Figure 6.5: Comme la figure 6.1, symétrie ${}^1\Sigma_g^+$.

Figure 6.6: Comme la figure 6.1, symétrie ${}^1\Delta_g$.

6.3 Projection des états moléculaires sur les configurations atomiques initiales

L'étape (6.2) est réalisée par la projection de la base des états moléculaires adiabatiques sur la base des configurations d'orbitales atomiques (représentation L). On utilise ensuite, dans le cadre de l'hypothèse ($h2$), les relations simples entre les bases atomiques couplée $\{|JM_J\rangle\}$ et découplée $\{|LSM_LM_S\rangle\}$ pour projeter finalement la base moléculaire du cas a de Hund sur les états initiaux de la collision définis par des combinaisons d'états magnétiques de structure fine $[|JM_J\rangle, |J'M'_J\rangle]$ des deux atomes. Dans notre problème, les états moléculaires sont toujours de symétrie bien définie, u ou g : leur définition ne distingue pas les deux atomes. Nous considérons donc les combinaisons totalement antisymétrisées $\mathcal{A}^{(u/g)}(JM_J, J'M'_J)$ d'états atomiques, qui sont symétriques (g) ou antisymétriques (u) par rapport au centre de masse des noyaux. En vue de spécifier un état initial $(JM_J, J'M'_J)$ de la réaction, nous écrivons les relations de projection dans le sens atomique \rightarrow moléculaire :

$$\mathcal{A}^{(u/g)}(JM_J, J'M'_J) = \sum_k \zeta[JM_J J'M'_J; ({}^{2S+1}\Lambda_{u/g} : Adiab)_k] |{}^{2S+1}\Lambda_{u/g} : Adiab\rangle_k \quad (6.4)$$

où nous avons à déterminer les coefficients de projection $\zeta(JM_J J' M'_J; {}^{2S+1}\Lambda_{u/g} : Adiab)$ des éléments $\mathcal{A}(JM_J, J' M'_J)$ sur les états adiabatiques $|{}^{2S+1}\Lambda_{u/g} : Adiab\rangle$.

Contrairement aux autres valeurs de Λ , les symétries Σ ($i \equiv {}^3\Sigma_u^+, {}^1\Sigma_g^+$) compliquent légèrement la projection (6.4) car leur asymptote s'identifie à deux configurations d'orbitales atomiques différentes : ' $\sigma\sigma$ ' ($m_{L,A} = m_{L,B} = 0$) et ' $\pi\pi$ ' ($m_{L,A} = 1, m_{L,B} = -1$). Les calculs *ab initio* de la Chimie Quantique donnent les limites asymptotiques des états adiabatiques $\mathcal{A}7i$ et $\mathcal{A}8i$ comme des combinaisons linéaires des configurations ' $\sigma\sigma$ ' et ' $\pi\pi$ ', que l'on exprime à l'aide d'une matrice de rotation :

$$\begin{pmatrix} {}^3\Sigma_u^+(\pi\pi) \\ {}^3\Sigma_u^+(\sigma\sigma) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha_T & \sin \alpha_T \\ \sin \alpha_T & -\cos \alpha_T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{A}7^3\Sigma_u^+ \\ \mathcal{A}8^3\Sigma_u^+ \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

Une expression similaire existe pour la symétrie ${}^1\Sigma_g^+$, avec un angle α_S . Pour les symétries Σ , les coefficients de projection ζ dans la relation (6.4) sont donc fonctions de l'angle α_T ou α_S .

Exemples avec $J = J' = 3/2$

Nous donnons pour $J = J' = 3/2$ l'ensemble des coefficients ζ dans la Table II du chapitre 7 où pour les symétries Σ , il s'agit des projections sur les configurations $\sigma\sigma$ et $\pi\pi$, la rotation d'angle α reste à introduire. Quelques exemples de (6.4) sont écrits explicitement ci-dessous :

$$\mathcal{A}^{(g)}(3/2, 1/2) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[|{}^1\Delta_g\rangle + \sqrt{2}|{}^3\Pi_g\rangle \right] \quad (6.6)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}^{(u)}(3/2, -1/2) = \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \left[|{}^3\Pi_u\rangle + |{}^1\Pi_u\rangle + \cos \alpha_T |\mathcal{A}7^3\Sigma_u^+\rangle + \sin \alpha_T |\mathcal{A}8^3\Sigma_u^+\rangle \right] \end{aligned} \quad (6.7)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}^{(g)}(1/2, -1/2) = \\ \frac{1}{3} \left[\sqrt{2}|{}^3\Pi_g, \Lambda = +1\rangle + \sqrt{2}|{}^3\Pi_g, \Lambda = -1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |{}^3\Sigma_g^-(\mathcal{E})\rangle \right. \\ \left. + (2 \sin \alpha_S - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \alpha_S) |\mathcal{A}7^1\Sigma_g^+\rangle \right. \\ \left. - (2 \cos \alpha_S + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \alpha_S) |\mathcal{A}8^1\Sigma_g^+\rangle \right] \end{aligned} \quad (6.8)$$

(\mathcal{L}): par construction ${}^3\Sigma_g^-$ correspond nécessairement et exclusivement à la configuration ' $\pi\pi$ '. On a simplifié ci-dessus la notation $\mathcal{A}(JM_J, J'M'_J)$ en $\mathcal{A}(M_J, M'_J)$.

6.4 Passage au référentiel de collision par transformation rotationnelle du référentiel du photon

Les états moléculaires $|{}^{2S+1}\Lambda_{u/g}\rangle$ se réfèrent à un axe de quantification passant par les deux centres atomiques et approprié à la description de la dynamique de collision, lequel est défini selon (h1) par la direction initiale (Z) de l'axe internucléaire, confondue avec celle de l'axe de collision, et le référentiel (XYZ) ainsi défini sera appelé *référentiel de collision*. Les états atomiques $|JM_J\rangle$ apparaissant dans (6.2) sont plus étroitement reliés à la base moléculaire si les nombres quantiques magnétiques se réfèrent également à (Z) et il faut connaître l'expression de la matrice densité $\rho^{(coll)}$, caractérisant les populations atomiques, dans le référentiel de collision. Considérant la rotation spatiale $\mathcal{R}(\omega)$ d'angles d'Euler $\omega = (\alpha\beta\gamma)$ transformant le système d'axes (XYZ) en le référentiel du photon (xyz) (cf. § 4.1) et inversement, l'expression de $\rho^{(coll)}$ peut être obtenue par la simple transformation rotationnelle

$$\mathcal{D}^{-1}(\omega)\rho^{(ph)}\mathcal{D}(\omega) = \rho^{(coll)}(\omega) \quad (6.9)$$

appliquée sur la matrice densité $\rho^{(ph)}$ définie par rapport au référentiel du photon, $\mathcal{D}(\omega)$ étant la matrice de rotation associée à $\mathcal{R}(\omega)$.

Dans notre problème, les deux directions de l'espace mentionnées dans le § 6.1 sont privilégiées. Nous sommes alors amenés à considérer la rotation réduite $\mathcal{R}(\theta)$ où $\theta = \beta$ est l'angle entre les deux directions en question, que l'on appellera *angle de polarisation*. Connaissant l'expression de $\rho^{(ph)}$ obtenue au chapitre 4, la relation (6.9) dans laquelle on substitue l'opérateur de rotation réduite $\mathcal{D}(\theta)$ à $\mathcal{D}(\omega)$ exprime la matrice densité dans le référentiel de collision pour les polarisations linéaire et circulaire :

$$\rho_{J=3/2}^{(\pi)}(coll; \theta) = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} \frac{4}{3} - \cos^2 \theta & -\frac{2}{\sqrt{3}} \sin \theta \cos \theta & -\frac{1}{\sqrt{3}} \sin^2 \theta & 0 \\ -\frac{2}{\sqrt{3}} \sin \theta \cos \theta & \frac{2}{3} + \cos^2 \theta & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} \sin^2 \theta \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} \sin^2 \theta & 0 & \frac{2}{3} + \cos^2 \theta & \frac{2}{\sqrt{3}} \sin \theta \cos \theta \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} \sin^2 \theta & \frac{2}{\sqrt{3}} \sin \theta \cos \theta & \frac{4}{3} - \cos^2 \theta \end{pmatrix}$$

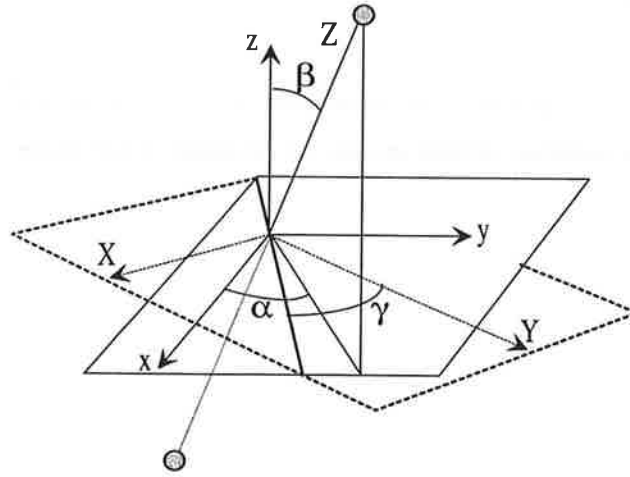


Figure 6.7: L'orientation relative du référentiel du photon (xyz) et du référentiel de collision (XYZ), et les angles d'Euler associés.

$$\rho_{J=3/2}^{(\sigma^+)}(\text{coll}; \theta) = \frac{1}{8} \begin{pmatrix} (1 + \cos \theta)^3 & \sqrt{3} \sin \theta (1 + \cos \theta)^2 & \sqrt{3} \sin^2 \theta (1 - \cos \theta) & \sin^3 \theta \\ \sqrt{3} \sin \theta (1 + \cos \theta)^2 & 3(1 + \cos \theta - \cos^2 \theta - \cos^3 \theta) & 3 \sin^3 \theta & \sqrt{3} \sin^2 \theta (1 - \cos \theta) \\ \sqrt{3} \sin^2 \theta (1 - \cos \theta) & 3 \sin^3 \theta & 3(1 - \cos \theta - \cos^2 \theta + \cos^3 \theta) & \sqrt{3} \sin \theta (1 - \cos \theta)^2 \\ \sin^3 \theta & \sqrt{3} \sin^2 \theta (1 - \cos \theta) & \sqrt{3} \sin \theta (1 - \cos \theta)^2 & (1 - \cos \theta)^3 \end{pmatrix}$$

$$\rho_{J=3/2}^{(\sigma^-)}(\text{coll}; \theta) = \frac{1}{8} \begin{pmatrix} (1 - \cos \theta)^3 & -\sqrt{3} \sin \theta (1 - \cos \theta)^2 & \sqrt{3} \sin^2 \theta (1 - \cos \theta) & -\sin^3 \theta \\ -\sqrt{3} \sin \theta (1 - \cos \theta)^2 & 3(1 - \cos \theta - \cos^2 \theta + \cos^3 \theta) & -3 \sin^3 \theta & \sqrt{3} \sin^2 \theta (1 + \cos \theta) \\ \sqrt{3} \sin^2 \theta (1 - \cos \theta) & -3 \sin^3 \theta & 3(1 + \cos \theta - \cos^2 \theta - \cos^3 \theta) & -\sqrt{3} \sin \theta (1 + \cos \theta)^2 \\ -\sin^3 \theta & \sqrt{3} \sin^2 \theta (1 + \cos \theta) & -\sqrt{3} \sin \theta (1 + \cos \theta)^2 & (1 + \cos \theta)^3 \end{pmatrix}$$

On a considéré le cas $J = 3/2$ qui nous intéresse. Notons que dans le référentiel de collision l'atome excité est décrit comme une *superposition cohérente* d'états magnétiques $|JM_J\rangle$: les éléments de matrice non diagonaux de ρ sont non nuls, ce sont les *cohérences optiques* entre les différentes composantes $|JM_J\rangle$.

6.5 La perte de flux de population à grande distance due au couplage radial

Puisque nous négligeons le couplage rotationnel dans notre modèle, la dynamique dominante dans la région externe (grand R) est le couplage entre états adiabatiques d'une même symétrie par le mouvement de translation des noyaux. Ce *couplage radial* est localisé aux croisements évités entre les courbes de potentiel correspondantes. Pour des distances internucléaires supérieures à 20 u.a., ces derniers sont dus à l'interaction entre des états covalents correspondant aux limites de dissociation $nl + n'l'$ et les états ioniques se dissociant vers la configuration $Na^+ + Na^-$ où l'anion peut être dans son état fondamental 1S ou dans l'état résonant 3P . Nous avons représenté sur la Figure 6.10 le cas de la symétrie $^1\Sigma_g^+$ où la courbe de potentiel de l'état ionique se dissociant vers $Na^+ + Na^- (^1S)$ traverse une série de courbes adiabatiques et est responsable du croisement évité noté 0. Aussi constatons-nous effectivement sur la Figure 6.2 représentant la symétrie $^3\Pi_u$, que la courbe adiabatique qui contribue à l'ionisation associative évite un croisement avec la courbe située au-dessus, à $R \approx 26$ u.a.. Dans cette symétrie l'état ionique se dissocie vers la configuration $Na^+ + Na^- (^3P)$. Dans la zone d'extension d'un croisement évité, le couplage radial peut être très efficace et induire des transferts de flux de population entre les états en interaction et, en l'occurrence, des pertes de flux vers des voies non autoionisantes.

Il existe d'autres pseudo-croisements aux plus courtes distances R qui résultent de l'interaction entre des états diabatiques doublement excités et les états de Rydberg les plus bas dont les courbes de potentiel se croisent au-delà de 10 u.a., et il convient mieux de traiter ces croisements dans l'image adiabatique.

Pour formuler le transfert de flux de population aux croisements évités, nous considérons un état adiabatique $\mathcal{A}ni$ de symétrie $i \equiv {}^{2S+1}\Lambda_{u/g}$ et représentant une voie efficace d'IA. Supposons qu'il est 'radialement' couplé avec un état $\mathcal{A}n'i$ qui ne contribue pas au processus d'IA et est généralement corrélé à une asymptote $nl + n'l'$ différente de $3p + 3p$. Dans ce cas l'état $\mathcal{A}ni$ subit une perte de flux probable, que l'on peut estimer en évaluant la fraction de population restante après la traversée (dans le sens décroissant de R) de la région de couplage en termes de la probabilité de transition non-adiabatique \mathcal{P}_L :

$$\frac{\mathcal{N}'_L(\mathcal{A}n'i; \epsilon)}{\mathcal{N}_L(\mathcal{A}ni; \epsilon)} = 1 - \mathcal{P}_L(\mathcal{A}ni \rightarrow \mathcal{A}n'i; \epsilon) \quad (6.10)$$

où \mathcal{N}_L et \mathcal{N}'_L désignent respectivement les populations *unité* (ne tenant pas compte du poids statistique de la voie considérée et du peuplement initial des atomes) de l'état adiabatique $\mathcal{A}ni$ en amont et en aval de la zone du pseudo-croisement dans le sens décroissant de la

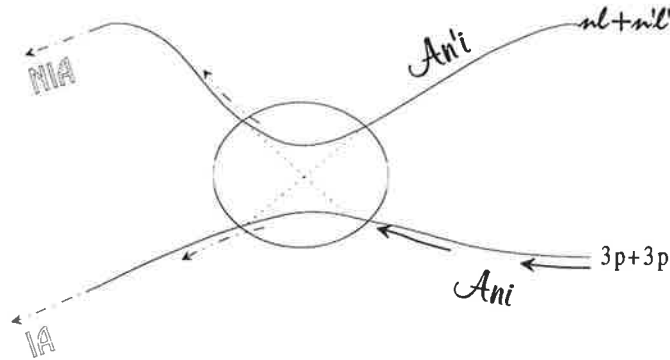


Figure 6.8: Couplage radial entre deux états adiabatiques de même symétrie An_i et An'_i . Les flèches représentent les flux de population moléculaire à la traversée d'un croisement évité.

distance internucléaire. La probabilité \mathcal{P}_L dépend de l'énergie de collision ϵ et de l'onde partielle L représentant le mouvement relatif des noyaux, dont la correspondance avec le paramètre d'impact b s'écrit $b\sqrt{2\mu\epsilon} = \hbar\sqrt{L(L+1)}$, μ étant la masse réduite des partenaires de collision.

Dans nos calculs, comme dans les travaux de Yurova *et al* [2], nous considérons le modèle de Landau-Zener à deux états où chaque croisement évité est traité indépendamment et \mathcal{P} est donnée par

$$\mathcal{P}_L^{(LZ)}(\epsilon, b) = \exp\left(-2\pi \frac{|\mathcal{V}_{dd'}|^2}{v_L(\epsilon, b)\Delta\mathcal{F}}\right) \quad (6.11)$$

où $\mathcal{V}_{dd'}$ est l'élément de matrice de couplage entre les états diabatiques d et d' correspondants, dont les courbes de potentiel se croisent au point R_c . $|\mathcal{V}_{dd'}|$ vaut la moitié de l'écart des courbes adiabatiques au point de croisement. Evaluées en R_c , v_L est la vitesse radiale locale et $\Delta\mathcal{F}$ la différence des pentes des courbes diabatiques.

Dans le cas le plus général, en suivant une courbe adiabatique An_i d'une voie efficace, on traverse une série de croisements évités successifs, que l'on numérote par k , avant d'atteindre

la courbe diabatique de l'état doublement excité autoionisant $\mathcal{D}pi$ à laquelle la première courbe se corrèle selon la procédure *DIAB-D*. La population qui participe à l'autoionisation moléculaire *via* la voie $\mathcal{D}pi$ s'exprime de manière récurrente en fonction de la population *unité* en amont du premier ($k = 1$) pseudocroisement comme

$$\mathcal{N}_L(\mathcal{D}pi; \epsilon) = \left(\prod_{k=1}^K [1 - \mathcal{P}_{kL}^{(LZ)}(\mathcal{A}ni \rightarrow \mathcal{A}n'_k i; \epsilon)] \right) \mathcal{N}_{k=1,L}(\mathcal{A}ni; \epsilon) \quad (6.12)$$

On a considéré ci-dessus un nombre total de K croisements évités et $\mathcal{N}_{k=1,L}(\mathcal{A}ni; \epsilon) = 1$ par définition.

Pour les énergies de collision que nous considérons, entre 1 et 200 meV, la probabilité $\mathcal{P}_L^{(LZ)}(\mathcal{A}ni \rightarrow \mathcal{A}n'_k i; \epsilon)$ ne varie que très peu avec L (voir Figures 6.9) dans le domaine $[0, L_{max}(\epsilon)]$, où $L_{max}(\epsilon)$ est la limite des ondes partielles admissibles pour une énergie ϵ , au-delà de laquelle l'ionisation associative n'est pas possible énergétiquement. Nous considérons alors une moyenne sur L dans la formulation du transfert de flux de population le long d'une voie autoionisante de symétrie $i \equiv {}^{2S+1}\Lambda_{u/g}$, de l'état adiabatique $\mathcal{A}ni$ à grandes distances R vers un état diabatique doublement excité $\mathcal{D}pi$ de la zone interne :

$$w(\mathcal{A}ni \rightarrow \mathcal{D}pi; \epsilon) = \frac{1}{L_{max}(\epsilon) + 1} \sum_{L=0}^{L_{max}(\epsilon)} \left\{ \prod_{k=1}^K [1 - \mathcal{P}_{kL}^{(LZ)}(\mathcal{A}ni \rightarrow \mathcal{A}n'_k i; \epsilon)] \right\} \quad (6.13)$$

$w(\mathcal{A}ni \rightarrow \mathcal{D}pi; \epsilon)$ sera appelé *facteur de transmission de flux*, quantité dépendant de l'énergie. Ces fonctions w pour les symétries qui sont actives dans le processus d'ionisation associative sont tracées sur la Figure 2c du Chapitre 7.

Dans notre problème, $K = 1$: nous traversons *un seul* croisement évité en passant de la zone asymptotique à la zone intermédiaire où a lieu la jonction entre les représentations adiabatique et diabatique. Nous récapitulons dans le Tableau 6.1 les voies efficaces de la réaction d'ionisation associative que nous étudions, avec leurs identifications adiabatique et diabatique, ainsi que les caractéristiques des croisements évités à longues distances internucléaires, où se localise le couplage radial. Par ailleurs, les symétries ${}^3\Sigma_u^+$ et ${}^1\Sigma_g^+$ présentent une situation différente de celle des autres symétries. Pour ${}^3\Sigma_u^+$, les états adiabatiques correspondant aux voies efficaces sont le 7^{ième} ($\mathcal{A}7$) et le 8^{ième} ($\mathcal{A}8$) dans l'ordre d'énergie, tous deux corrélés à $3p + 3p$. Ce dernier est sujet d'une éventuelle perte de flux de population vers son voisin ($\mathcal{A}9$) à cause de leur couplage radial, et corrélé à l'état doublement excité *autoionisant* $\mathcal{D}2$, tandis que l'état $\mathcal{A}7$ se joint dans la zone intermédiaire à l'état $\mathcal{D}1$ qui *n'est pas autoionisant*. L'état $\mathcal{A}7$ peut représenter cependant une voie efficace dans le sens

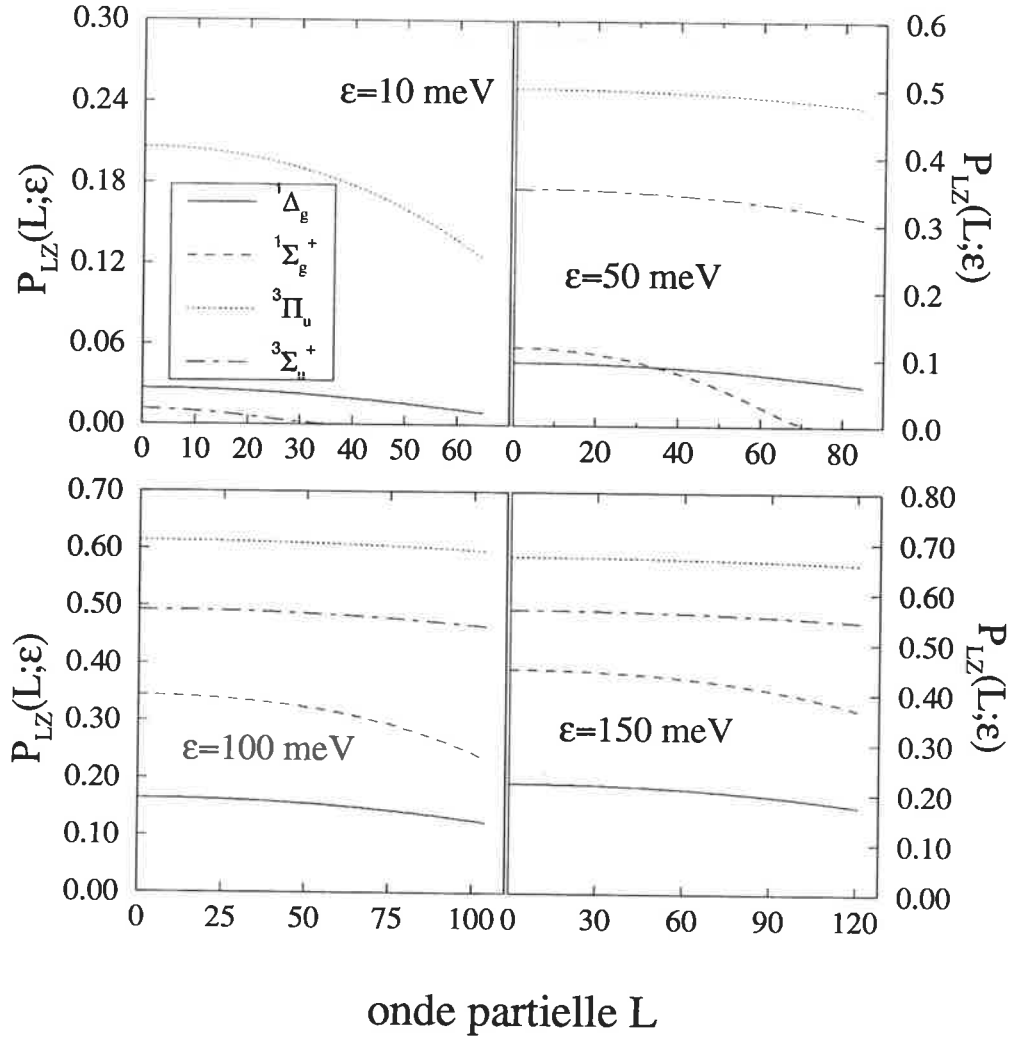


Figure 6.9: La dépendance en L de la probabilité $\mathcal{P}_L^{(LZ)}(Ani \rightarrow An'_k i; \epsilon)$ pour les symétries indiquées et pour quatre valeurs de l'énergie de collision ϵ . $n = 2$ et $n' = 3$ pour ${}^1\Delta_g$; $n = 7$ et $n' = 8$ ou $n = 8$ et $n' = 7$ pour ${}^1\Sigma_g^+$; $n = 4$ et $n' = 5$ pour ${}^3\Pi_u$ et $n = 7$ et $n' = 8$ ou $n = 8$ et $n' = 7$ pour ${}^3\Sigma_u^+$. $\mathcal{P}_L^{(LZ)}$ vaut 0 pour ${}^3\Delta_u$ et ${}^1\Pi_u$. Les symétries ${}^3\Pi_g$ et ${}^1\Pi_g$ qui ne contribuent pas à la réaction d'ionisation associée ne sont pas considérées ici.

où il est radialement couplé avec l'état $\mathcal{A}8$ et lui transfère du flux de population. Il y a au bout du compte du flux *rentrant* sur l'état autoionisant $\mathcal{D}2$ *via* l'état $\mathcal{A}8$ et d'origine $\mathcal{A}7$.

Les facteurs de transmission de flux pour les états $\mathcal{A}7i$ et $\mathcal{A}8i$ ($i \equiv {}^3\Sigma_u^+$) sont respectivement définis par

$$w(\mathcal{A}7i \rightarrow \mathcal{D}2i; \epsilon) = \frac{1}{L_{max}(\epsilon) + 1} \sum_{L=0}^{L_{max}(\epsilon)} \mathcal{P}_L^{(LZ)}(\mathcal{A}7i \rightarrow \mathcal{A}8i; \epsilon) \times [1 - \mathcal{P}_L^{(LZ)}(\mathcal{A}8i \rightarrow \mathcal{A}9i; \epsilon)] \quad (6.14)$$

$$w(\mathcal{A}8i \rightarrow \mathcal{D}2i; \epsilon) = \frac{1}{L_{max}(\epsilon) + 1} \sum_{L=0}^{L_{max}(\epsilon)} [1 - \mathcal{P}_L^{(LZ)}(\mathcal{A}8i \rightarrow \mathcal{A}7i; \epsilon)] \times [1 - \mathcal{P}_L^{(LZ)}(\mathcal{A}8i \rightarrow \mathcal{A}9i; \epsilon)] \quad (6.15)$$

D'après la réf. [2] $\mathcal{P}_L^{(LZ)}(\mathcal{A}8i \rightarrow \mathcal{A}9i; \epsilon) \approx 0$, si bien que l'on ait

$$w(\mathcal{A}7i \rightarrow \mathcal{D}2i; \epsilon) + w(\mathcal{A}8i \rightarrow \mathcal{D}2i; \epsilon) = 1 .$$

En ce qui concerne la symétrie $i \equiv {}^1\Sigma_g^+$, outre le croisement évité entre les états $\mathcal{A}7i$ et $\mathcal{A}8i$ à $R_1 \approx 15$ u.a., il existe d'autres croisements évités à plus grandes distances internucléaires (notés 0 sur la Fig. 6.10), dus à la présence d'un état ionique. Ces pseudo-croisements sont tels que les transitions non-adiabatiques sont fortement probables. L'état $\mathcal{A}8i$ tendant asymptotiquement vers $3p + 3p$ et corrélé dans la zone intermédiaire à l'état doublement excité *autoionisant* $\mathcal{D}2i$, *transfère toute sa population asymptotique à une voie inefficace* qu'est son voisin $\mathcal{A}9i$ mais, en contrepartie, récupère *entièrement* le flux rentrant de la population asymptotique de l'état $\mathcal{A}7i$. Par conséquent celui-ci a une population nulle pour $R < R_0$ et est, par ailleurs, corrélé à moyennes distances internucléaires à l'état *non autoionisant* $\mathcal{D}1i$. Les facteurs de transmission des états $\mathcal{A}7i$ et $\mathcal{A}8i$ ignorant la dynamique des flux de population au pseudo-croisement (0) peuvent toujours s'exprimer comme :

$$w(\mathcal{A}7i \rightarrow \mathcal{D}2i; \epsilon) = \frac{1}{L_{max}(\epsilon) + 1} \sum_{L=0}^{L_{max}(\epsilon)} \mathcal{P}_L^{(LZ)}(\mathcal{A}7i \rightarrow \mathcal{A}8i; \epsilon) \quad (6.16)$$

$$w(\mathcal{A}8i \rightarrow \mathcal{D}2i; \epsilon) = \frac{1}{L_{max}(\epsilon) + 1} \sum_{L=0}^{L_{max}(\epsilon)} [1 - \mathcal{P}_L^{(LZ)}(\mathcal{A}8i \rightarrow \mathcal{A}7i; \epsilon)] \quad (6.17)$$

En fait, nous considérons le peuplement de l'état doublement excité autoionisant $\mathcal{D}2^1\Sigma_g^+$ auquel contribuent les populations asymptotiques $P_{asympt}(\mathcal{A}7)$, $P_{asympt}(\mathcal{A}8)$ des états adiabatiques $\mathcal{A}7$ et $\mathcal{A}8$. D'après la remarque précédente (... $P(\mathcal{A}7) = 0$ pour $R < R_0$), nous devons multiplier (6.16) par 0 et (6.17) par $P_{asympt}(\mathcal{A}7)$.

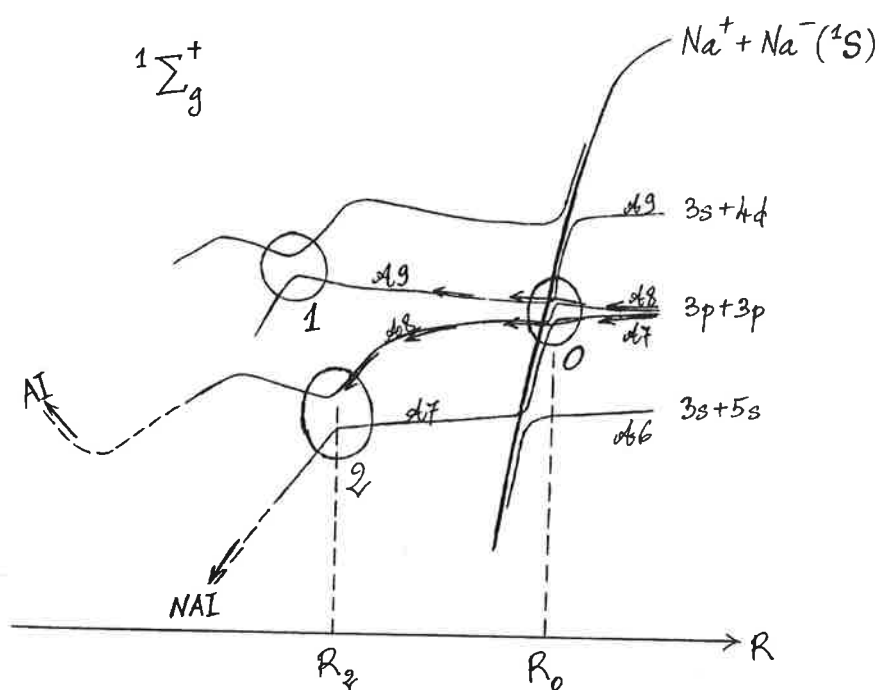


Figure 6.10: Interaction d'un état ionique avec les configurations covalentes corrélées aux limites de dissociation $nl+n'l'$ voisines de $3p+3p$. La présence de cet état ionique conditionne le transfert de flux de populations asymptotiques vers la zone interne.

6.6 Les Poids moléculaires dépendant du schéma d'excitation des partenaires de collision : un résultat de ce travail

Le lien que nous avons établi entre la base des états moléculaires et les configurations atomiques initiales, compte tenu du changement de référentiels, et l'analyse de la dynamique du système à grande distance internucléaire nous permettent de définir pour la première fois les *Poids*

$$\begin{aligned} \Xi_{J_A J_B}(\mathcal{D}pi; \tilde{\alpha}_A \tilde{\alpha}_B; \epsilon) = & \sum_{M_A M_B} \sum_{M'_A M'_B} \sum_{n, n'} \zeta(J_A M_A J_B M_B; \mathcal{A}ni) \zeta(J'_A M'_A J'_B M'_B; \mathcal{A}n'i) \\ & \times [w(\mathcal{A}ni \rightarrow \mathcal{D}pi; \epsilon) w(\mathcal{A}n'i \rightarrow \mathcal{D}pi; \epsilon)]^{1/2} \\ & \times \langle M_A | \rho_A(J_A, \tilde{\alpha}_A) | M'_A \rangle \langle M_B | \rho_B(J_B, \tilde{\alpha}_B) | M'_B \rangle \\ & \times \eta(J_A M_A, J_B M_B; J'_A M'_A, J'_B M'_B) \end{aligned} \quad (6.18)$$

de l'ensemble des états doublement excités autoionisants $\mathcal{D}pi$ de Na_2 dans le domaine d'énergie de collision 1–200 meV, en fonction du *schéma d'excitation* le plus général des atomes séparés.

Ces *poids moléculaires* incluant les populations et les cohérences contiennent l'information complète sur la partie *grandes distances internucléaires*. La préparation de l'état initial de la réaction est décrite en termes des matrices densité atomiques ρ_A, ρ_B dont les éléments sont complètement déterminées par la polarisation du laser de pompage et la géométrie d'excitation, symbolisées par $[\tilde{\alpha}_A \tilde{\alpha}_B]$. Les éléments diagonaux de ρ_A et ρ_B représentent les populations des sous-niveaux Zeeman atomiques tandis que les éléments non diagonaux signifient leurs *cohérences optiques* : les différents états initiaux $(M_A, M_B), (M'_A, M'_B)$ interfèrent et contribuent de manière cohérente à l'IA. Par ailleurs, la dynamique régissant la transmission de flux de population de la région asymptotique vers la zone interne où a lieu l'autoionisation moléculaire est décrite par les coefficients w . Enfin, le facteur η tient compte de la géométrie du dispositif expérimental ayant des conséquences de symétrie sur le système collisionnel (voir § suivant) :

$$\eta(J_A M_A, J_B M_B; J'_A M'_A, J'_B M'_B) = \delta(M_A + M_B, M'_A + M'_B) \quad (6.19)$$

pour des expériences en jet(s), lesquelles présentent une symétrie de révolution cylindrique autour de l'axe de collision, et

$$\eta(J_A M_A, J_B M_B; J'_A M'_A, J'_B M'_B) = 1 \quad (6.20)$$

pour une expérience isotrope en cellule.

Les figures 6.12–6.17 présentent les variations des poids moléculaires $\Xi_{J_A J_B}(\mathcal{D}pi; \theta; \bar{v}_c)$ avec l'angle de polarisation θ pour $J_A = J_B = 3/2$. Ils sont calculés dans les conditions de réalisation des expériences d'Utrecht (§ 3.1). Les schémas d'excitation $[\tilde{\alpha}_A \tilde{\alpha}_B]$ sont ceux rassemblés sur le Tableau 3.1. Les facteurs de transmission w ont été moyennés sur les distributions de vitesse de collision expérimentales relatives aux jets contrepropageants et au simple jet, reconnaissables par la valeur de la vitesse de collision moyenne \bar{v}_c , supérieure à 900 m/s dans le cas de deux jets et inférieure à 500 m/s dans le cas d'un simple jet.

Les schémas d'excitation $\text{cir}(+\theta, +\theta)$ et $\text{cir}(+\theta, -\theta)$ ne sont pas réalistes en ce sens que dans les expériences on ne peut faire tourner continuellement l'axe de propagation du laser excitateur qui est son axe de polarisation dans le cas de la polarisation circulaire. Pour la symétrie ${}^3\Sigma_u^+$, d'une part, les notations ${}^3\Sigma_u^+(7)$ et ${}^3\Sigma_u^+(8)$ représentent les contributions des états adiabatiques $\mathcal{A}7$ et $\mathcal{A}8$ au peuplement de l'état doublement excité autoionisant $\mathcal{D}2{}^3\Sigma_u^+$. D'autre part, deux valeurs de l'angle α_T correspondant au mélange des configurations diatomiques $\sigma\sigma$ et $\pi\pi$ sont considérées : $\alpha_T = 36.7^\circ$ et $\alpha_T = 63^\circ$. Cette dernière valeur correspond à un ajustement général du taux de réaction calculé au signal d'ions Na_2^+ observé (voir Chap. 7) et est indiquée par 'adj'.

Les variations des poids moléculaires $\Xi_{3/2,3/2}(\mathcal{D}pi; \theta; \bar{v}_c)$ avec l'angle de polarisation θ doivent être comparées à celles du signal d'ions observé. En effet, nous verrons au chapitre 7 que la dépendance en polarisation du taux de réaction calculé est entièrement contenue dans les fonctions Ξ et, par conséquent, le signal Na_2^+ mesuré en fonction de θ est en principe la signature des états moléculaires qui contribuent principalement à l'IA.

Dans notre problème, les sections efficaces des différentes symétries sont du même ordre de grandeur (cf. Fig. 2b, Chap. 7) et les schémas d'excitation généraux que nous considérons peuplent plusieurs états autoionisants dans les proportions à peu près égales, cela ne permet pas de discuter facilement et il faut examiner cas par cas. Nous commentons par exemple les schémas d'excitation $\text{lin}(+\theta, +\theta)$ et $\text{lin}(+\theta, -\theta)$ en nous reportant aux figures 3.3 et 6.12–6.15. A la vitesse $\bar{v}_c \approx 1062$ m/s, le contraste angulaire $\mathcal{C} = [I(0^\circ) - I(90^\circ)]/I(0^\circ)$ du signal d'ions est essentiellement dû aux états Σ dont le poids Ξ a un fort contraste \mathcal{C} (Fig. 6.14). Nous considérons pour la discussion la valeur $\alpha_T = 63^\circ$ du mélange de $\sigma\sigma$ et $\pi\pi$, qui donne le bon accord de nos calculs du taux de réaction avec le signal d'ions expérimental. La symétrie ${}^3\Delta_u$ fortement peuplé par les schémas d'excitation en question et pour laquelle la fonction $\Xi(\theta)$ a un fort contraste angulaire négatif ($\mathcal{C} < 0$), ne contribue pas l'IA à la vitesse considérée car il existe pour cette voie un seuil de réaction situé à environ 1500

m/s. Au-delà de cette vitesse, l'ouverture de la voie ${}^3\Delta_u$ a pour effet de réduire le contraste angulaire du signal d'ions observé (Fig. 3.3 B). Par ailleurs, le plateau autour de 90° de ce dernier est compatible avec l'appatissement de la courbe $\Xi(\theta)$ pour la symétrie ${}^3\Sigma_u^+$ entre 60° et 120° (Figs. 6.14, 6.15), qui devrait être accentué par le fort contraste négatif du poids de ${}^3\Delta_u$.

LA SYMÉTRIE AXIALE DES COLLISIONS EN JET(S)

Dans le cas général, les collisions se produisent avec un paramètre d'impact non nul. Ceci étant, le rapprochement des noyaux entraîne la rotation de l'axe internucléaire, qui à un instant donné de la collision a tourné d'un angle ϕ par rapport à sa direction initiale, confondue avec l'axe de collision (Z_0). Ce dernier est fixé par la géométrie du dispositif expérimental dans les expériences en jets (collimatés) restreignant le mouvement des partenaires atomiques à un seul degré de liberté. Pour un dispositif constitué d'un simple jet ou de deux jets contrepropageants, l'axe de collision n'est autre que l'axe du jet ou l'axe commun des jets. Et il est assez évident, ainsi que l'a argumenté G. Nienhuis [39], qu'il représente un axe de symétrie pour le système des deux atomes : celui-ci est invariant par rotation autour de cet axe (Z_0), et la conséquence est que la projection sur (Z_0) du moment angulaire électronique total des deux partenaires de collision est une constante du mouvement : $M_A + M_B = M'_A + M'_B$. Deux états initiaux différents ont une contribution cohérente non nulle à l'ionisation associative si, nécessairement, l'égalité précédente est réalisée, ce qui a été formulé précédemment par la règle de sélection $\eta(J_A M_A, J_B M_B; J'_A M'_A, J'_B M'_B)$. Dans l'hypothèse (h1) nous avons confondu la direction de l'axe internucléaire (Z) à (Z_0), alors qu'on peut facilement se convaincre qu'en tout cas l'axe (Z_0) reste un axe de symétrie pour le système diatomique au cours de la collision, en dépit de la rotation de l'axe internucléaire.

Pour les collisions en cellule, le mouvement isotrope des atomes donne lieu à une distribution aléatoire de la direction de l'axe de collision dans l'espace. Le système collisionnel est alors affranchi de toute restriction liée à des considérations symétriques.

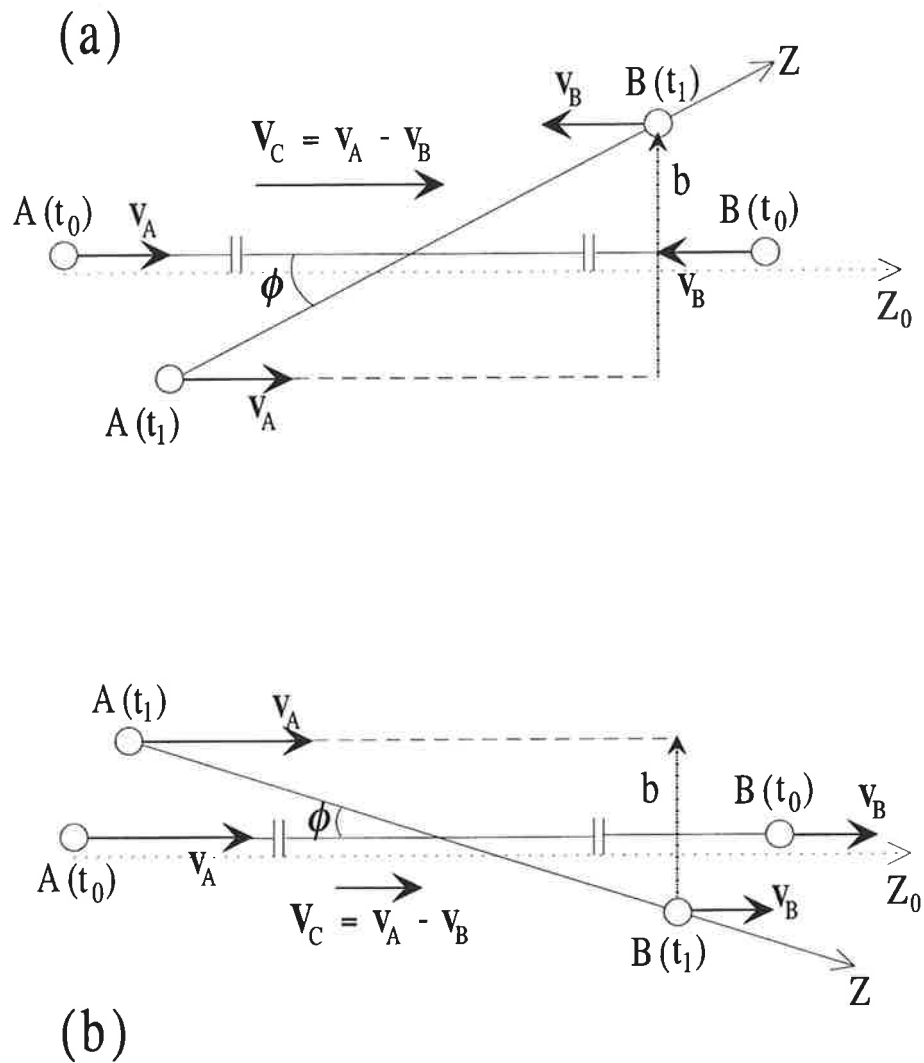


Figure 6.11: L'axe de collision Z_0 et l'axe internucléaire Z . (a) Deux jets contrepropageants; (b) un simple jet. L'instant initial et un instant ultérieur de la collision sont désignés par t_0 et t_1 , respectivement.

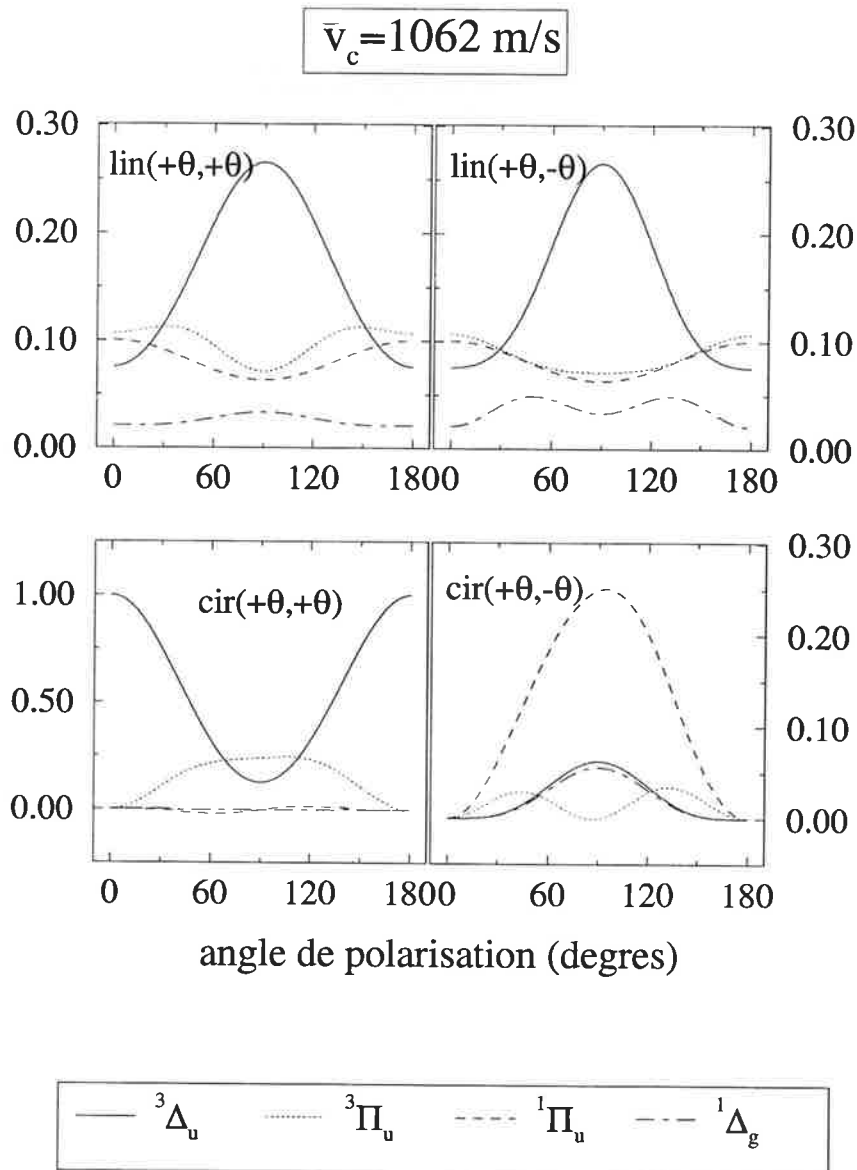


Figure 6.12: Les poids moléculaires (6.18) des états autoionisants $\mathcal{D}pi$ pour les schémas d'excitation (cf. Tableau 3.1) et les vitesses de collision moyennes indiqués. Pour les symétries avec $\Lambda \neq 0$, $p = 1$ et pour les symétries Σ , $p = 2$.

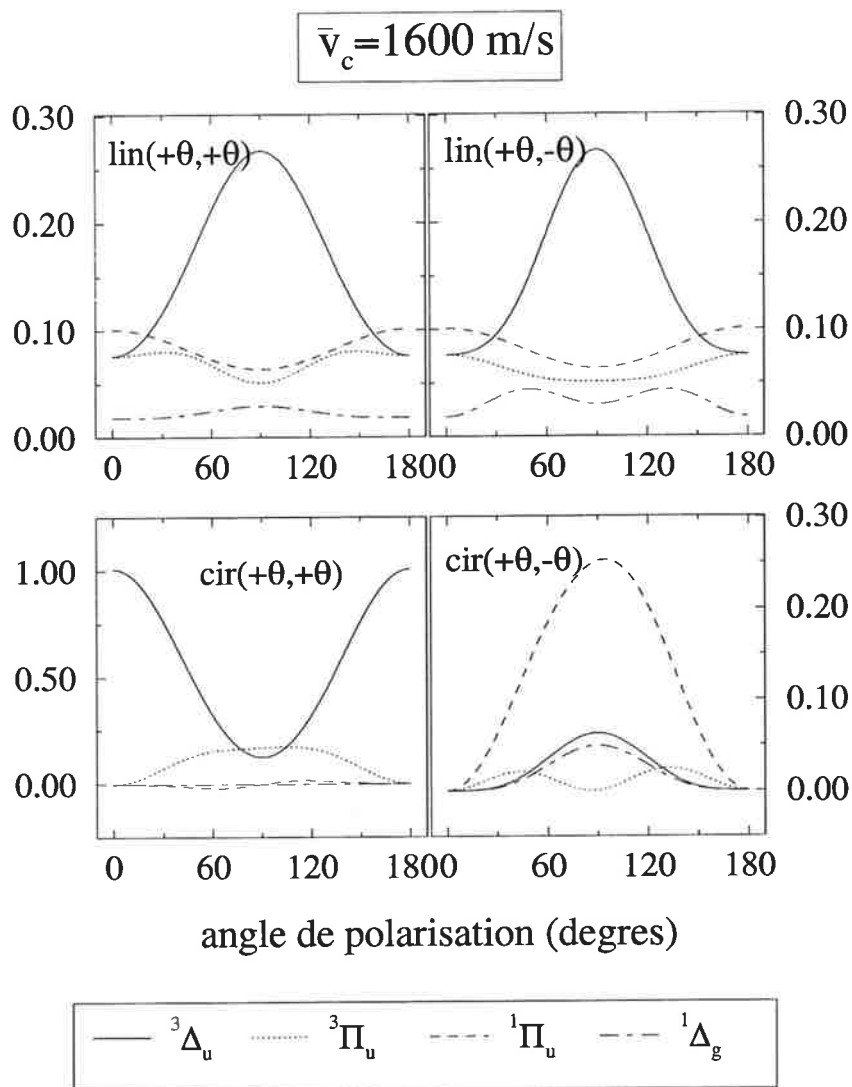


Figure 6.13: Comme la figure 6.12, pour $\bar{v}_c = 1600 \text{ m/s}$.

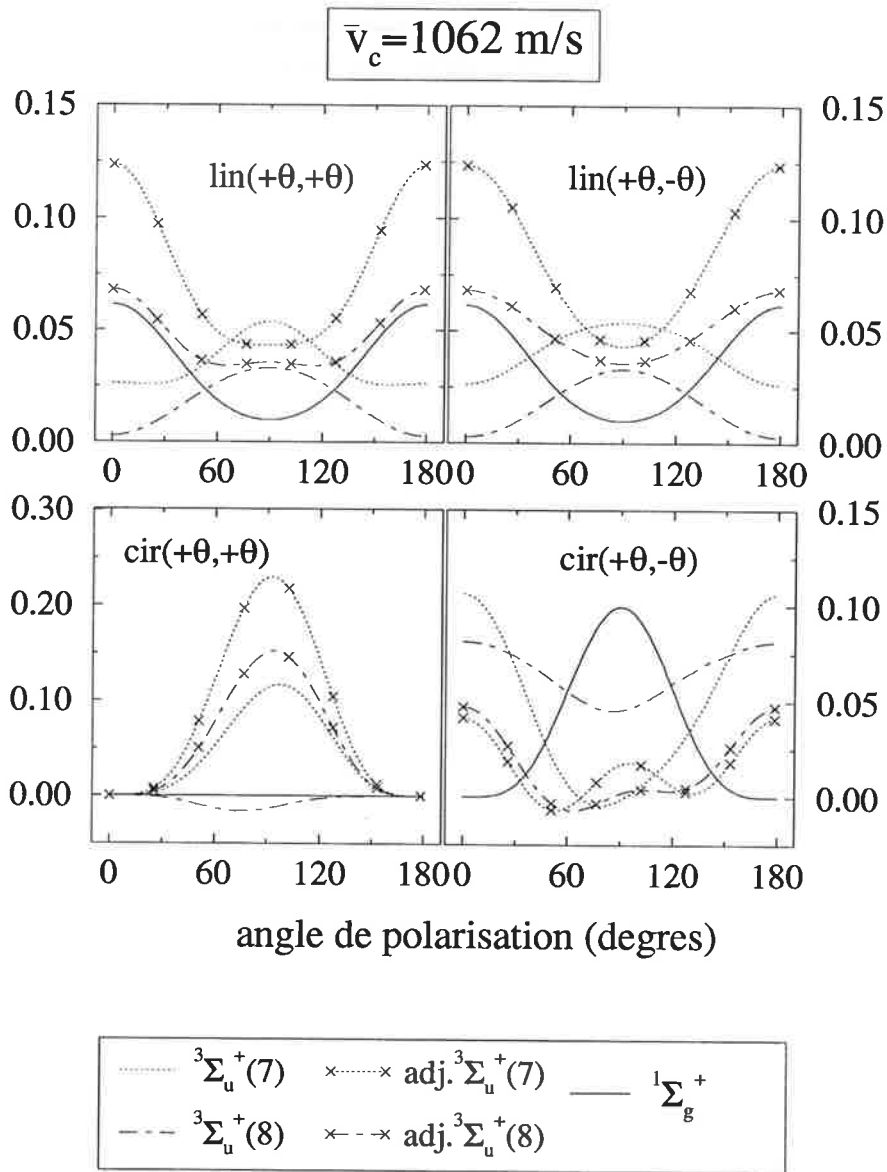
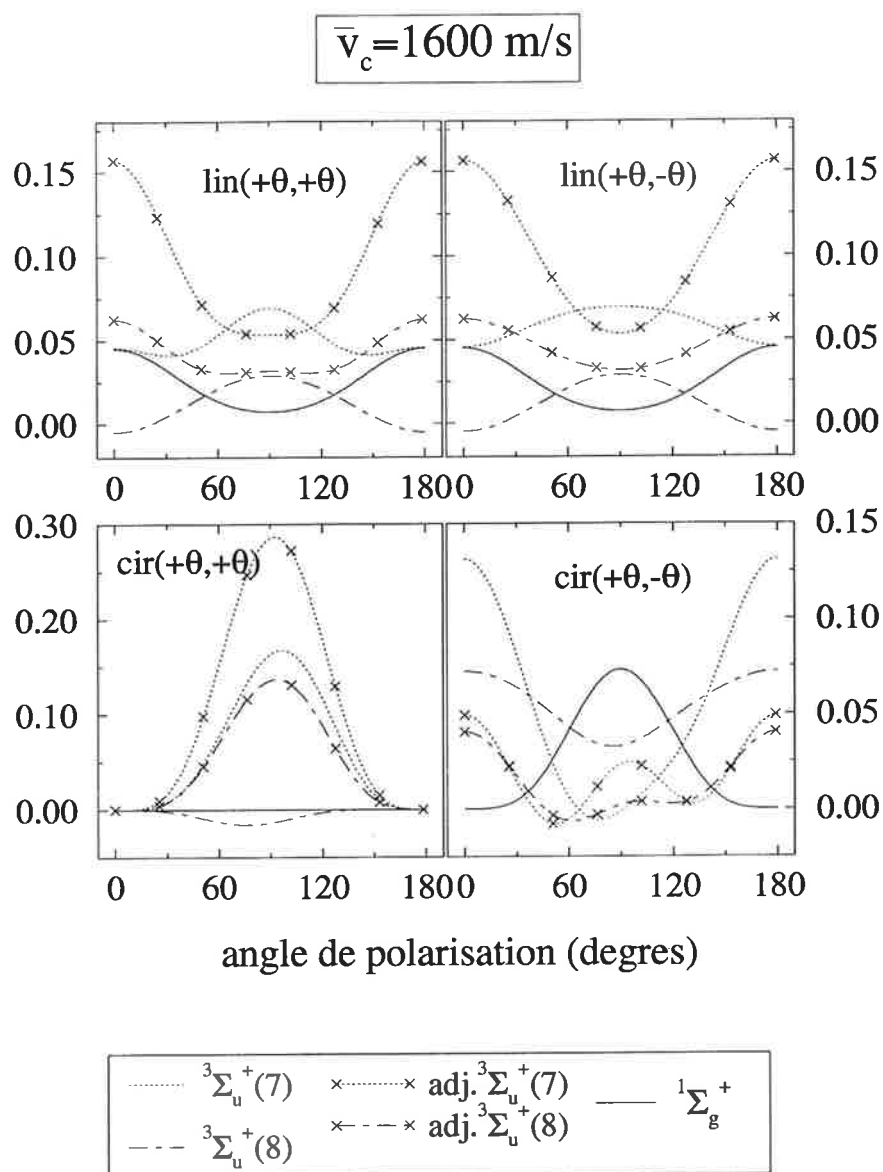


Figure 6.14: Comme la figure 6.12, pour les symétries Σ .

Figure 6.15: Comme la figure 6.14, pour $\bar{v}_c = 1600 \text{ m/s}$.

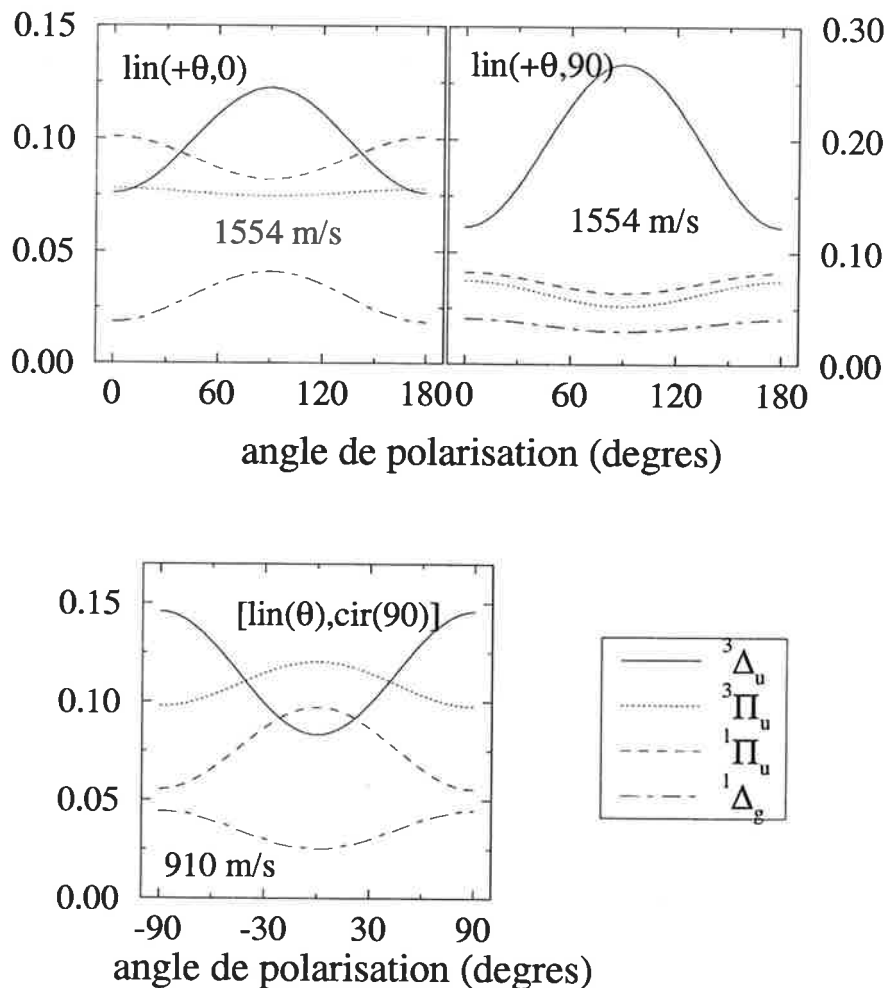


Figure 6.16: Comme la figure 6.12, pour d'autres schémas d'excitation et d'autres vitesses de collision moyennes.

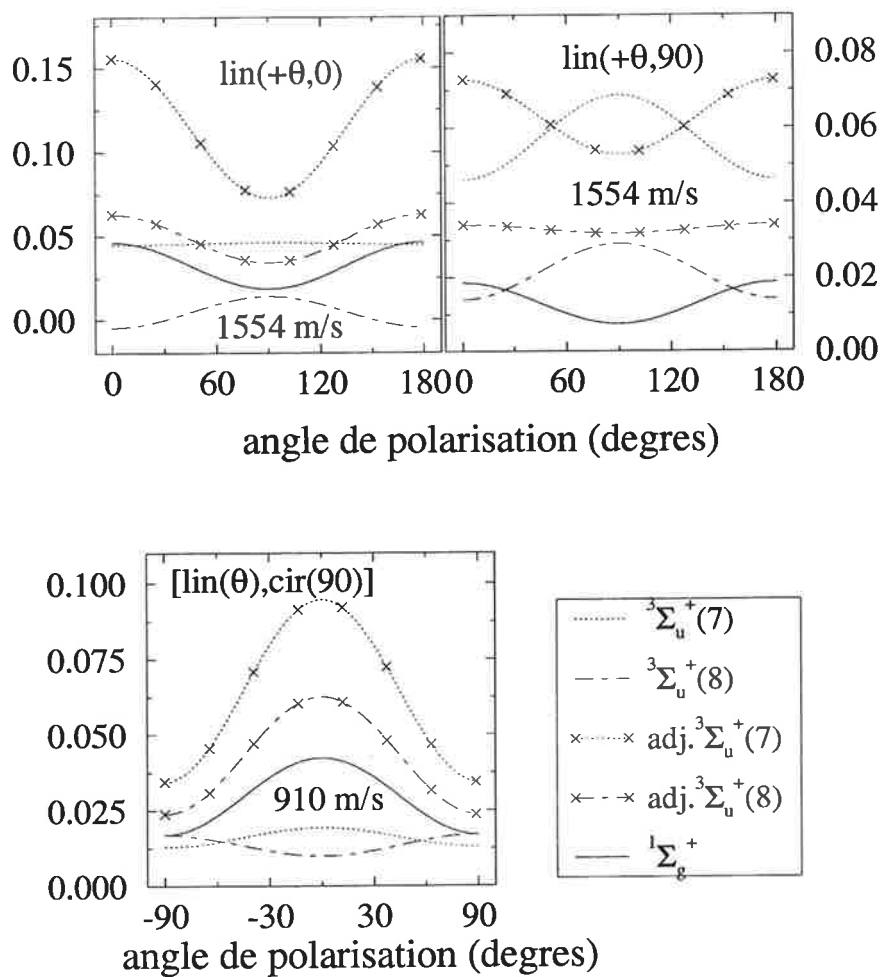
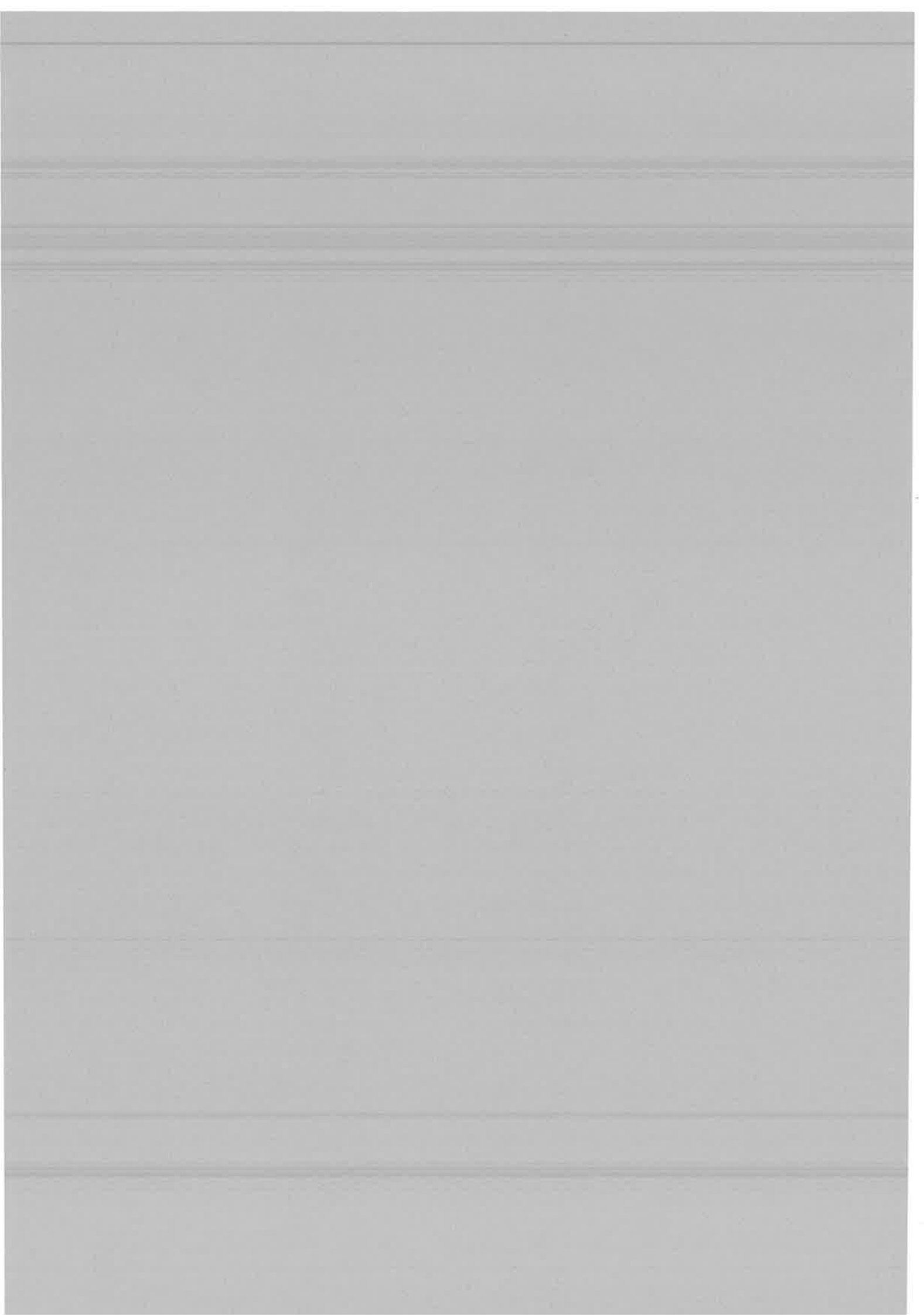


Figure 6.17: Comme la figure 6.16, pour les symétries Σ .



Chapitre 7

**ASSOCIATIVE IONIZATION
BETWEEN TWO
LASER-EXCITED SODIUM
ATOMES : THEORY
COMPARED TO EXPERIMENT
(Article)**

Associative ionization between two laser-excited sodium atoms: Theory compared to experiment

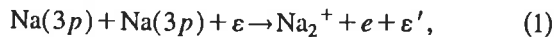
Boichanh Huynh, Olivier Dulieu, and Françoise Masnou-Seeuws
Laboratoire Aimé Cotton, Bâtiment 505, Campus d'Orsay, 91405 Orsay Cedex, France
 (Received 18 February 1997)

A theoretical model for the reaction $\text{Na}(3p) + \text{Na}(3p) \rightarrow \text{Na}_2^+ + e$ is compared to a large number of experimental data. This model is considering population of long-range adiabatic Na_2 molecular states from two colliding excited atoms, and transfer of this population to short-range doubly excited autoionizing states of $^3\Sigma_u^+$, $^1\Sigma_g^+$, $^3\Pi_u$, $^1\Pi_u$, $^1\Delta_g$, and $^3\Delta_u$ symmetries. Good agreement is obtained with experimental results for total cross sections and polarization dependence of the ion signal at collision velocities $v_c \geq 400$ m/s. At lower velocities the sudden approximation for spin uncoupling is not valid. The computed velocity dependence of the ion signal does not reproduce the maximum in the ion signal observed in some experiments.
 [S1050-2947(98)02401-9]

PACS number(s): 34.50.Rk, 33.80.Eh

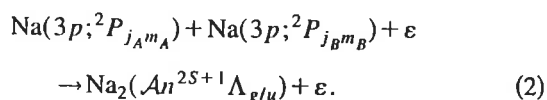
I. INTRODUCTION

Associative ionization (AI) between two laser-excited alkali atoms has been the subject of much experimental investigations in the 1980s, as was reviewed in Ref. [1]. The prototypic reaction was



for which much data are available at thermal collision energies ε , including rate constants measured in cell experiments [2], studies of velocity or polarization dependence of the cross sections, mainly by the Utrecht [3–5] and the Maryland [6–10] groups, and analysis of the vibrational state population of the final ion by electron spectroscopy [11] or photodissociation [12,13]. This reaction therefore appears as a benchmark for theoretical methods dealing with associative ionization. Process (1) is interesting because it is a simple example of the formation of a chemical bond, and because polarization of the exciting light can be used to control the reaction.

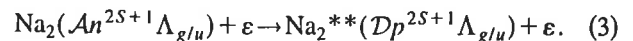
For a long time, if qualitative theoretical models could be developed [14–16], a full quantitative treatment was not possible. Indeed, reaction (1) can be considered as a three-step process. At large internuclear distances, the first step consists of population sharing between several adiabatic molecular states, starting from a given preparation of the colliding atoms in particular Zeeman sublevels:



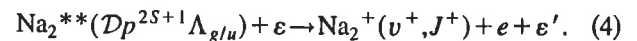
The initial state of reaction (2) depends upon the excitation scheme: the polarization of the exciting light, and the geometry of the experiment. In the following it will be either $\text{Na}(3p) + \text{Na}(3p)$ or a particular combination of fine structure levels ($j_A, j_B = \frac{3}{2}, \frac{3}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). A sudden approximation is generally used to estimate the population of a molecular state from two separated atoms [14,15]. In Eq. (2), the molecular electronic state $\mathcal{A}n^{2S+1}\Lambda_{g/lu}$, which has been populated, is the n th adiabatic state in Hund's case- a repre-

sentation (spin S , projection of the electronic total orbital momentum Λ , gerade/ungerade symmetry).

At intermediate distances $R \approx 10-13a_0$ ($1a_0 \approx 0.053$ nm), there is formation of a Rydberg quasimolecule, and population of the p th doubly excited diabatic state of the same symmetry, denoted by $\mathcal{D}p^{2S+1}\Lambda_{g/lu}$:



This second step is the missing link in most treatments, which assume direct population of a doubly excited $\mathcal{D}p^{2S+1}\Lambda_{g/lu}$ from the two separated atoms. At small internuclear distances, $R < 10a_0$, the autoionization of this doubly-excited state occurs as the third step, leaving a molecular ion in a rovibrational state (v^+, J^+):

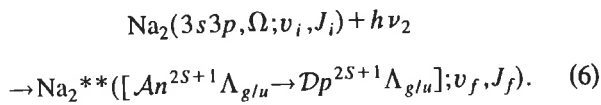
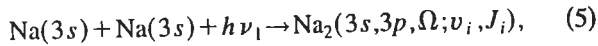


The difficulty of the treatment lies within the combination of these three steps in the theoretical model, as well as in the large number of potential curves that are involved.

Ten molecular symmetries are likely to be populated [1] through reactions (2) and (3), and may contribute to reaction (4): for each of these channels, the population process is different, so that one may expect that the dependence of the ion signal upon the polarization of the exciting laser light, for a given geometry of the experiment, is a signature of the channels which contribute to Eq. (4). In such an interpretation, one neglects rotational coupling. The various diabatic doubly excited curves were computed for the first time in Ref. [17] and a multichannel quantum defect treatment (MQDT) of the molecular autoionization reaction (4) was proposed in Ref. [18]. A given doubly excited state will contribute, provided that the corresponding potential curve does cross the Na_2^+ potential curve $\mathcal{E}_0(R)$ in the vicinity of the minimum, or at least at a distance R_X such that reaction (4) is energetically possible. A qualitative agreement was obtained with one experiment [3] using linearly polarized light to excite colliding atoms from two counterpropagating beams, and measuring the dependence upon the angle between the polarization vector and the atomic beam: assuming direct population of the doubly excited state from separated atoms,

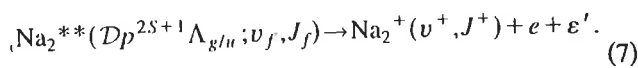
reaction (4) seemed to be dominated by the $\mathcal{D}2\ ^3\Sigma_u^+$ channel. However, more accurate model potential calculations were next performed [19], and the doubly excited curves deduced from such calculations [20] suggested that four or five doubly excited states of different symmetries could contribute to the molecular autoionization process: for some of them, in particular the $\mathcal{D}1\ ^3\Pi_u$ state, the dependence of the population upon the excitation scheme markedly differs from that of the $\mathcal{D}2\ ^3\Sigma_u^+$ channel. Surprisingly enough, this conclusion did not modify significantly the previous theoretical predictions for polarization dependence of the ion signal. Indeed, besides a modified description of the autoionization reaction (4), the theoretical model now incorporates intermediate range dynamics [reaction (3)], showing a population sharing between various adiabatic curves correlated to dissociation limits differing from $\text{Na}(3p)+\text{Na}(3p)$ [for instance, $\text{Na}(3s)+\text{Na}(4d,5s)$], and allowing for a loss of flux, in particular in the $\mathcal{D}1\ ^3\Pi_u$ channel. For the first time, quantitative predictions were proposed for the total cross sections as a function of ε in the 1–180-meV energy range. It therefore seems worthwhile to revisit the interpretation of the various experiments in the light of those new theoretical results. In particular, analysis of the energy dependence of the results could manifest the presence of thresholds for reaction (4): the opening of the $\mathcal{D}1\ ^3\Delta_u$ ionization channel, predicted by the theory for a collision energy around 70 meV, should be manifested in the experimental results.

Besides its intrinsic interest, reaction (1) has been widely used in the recently opened field of cold atom collisions. Photoassociation spectroscopy with ion detection [21–24] is currently using a very similar scheme: a two-photon excitation of a pair of colliding atoms in their ground state is populating very high-lying rovibrational levels (ν_f, J_f) of the long-range molecular state Ω correlated to the $3s+3p$ limit, so that reaction (2) is replaced by reactions (5) and (6):



Such a process is usually referred to as photoassociative ionization. The frequency ν_1 of the first photon is redshifted from the atomic resonance line in view of populating a loosely bound level of the dimer. The frequency ν_2 of the second photon is varied around ν_1 . In Eq. (6), our model predicts the population of molecular states which are adiabatic at long range and diabatic at short range. Those states therefore have two labellings for a given symmetry; p at short range, and n at long range.

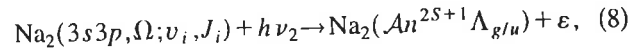
Reaction (4) is now changed into Eq. (7),



The long-range part of the interatomic potentials could be accurately checked by photoassociation experiments on the condition that doubly excited states can be populated and *do produce an ion signal* or an *electron signal*. A revival of interest is rising for the knowledge of those doubly excited states and their autoionization efficiency: the existence of a

possible threshold for reaction (7) is of particular interest for the interpretation of existing experiments [24] or for the definition of new ones.

In Refs. [24, 25], a nuclear continuum level is also populated in the second step, reaction (6) now being:



so that the associative ionization is studied at ultracold collision energies ε .

The aim of the present paper is therefore to check for the validity and limitations of the theoretical model of Ref. [20] by comparing the computed cross sections to a large number of significant experimental results corresponding to various excitation schemes and collision energies in the thermal domain. This model is summarized in Sec. II, and new results for the molecular autoionization through a $^3\Delta_u$ channel are incorporated. In order to compare with experimental data, the cross sections corresponding to the different channels first have to be combined to take account of the initial state in Eq. (2) created through a given choice of polarization of the exciting lasers; then, convolution with velocity distribution must be performed. Different experiments are briefly described in Sec. III, where reaction (1) is analyzed either in a cell or in beams, and the corresponding theoretical prediction for the ion signal is computed. In the present work, we do not consider experiments where the rovibrational state of the product ion is analyzed. A detailed comparison is performed in Sec. IV, insisting on the signature of the contribution of the $^3\Pi_u$ and $^3\Delta_u$ channels as cross-checked by various experiments. Finally, Sec. V discusses the extrapolation to cold collisions. Atomic units will be used except when otherwise stated.

II. THEORETICAL MODEL

Accurate model potential calculations for the excited electronic states of the Na_2 molecule have been found to be in very good agreement both with pseudopotential calculations and with experiment [19]. Such calculations do not introduce fine-structure coupling. The molecule is described as two electrons moving in the field of two polarizable cores; the electron-core interaction is represented by a model potential [26] with three adjustable parameters fitted on an atomic spectrum. Core-polarization corrections are introduced, which contain a fourth semiempirical parameter. The Na_2^+ problem is first solved on a wide range of internuclear distances, providing accurate determination of the 50σ , 38π , and 28δ lowest orbitals of the molecular ion. Adiabatic potential curves are obtained by diagonalization of the two-electron Hamiltonian in the full space of two-electron configurations constructed from the Na_2^+ orbitals. In contrast, as discussed in Ref. [20], diabatic potential curves can be obtained for a given symmetry i by partition of the configuration space into two subspaces \mathcal{P}_i and \mathcal{Q}_i . Singly and doubly excited Rydberg series of molecular states are obtained by (i) building the \mathcal{P}_i subspace by considering, for each symmetry, all singly excited configurations, for which one electron occupies the ground state orbital of Na_2^+ and the other one any Na_2^+ orbital; (ii) diagonalizing the Hamiltonian within the full subspace \mathcal{P}_i yielding singly excited Rydberg series; (iii)

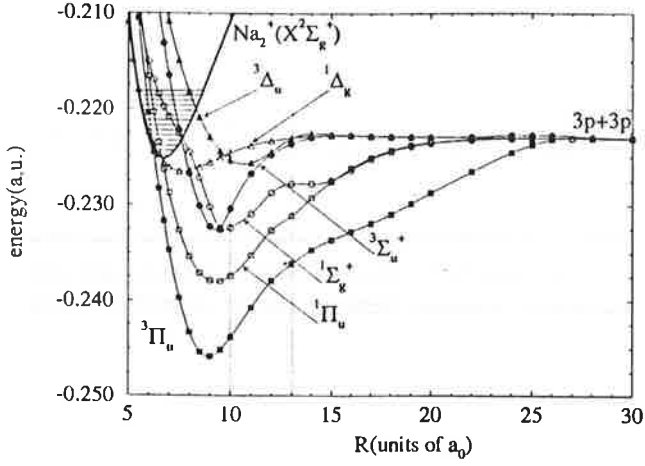


FIG. 1. Potential curves correlated to the dissociation limit ($3p+3p$) for the symmetries which are likely to contribute to the molecular autoionization reaction. As described in the text, such curves are adiabatic ($\mathcal{A}ni$ states) for $R > 13a_0$ and diabatic ($\mathcal{D}pi$ states) for $R < 10a_0$. The region between $10a_0$ and $13a_0$ corresponds to the transition between diabatic and adiabatic representation.

excluding the n_i lowest solutions from \mathcal{P}_i , which defines the subspace X_i ; (iv) building the \mathcal{Q}_i subspace by considering, for each symmetry, doubly excited configurations, for which both electrons occupy excited Na_2^+ orbitals; and (v) diagonalizing the Hamiltonian in $\mathcal{Q}'_i = \mathcal{Q}_i \cup X_i$. When n_i is chosen as the number of dissociation limits $\text{Na}(3s) + \text{Na}(nl)$ of symmetry i below the $\text{Na}(3p) + \text{Na}(3p)$ dissociation limit, diagonalization within the subspace $\mathcal{Q}'_i = \mathcal{Q}_i \cup X_i$ has been shown to provide potential curves that are *diabatic at short range and adiabatic at long range*. Such curves should be relevant for the interpretation of two-color photoassociation spectroscopy experiments. The present theoretical model uses three steps of dynamical calculations.

(i) At short internuclear distances $R < 10a_0$, the molecular autoionization process (4) is computed using the MQDT treatment of Ref. [18]. Starting with a short-range diabatic doubly excited state of symmetry i , hereafter labeled $\mathcal{D}pi$ (i.e., the p^{th} level in the doubly excited subspace), we define

TABLE I. Correlation between the adiabatic (long-range) curves $\mathcal{A}n^{2S+1}\Lambda_{g/u}$ [dissociating in $\text{Na}(3p) + \text{Na}(3p)$] and the diabatic (short-range) autoionizing doubly excited curves $\mathcal{D}p^{2S+1}\Lambda_{g/u}$, crossing the ionic Na_2^+ ground-state curve at a distance \mathcal{D}_{pi} and an energy \mathcal{E}_{Dpi} , just above the vibrational level v_c^+ of Na_2^+ .

Long-range adiabatic representation	Short-range diabatic representation	$R_{\mathcal{D}pi}$ (a.u.)	$\mathcal{E}_{\mathcal{D}pi} - E_{3p+3p}$ (meV)	v_c^+
$\mathcal{A}n^{2S+1}\Lambda_{g/u}$	$\mathcal{D}p^{2S+1}\Lambda_{g/u}$			
$\mathcal{A}2^3\Delta_u$	$\mathcal{D}1^3\Delta_u$	8.3	+78.2	10
$\mathcal{A}2^1\Delta_g$	$\mathcal{D}1^1\Delta_g$	6.4	-56.4	0
$\mathcal{A}4^3\Pi_u$	$\mathcal{D}1^3\Pi_u$	6.2	-37.7	1
$\mathcal{A}4^1\Pi_u$	$\mathcal{D}1^1\Pi_u$	6.7	-60.5	0
$\mathcal{A}8^3\Sigma_u^+$	$\mathcal{D}2^3\Sigma_u^+$	7.6	-10.8	3
$\mathcal{A}8^1\Sigma_g^+$	$\mathcal{D}2^1\Sigma_g^+$	7.7	-8.7	3

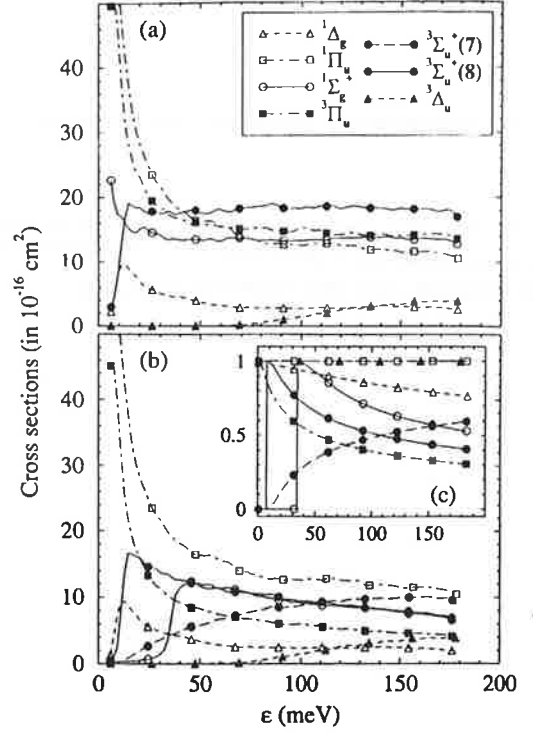


FIG. 2. Molecular autoionization cross sections $\sigma^{\text{MA}}(\mathcal{D}pi; \epsilon)$, for the symmetries involved in this process, as a function of collision energy, computed in the framework of the MQDT treatment (described in the text). The contribution of the two states $\mathcal{A}7^3\Sigma_u^+$ and $\mathcal{A}8^3\Sigma_u^+$ to the $\mathcal{D}2^3\Sigma_u^+$ channel are denoted by $^3\Sigma_u^+(7)$ and $^3\Sigma_u^+(8)$, respectively. Calculation (a) assuming population of the short-range doubly excited autoionizing states with unit probability; (b) taking into account long-range population transfers [Eq. (10)]. (In both cases the resonant structure obtained in the calculations [18] has been smoothed by convolution with a Lorentzian energy distribution function of 4-meV width). In (c) the transfer coefficients $w(\mathcal{A}ni \rightarrow \mathcal{D}pi; \epsilon)$ [Eqs. (10) and (11)] are represented.

a total molecular autoionization (MA) cross section, by summing the partial cross sections for reaction (4) over all the vibrational and rotational levels of the final ion, as

$$\sigma^{\text{MA}}(\mathcal{D}pi; \epsilon) = \sum_{v^+, J^+} \sigma_{\text{part}}^{\text{MA}}[\mathcal{D}pi \rightarrow (v^+, J^+); \epsilon']. \quad (9)$$

As in Refs. [18,20], we defined this cross section assuming that the doubly excited state is populated with a unit probability.

At low collision energies ($\epsilon < 70$ meV), it was shown in Ref. [20] that four doubly excited states $\mathcal{D}2^1\Sigma_g^+$, $\mathcal{D}2^3\Sigma_u^+$, $\mathcal{D}1^1\Pi_u$, and $\mathcal{D}1^3\Pi_u$, and possibly the $\mathcal{D}1^1\Delta_g$ state, are likely to contribute to the molecular autoionization. In the present work, we have added calculations for the $\mathcal{D}1^3\Delta_u$ state, which contributes at energies $\epsilon > 70$ meV. The corresponding potential curves defined above in Hund's case a coupling scheme (diabatic at short range, adiabatic at long range) are represented in Fig. 1. The coordinates (distance and energy) of the point where they cross the Na_2^+ ground-state potential curve are indicated in Table I: in the following they will be denoted by $R_{\mathcal{D}pi}$ and $\mathcal{E}_{\mathcal{D}pi}$ for the doubly excited state labeled $\mathcal{D}pi$. The variation of the molecular autoioniz-

discussed in Ref. [20], the population transfer reduces mainly the population of the $\mathcal{D}1\ ^3\Pi_u$ short-range state, due to an ionic-covalent pseudocrossing at $R=26a_0$, which, moreover, strongly mixes the contribution of the $\mathcal{A}7$ and $\mathcal{A}8\ 3\Sigma_u^+$ states. The introduction of the w coefficients in the model is made necessary due to the large values of the energy pooling cross sections, which are a manifestation of an important population transfer in the vicinity of some pseudocrossings.

(iii) In the long-distance range ($R>30a_0$), the change from an atomic to a molecular basis and the spin-uncoupling effect should be taken into account. This change depends markedly upon the collision energy considered, and the evolution from one Hund's case coupling scheme to another one is a particularly important point [29], which might also be crucial even at smaller distances [20]. In the present work, we considered a simple model with sudden approximation for spin uncoupling, and infinite locking radius. The locking phenomenon has been discussed in several papers [30–34] in the case of a P -state atom interacting with a 1S atom: only two molecular symmetries are then considered, and a "locking radius" R_L can easily be estimated as an integral involving the two corresponding potential curves. Generalization of such a model to the more complex situation of two interacting P -state atoms, where many molecular symmetries are involved, still has to be developed. In a recent discussion by Yurova [35] on polarization effects in energy pooling collisions, the locking radius was estimated for various pairs of states, considering each time an isolated two-state system. The large values obtained ($R_L>50$ a.u.), as compared with the relatively small range of impact parameters involved in the associative ionization reaction ($b<5$ a.u.) suggest that the "locking angle" would be very small ($<8^\circ$): therefore, the hypothesis of an infinite locking radius could be reasonable. However, a correct evaluation of the population transfer at large internuclear distances would require solution of quantal coupled equations in connection with the MQDT treatment at short distances, which is beyond the possibilities of the existing theoretical tools.

We assume that the various Hund's case a molecular states correlated to the $\text{Na}(3p) + \text{Na}(3p)$ limit share statistically the population of the different combinations of the fine-structure components (j_A, j_B) of the atomic $3p$ level. Indeed, we do not consider the possibility of adiabatic correlation through Hund's case c curves to a specific (j_A, j_B) asymptote, as for the $\mathcal{A}4\ ^3\Pi_u$ state, which should be preferentially populated from the ($j_A=\frac{1}{2}, j_B=\frac{1}{2}$) or the ($j_A=\frac{1}{2}, j_B=\frac{3}{2}$) asymptotic levels [36]. This particular hypothesis will be discussed in Sec. IV B. The cross section for the associative ionization reaction corresponding to the three steps (2)–(4) is then compactly written as

$$\begin{aligned} & \sigma_{\text{tot}}^{\text{AI}}(j_A m_A, j_B m_B) \\ &= \sum_i \sum_p \sum_{n, n'} \zeta(j_A m_A, j_B m_B; \text{An}i) \\ & \quad \times \zeta(j_A m_A, j_B m_B; \text{An}'i) \\ & \quad \times [w(\text{An}i \rightarrow \text{D}pi; \epsilon) w(\text{An}'i \rightarrow \text{D}pi; \epsilon)]^{1/2} \\ & \quad \times \sigma^{MA}(\text{D}pi; \epsilon). \end{aligned} \quad (14)$$

The so-called coherence terms [14] are also defined:

$$\begin{aligned} & u_{\text{tot}}^{\text{AI}}(j_A m_A, j_B m_B; j'_A m'_A, j'_B m'_B) \\ &= \sum_i \sum_p \sum_{n, n'} \zeta(j_A m_A, j_B m_B; \text{An}i) \zeta(j'_A m'_A, j'_B m'_B; \text{An}'i) \\ & \quad \times [w(\text{An}i \rightarrow \text{D}pi; \epsilon) w(\text{An}'i \rightarrow \text{D}pi; \epsilon)]^{1/2} \\ & \quad \times \sigma^{MA}(\text{D}pi; \epsilon), \end{aligned} \quad (15)$$

where the coefficients ζ 's are the expansion coefficients of a particular initial atomic state ($j_A m_A, j_B m_B$) projected onto the various adiabatic states $\text{An}i$ in the spin-uncoupling scheme. As discussed in (ii) above, the indexes n and n' in Eqs. (14) and (15) are equal, except for Σ symmetries. In our model the efficient channels of different symmetries $^{2S+1}\Lambda_{g/u}$ participate independently in the molecular ionization. It follows that the coherence of two different initial states ($j_A m_A, j_B m_B$) and ($j'_A m'_A, j'_B m'_B$) also leads to a cross-section term instead of a product of complex ionization amplitudes. In Table II we give the projection coefficients, hereafter denoted by $\xi_{\text{asympt}}(j_A=j_B=\frac{3}{2}, m_A, m_B; i)$, of all the combinations of Zeeman substates (m_A, m_B) onto the asymptotic molecular states constructed from products of atomic orbitals in L picture. For the $^3\Delta_u, ^1\Delta_g, ^3\Pi_u, ^1\Pi_u$ symmetries, which are connected to only one atomic configuration, these coefficients are then identified with the numbers $\zeta(j_A m_A, j_B m_B, \text{An}i)$ (with $j_A=j_B=\frac{3}{2}$), which appear in Eqs. (14) and (15) and represent the projections of the various initial states (m_A, m_B) on the adiabatic states $\text{An}i$. For the $^3\Sigma_u^+$ and $^1\Sigma_g^+$ symmetries, the sudden approximation provides two asymptotic states represented by the product of atomic orbitals " $3p\sigma, 3p\sigma$ " or " $3p\pi, 3p\pi$ " (hereafter denoted by " $\sigma\sigma$ " or " $\pi\pi$ "). The $\mathcal{A}7, 8\ ^3\Sigma_u^+$ and $\mathcal{A}7, 8\ ^1\Sigma_g^+$ adiabatic states resulting from the *ab initio* calculations are combinations of the $\sigma\sigma$ and $\pi\pi$ asymptotic states, expressed via a rotation matrix:

$$\begin{pmatrix} ^3\Sigma_u^+(\pi\pi) \\ ^3\Sigma_u^+(\sigma\sigma) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha_T & \sin\alpha_T \\ \sin\alpha_T & -\cos\alpha_T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 7\ ^3\Sigma_u^+ \\ 8\ ^3\Sigma_u^+ \end{pmatrix}. \quad (16)$$

The same relation holds for $^1\Sigma_g^+$, with angle α_S . Therefore, for the $^3\Sigma_u^+$ and $^1\Sigma_g^+$ symmetries, the numbers $\zeta(j_A m_A, j_B m_B; \text{An}i)$ are expressed in terms of the $\xi_{\text{asympt}}(j_A=j_B=\frac{3}{2}, m_A, m_B; i)$'s via the rotation matrix in Eq. (16). We have deduced the values for the mixing angles α_T and α_S from the *ab initio* potential calculations of [19]:

$$\cos\alpha_T=0.8, \quad \sin\alpha_T=0.6, \quad \alpha_T=37^\circ. \quad (17)$$

The value of α_S is also close to 37° .

However, due to the dynamical coupling between the two adiabatic states $\mathcal{A}7i$ and $\mathcal{A}8i$, the mixing angles α_T and α_S may also be considered, in a crude model, as free parameters accounting for this coupling. Then every step of the present model may be described in a very general way as successive unitary transformations from an initial atomic state (m_A, m_B) to the final doubly excited states ($\text{D}1i$) and ($\text{D}2i$) (with $i = ^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+$):

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} m_A m_B \\ m'_A m'_B \end{pmatrix} &= \hat{\xi} \begin{pmatrix} \pi \pi \\ \sigma \sigma \end{pmatrix} = \hat{\xi} \cdot \hat{\alpha} \begin{pmatrix} \mathcal{A}7i \\ \mathcal{A}8i \end{pmatrix} = \hat{\xi} \cdot \hat{\alpha} \cdot \hat{\beta} \begin{pmatrix} \mathcal{D}1i \\ \mathcal{D}2i \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \xi_{\pi\pi} & \xi_{\sigma\sigma} \\ \xi'_{\pi\pi} & \xi'_{\sigma\sigma} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ \sin\alpha & -\cos\alpha \end{pmatrix} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} \cos\beta(\varepsilon) & \sin\beta(\varepsilon) \\ -\sin\beta(\varepsilon) & \cos\beta(\varepsilon) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{D}1i \\ \mathcal{D}2i \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (18)$$

The matrices $\hat{\xi}$ and $\hat{\alpha}$ correspond to simple geometric transformations, with $\alpha = \alpha_T$, α_S and $\xi = \xi^T$, ξ^S for the ${}^3\Sigma_u^+$ and ${}^1\Sigma_g^+$ symmetries, respectively. It is easy to see that their product yields the $\zeta(j_A m_A, j_B m_B; An i)$ coefficients used in Eqs. (14) and (15). The matrix $\hat{\beta}$ accounts for the energy-dependent population sharing between the two adiabatic states [with $\beta(\varepsilon) = \beta_T(\varepsilon)$, $\beta_S(\varepsilon)$], leading to the doubly excited states. In our model, only the $\mathcal{D}2i$ channel leads to autoionization. We can formally write, from Eqs. (10)–(15),

$$\cos\beta(\varepsilon) = [w(\mathcal{A}7i \rightarrow \mathcal{D}1i; \varepsilon)]^{1/2} = [w(\mathcal{A}8i \rightarrow \mathcal{D}2i; \varepsilon)]^{1/2}, \quad (19)$$

$$\sin\beta(\varepsilon) = [w(\mathcal{A}7i \rightarrow \mathcal{D}2i; \varepsilon)]^{1/2} = [w(\mathcal{A}8i \rightarrow \mathcal{D}1i; \varepsilon)]^{1/2},$$

and we verify in Fig. 2(c) that the following identity is indeed fulfilled:

$$w(\mathcal{A}7i \rightarrow \mathcal{D}2i; \varepsilon) + w(\mathcal{A}8i \rightarrow \mathcal{D}2i; \varepsilon) = 1. \quad (20)$$

Owing to the fact that the symmetry ${}^1\Sigma_g^+$ makes a weaker contribution to the process (its statistical weight is one-third

of that of ${}^3\Sigma_u^+$, for instance), we simplified the model by introducing a variable angle α_T and setting $\alpha_S = 0$. This means we correlate the $\mathcal{A}7 {}^1\Sigma_g^+$ state to its asymptotic component $\pi\pi$, and the $\mathcal{A}8 {}^1\Sigma_g^+$ state to the $\sigma\sigma$ one. In Sec. IV, we will present results corresponding to several choices for the mixing angle α_T , while the functions $\beta(\varepsilon) = \beta_T(\varepsilon)$, $\beta_S(\varepsilon)$ are determined using a Landau-Zener picture, as explained in (ii) above, and averaging over impact parameters. From Eqs. (18) and (19), this procedure can be generalized by keeping α_T at a fixed value (yielded, for instance, by the *ab initio* calculations), and by varying the functions $\beta(\varepsilon)$ to reproduce experimental results. The coupling between the two adiabatic states over all distances may then be included in the model, through the energy-dependent parameters $\beta(\varepsilon) = \beta_T(\varepsilon)$, $\beta_S(\varepsilon)$.

In order to provide cross sections directly comparable to experimental data, the populations of the initial magnetic sublevels ($j_A m_A$) and ($j_B m_B$) (projected onto the body-fixed frame) have to be determined, according to the excitation scheme, i.e., the polarization of the laser light exciting each atom and the geometry of experiment. We shall represent the excitation scheme by the combined symbol $[\tilde{\alpha}_A, \tilde{\alpha}_B]$, so that the populations are entirely characterized by the atomic density matrices $\varrho_A(j_A, \tilde{\alpha}_A)$ and $\varrho_B(j_B, \tilde{\alpha}_B)$ of the collision partners. Summing over all possible initial states (m_A, m_B), we define the total AI cross section for the excitation scheme $[\tilde{\alpha}_A, \tilde{\alpha}_B]$ and for the relative collision energy ε as

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{TOT}}^{\text{AI}}(j_A j_B, \tilde{\alpha}_A \tilde{\alpha}_B; \varepsilon) &= \sum_{m_A m_B} \sum_{m'_A m'_B} \sum_i \sum_P \sum_{n, n'} \zeta(j_A m_A, j_B m_B; An i) \zeta(j'_A m'_A, j'_B m'_B; An' i) \\ &\quad \times [w(An i \rightarrow Dpi; \varepsilon) w(An' i \rightarrow Dpi; \varepsilon)]^{1/2} \eta(j_A m_A, j_B m_B; j'_A m'_A, j'_B m'_B) \\ &\quad \times \langle m_A | \varrho_A(j_A, \tilde{\alpha}_A) | m'_A \rangle \langle m_B | \varrho_B(j_B, \tilde{\alpha}_B) | m'_B \rangle \sigma^{\text{MA}}(Dpi; \varepsilon). \end{aligned} \quad (21)$$

This equation includes not only the cross sections (11) and (14), but also the coherence terms of Eqs. (12) and (15), which have often been neglected in previous theoretical models. The function $\eta(j_A m_A, j_B m_B; j'_A m'_A, j'_B m'_B)$ depends upon the geometry of the experimental setup: for a single beam, colinear beam (both corresponding to cylindrical symmetry of the setup) and orthogonal beam (with the same quantization axis for both beams) experiments, contributing terms to Eq. (21) satisfy the conservation relation [14]

$$\eta(j_A m_A, j_B m_B; j'_A m'_A, j'_B m'_B) = \delta(m_A + m_B, m'_A + m'_B), \quad (22)$$

while, for an isotropic cell experiment,

$$\eta(j_A m_A, j_B m_B; j'_A m'_A, j'_B m'_B) = 1. \quad (23)$$

It is worthwhile to write Eq. (21) as a weighted sum of the molecular autoionization cross sections for the various symmetries p_i previously defined by Eq. (9):

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{TOT}}^{\text{AI}}(j_A j_B, \tilde{\alpha}_A \tilde{\alpha}_B; \varepsilon) &= \sum_{p, i} \Xi_{j_A j_B}(Dpi; \tilde{\alpha}_A \tilde{\alpha}_B; \varepsilon) \sigma^{\text{MA}}(Dpi; \varepsilon). \end{aligned} \quad (24)$$

In Eq. (24), we introduced the molecular weights as

TABLE III. Various combinations of initial diatomic states $[(m_A, m_B), (m'_A, m'_B)]$ (with $j_A = j_B = \frac{3}{2}$) that are likely to contribute *coherently* to the molecular autoionization signal via a channel of symmetry $i = 2S+1\Lambda_{g/u}$. We assume that the condition $m_A + m_B = m'_A + m'_B$ is verified (see text).

$2S+1\Lambda_{g/u}$	$[(m_A, m_B); (m'_A, m'_B)]$
$^3\Delta_u \ ^1\Delta_g$	$[(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})] [(-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}); (-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})]$
$^3\Pi_u$	$[(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})] [(-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}); (-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})]$ $[(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})] [(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}); (-\frac{1}{2}, \frac{3}{2})] [(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (-\frac{1}{2}, \frac{3}{2})]$ $[(\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}); (-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})] [(\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}); (-\frac{3}{2}, \frac{1}{2})] [(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}); (-\frac{3}{2}, \frac{1}{2})]$
$^1\Pi_u$	$[(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})] [(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}); (-\frac{1}{2}, \frac{3}{2})] [(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (-\frac{1}{2}, \frac{3}{2})]$ $[(\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}); (-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})] [(\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}); (-\frac{3}{2}, \frac{1}{2})] [(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}); (-\frac{3}{2}, \frac{1}{2})]$
$7^3\Sigma_u^+, 8^3\Sigma_u^+$	$[(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})] [(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}); (-\frac{1}{2}, \frac{3}{2})] [(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (-\frac{1}{2}, \frac{3}{2})]$ $[(\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}); (-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})] [(\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}); (-\frac{3}{2}, \frac{1}{2})] [(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}); (-\frac{3}{2}, \frac{1}{2})]$ $[(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}); (\frac{3}{2}, -\frac{3}{2})]$
$^1\Sigma_g^+$	$[(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}); (\frac{3}{2}, -\frac{3}{2})]$

$$\Xi_{j_A j_B}(\mathcal{D}pi; \bar{\alpha}_A \bar{\alpha}_B; \varepsilon) = \sum_{m_A m_B} \sum_{m'_A m'_B} \sum_{n, n'} \zeta(j_A m_A, j_B m_B; \mathcal{A}ni) \zeta(j'_A m'_A, j'_B m'_B; \mathcal{A}n'i) [w(\mathcal{A}ni \rightarrow \mathcal{D}pi; \varepsilon) w(\mathcal{A}n'i \rightarrow \mathcal{D}pi; \varepsilon)]^{1/2} \eta(j_A m_A, j_B m_B; j'_A m'_A, j'_B m'_B) \langle m_A | \varrho_A(j_A, \bar{\alpha}_A) | m'_A \rangle \langle m_B | \varrho_B(j_B, \bar{\alpha}_B) | m'_B \rangle. \quad (25)$$

In the model developed in the present paper, the autoionization cross sections are defined assuming a unit population of a short-range doubly excited state, whereas the molecular weights contain all the information concerning the long-range dynamics, i.e., the population transfer from the initial preparation of the two atoms to the short-range autoionizing states $\mathcal{D}pi$. Indeed, Eq. (25) includes *all* the contributions, in particular the *coherences*, of the various possible initial states $(j_A m_A)$ and $(j_B m_B)$, to the population of the adiabatic states $\mathcal{A}ni$. As an example, in Table III we display the various pairs $[(m_A, m_B); (m'_A, m'_B)]$ of initial diatomic states (for $j_A = j_B = \frac{3}{2}$) leading to coherent contributions to the cross section for each molecular symmetry. Furthermore, through the transmission factors w (see Appendix A), the molecular weights Ξ take into account the long-range radial coupling between the adiabatic states $\mathcal{A}ni$ of a same symmetry i , and then describe how the molecular population is transmitted to the inner region. Finally, the dependence upon the excitation scheme (polarization of the exciting laser and geometry of excitation) of the initial atomic states is described by the density matrices $\varrho_A(j_A, \bar{\alpha}_A)$ and $\varrho_B(j_B, \bar{\alpha}_B)$.

In order to compare with experiment, the cross section in Eqs. (21) or (24) has to be convoluted with the distribution $D(v_c)$ of the relative velocities $v_c = \sqrt{2\mu\varepsilon}$ of the two colliding atoms, where μ is the reduced mass:

$$\bar{\sigma}_{\text{TOT}}^{\text{AI}}(j_A j_B, \bar{\alpha}_A \bar{\alpha}_B; \bar{v}_c) = \int \sigma_{\text{TOT}}^{\text{AI}}(j_A j_B, \bar{\alpha}_A \bar{\alpha}_B; v_c) D(v_c) dv_c, \quad (26)$$

leading to the rate constant:

$$R^{\text{AI}}(j_A j_B, \bar{\alpha}_A \bar{\alpha}_B; \bar{v}_c) = \int v_c \sigma_{\text{TOT}}^{\text{AI}}(j_A j_B, \bar{\alpha}_A \bar{\alpha}_B; v_c) D(v_c) dv_c. \quad (27)$$

The velocity distributions, $D(v_c)$ are defined in the experimental papers discussed in Sec. III, and their expressions are reported in Appendix B. Further details concerning the averaging procedure can be found in Ref. [5].

III. DESCRIPTION OF THE VARIOUS EXPERIMENTAL SCHEMES

The total cross section has been measured by Huennekens and Gallagher [2] in a cell experiment exciting both the D_1 and D_2 lines with an unpolarized laser. For this experiment, the velocity distribution is a Maxwellian distribution [given by Eq. (B1) in Appendix B]. The atomic populations are equally distributed over the sublevels $m_{I,A}$ and $m_{I,B}$ of the $3p \ ^2P$ state, due to rapid collisional mixing in an isotropic medium at relatively high temperatures (≈ 650 K) [2]. Therefore, the atomic density matrices ϱ_{cell} , required to calculate this cross section through Eq. (21), may be considered in the L picture and will be diagonal, with equal elements given by a suitable normalization condition. Accordingly, all the possible combinations for $j_A = \frac{1}{2}$, $j_B = \frac{3}{2}$ have been included. The experimental data are compared to our results in Fig. 3.

Crossed-beam experiments were performed by the Utrecht group [3,4] with two counterpropagating thermal sodium beams, the collision velocity range covered by this ex-

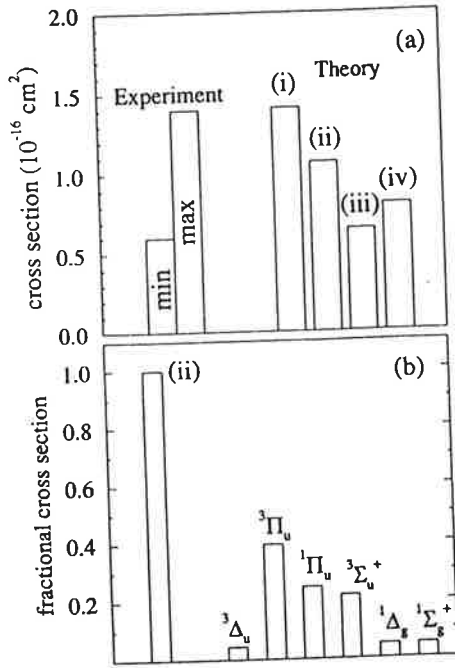


FIG. 3. Computed total cross section $\bar{\sigma}_{\text{TOT}}^{\text{AI}}$ (with $\alpha_T = 37^\circ$) compared to experiment. (i) All symmetries included, and with the unit transfer coefficient for $^3\Pi_u$: $w(\mathcal{A}4^3\Pi_u \rightarrow \mathcal{D}1^3\Pi_u; \varepsilon) = 1$. (ii) All symmetries included, and with $w(\mathcal{A}4^3\Pi_u \rightarrow \mathcal{D}1^3\Pi_u; \varepsilon)$ of Fig. 2(c). (iii) All symmetries except $^3\Pi_u$ included. (iv) All symmetries except $^1\Pi_u$ included. (a) The minimum and maximum experimental values of Ref. [2] are reported. (b) Relative contributions to the computed cross section from the various autoionizing channels.

perimental setup being (910–2318 m/s). A laser beam tuned on the transition $\text{Na } 3s^2S_{1/2}(F=2) \rightarrow \text{Na } 3p^2P_{3/2}(F=3)$ and reflected by a perpendicular mirror was intersecting the beams direction at an angle $\alpha \approx 87^\circ$, so that the atoms in the two beams may be excited according to the same geometry, one group (A) by the incident laser beam, the other one (B) by the reflected one. Measurements were performed in various excitation schemes $[\bar{\alpha}_A, \bar{\alpha}_B]$ corresponding to different polarizations (linear or circular) of the exciting laser beams and different excitation geometries. In each of these schemes, one varies the angle θ between the polarization vector of the laser and the direction of the relative velocity. We report the results in Figs. 4(a)–4(f). In some experiments [3,4] both collision partners were excited with linearly polarized light with the same variable polarization angle θ , the corresponding $[\bar{\alpha}_A, \bar{\alpha}_B]$ scheme is denoted by $\text{lin}(+\theta, +\theta)$ [see Figs. 4(a) and 4(b)]. In another experiment [4], the polarization angles for the two beams were opposite: this is the $\text{lin}(+\theta, -\theta)$ scheme, for which the results are represented in Fig. 4(c). For the results reported in Figs. 4(d) and 4(e), the polarization angle varied for one beam, and fixed respectively to 0° and 90° for the other [4]. The corresponding $[\bar{\alpha}_A, \bar{\alpha}_B]$ schemes are written as $\text{lin}(+\theta, 0)$ and $\text{lin}(+\theta, 90)$, respectively. Finally, a mixed polarization excitation scheme, $[\text{lin}(\theta), \text{cir}^+(90)]$, was also realized [4], in which the direct laser beam exciting atoms A was linearly polarized, with variable θ , while the reflected one exciting atoms B was circularly polarized [see Fig. 4(f)]. The most striking feature of the results, in the case of linear polarization, is a symmetrical variation of the ion signal, when the

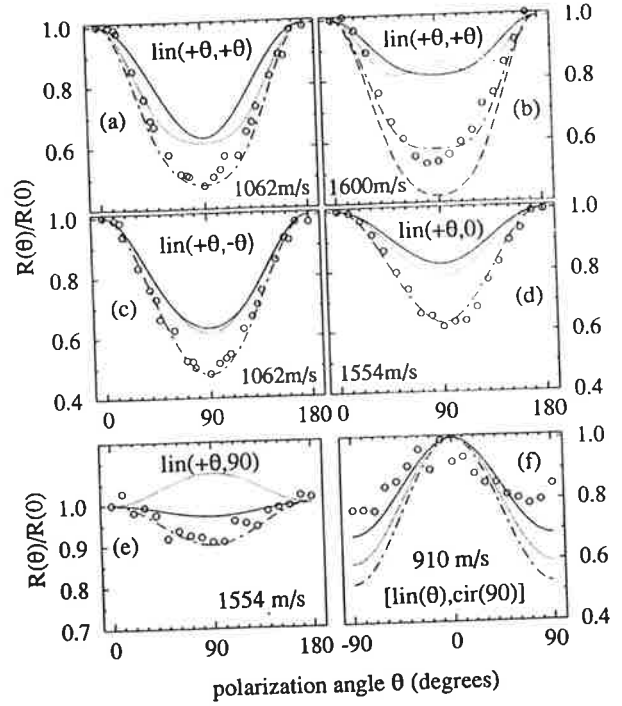


FIG. 4. Associative ionization rate constants $R^{\text{AI}}(3/2, 3/2, \bar{\alpha}_A, \bar{\alpha}_B, \bar{v}_c)$ [abbreviated as $R(\theta)$, and normalized at $\theta = 0^\circ$] for counterpropagating beams experiments, as a function of the polarization angle θ , for different excitations schemes and different average collision velocities \bar{v}_c . Solid line: all molecular symmetries are considered. Dotted line: all symmetries except $^3\Pi_u$ are considered. Dot-dashed line idem, but with an adjusted ($\alpha_T = 63^\circ$) mixing between the asymptotic $\sigma\sigma$ and $\pi\pi$ components of the $^3\Sigma_u^+$ states. Long-dashed line in (b): idem, but also excluding $^3\Delta_u$. Circles: experimental results of the Utrecht group [3,4].

polarization angle is varied from 0° to 180° , with a minimum at $\theta = 90^\circ$. The ion signal is proportional to the rate $R^{\text{AI}}(j_A = \frac{3}{2}, j_B = \frac{3}{2}; \bar{\alpha}_A, \bar{\alpha}_B; \bar{v}_c)$ [see Eq. (27)], hereafter abbreviated as $R(\theta)$. We will consider the normalized signal $R(\theta)/R(0^\circ)$ and define the angular contrast C as

$$C = [R(0^\circ) - R(90^\circ)] / R(0^\circ). \quad (28)$$

This contrast is more pronounced at low collision velocities, and decreases when the velocity is increased until a plateau appears at $\bar{v}_c = 1960$ m/s in the $\text{lin}(+\theta, +\theta)$ scheme. For the ‘‘mixed’’ excitation scheme, the ion signal is measured between -90° and $+90^\circ$ and is almost symmetrical with respect to 0° , where it presents a maximum. The velocity distribution for these experiments are discussed in the Appendix B.

A single-beam experiment was performed by Meijer [5] in the 250–500 m/s collision velocity range with only one excitation scheme $[\bar{\alpha}_A, \bar{\alpha}_B] = \text{lin}(+\theta, +\theta)$, where both collision partners are excited by linearly polarized light, with the same variable polarization angle θ . The data are reported in Fig. 6. As in the case of counterpropagating beams, the angular variation of the ion signal from 0° to 180° is symmetrical with respect to 90° , where it presents a minimum. But the angular contrast now increases with increasing collision velocities, and tends to a saturation around 480 m/s.

The experiments of the Maryland group used a different geometry, and considered either two perpendicular thermal beams [6–8] or a single beam [9,10]. The high-resolution velocity selection was achieved through Doppler effect by selecting a particular class of velocity within each beam, or two different velocity groups within the same beam. As the width of the velocity distribution did not exceed 30 m/s, we have checked that the energy dependence of the cross sections (see Fig. 2) is too slow to be affected by convolution with the experimental distribution, so that, for this series of experiments, we can directly compare our calculations for various velocities to the experimental signal (see Fig. 9). The different experiments with their excitation schemes and energy domain are summarized in Table IV, where the correspondence between the excitation schemes used in Maryland and in Utrecht is established.

IV. COMPARISON BETWEEN THEORETICAL AND EXPERIMENTAL RESULTS

Our velocity-dependent molecular autoionization cross sections having been computed in an earlier work [20], we shall compare our results with the experimental ion signal up to a collision velocity of 1750 m/s. Due to the large number of possible autoionization channels, it is worthwhile to use this comparison in order to discuss how a set of experimental results can be used to identify the channels that effectively contribute to the ion formation.

We shall discuss both absolute data, for which the autoionization efficiency of a given channel is the important point, and relative measurements, where the polarization dependence of the ion signal can be considered as a signature of a given molecular symmetry. Within the model developed in the present paper and for the experiments discussed here, the shape of the curve giving the ion signal as a function of the polarization angle may be analyzed by considering both the autoionization efficiency and the θ variation of the weights $\Xi_{j_A j_B}(\mathcal{D}pi; \tilde{\alpha}_A \tilde{\alpha}_B; \varepsilon)$ for the different channels contributing to the AI process at the energy ε . The signature of a given doubly excited autoionizing state $\mathcal{D}pi$ will then be manifested by the sign and magnitude of the contrast defined in Eq. (28).

Many interpretations in the past rely upon a unique ${}^3\Sigma_u^+$ ($\sigma\sigma$) autoionizing channel. We shall therefore discuss the experimental results by varying in our model the mixing angle α_T for the two long-range components in the ${}^3\Sigma_u^+$ ionization channel, and by discussing the influence of the other symmetries, in particular the ${}^3\Pi_u$ channel, which was not considered in previous interpretations of experimental data, and which could be the dominant one, according to the previous discussion concerning autoionization efficiency (see Fig. 2) and to its statistical weight.

A. Total cross section

As mentioned above, the total cross section corresponding to the cell experiment of Ref. [2] may be computed according to Eq. (21) with diagonal atomic density matrices in the L picture for the excited state $3p$. After averaging over the Maxwell velocity distribution [Eq. (B5), Appendix B], our estimation for this cross section for associative ionization of sodium atoms at 650 K is

$$\bar{\sigma}_{\text{TOT}}^{\text{AI}}(\text{cell}, T=650 \text{ K}) = 1.07 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (\pm 7\%).$$

This result has to be compared with the experimental value

$$0.6 \times 10^{-16} \leq \sigma_{\text{expt}}^{\text{AI}}(\text{cell}, T=650 \text{ K}) \leq 1.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2,$$

where the data of Ref. [2] have been corrected by a factor of 2 according to Ref. [37]. The error bar in the theoretical cross section is estimated by considering the extrapolation procedure of the data for the molecular autoionization cross sections $\sigma^{\text{MA}}(\mathcal{D}pi; \varepsilon)$, beyond the upper value $v_{\text{sup}} = 1750$ m/s for the velocity. Indeed, the Maxwell-Boltzmann collision velocity distribution has a weak, but not vanishing, tail for $v_c > v_{\text{sup}}$, as seen in Appendix B. Whereas the contribution from the velocity range below 1750 m/s leads to a cross section of $1.03 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, the extrapolation procedure introduces an uncertainty in the computed result well below 10%.

The relative contribution of the various molecular autoionization channels to the total cross section is analyzed in Fig. 3. It is manifested that the dominant contribution (40%) comes from the ${}^3\Pi_u$ channel. Calculations with a transmission coefficient w equal to unity would lead to a too large value of the cross section [(i), Fig. 3(a)]. Neglecting the ${}^3\Pi_u$ contribution would lead to a cross section of $0.65 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, at the lower limit of the experimental error bar: the agreement between theory and experiment seems better when the ${}^3\Pi_u$ channel is considered. However, neglecting the ${}^1\Pi_u$ channel yields a cross section which is still within the experimental error bar [(iv), Fig. 3(a)]. The contribution of the ${}^3\Sigma_u^+$ channel leads to a cross section of $0.23 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ if α_T is assumed to be 37° , or $0.21 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ with $\alpha_T = 63^\circ$, so that the model of the unique ${}^3\Sigma_u^+$ channel is ruled out by comparison with this experiment.

The long-range population loss that we have considered for the ${}^3\Pi_u$ symmetry is also justified *a posteriori* by the agreement between computed and measured cross sections: if all the population of the $(3p+3p)$ asymptote was transferred into the inner region for the ${}^3\Pi_u$ symmetry, the total cross section would be $1.40 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$, at the upper limit of the experimental error bar.

B. Comparison with the Utrecht experiments

As in previous work, our results for the relative variation of the ion signal as a function of the polarization angle θ are in good agreement with the counterpropagating-beam experiments in the 910–1600-m/s velocity range. In Fig. 4 we present, for various values of the average collision velocity \bar{v}_c and different excitation schemes $[\tilde{\alpha}_A, \tilde{\alpha}_B]$, a comparison between experimental results and calculations. First, we assume a mixing angle α_T of 37° (*ab initio* value) for the two long-range components of the ${}^3\Sigma_u^+$ channel. For linear polarization, with the $\text{lin}(+\theta, \pm\theta)$ excitation scheme [Figs. 4(a)–4(c)], the disagreement between theory and experiment is at most 20%. Suppressing the ${}^3\Pi_u$ channel does not modify the shape of the curve very much. Moreover, in the latter conditions, the agreement with experiment can be markedly improved by varying the mixing angle from 37° to 63° . These results can be analyzed by considering the mo-

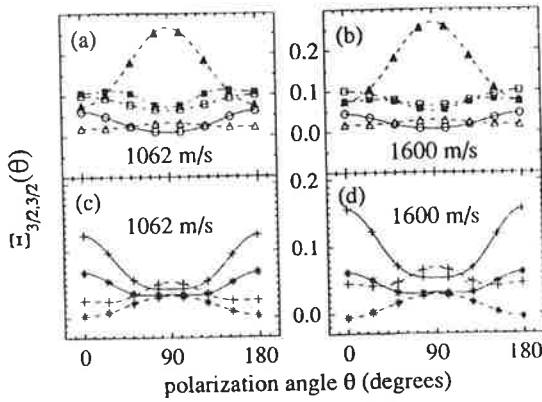


FIG. 5. Molecular weights $\Xi_{3/2,3/2}(Dpi; \bar{\alpha}_A \bar{\alpha}_B; \bar{v}_c)$ [abbreviated as $\Xi_{3/2,3/2}(\theta)$] as a function of the polarization angle θ , for the counterpropagating-beam experiment [lin(+ θ , + θ) excitation scheme], with $\bar{v}_c = 1062$ and 1600 m/s. (a) and (b) Full triangles $D1\ ^3\Delta_u$; full squares $D1\ ^3\Pi_u$; open squares $D1\ ^1\Pi_u$; open triangles $D1\ ^1\Delta_g$; open circles $D2\ ^1\Sigma_g^+$. (c) and (d) Contributions to $D2\ ^3\Sigma_u^+$ from $A7\ ^3\Sigma_u^+$ (plus symbols) and $A8\ ^3\Sigma_u^+$ (stars) computed for $\alpha_T = 37^\circ$ (dashed line) and $\alpha_T = 63^\circ$ (full line).

molecular weights Ξ defined in Eq. (25) and represented in Fig. 5 for the lin(+ θ , + θ) excitation scheme at two collision velocities, 1062 and 1600 m/s. The absolute value of such coefficients reflects the statistical weight of a given channel [varying from 6 (for $^3\Delta_u$ or $^3\Pi_u$) to 1 (for $^1\Sigma_g^+$)] and can possibly be attenuated by the $w(A_{ni} \rightarrow Dpi; \epsilon)$ transmission factor [important in the case of $^3\Pi_u$ symmetry, as displayed in Fig. 2(c)]. Their angular variation is typical of the excitation geometry and of the symmetry of the long-range molecular state. Obviously the θ variation is very similar for the $^3\Pi_u$ and $^1\Pi_u$ channels, and differs markedly for the $^3\Sigma_u^+$ channel; however, the shape of the latter curve can be modified, and even switched from positive to negative contrast, by changing the mixing angle α_T . This is not surprising, as the populations of the $\sigma\sigma$ and $\pi\pi$ long-range components have very different dependences upon the polarization angle. It is then possible to fit the experimental curve at 1062 m/s by suppressing the contribution of the $^3\Pi_u$ and choosing a mixing angle $\alpha_T = 63^\circ$. Therefore, the measurements of the relative variation cannot be used to discriminate between the Π_u and $^3\Sigma_u^+$ channels, and a more elaborate model of the long-range dynamics should be performed. The presence of the $^3\Delta_u$ channel seems more evident: at 1600 m/s, when this channel is open, it is clear that the contrast C is reduced due to its contribution, in agreement with experiment. The curve computed excluding the $^3\Delta_u$'s contribution exhibits a too important contrast.

When the polarization angle is not identical for the two beams, the effect of the $^3\Pi_u$ contribution manifests itself clearly [see Fig. 4(e)]. Nevertheless, this contribution can be partially compensated for by switching the mixing angle, and it is striking that the same empirical value $\alpha_T = 63^\circ$ can fit most of the experimental data.

However, as illustrated in Fig. 4(f), at a collision velocity of 910 m/s, and for the [lin(θ , cir $^+(90)$)] excitation scheme, suppressing the $^3\Pi_u$ contribution enhances the disagreement between theory and experiment, and switching the mixing angle to $\alpha_T = 63^\circ$ causes even stronger disagreement. This

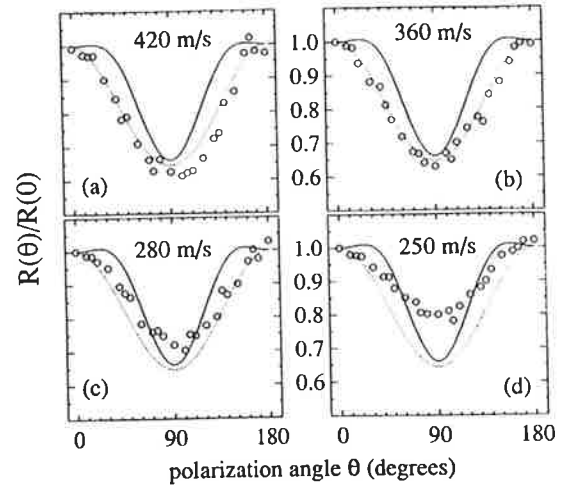


FIG. 6. Associative ionization rate constants $R^{A1}(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \bar{\alpha}_A, \bar{\alpha}_B, \bar{v}_c)$ [abbreviated as $R(\theta)$, and normalized at $\theta = 0^\circ$] for a single-beam experiment, as a function of the polarization angle θ in the lin(+ θ , + θ) excitation scheme, for different values of \bar{v}_c . Solid line: all molecular symmetries are considered. Dotted line: all symmetries except $^3\Pi_u$ are considered. Circles: experimental results of the Utrecht group [5].

can be interpreted from the analysis of the corresponding Ξ coefficients, not represented in the present paper, by remarking that the contrast is much smaller for the $^3\Pi_u$ ionization channel, and it is difficult to interpret the experimental data without including the contribution of this symmetry. Such a result indicates that circular polarization experiments should probably be more sensitive to the presence of a $^3\Pi_u$ channel. We shall further discuss this point below by considering not only relative but also absolute measurements.

An opposite conclusion can be formulated when going to low collision energies. Indeed, considering single-beam experiments [5], where the collision energy is reduced by a factor of 2–8, it seems at first [for $\bar{v}_c = 420$, and 360 m/s, see Figs. 6(a) and 6(b)] that the agreement between theory and experiment is improved when the contribution of $^3\Pi_u$, which is markedly peaked around $\theta = 90^\circ$, is suppressed. At such energies, switching the mixing between the two $^3\Sigma_u^+$ long-range components does not change the shape of the curve. The decrease of the contribution of the $^3\Pi_u$ channel is coherent with the breakdown of sudden approximation at low collision energies, the Hund's case c correlation scheme between a $^3\Pi_u$ intermediate range curve and the two $(3p\ ^2P_{1/2} + 3p\ ^2P_{3/2})$ and $(3p\ ^2P_{1/2} + 3p\ ^2P_{3/2})$ asymptotes becoming more adapted [36]. This point should be confirmed by experiments using D_1 line excitation at low energies. Going to low velocities, the disagreement between theory and experiment should indicate the low-energy limit of our model. The collision energy at 420 m/s is 10.5 meV, which is only a factor of 5 larger than the fine-structure splitting of one sodium atom ($\Delta E_{FS} \approx 17.19\text{ cm}^{-1}$, or 2.13 meV): the agreement between our calculations and experiments therefore seem surprisingly good. At even lower velocities (250 and 280 m/s) the collision energy exceeds the fine-structure splitting by a factor of 2 only, and therefore is of the same order of magnitude as the sum of the fine-structure splittings for the two atoms, so that our model becomes too crude for any quantitative interpretation.

TABLE IV. Schematic description of the published experimental works studying associative ionization in Na_2 , considered for comparison of our computations. The correspondence between the different notations for some excitation schemes used by the Utrecht group and the Maryland group is indicated.

Group	Experimental setup	Collision velocity (v_c) distribution (v_c range (m/s))	Polarization of the exciting laser	Excited transition(s)	Excitation scheme	AI cross section (σ_{AI}) (10^{-16} cm 2)	Observations
HG[2]	Cell (650 K)	Maxwell-Boltzmann $T = 650$ K (3D, isotropic)	not defined	No hyperfine selection		$1.0 (\pm 37\%)$	
MA1[6]	CB 90° (773 K)	Selection of narrow velocity class (1200–2200)	σ^+	$(2, +2) \rightarrow (3, +3)$	$\text{cir}^+(90^\circ, 90^\circ)$	$1.8 < \sigma_{AI} < 8.0$	Strong velocity dependence
MA2[7]	CB 90° (635 K)	Selection of narrow velocity class (550–2200)	π	$(2, M_F) \rightarrow$ [$(3, M'_F)$ (70%), $(2, M'_F)$ (20%), $(1, M'_F)$ (10%)]	$\text{lin}(0^\circ, 0^\circ)$ or <i>axial-axial</i> $\text{lin}(90^\circ, 90^\circ)$ or <i>transverse-transverse</i>		Strong velocity dependence Selectivity in the spatial alignment of the atomic $3p$ orbitals
MA3[8]	CB 90° and SB (773 K)	Selection of narrow velocity class (200–600) (SB) (800–2200) (CB)	σ^+, σ^-	$(2, \pm 2) \rightarrow (3, \pm 3)$	[$\text{cir}^+(0^\circ), \text{cir}^-(180^\circ)$] or <i>parallel</i> spins [$\text{cir}^+(0^\circ), \text{cir}^+(180^\circ)$] or <i>antiparallel</i> spins		Selectivity in spins configurations Strong velocity dependence
MA4[9]	SB (773 K)	Selection of narrow velocity class $v_c = 12$ m/s	π and σ	$(2, M_F) \rightarrow (3, M'_F)$ and $(1, M_F) \rightarrow (2, M'_F)$	Excitation geometry not precisely defined for π polarization $\text{cir}^+(225^\circ, 45^\circ)$	5.1 ± 2.0 (σ) 10.2 ± 4.5 (π)	Polarization dependence
MAS[10]	SB (773 K)	Selection of narrow velocity class (100–625)	π and σ	$(2, \pm 2) \rightarrow (3, \pm 3)$ (σ) $(2, M_F) \rightarrow$ $(3, -2, \dots, 2)$ (π)	[$\text{cir}^+(45^\circ), \text{cir}^-(135^\circ)$] [$\text{cir}^+(45^\circ), \text{cir}^+(135^\circ)$]		Polarization and excitation geometry dependence
UT1 [3]	CB 180° (635 K, 575 K)	large profile (width ≥ 250 m/s) (900–2300)	π	$(2, M_F) \rightarrow (3, M'_F)$	$\text{lin}(\theta, \theta)$	$0.8 \begin{pmatrix} +1.2 \\ -0.5 \end{pmatrix}$	Velocity dependence Selectivity of the process with respect to the preparation of the collision partners in magnetic substates ($\bar{\sigma}_{ m_1, l, m_2 }$)

TABLE IV. (Continued).

UT2 [4]	CB 180° (635 K, 575 K)	large profile (width ≥ 250 m/s) (900–2300)	π and σ	$(2, M_F) \rightarrow (3, M'_F)$	$\text{lin}(+\theta, +\theta)$ $\text{lin}(+\theta, -\theta)$ $\text{lin}(+\theta, 0^\circ)$ $\text{lin}(+\theta, 90^\circ)$ $\text{cir}^+(90^\circ, 90^\circ)$ $\text{cir}^-(90^\circ, 90^\circ)$ $[\text{cir}^+(90^\circ), \text{cir}^-(90^\circ)]$ $[\text{lin}(+\theta), \text{cir}^+(90^\circ)]$	Same properties as UT1 Coherence contributions Velocity dependence of some coherence terms
UT3 [5]	SB (575 K)	large profile (width > 350 m/s) (100–700)	π and σ	$(2, M_F) \rightarrow (3, M'_F)$	$\text{lin}(+\theta, +\theta)$	Polarization and velocity dependence. Quantitative estimation of some coherence terms

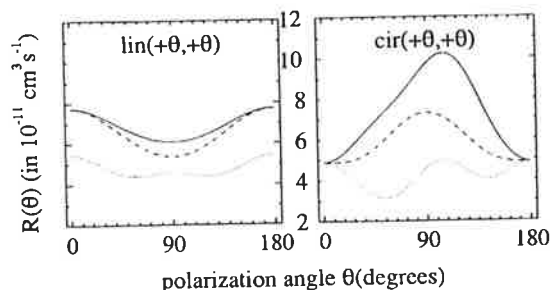


FIG. 7. Computed associative ionization rate $R^{Al}(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \tilde{\alpha}_A, \tilde{\alpha}_B, \bar{v}_c)$ [abbreviated as $R(\theta)$] as a function of the polarization angle θ , at $\bar{v}_c = 1600$ m/s (counterpropagating-beam setup) and for $\alpha_T = 37^\circ$. (a) $\text{lin}(+\theta, +\theta)$. (b) $\text{cir}^+(+\theta, +\theta)$. Dashed line: including only the diagonal contribution of Eq. (14); solid line: including also all coherence terms of Eq. (15); dotted line: idem, excluding the $^3\Pi_u$ channel.

The previous discussion was considering only relative variation of the ion signal. It is important to recall that the ion rate is substantially lowered when the contribution of the $^3\Pi_u$ channel is not included. This is illustrated in Fig. 7, where we have represented the predicted ion signal at a collision velocity of 1600 m/s, in the hypothesis of two counterpropagating beams and for two excitation schemes, $\text{lin}(+\theta, +\theta)$ as in Fig. 4(b) and $\text{cir}^+(+\theta, +\theta)$. The latter excitation scheme was never studied experimentally. We discuss through these two schemes the contribution of the $^3\Pi_u$ autoionization channel and of the effects of the coherence terms. In the $\text{lin}(+\theta, +\theta)$ excitation scheme, it is manifested that when the $^3\Pi_u$ contribution is neglected, the absolute value of the signal is decreased by 40%, the contrast being reduced. In the $\text{cir}^+(+\theta, +\theta)$ excitation scheme, not only the intensity of the signal but the shape of its θ dependence is very much modified when this contribution is neglected. The effect of coherences is also much stronger for circular polarization. We therefore suggest that such experimental studies could possibly provide deeper insight into the collision mechanism.

A study of the velocity variation of some cross sections has also been performed by the Utrecht group. In Fig. 8 we present the comparison of our calculations with absolute measurements [3–5] of the $\bar{\sigma}_{j_A=3/2, |m_A|; j_B=3/2, |m_B|}$ partial cross sections, hereafter labeled $\bar{\sigma}_{|m_A|, |m_B|}$, and computed as

$$\bar{\sigma}_{|m_A|, |m_B|} = \frac{1}{2} (\sigma_{m_A m_B} + \sigma_{m_A, -m_B}), \quad (29)$$

as well as σ_{iso} defined as

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{4} (\bar{\sigma}_{3/2, 3/2} + 2\bar{\sigma}_{3/2, 1/2} + \bar{\sigma}_{1/2, 1/2}). \quad (30)$$

In Eq. (29), the cross sections written in simplified notations $\sigma_{m_A m_B}$ are defined by Eq. (14) with $j_A = j_B = \frac{3}{2}$. The experimental cross sections have been velocity deconvoluted, and are reported here in absolute values according to the calibration suggested by the authors of Ref. [4], that is 100 arb. units = 10^{-16} cm^2 (with a factor of 2 of uncertainty) for the cross sections $\bar{\sigma}_{|m_A|, |m_B|}$ as well as for σ_{iso} . The agreement with experimental results seems satisfactory for σ_{iso} [see Fig. 8(d)] and $\bar{\sigma}_{3/2, 1/2}$ [see Fig. 8(b)], where an analysis of the calculations shows that many symmetries

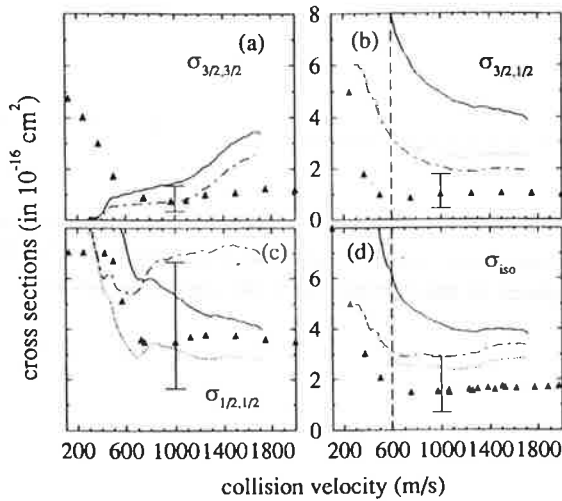


FIG. 8. Absolute associative ionization (partial) cross sections $\bar{\sigma}_{|m_A||m_B|}$, and isotropic cross section σ_{iso} as a function of the collision velocity v_c , compared to the experimental results of the Utrecht group [3,4,5]. Solid line: including all symmetries, and $\alpha_T=37^\circ$. Dotted line: including all symmetries except $^3\Pi_u$, and $\alpha_T=37^\circ$. Dot-dashed line: including all symmetries except $^3\Pi_u$, and $\alpha_T=63^\circ$. Full triangles: experiment. The dashed line figures the low velocity validity range of our model. The error bar represents the experimental error (by a factor of 2) in the scaling of the absolute cross sections (see Ref. [4]).

contribute to the cross section. For $\bar{\sigma}_{3/2,3/2}$ the long-range adiabatic curves that may be populated are exclusively $^3\Delta_u$, $^3\Sigma_u^+(\pi\pi)$, and $^1\Sigma_u^+(\pi\pi)$. We interpret the rise of the theoretical cross section [see Fig. 8(a)] at higher energies as the opening of a $^3\Delta_u$ autoionization channel, and this effect is not clearly manifested in the experimental signal. At lower collision energies, the decrease of the theoretical cross section comes from the vanishing of the $w(A_{ni} \rightarrow D_{pi}; \epsilon)$ transmission factor [see Fig. 2(c)] due to a hump in the $8^3\Sigma_u^+$ long-range curve, together with a decrease of the autoionization efficiency for the $A^7^3\Sigma_u^+$ long-range curve [see Fig. 2(b)]. This is apparently in contradiction to the rise in the experimental curve. However, as discussed earlier, our model is certainly not valid when the collision energy becomes of the same order of magnitude as the fine-structure splitting of the set of two sodium atoms, and from the present discussion we can estimate the lower limit for the validity of our model at velocities around 600 m/s [$\epsilon/(2\Delta E_{\text{FS}}) \approx 5$]. The rise in the experimental curve would be compatible with a breakdown of sudden approximation for spin uncoupling, leading to population of either $^1\Pi_u$ or $^3\Pi_u$ autoionization channels, for which the cross section increases at low collision energies [see Fig. 2(b)]. In the same way, we see in Fig. 8(c) that the shape of the computed cross section $\bar{\sigma}_{1/2,1/2}$ markedly depends upon the inclusion of the $^3\Pi_u$ autoionization channel and upon the choice for the mixing angle α_T between the two long-range components of the $^3\Sigma_u^+$ channel. However, it is not possible to use the experimental data to discriminate the various hypotheses, as once again the low-energy rise in the measured cross section occurs in a region where the fine-structure effects should be considered within a model more elaborate than ours.

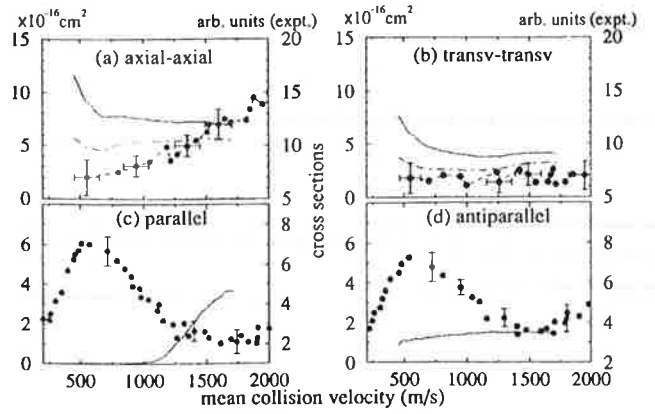


FIG. 9. Associative ionization cross sections as a function of the collision velocity v_c , compared to the crossed-beam experimental results of the Maryland group [7,8], computed with $a_T=63^\circ$, for different excitation schemes: (a) axial-axial [or $\text{lin}(0^\circ,0^\circ)$]; (b) transverse-transverse [or $\text{lin}(90^\circ,90^\circ)$]; (c) circular polarization with [$\text{cir}^+(0^\circ), \text{cir}^-(180^\circ)$] or parallel spin configuration; (d) with [$\text{cir}^+(0^\circ), \text{cir}^+(180^\circ)$] or antiparallel spin configuration. Solid line: including all symmetries; dot-dashed line: including all symmetries except $^3\Pi_u$; full circles: experiment. Note that in the excitation schemes displayed in (c) and (d) the $^3\Pi_u$ channel is not efficient. An absolute scale is used for the computed results, and the experimental scale (in arbitrary units) is shifted to fit the order of magnitude of our results.

C. Comparison with the Maryland experiments

A comparison of the velocity dependence of our calculated cross sections with the measurements performed in Maryland [7,8] is displayed in Fig. 9. The experimental data given in arbitrary units are scaled there in such a manner that they appear in the same zones of the computed results. The theoretical cross sections are computed according to Eq. (21), with atomic density matrices corresponding to the following excitation schemes: $\text{lin}(0,0)$ [denoted by axial-axial, Fig. 9(a)], $\text{lin}(90,90)$ [or transverse-transverse, Fig. 9(b)], [$\text{cir}^+(0), \text{cir}^-(180)$] [producing a parallel spin configuration, Fig. 9(c)] and [$\text{cir}^+(0), \text{cir}^+(180)$] [giving rise to an antiparallel spins configuration, Fig. 9(d)]. For two excitation schemes, the computed results agree reasonably with the experimental ones [Figs. 9(a) and 9(b)]. In particular, an important aspect of the observations is reproduced: the scheme axial-axial is more in favor than the transverse-transverse one to the ionization process. Suppressing the $^3\Pi_u$ contribution seems to improve the agreement at low collision velocities in the first excitation scheme.

In contrast, there is disagreement between our calculations and the experimental results for the two schemes parallel and antiparallel presented in Figs. 9(c) and 9(d). First, the rise of the theoretical cross section, due to the opening of the $^3\Delta_u$ channel, at around 70 meV, corresponding to a collision velocity of 1000 m/s, is not observed experimentally [Fig. 9(c)]. Second, our present model does not explain the peak in the experimental curve observed below 500 m/s. In fact, since in our model $^3\Delta_u$ is the unique channel populated by the parallel scheme, the cross section in Fig. 9(c) is directly proportional to the molecular autoionization cross section of this state, plotted in Fig. 2(b). Moreover, the antiparallel excitation scheme only populates the $^3\Sigma_u^+$ and $^1\Sigma_g^+$

channels, and we can see in Fig. 2(b) that the combined autoionization cross section of the $\mathcal{A}7$ and $\mathcal{A}8$ states of the former symmetry, as well as the cross section of latter one, is nearly constant for $\epsilon > 14$ meV ($v_c > 500$ m/s). This explains the flat shape of the theoretical curve of Fig. 9(d).

In the Utrecht experiments discussed above and reported in Fig. 8, there was an increase of the cross section at low velocities, but no peak occurred. So the two sets of experimental results also appear to disagree. It would therefore be valuable that more experimental and theoretical works give deeper insight into the collision mechanism at low energies.

V. CONCLUSION

Being a simple example of the formation of a chemical bond, the associative ionization reaction between two excited sodium atoms has been the subject of many experimental and theoretical efforts [1]. However, up to now there has been little confrontation between theory and experiment. The aim of the present paper therefore has been to check the most complete existing theoretical models with experimental results for the total cross section and for the polarization and velocity dependence of the Na_2^+ ion signal.

The difficulty in the theoretical treatment comes from the large number of molecular symmetries that are involved in the process, and from the matching at intermediate distances of two very different dynamical problems. At short internuclear distances we have used previous MQDT calculations [18,20] to describe the autoionization of the Na_2 molecule via $^3\Sigma_u^+$, $^1\Sigma_g^+$, $^3\Pi_u$, $^1\Pi_u$, and $^1\Delta_g$ channels, and we have performed calculations for the $^3\Delta_u$ channel, through which the autoionization process can only occur for collision energies above a threshold of 70 meV. In order to estimate the population of these six short-range doubly excited autoionizing states from two separated atoms, we have proposed a simple model. The main hypotheses are smooth connection between short-range molecular diabatic curves and long-range adiabatic curves, and a simple evaluation of the population of states corresponding to such potential curves by considering infinite locking radius, sudden decoupling of the spin at infinite internuclear distances, and, finally, an approximate treatment of population sharing between molecular states at large distances. This treatment allows for the mixing of the two $\sigma\sigma$ and $\pi\pi$ components of the $^3\Sigma_u^+$ and $^1\Sigma_g^+$ long-range states, and the population loss at the various pseudocrossings due to the ionic-covalent interaction. The latter phenomenon, treated in the framework of a very simple Landau-Zener model, is mainly reducing the population transfer to the $^3\Pi_u$ short-range autoionizing state, especially at large collision energies. The model developed in this paper takes into account the coherence effects, as in previous theoretical treatments [14,15]. But, for the first time, to our knowledge, a quantitative evaluation is proposed for the contribution of the coherence terms to the total cross section or to the rate constant of associative ionization process. The originality of the present work is to propose computed values for the cross sections from the contributions of various molecular symmetries, combining short- and long-range dynamics.

Our results seem in good agreement with the total cross section measured by Huennekens and Gallagher in a cell

experiment at 650 K. The $^3\Pi_u$ symmetry contributes to half the cross section, and there is an important contribution of the $^1\Pi_u$ channel, so that the model of a unique $^3\Sigma_u^+$ autoionizing channel seems to be unrealistic.

Good agreement is also obtained with the polarization measurements of the Utrecht group, at least for collision velocities $v_c > 400$ m/s ($\epsilon > 9$ meV). We show that, due to the existence of several autoionizing channels, relative measurements of the variation of the ion signal as a function of the polarization angle cannot be used as a definite proof for the identification of the symmetry of the molecular doubly excited states which are present. For instance, in schemes using linear polarization, the contribution of the $^3\Pi_u$ channel can be compensated for by varying the mixing angle between the two $\sigma\sigma$ and $\pi\pi$ asymptotic contributions to the $^3\Sigma_u^+$ channel. However, absolute measurements, or measurements using circular polarization, are more sensitive to the presence of a Π_u channel, and we suggest that complementary measurements could check this point.

Our results also seem in satisfactory agreement with the velocity-dependent cross sections experimentally deduced by the Utrecht group through a velocity-deconvolution procedure. Some disagreements at velocities below 600 m/s ($\epsilon < 21$ meV) can easily be attributed to the breakdown of the model of sudden spin uncoupling. Indeed, a proper treatment of long-range dynamics including fine-structure coupling should be introduced in the model below collision energies of 21 meV.

Finally, some disagreement is present with the measurements of the Maryland group [6,8] for the velocity dependence of the cross sections. Such measurements were performed with a narrow velocity distribution, so that no convolution procedure has to be introduced in the comparison between calculated and experimental cross sections. Whereas the theoretical and measured curves look similar in the case of a linear polarization scheme, the maximum observed in the experiment when the atoms are excited with circularly polarized light cannot easily be explained. The breakdown of our model for long-range dynamics below 500 m/s could be one reason, but the experimental cross section displays an energy variation different from the flat theoretical one at velocities well above this value.

In conclusion, for experiments with two perpendicular crossed atomic beams excited by circularly polarized lasers, the presence of a sharp minimum in the energy variation of the cross section should be confirmed. A physical interpretation should be developed: as the autoionization cross sections for the various symmetries are slowly varying functions of the collision energy, the model for the population transfer from two atoms to a doubly excited autoionizing curve should be reconsidered. They were very approximately estimated in the present work, by means of a semiclassical Landau-Zener model allowing for population loss from one adiabatic curve to another one of the same symmetry. No coupling between curves of different symmetries is included. Close-coupling calculations at long range should be performed, considering rotational coupling effects. At low collision energies, such calculations should take fine-structure effects into account. In all cases, those calculations should be connected to a short-range MQDT treatment of the autoionization process, which is not an easy task.

Nevertheless, the present work seems to show a satisfactory agreement, at collision energies where a sudden uncoupling of the spin is a realistic hypothesis, between most experimental data for associative ionization between two Na(3*p*) atoms and a theoretical model where the contributions of $^3\Sigma_u^+$, $^1\Sigma_g^+$, $^3\Pi_u$, $^1\Pi_u$, $^1\Delta_g$, and $^3\Delta_u$ channels are considered for the autoionization of the molecule formed during the collision. A more precise check of the contribution of those channels is considered in a work in progress, where theory is confronted to experiments analyzing the vibrational distribution of the product ions [38].

APPENDIX A: CALCULATION OF THE COEFFICIENTS w FOR POPULATION TRANSFER

We use the semiclassical model developed in Ref. [28], which is simplified in the present problem, since for each symmetry only one pseudocrossing occurs. Let us consider a collision with energy ϵ and impact parameter b , where the population of the adiabatic molecular state $\mathcal{A}ni$ is $\mathcal{N}(\mathcal{A}ni; \epsilon, b)$ at large internuclear distances. As discussed in Ref. [28], the adiabatic curves of $^3\Pi_u$ and $^3\Sigma_u^+$ symmetries exhibit at $R_c = 26a_0$ and $23.2a_0$, respectively, an avoided crossing with a neighboring curve of the same symmetry ($\mathcal{A}n'i$) correlated to Na(3*s*) + Na(4*d*), while for the $^1\Delta_g$ symmetry the equivalent avoided crossing occurs at $R_c = 15.1a_0$. We estimate that, for $R < R_c$, the population of the adiabatic curve is

$$\mathcal{N}'(\mathcal{A}ni; \epsilon, b) = \mathcal{N}(\mathcal{A}ni; \epsilon, b) [1 - \mathcal{P}_{LZ}(\epsilon, b; \mathcal{A}ni \rightarrow \mathcal{A}n'i)], \quad (\text{A1})$$

where \mathcal{P}_{LZ} is the Landau-Zener probability for population transfer to the $\mathcal{A}n'i$ curve at the pseudocrossing. We checked that the ratio \mathcal{N}'/\mathcal{N} does not vary significantly as a function of b in the range of impact parameters considered in the present problem. We therefore simply compute the population transfer coefficient as an average value over partial waves, the $\mathcal{A}ni$ curve being correlated to the short-range diabatic curve $\mathcal{D}pi$:

$$w(\mathcal{A}ni \rightarrow \mathcal{D}pi; \epsilon) = \frac{1}{L_{\max}} \sum_{L=0}^{L_{\max}} [1 - \mathcal{P}_{LZ}(\epsilon, L; \mathcal{A}ni \rightarrow \mathcal{A}n'i)], \quad (\text{A2})$$

where the correspondence between impact parameter b and partial wave L is $b\sqrt{2\mu\epsilon} = \sqrt{L(L+1)}$, and L_{\max} is the maximum partial wave for which autoionization may take place.

In the present calculations, L_{\max} varies from 29 to 132 when the energy ϵ increases from 1 to 184 meV, corresponding to a range of variation of b from 0 to $23.8a_0$ at 1 meV and from 0 to $7.9a_0$ at 184 meV. The Landau-Zener probability varies by no more than 14% in the range 0–132 of L , justifying the use of a mean transmission coefficient instead of a quantity depending upon the partial wave.

In the case of the $^1\Sigma_g^+$ symmetry, there is an avoided crossing at $R_c = 15.25a_0$ between the 7*i* and the 8*i* potential curves, so that

$$w(\mathcal{A}8i \rightarrow \mathcal{D}2i; \epsilon) = \frac{1}{L_{\max}} \sum_{l=0}^{L_{\max}} [1 - \mathcal{P}_{LZ}(\epsilon, L; \mathcal{A}8i \rightarrow \mathcal{A}7i)], \quad (\text{A3})$$

with $L_{\max} = 229$ and for $\epsilon > 30$ meV. For $\epsilon < 30$ meV, due to a hump in the 8*i* potential curve, no flux is transmitted to the inner region.

In the case of the $^3\Sigma_u^+$ symmetry, two avoided crossings very close to each other occur at $R_c = 23.16a_0$ and $R_c = 23.00a_0$ between the $\mathcal{A}8i$ and $\mathcal{A}9i$ potential curves, and between the $\mathcal{A}8i$ and the $\mathcal{A}7i$ potential curves, respectively. As in Ref. [28], we consider these two pseudocrossings as independent, which yields only crude estimations in the following calculations. Therefore, as the $\mathcal{A}7i$ curve is correlated to the $\mathcal{D}1i$ doubly excited state, which does not contribute to the autoionization process, we write

$$w(\mathcal{A}7i \rightarrow \mathcal{D}2i; \epsilon) = \frac{1}{L_{\max}} \sum_{L=0}^{L_{\max}} [\mathcal{P}_{LZ}(\epsilon, L; \mathcal{A}8i \rightarrow \mathcal{A}7i)], \quad (\text{A4})$$

$$w(\mathcal{A}8i \rightarrow \mathcal{D}2i; \epsilon) = \frac{1}{L_{\max}} \sum_{L=0}^{L_{\max}} [1 - \mathcal{P}_{LZ}(\epsilon, L; \mathcal{A}8i \rightarrow \mathcal{A}7i)] \times [1 - \mathcal{P}_{LZ}(\epsilon, b; \mathcal{A}8i \rightarrow \mathcal{A}9i)]. \quad (\text{A5})$$

As the coupling between the $\mathcal{A}8i$ and $\mathcal{A}9i$ curves is weak, the condition

$$w(\mathcal{A}7i \rightarrow \mathcal{D}2i; \epsilon) + w(\mathcal{A}8i \rightarrow \mathcal{D}2i; \epsilon) = 1$$

is nearly fulfilled, so that in our model population of both $\mathcal{A}7i$ and $\mathcal{A}8i$ states will contribute to autoionization.

APPENDIX B: VELOCITY DISTRIBUTIONS

In order to reproduce with our model the experimental results of the AI reaction, we need to know the collision velocity distributions corresponding to each experimental setup with which we are concerned.

1. Distribution of atomic velocities

In a medium in thermal equilibrium at temperature T_e , the number of atoms of mass m_a moving with a velocity lying between \mathbf{v} and $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ ($d\mathbf{v} = v^2 dv d\Omega$) is given by the well-known Maxwell-Boltzmann (MB) distribution

$$f^{\text{MB}}(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \left(\frac{m_a}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_a v^2}{2k_B T_e} \right) d\mathbf{v}, \quad (\text{B1})$$

where k_B is Boltzmann's constant.

In an isotropic cell ($T_e = T_c$), by integrating over the angular coordinates, one obtains

$$\begin{aligned}
f_0^{\text{MB}}(v)dv &= \left(\int d\Omega f^{\text{MB}}(\mathbf{v}) \right) v^2 dv \\
&= 4\pi \left(\frac{m_a}{2\pi k_B T_c} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m_a v^2}{2k_B T_c}\right) dv.
\end{aligned} \tag{B2}$$

For a thermal beam ($T_e = T_b$) directed along an axis \hat{z} , the atomic velocity distribution is defined by

$$\begin{aligned}
f_b^{\text{MB}}(v)dv &= \left(\int d\Omega f^{\text{MB}}(v) \delta(\hat{v} - \hat{z}) \right) v^2 dv \\
&= \left(\frac{2m_a^3}{\pi k_B^3 T_b^3} \right)^{1/2} v^2 \exp\left(-\frac{m_a v^2}{2k_B T_b}\right) h(v) dv,
\end{aligned} \tag{B3}$$

with

$$h(v) = \begin{cases} 1, & v > 0 \\ 0, & v < 0. \end{cases}$$

2. Distribution of relative velocities

The distribution of magnitudes of the relative collision velocity v_c for a cell is defined by

$$f_{\text{cell}}(v_c) = \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{v}_2 f^{\text{MB}}(\mathbf{v}_1) f^{\text{MB}}(\mathbf{v}_2) \delta(v_c - |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|) \tag{B4}$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_a}{4k_B T_c} \right)^{3/2} v_c^2 \exp\left(-\frac{m_a v_c^2}{4k_B T_c}\right). \tag{B5}$$

This function of v_c is plotted in Fig. 10(a).

For collisions between atoms within a single beam (T_b) and from two different beams with the respective temperatures T_{b1} and T_{b2} , the collision velocity distribution has the following expression:

$$\begin{aligned}
F_G(v_c) &= \int_0^\infty dv_1 \int_0^\infty dv_2 f_{b1}^{\text{MB}}(v_1) f_{b2}^{\text{MB}}(v_2) \\
&\quad \times \delta[v_c^2 - \beta(v_1, v_2)],
\end{aligned} \tag{B6}$$

where

$$\begin{aligned}
\beta(v_1, v_2) &= v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2), \\
G &= \text{SB, CB180}^\circ, \text{CB90}^\circ.
\end{aligned}$$

For single-beam (SB) and counterpropagating-beam (CB180°) geometries, $\cos(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ equals plus or minus unity, respectively, and vanishes obviously for orthogonal crossed-beam (CB90°) geometry. In the latter case, Eq. (B6) can be integrated analytically:

$$F_{\text{CB90}^\circ}(v_c) = \left(\frac{m_a}{2k_B T_b} \right)^3 v_c^5 \exp\left(-\frac{m_a v_c^2}{2k_B T_b}\right). \tag{B7}$$

For the SB and CB180° geometries, the integration in Eq. (B6) cannot be easily achieved in an analytical way. How-

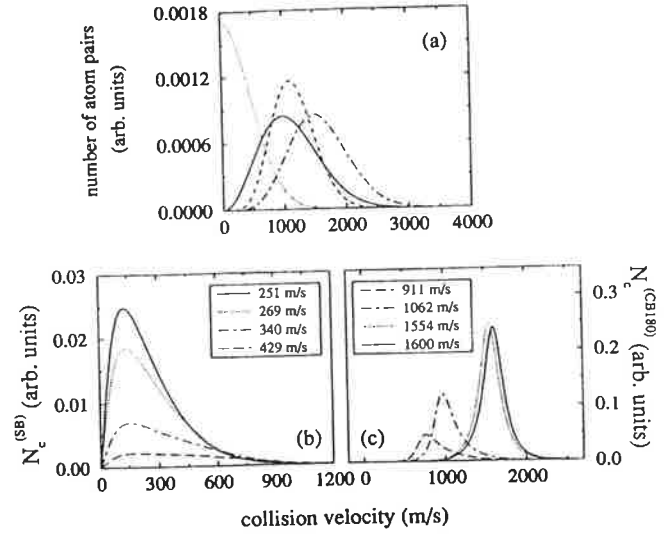


FIG. 10. Distributions of collision velocities. (a) Normalized distributions without velocity selection, at temperature $T_e = T_c = T_b = 650$ K. Solid line: cell; dot-dashed line: counterpropagating beams; dashed line: orthogonally crossed beams; dotted line: single beam. (b) and (c) The numbers of collisions $N_c^{(XG)}(v_c)$ at $T_b = 575$ K for different laser detunings $\delta\nu_L$ corresponding to different averaged collision velocities \bar{v}_c (see text). (b) Single-beam geometry. Solid line: $\delta\nu_L = 57$ MHz or $\bar{v}_c = 251$ m/s; dotted line: $\delta\nu_L = 75$ MHz or $\bar{v}_c = 269$ m/s; dot-dashed line: 95 MHz or $\bar{v}_c = 340$ m/s, long-dashed line: $\delta\nu_L = 110$ MHz or $\bar{v}_c = 429$ m/s. (c) Counterpropagating-beam geometry. Long-dashed line: $\delta\nu_L = 31$ MHz or $\bar{v}_c = 911$ m/s; dot-dashed line: $\delta\nu_L = 41$ MHz or $\bar{v}_c = 1062$ m/s; dotted line: $\delta\nu_L = 68$ MHz or $\bar{v}_c = 1554$ m/s, solid line: $\delta\nu_L = 70$ MHz or $\bar{v}_c = 1600$ m/s.

ever, a complicated analytical expression of $F_{\text{SB}}(v_c)$ can be found in Ref. [39], while $F_{\text{CB180}^\circ}(v_c)$ has never been written analytically. The three functions $F_{\text{XG}}(v_c)$, $G = \text{SB, CB180}^\circ, \text{CB90}^\circ$, [Eq. (B6)] are also displayed in Fig. 10(a). The analytical expression (B7) is used for the CB90° geometry, while numerical integrations have to be performed for the SB and CB180° experimental setups.

3. Velocity selection by Doppler effect

With a laser of frequency ν_L , propagating along the direction \mathbf{u}_L , one excites a transition with frequency ν_0 (value corresponding to atoms at rest) of atoms moving with a velocity $\mathbf{v} = \mathbf{v}_0$, such that

$$\nu_0 = \nu_L \left(1 + \frac{\mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{u}_L}{c} \right) = \nu_L \left(1 + \frac{v_0 \cos \alpha}{c} \right), \tag{B8}$$

where α is the angle $(\mathbf{v}_0, \mathbf{u}_L)$, and v_0 the magnitude of \mathbf{v}_0 . In a cell, the angle α in Eq. (B8) is randomly distributed because of the isotropic motion of the atoms. Therefore, for an incident frequency ν_L approaching ν_0 , one excites all atoms of the Maxwell-Boltzmann profile $f_0^{\text{MB}}(v)$ without selecting them in velocities.

In atomic beams experiments, the geometry fixes the direction of the atomic velocity \mathbf{v} : for a given direction \mathbf{u}_L of the laser (α fixed), one selects one group of atoms of velocity v_0 , given by Eq. (B8). This velocity class has a finite width,

corresponding to the width of the atomic transition. The velocity distribution of excited atoms is defined in literature by multiplying the function $f_b^{\text{MB}}(v)$, given by Eq. (B3), by the probability $A(v;v_0,\alpha)$ of exciting an atom of velocity v "close to v_0 :"

$$f_b^*(v;v_0,\alpha) = A(v;v_0,\alpha)f_b^{\text{MB}}(v). \quad (\text{B9})$$

The probability $A(v;v_0,\alpha)$ (absorption profile) is generally a Lorentzian function of the variable $(v-v_0)$ with a width given by the saturation width $(\Delta\nu_S)$ of the atomic excited level broadened by the exciting power.

For collisions between velocity-selected atoms, we follow the procedure of Ref. [5] in defining the distribution of collision velocities in a way appropriate to collision processes. This consists in defining the distribution function as the number of collisions per unit of interaction volume, unit of time and unit cross section:

$$N_c^{(G)}(v_c) = P v_c F_{\text{XG}}^*(v_c), \quad (\text{B10})$$

$F_{\text{G}}^*(v_c)$ is given by Eq. (B6), but in which the functions $f_b^*(v_i)$ [Eq. (B9)], must be substituted for the previous ones $f_b^{\text{MB}}(v_i)$. As noted in Ref. [37], the statistical factor P must be introduced to count rigorously the collisions: $P = \frac{1}{2}$ for the case of identical interacting atoms belonging to a same beam or emerging from two beams having a common temperature, and $P = 1$ otherwise. The integration is now impossible ana-

lytically for all the three-beam experiment geometries we have considered, because of the presence of the factor $A(v;v_0,\alpha)$.

Considering the atomic transition

$$[3s;^2S_{1/2}(F=2)] \rightarrow [3p;^2P_{3/2}(F=3)],$$

which is excited in most experiments and using the expression of the Utrecht group [3] for the probability function

$$A(v_0 - \nu_L, v) = \left\{ 1 + 4 \left[\frac{\nu_0 - \nu_L + \nu_L \left(\frac{v}{c} \right) \cos \alpha}{\Delta \nu_S} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (\text{B11})$$

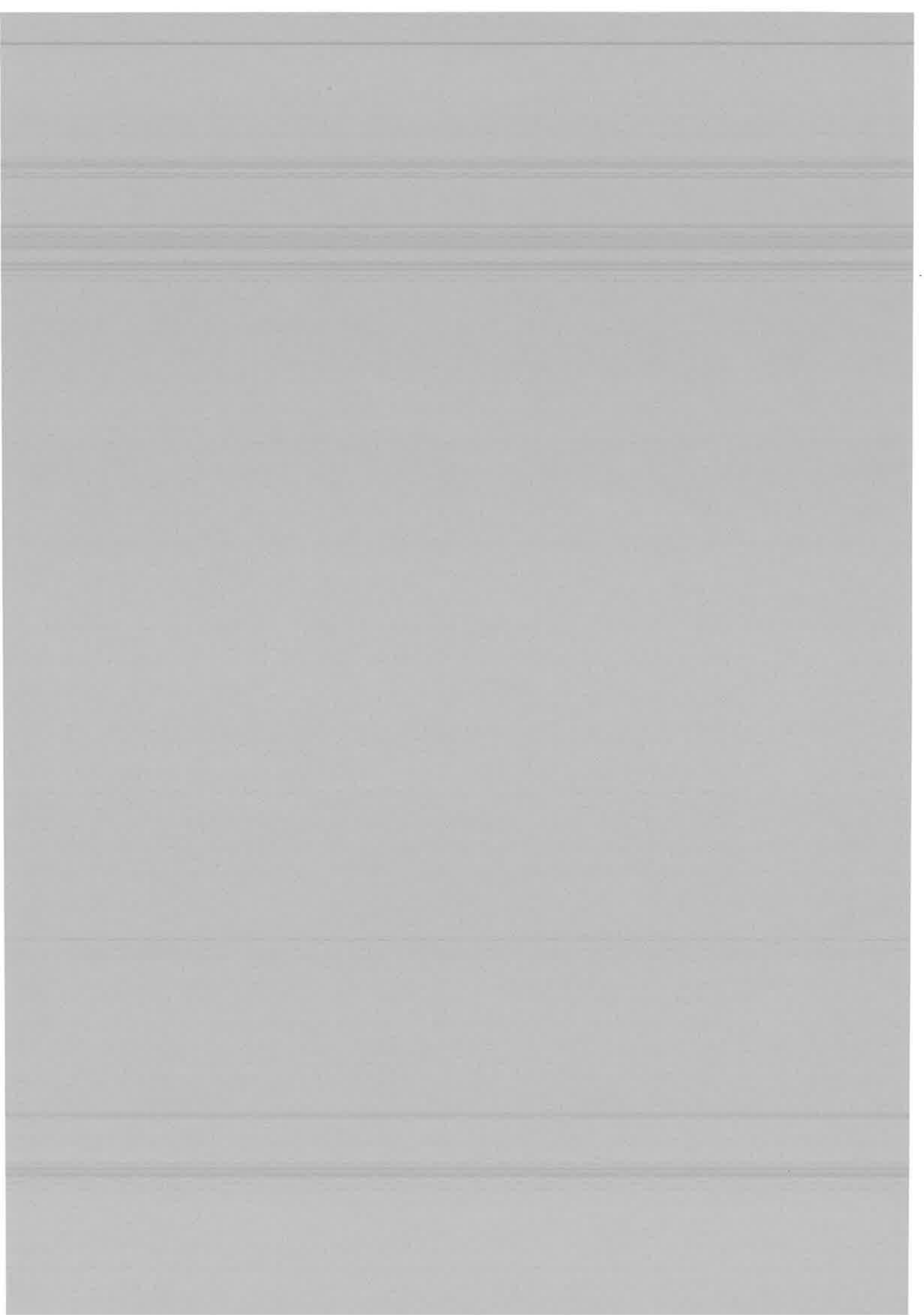
of the laser detuning $\delta\nu_L = \nu_0 - \nu_L$, written equivalently in a (non-normalized) Lorentzian form by virtue of Eq. (B8):

$$A(v;v_0,\alpha) = \frac{[(\Delta\nu_S\lambda_L/\cos\alpha)/2]^2}{(v-v_0)^2 + [(\Delta\nu_S\lambda_L/\cos\alpha)/2]^2} \quad (\text{B12})$$

(λ_L is the wavelength of the exciting laser), we have performed numerical calculations for $N_c^{(G)}(v_c)$ corresponding to the SB and CB180° geometries. The results for different laser detunings $\delta\nu_L$, resulting in different averaged collision velocities v_c , are displayed in Figs. 10(b) and 10(c). The plots are, as they must be, of the same forms of those presented by the Utrecht group [3,5]. Details concerning the average procedure can be found in Ref. [5].

-
- [1] J. Weiner, F. Masnou-Seeuws, and A. Giusti-Suzor, *Adv. At. Mol. Phys.* **26**, 209 (1990).
- [2] J. Huennekens and A. Gallagher, *Phys. Rev. A* **28**, 1276 (1983).
- [3] H. A. J. Meijer, H. P. van der Meulen, and R. Morgenstern, *Z. Phys. D* **5**, 299 (1987).
- [4] H. A. J. Meijer, T. J. C. Pelgrim, H. G. M. Heideman, R. Morgenstern, and N. Andersen, *J. Chem. Phys.* **90**, 739 (1989).
- [5] H. A. J. Meijer, *Z. Phys. D* **17**, 257 (1990).
- [6] M.-X. Wang, M. S. de Vries, J. Keller, and J. Weiner, *Phys. Rev. A* **32**, 681 (1985).
- [7] M.-X. Wang, J. Keller, J. Boulmer, and J. Weiner, *Phys. Rev. A* **34**, 4497 (1986).
- [8] M.-X. Wang, J. Keller, J. Boulmer, and J. Weiner, *Phys. Rev. A* **35**, 934 (1987).
- [9] H. R. Thorsheim, Y. Wang, and J. Weiner, *Phys. Rev. A* **41**, 2873 (1990).
- [10] Y. Wang and J. Weiner, *Phys. Rev. A* **42**, 675 (1990).
- [11] H. A. J. Meijer, S. Schohl, M. W. Muller, H. Dengel, M.-W. Ruf, and H. Hotop, *J. Phys. B* **24**, 3621 (1991).
- [12] M.-X. Wang and J. Weiner, *Phys. Rev. A* **39**, 405 (1989).
- [13] X. Urbain, J. J. Blangé, H. A. Dijkerman, H. Rudolph, and H. G. M. Heideman, *J. Phys. B* **27**, L245 (1994).
- [14] G. Nienhuis, *Phys. Rev. A* **26**, 3137 (1982).
- [15] D. M. Jones and J. S. Dahler, *Phys. Rev. A* **35**, 3688 (1987).
- [16] S. Geltman, *J. Phys. B* **21**, L735 (1988).
- [17] A. Henriot, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws, *Z. Phys. D* **18**, 287 (1991).
- [18] O. Dulieu, A. Giusti-Suzor, and F. Masnou-Seeuws, *J. Phys. B* **24**, 4391 (1991).
- [19] S. Magnier, Ph. Millié, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws, *J. Chem. Phys.* **98**, 7113 (1993).
- [20] O. Dulieu, S. Magnier, and F. Masnou-Seeuws, *Z. Phys. D* **32**, 229 (1994).
- [21] H. R. Thorsheim, J. Weiner, and P. S. Julienne, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2420 (1987).
- [22] L. P. Ratliff, M. E. Waghul, P. D. Lett, S. L. Rolston, and W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.* **101**, 2638 (1994).
- [23] V. Bagnato, L. Marcassa, C. Tsao, Y. Wang, and J. Weiner, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3225 (1993).
- [24] P. A. Molenaar, Ph.D. thesis, Utrecht, 1996; P. A. Molenaar, P. van der Straten, and H. G. M. Heideman, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1460 (1996).
- [25] C. C. Tsao, R. Napolitano, Y. Wang, and J. Weiner, *Phys. Rev. A* **51**, R18 (1995).
- [26] M. Klapisch, *Comput. Phys. Commun.* **2**, 239 (1971).
- [27] S. Magnier, M. Aubert-Frécon, O. Bouty, F. Masnou-Seeuws, Ph. Millié, and V. N. Ostrovsky, *J. Phys. B* **27**, 1723 (1994).
- [28] I. Yu Yurova, O. Dulieu, S. Magnier, F. Masnou-Seeuws, and V. N. Ostrovsky, *J. Phys. B* **27**, 3659 (1994).
- [29] E. E. Nikitin and S. Ya. Umanskii, in *Theory of Slow Atomic Collisions* (Springer, Berlin, 1984).
- [30] I. V. Hertel, H. Schmidt, A. Bahring, and E. Meyer, *Rep. Prog. Phys.* **48**, 375 (1987).
- [31] J. Grosser, *Z. Phys. D* **3**, 39 (1986).
- [32] E. I. Dashevskaya and E. E. Nikitin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 1567 (1993).

- [33] E. I. Dashevskaya, F. Masnou-Seeuws, and E. E. Nikitin, *J. Phys. B* **29**, 395 (1996).
- [34] E. I. Dashevskaya, F. Masnou-Seeuws, and E. E. Nikitin, *J. Phys. B* **29**, 415 (1996).
- [35] I. Yu Yurova, *J. Phys. B* **28**, 999 (1995).
- [36] O. Dulieu, S. Magnier, B. Lévy, F. Masnou-Seeuws, and Ph. Millié, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2858 (1996).
- [37] N. N. Bezuglov, A. N. Klucharev, and V. A. Sheverev, *J. Phys. B* **20**, 2497 (1987).
- [38] O. Dulieu, X. Urbain, F. Masnou-Seeuws, and H. Rudolph (unpublished).
- [39] W. E. Baylis, *Can. J. Phys.* **55**, 1924 (1977).



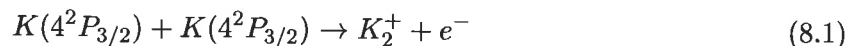


Chapitre 8

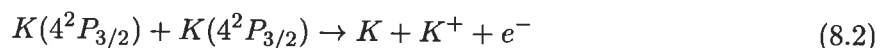
IONISATION ASSOCIATIVE ENTRE DEUX ATOMES DE POTASSIUM $K(4^2P_{3/2})$

8.1 Présentation des résultats expérimentaux

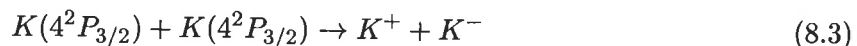
Contrairement au cas du sodium, il existe peu d'études expérimentales sur l'ionisation associative (IA) entre atomes de potassium. A Göttingen, Brencher *et al* [76] ont étudié les collisions ionisantes entre atomes de potassium excités dans l'état $4^2P_{3/2}$ par lasers polarisés linéairement. Dans le domaine d'énergie de collision qu'ils ont exploré, 0.2–2.4 eV, l'ionisation associative



n'était pas la seule voie de sortie; ont aussi été observées l'ionisation Penning (IP)



et la formation de paire d'ions (FPI)



produisant des ions atomiques K^+ . Ce domaine d'énergie inclut le seuil d'IA (la position du minimum du puits de potentiel de l'état fondamental $X^2\Sigma_g^+$ de l'ion K_2^+), située à 281.5 meV au-dessus de l'asymptote $4^2P_{3/2} + 4^2P_{3/2}$ et à 286.2 meV au-dessus de $4p + 4p$, et le seuil de la réaction d'ionisation Penning, à ≈ 1.1 eV au-dessus de la limite d'atomes séparés. Les sections efficaces d'ionisation correspondant aux produits K_2^+ et K^+ ont été mesurées en fonction de l'énergie de collision (Fig. 8.1) et de l'angle de polarisation, angle entre le

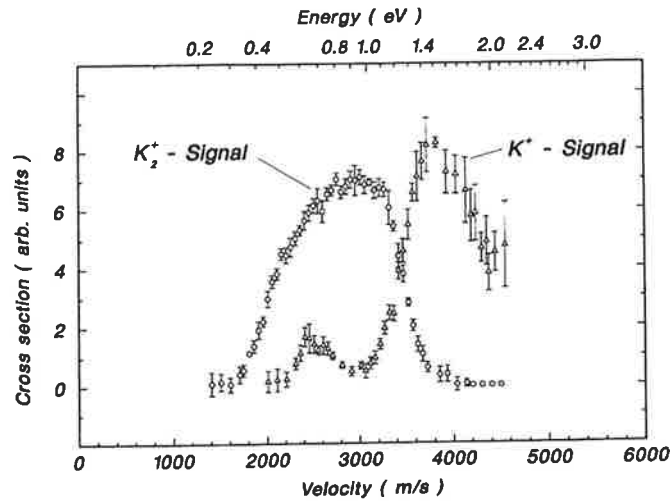


Figure 8.1: La dépendance en vitesse des sections efficaces d'ionisation correspondant à la formation d'ions K_2^+ (IA) et d'ions K^+ (IP et FPI).

vecteur champ électrique du rayonnement excitateur et le vecteur vitesse de collision initiale, (Fig. 8.2). La dépendance en polarisation des signaux d'ions K_2^+ et K^+ a été analysée, comme dans le cas du sodium, avec le formalisme de Nienhuis [39] permettant d'en déduire les sections efficaces partielles

$$\bar{\sigma}(M_1, M_2) = \frac{1}{2}[\sigma(M_1, M_2) + \sigma(M_1, -M_2)] \quad (8.4)$$

(Fig. 8.3) dépendant des états magnétiques initiaux $M_i = M_{J,i}$ ($J = 3/2$, $i = 1, 2$) des partenaires de collision. La contribution importante à la production d'ions K_2^+ résulte de la préparation des atomes dans l'état $|M_J| = 1/2$ ($M_L = 0$ dans la représentation L). Cette expérience en polarisation linéaire est complétée par une expérience en polarisation circulaire, où l'on peuple le seul sous-niveau $M_J = \pm 3/2$ (σ^+ ou σ^-) et les deux atomes sont alors dans des états de spins parallèles.

Les résultats expérimentaux obtenus par Brencher *et al* semblent indiquer que l'état $^3\Sigma_u^+$ est impliqué dans les processus d'ionisation étudiés. Les travaux de ces auteurs ont été poursuivis et développés par Xavier Urbain [77].

On observe sur la Figure 8.1 que la section efficace de production d'ions K_2^+ par l'IA croît à peu près linéairement à partir d'une énergie légèrement inférieure à 300 meV jusqu'à environ 1 eV et décroît brutalement au-delà, au profit du signal d'ions atomiques K^+ . Ces données expérimentales indiquent l'ouverture de la voie d'IA à environ 300 meV : au moins une courbe de potentiel doublement excitée de K_2 croise la courbe de K_2^+ au voisinage de son minimum. Par ailleurs, le seuil de la réaction d'ionisation Penning autour de 1.1 eV est

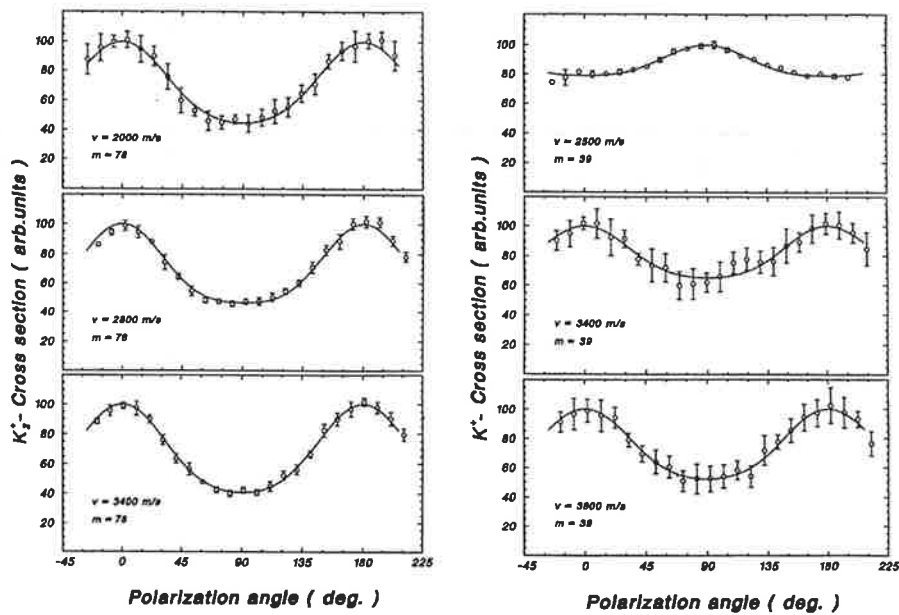


Figure 8.2: Les sections efficaces relatives pour la formation d'ions K_2^+ (IA) et K^+ (IP et FPI) en fonction de l'angle entre le vecteur champ électrique du laser exciteur polarisé linéairement et la vitesse de collision relative, pour trois valeurs différentes de la vitesse v du jet primaire d'atomes incidents sur un jet cible d'atomes plus lents.

manifeste sur la Figure 8.1 puisque le signal d'ions K^+ croit brutalement à partir de cette énergie. Quand à la dépendance en polarisation du signal K_2^+ , nous reconnaissons sur la Figure 8.2 la même forme de variation que dans le cas de Na_2^+ , qui reflète en particulier la présence de l'état $^3\Sigma_u^+$ dont le *poinds moléculaire* a un fort contraste angulaire.

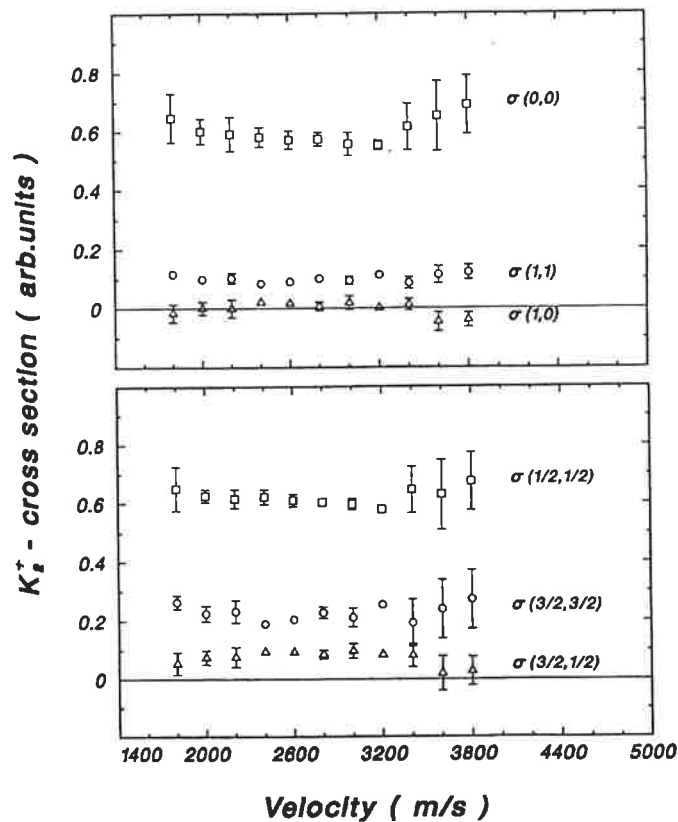


Figure 8.3: Les sections efficaces partielles $\bar{\sigma}(M_1, M_2) = \frac{1}{2}[\sigma(M_1, M_2) + \sigma(M_1, -M_2)]$ en fonction de la vitesse de collision, dans la représentation L (haut) et dans la représentation J (bas).

8.2 Modèle de l'ionisation associative entre deux atomes $K(4^2P_{3/2})$

Les résultats expérimentaux que nous venons de présenter nous ont fourni des éléments de repère pour construire un modèle théorique de l'ionisation associative entre deux atomes de potassium dans l'état $4^2P_{3/2}$. Cependant, la compréhension des mécanismes du processus (8.1) n'est pas acquise d'avance de l'étude du sodium, car nous verrons plus loin que la molécule K_2 présente une situation très différente de celle de Na_2 du point de vue énergétique, à cause de l'existence d'un seuil que nous avons précisé dans la section 8.1. Deux autres différences évidentes de K_2 par rapport à Na_2 que nous pouvons souligner ici concernent sa masse, plus grande, et le coeur moléculaire K_2^+ , plus gros. Dans le domaine d'énergie que nous allons considérer, le modèle de Rydberg sera-t-il alors valable comme dans le cas de Na_2 où il était à la base de notre description de la dynamique d'autoionisation

Symétrie (<i>i</i>)	Etat adiaba- tique <i>Ani</i> cor- rélié à $4p + 4p$	Etat diaba- tique au- toion- isant <i>Dpi</i> ($4s + 4d$) ^(†)	Position (u.a.) du croise- ment évité peuplant <i>Dpi</i>	Coordonnées R_c (u.a.), $\mathcal{E}_c^{(†)}$ (meV) du point $I_c^{(††)}$	Le niveau vi- brationnel de $K_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ le plus proche de l'ordonnée de I_c et l'énergie ^(†) (meV) cor- respondante	Limites de dissociation jusqu'à $4p + 4p$ pour la symétrie <i>i</i>
$^3\Sigma_u^+$	<i>A7i</i>	<i>D3i</i>	$R \approx 13.5$	9.2, 306.2	$v^+ = 2$ 304.4	$4s + 4s, 4s + 4p, 4s + 5s, 4s + 3d, 4s + 5p, 4p + 4p$
$^3\Pi_u$	<i>A4i</i>	<i>D2i</i>	$R \approx 22.5$	I_c inexistant		$4s + 4p, 4s + 3d, 4s + 5p, 4p + 4p$
$^1\Pi_u$	<i>A4i</i>	<i>D2i</i>	néant	9.5, 330.6	$v^+ = 5$ 331.3	$4s + 4p, 4s + 3d, 4s + 5p, 4p + 4p$
$^3\Delta_u$	<i>A2i</i>	<i>D2i</i>	$R \approx 13.5$	9.3, 317.0	$v^+ = 3$ 313.4	$4s + 3d, 4p + 4p$
$^1\Sigma_g^+$	<i>A7i</i>	<i>D3i</i>	néant	8.5, 281.7	$v^+ = 0$ 286.2	$4s + 4s, 4s + 4p, 4s + 5s, 4s + 3d, 4s + 5p, 4p + 4p$
$^3\Pi_g$	<i>A4i</i>	<i>D2i</i>	$R \approx 23$	9.2, 311.6	$v^+ = 3$ 313.4	$4s + 4p, 4s + 3d, 4s + 5p, 4p + 4p$
$^1\Pi_g$	<i>A4i</i>	<i>D2i</i>	néant	8.6, 284.4	$v^+ = 0$ 286.2	$4s + 4p, 4s + 3d, 4s + 5p, 4p + 4p$
$^1\Delta_g$	<i>A2i</i>	<i>D2i</i>	néant	10.2, 396.0	$v^+ = 12$ 392.3	$4s + 3d, 4p + 4p$

Tableau 8.1: Les voies actives de la réaction d'ionisation associative entre deux atomes de potassium peuplés à partir de l'asymptote $4p + 4p$ et les caractéristiques de l'autoionisation moléculaire. (†) Nous faisons l'hypothèse de la correspondance entre l'état autoionisant *Dpi* et la limite de dissociation $4s + 4d$. (†) L'énergie est évaluée par rapport à l'origine $4p + 4p$. (††) I_c désigne le point de croisement entre la courbe de potentiel doublement excitée de l'état autoionisant et la courbe de l'état fondamental $X^2\Sigma_g^+$ de l'ion K_2^+ .

moléculaire ?

Nous allons faire un modèle qualitatif de la réaction d'IA du potassium où nous ne tenons pas compte de la structure fine. Pour la discussion, nous nous référons à l'asymptote $4p + 4p$ située à 4.7 meV en-dessous de $4^2P_{3/2} + 4^2P_{3/2}$.

8.2.1 Description des états autoionisants de K_2

Nous avons à notre disposition les courbes de potentiel adiabatiques de K_2 , pour son état fondamental et un grand nombre d'états excités, calculées par Magnier et Millié [71] avec la méthode de pseudopotentiel. La précision de ces courbes est indiquée par le très faible écart, inférieur à 1%, des constantes spectroscopiques calculées par rapport aux valeurs expérimentales. Les énergies diabatiques et les paramètres MQDT de K_2 ont été déterminés par notre groupe en collaboration avec S. Magnier et P. Millié. Le très bon accord entre les résultats obtenus pour Na_2 par la méthode de potentiel modèle et par la méthode de pseudopotentiel nous permet de ne considérer que cette dernière méthode pour K_2 . Nous utilisons dans toute la suite les mêmes notations que pour Na_2 : pour chaque symétrie moléculaire $^{2S+1}\Lambda_{u/g} \equiv i$, les états adiabatiques sont désignés par Ani et les états diabatiques doublement excités par $\mathcal{D}pi$, où n et p numérotent respectivement leur ordre d'énergie. Comme pour Na_2 nous précisons par les notations $DIAB-A$ et $DIAB-D$ les courbes de potentiel doublement excitées de K_2 issues des méthodes de diabatisation A et D , respectivement. Les appellations A et D sont celles retenues dans les papiers [74] et [3].

Pour traiter la dynamique de la réaction (8.1) en s'inspirant du problème de Na_2 , nous commençons par repérer la position en énergie du minimum de la courbe de potentiel de l'état fondamental $X^2\Sigma_g^+$ de l'ion K_2^+ , chercher et identifier les états diabatiques doublement excités autoionisants $\mathcal{D}pi$ de K_2 dont les courbes de potentiel croisent la courbe de K_2^+ au voisinage de son minimum. Ces courbes de potentiel doublement excitées sont présentées sur les Figures 8.4 et 8.5. On y mesure la position du niveau fondamental ($X^2\Sigma_g^+$, $v^+ = 0$) de l'ion K_2^+ , situé à 286.2 meV au-dessus de l'asymptote $4p + 4p$. Surtout, nous y voyons que pour toutes les symétries le premier état doublement excité $\mathcal{D}1i$ n'est pas autoionisant car la courbe de potentiel correspondante ne croise pas la courbe de K_2^+ . Sont susceptibles de s'autoioniser les états $\mathcal{D}3i$ pour les symétries Σ et les états $\mathcal{D}2i$ pour les autres.

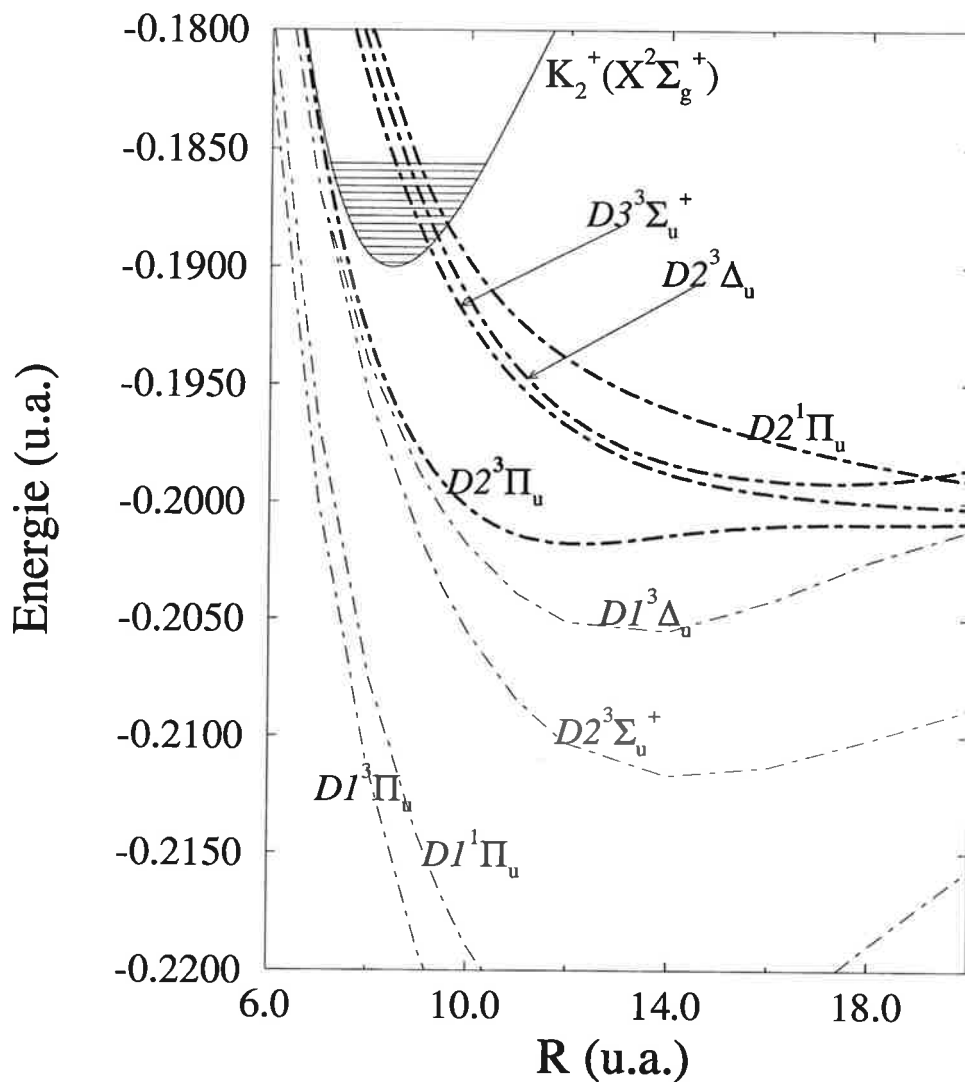


Figure 8.4: Les courbes de potentiel doublement excitées (DIAB-A) des états autoionisants D_{pi} de symétrie u de K_2 , tracées en trait large (point-tiré). La courbe de potentiel de l'état fondamental de l'ion K_2^+ est tracée avec ses niveaux vibrationnels. Les points anguleux sont dus au fait que le pas de la grille de calcul est assez large.

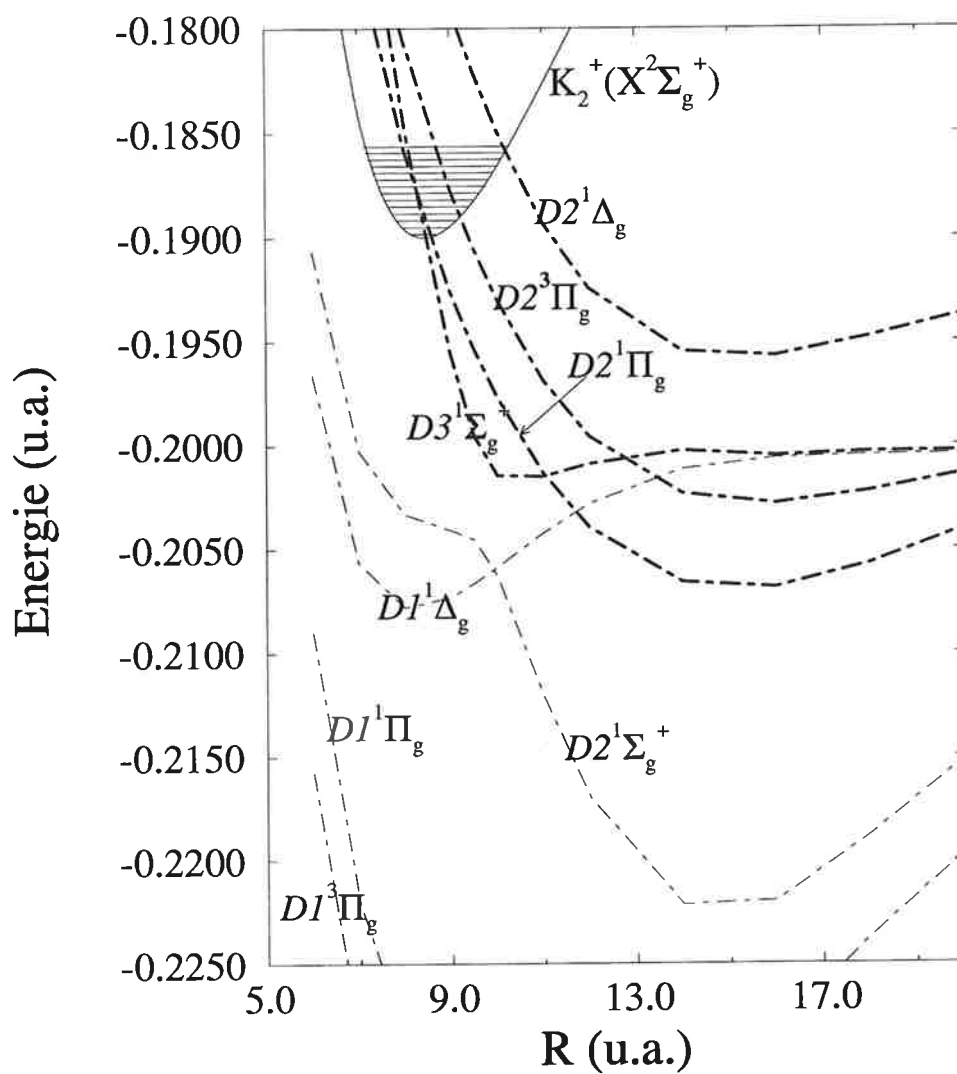


Figure 8.5: Les courbes de potentiel doublement excitées (*DIAB-A*) des états autoionisants D_{pi} de symétrie g de K_2 , tracées en trait large (point-tiré), et la courbe de potentiel de l'état fondamental de l'ion K_2^+ . L'origine des points anguleux est la même que dans la Fig. 8.4.

Toutefois, les courbes que nous présentons ici, issues de la méthode *DIAB-A* décrite dans le chapitre 5 (§ 5.3), ont une limite de dissociation incorrecte. Pour connaître quelle asymptote on doit leur attribuer, nous devons appliquer comme précédemment la procédure de diabatisation *D* (*DIAB-D*) décrite dans le § 5.4 pour le problème de Na_2 , consistant à orthogonaliser les états doublement excités par rapport aux états simplement excités dont les limites de dissociation sont situées en-dessous de la première asymptote doublement excitée $4p + 4p$. Les asymptotes simplement excitées *physiques* $4s + nl$ correspondantes pour chaque symétrie i sont précisées dans le Tableau 8.1, indiquant ainsi le nombre d'états simplement excités en question. Sur les Figures 8.6–8.14, nous vérifions la validité de cette méthode *D* : pour toutes les symétries, la première courbe de potentiel doublement excitée *DIAB-D* (courbe avec des triangles) se raccorde convenablement vers 15 u.a. à la courbe adiabatique ayant pour limite de dissociation $4p + 4p$. Mais ce n'est pas la courbe de l'état autoionisant comme nous l'avons vu au paragraphe précédent. Au contraire, le comportement asymptotique de la courbe *DIAB-D* suivante reste ambigu car le modèle *DIAB-D* n'est pas construit pour qu'elle se corrèle adiabatiquement correctement à $4s + 4d$, la limite de dissociation qui suit $4p + 4p$. On a mis une flèche pour indiquer qu'elle doit, pour l'ordre d'énergie, correspondre à la courbe adiabatique ayant pour asymptote $4s + 4d$. Le problème présent montre donc que la procédure de diabatisation *D* est à reconsidérer pour traiter correctement le cas du potassium. Il n'est pas évident qu'il soit légitime d'augmenter le nombre d'états simplement excités par rapport auxquels on orthogonalise : il faudrait vraisemblablement traiter la dynamique à grande distance avec un modèle plus élaboré (résoudre les équations couplées).

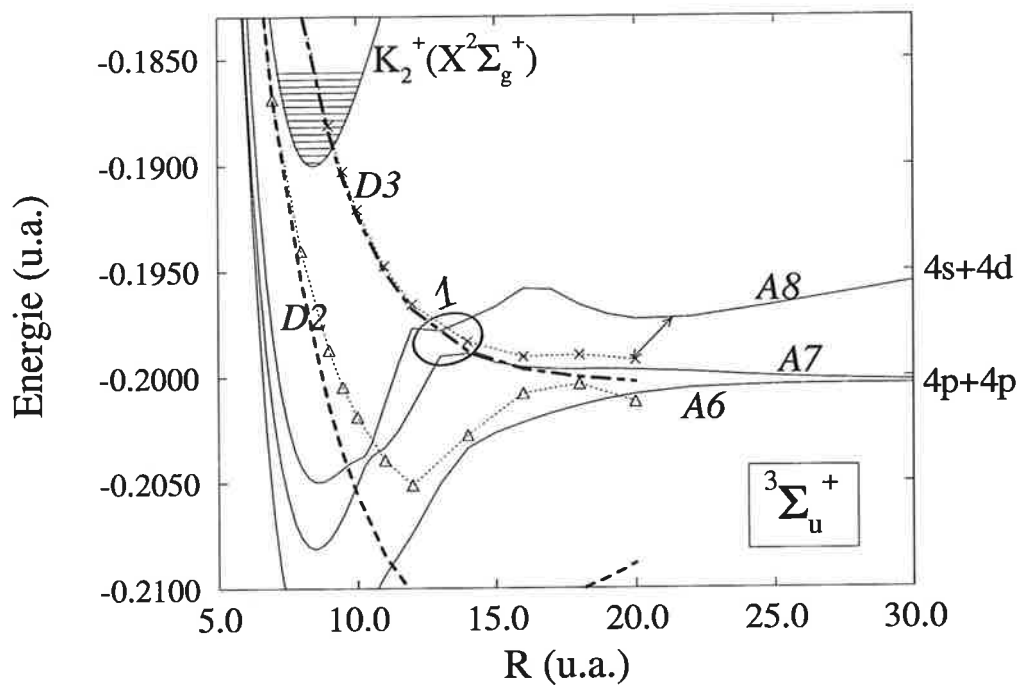
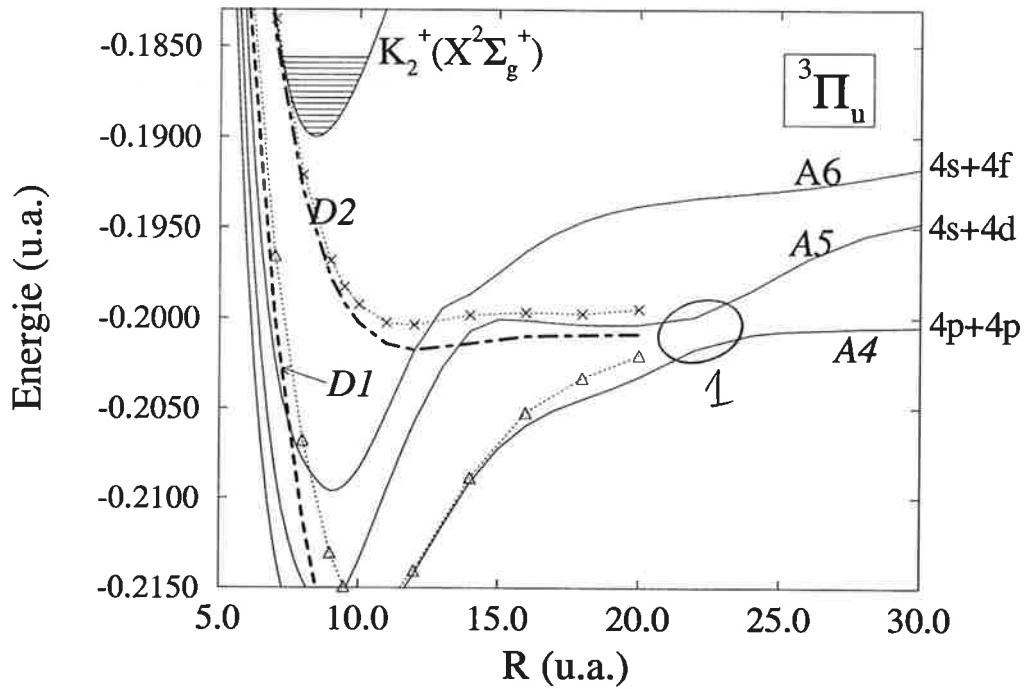
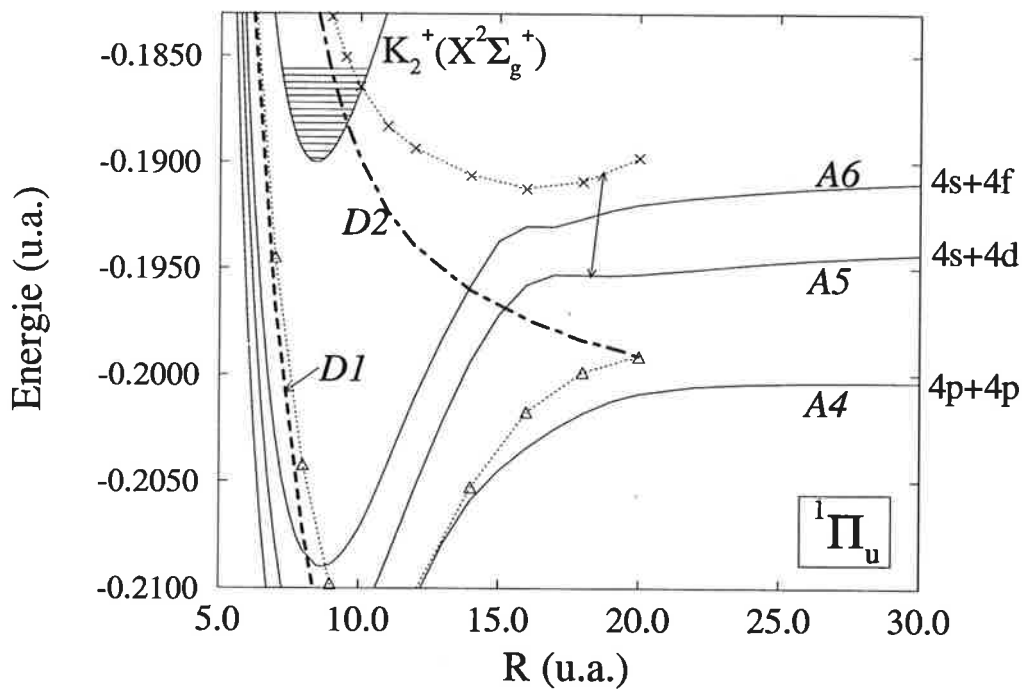


Figure 8.6: Les courbes de potentiel adiabatiques \mathcal{A}_n , la courbe diabatique doublement excitée ($DIAB - A$) de l'état autoionisant $\mathcal{D}pi$ tracée en point-tiré (trait épais) et la courbe $DIAB - D$ correspondante représentée avec des croix. Est aussi tracée, en ligne brisée (trait épais), la courbe doublement excitée $DIAB - A$ dont la transformée $DIAB - D$ (courbe avec des triangles) se corrèle adiabatiquement et correctement à l'asymptote $4p + 4p$. Symétrie ${}^3\Sigma_u^+$.

Figure 8.7: Comme la Figure 8.6, symétrie $^3\Pi_u$ Figure 8.8: Comme la Figure 8.6, symétrie $^1\Pi_u$

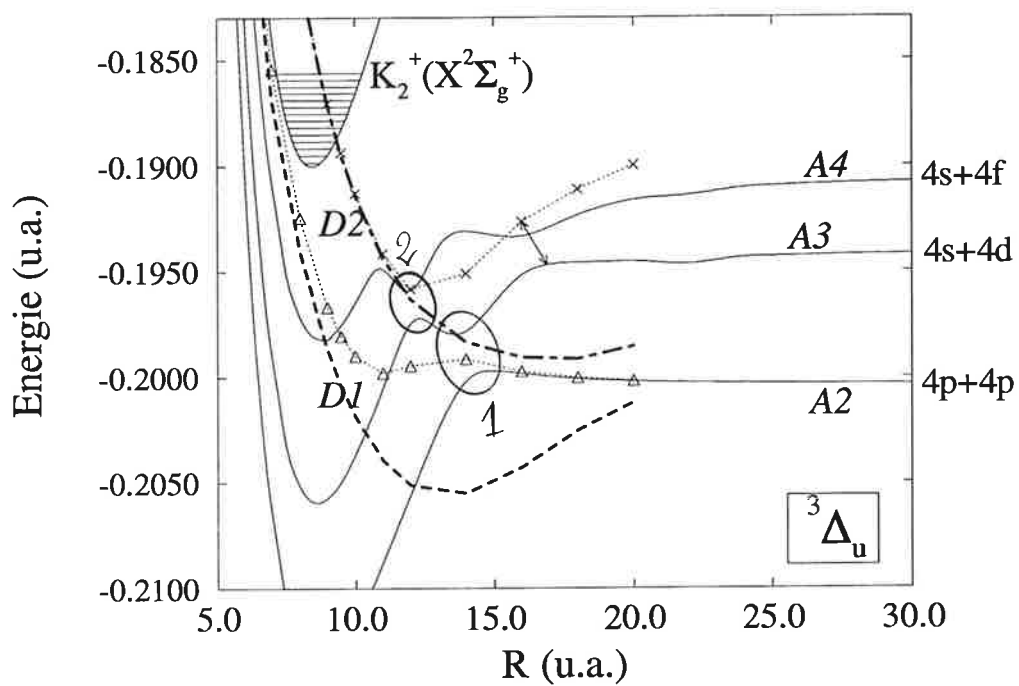


Figure 8.9: Comme la Figure 8.6, symétrie $^3\Delta_u$

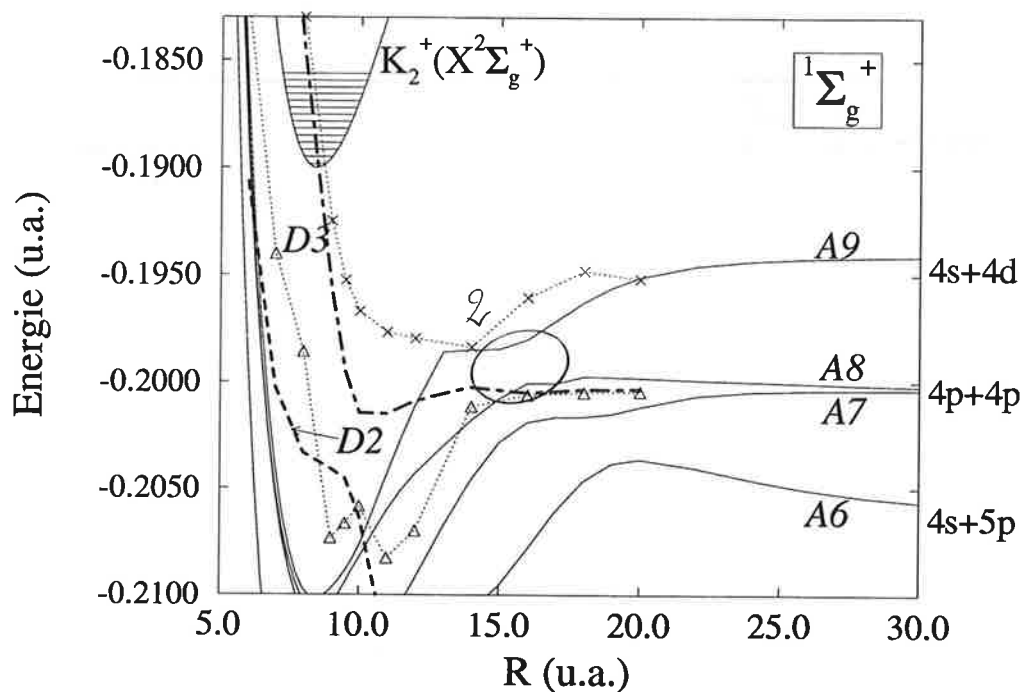


Figure 8.10: Comme la Figure 8.6, symétrie $1\Sigma_g^+$

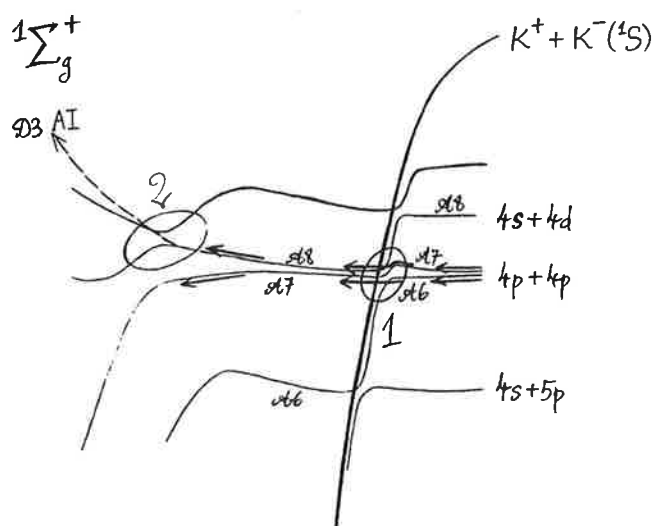


Figure 8.11: La présence de l'état ionique dans la symétrie $1\Sigma_g^+$ perturbe les courbes adiabatiques à grande distance internucléaire. Il en résulte leur changement de nomenclature.

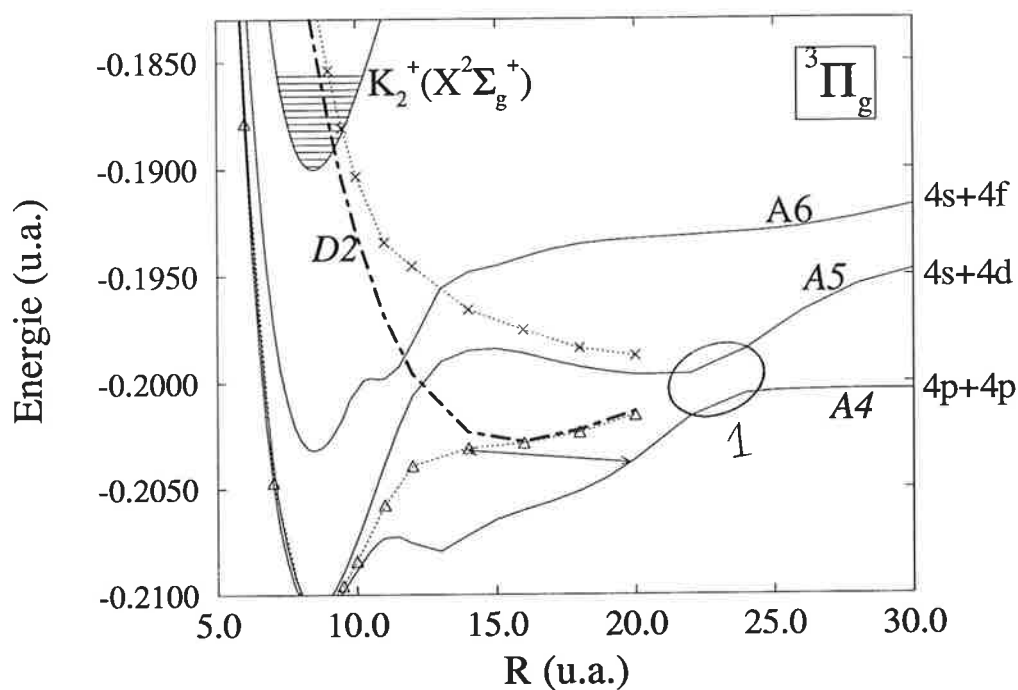


Figure 8.12: Comme la Figure 8.6, symétrie $^3\Pi_g$. La courbe $D1$ ($DIAB-A$) n'est pas visible sur la figure.

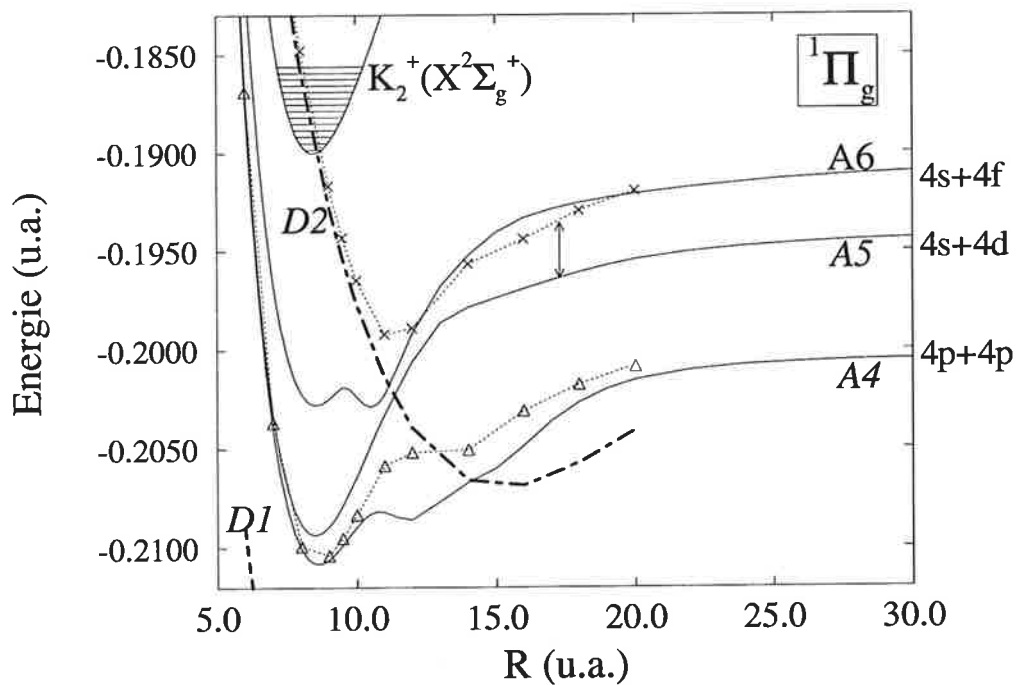
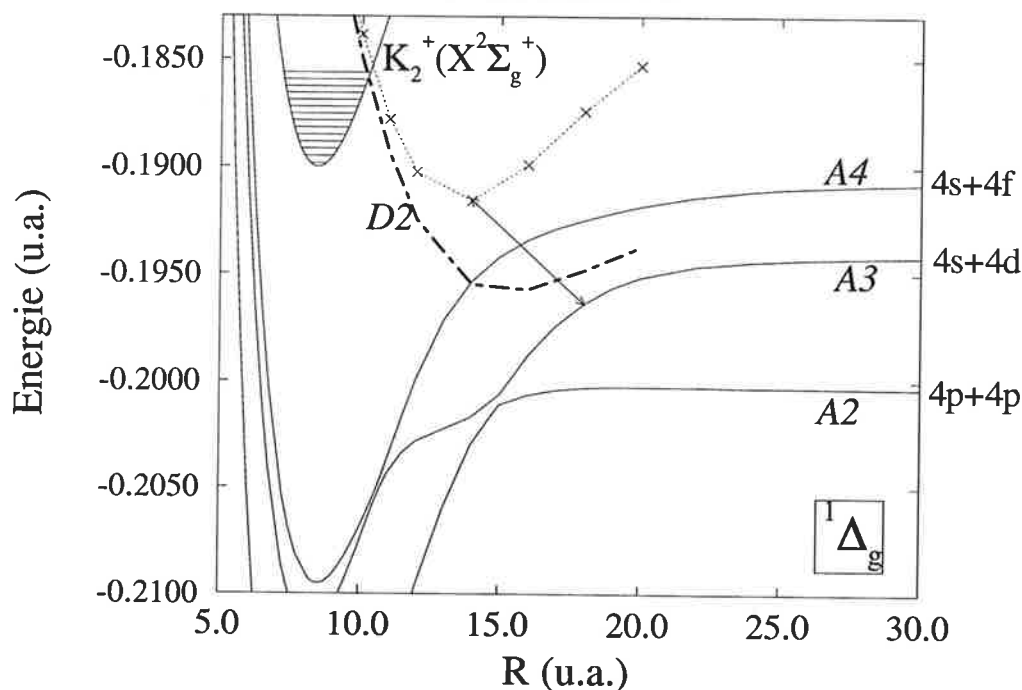


Figure 8.13: Comme la Figure 8.6, symétrie $^1\Pi_g$

Figure 8.14: Comme la Figure 8.6, symétrie $^1\Delta_g$

8.2.2 La molécule K_2 se comporte-t-elle comme une molécule de Rydberg aux courtes distances internucléaires ?

Pour voir si le modèle de Rydberg a un sens pour la molécule K_2 , au moins pour de courtes distances internucléaires, et pour se réaliser comment les états doublement excités autoionisants Dpi interagissent avec les états simplement excités, nous analysons les nombres quantiques effectifs $n^*(R)$ et les éléments de matrice normalisés de l'interaction électronique $n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,p}(R)$. Ces nombres ont été obtenus par notre groupe en même temps que les courbes de potentiel de K_2 . Nous les présentons dans les tableaux 8.2, 8.6, 8.10, 8.14 et 8.4, 8.8, 8.12, 8.16. Pour identifier les différents états d'une série de Rydberg donnée et nommer les différentes séries par s , p , d , f , etc., nous avons procédé de la même façon que pour Na_2 . Nous avons ensuite effectué la moyenne du défaut quantique $\mu(R)$, déduit de $n^*(R)$, et de l'interaction électronique normalisée sur les premiers états de Rydberg représentés sur les tableaux de n^* (8.2, 8.6, 8.10, 8.14) et de $n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,p}$ (8.4, 8.8, 8.12, 8.16). Nous présentons les résultats pour les symétries u dans les tableaux 8.3, 8.7, 8.11, 8.15 et 8.5, 8.9, 8.13, 8.17, avec l'écart quadratique moyen (E.Q.M.) correspondant.

K_2 symétrie $^3\Sigma_u^+$

R (u.a.)	$2p$	$3p$	$4f$	$4p$	$5f$
6.0	2.057	3.218	3.791	4.265	4.775
7.0	2.077	3.224	3.763	4.277	4.759
8.0	2.071	3.209	3.729	4.273	4.740
9.0	2.051	3.180	3.695	4.259	4.723
10.0	2.023	3.141	3.666	4.239	4.709
11.0	1.992	3.098	3.642	4.217	4.699
12.0	1.959	3.056	3.623	4.195	4.694
14.0	1.896	2.986	3.601	4.160	4.693

Tableau 8.2: Le nombre quantique effectif $n^*(R)$.

R (u.a.)	série p		série f	
	$\langle\mu\rangle$	E.Q.M.	$\langle\mu\rangle$	E.Q.M.
6.0	-.242	.024	.217	.008
7.0	-.251	.027	.239	.002
8.0	-.241	.032	.266	.006
9.0	-.220	.040	.291	.014
10.0	-.190	.049	.313	.022
11.0	-.158	.060	.330	.029
12.0	-.126	.070	.342	.035
14.0	-.073	.087	.353	.046

Tableau 8.3: Le défaut quantique moyen $\langle\mu(R)\rangle$.

R (u.a.)	$2p$	$3p$	$4f$	$4p$	$5f$
6.0	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000
7.0	.0141	.0114	.0092	-.0101	.0087
8.0	.0159	-.0072	.0040	-.0067	.0027
9.0	-.0165	-.0031	.0001	-.0037	.0016
10.0	.0160	-.0001	.0021	-.0020	.0041
11.0	.0147	.0019	-.0026	-.0015	-.0051
12.0	.0125	-.0019	-.0018	.0018	-.0052
14.0	.0004	-.0172	-.0037	.0068	-.0055

Tableau 8.4: L'interaction électronique normalisée $n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,3}(R)$.

R (u.a.)	série p		série f	
	$\langle \nu^{3/2}\mathcal{V}_{n,3} \rangle$	E.Q.M.	$\langle \nu^{3/2}\mathcal{V}_{n,3} \rangle$	E.Q.M.
6.0	.0000	.0000	.0000	.0000
7.0	.0108	.0006	.0090	.0003
8.0	.0070	.0003	.0033	.0006
9.0	.0034	.0003	.0008	.0008
10.0	.0011	.0009	.0031	.0010
11.0	.0017	.0002	.0038	.0013
12.0	.0018	.0001	.0035	.0017
14.0	.0120	.0052	.0046	.0009

Tableau 8.5: Valeur moyenne de l'interaction électronique normalisée $\langle n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,3} \rangle$.

K_2 symétrie $^3\Pi_u$

R (u.a.)	$2p$	$3p$	$4f$	$4p$	$5f$
6.0	2.139	3.132	3.745	4.156	4.757
7.0	2.232	3.227	3.771	4.240	4.802
8.0	2.310	3.304	3.767	4.313	4.809
9.0	2.374	3.368	3.754	4.377	4.807
10.0	2.428	3.424	3.740	4.436	4.808
11.0	2.474	3.473	3.728	4.489	4.812
12.0	2.513	3.517	3.720	4.538	4.822
14.0	2.577	3.586	3.718	4.622	4.853

Tableau 8.6: Le nombre quantique effectif $n^*(R)$.

R (u.a.)	série p		série f	
	$\langle \mu \rangle$	E.Q.M.	$\langle \mu \rangle$	E.Q.M.
6.0	-.142	.010	.249	.006
7.0	-.233	.005	.214	.016
8.0	-.309	.004	.212	.021
9.0	-.373	.004	.220	.027
10.0	-.429	.005	.226	.034
11.0	-.479	.007	.230	.042
12.0	-.523	.011	.229	.051
14.0	-.595	.019	.215	.068

Tableau 8.7: Le défaut quantique moyen $\langle \mu(R) \rangle$.

R (u.a.)	$2p$	$3p$	$4f$	$4p$	$5f$
6.0	-.0120	-.0268	.0447	.0127	-.0439
7.0	-.0156	.0247	-.0359	.0149	.0334
8.0	-.0167	-.0249	.0294	-.0163	-.0252
9.0	-.0161	.0263	-.0251	.0177	-.0195
10.0	.0141	-.0287	.0228	.0193	-.0157
11.0	-.0111	-.0320	-.0214	-.0210	-.0128
12.0	-.0075	-.0360	.0195	-.0225	-.0097
14.0	.0007	.0420	-.0091	.0224	-.0016

Tableau 8.8: L'interaction électronique normalisée $n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,2}(R)$.

R (u.a.)	série p		série f	
	$\langle \nu^{3/2}\mathcal{V}_{n,2} \rangle$	E.Q.M.	$\langle \nu^{3/2}\mathcal{V}_{n,2} \rangle$	E.Q.M.
6.0	.0172	.0068	.0443	.0004
7.0	.0184	.0045	.0346	.0013
8.0	.0193	.0040	.0273	.0021
9.0	.0200	.0045	.0223	.0028
10.0	.0207	.0060	.0193	.0036
11.0	.0214	.0085	.0171	.0043
12.0	.0220	.0117	.0146	.0049
14.0	.0217	.0168	.0053	.0038

Tableau 8.9: Valeur moyenne de l'interaction électronique normalisée $\langle n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,2} \rangle$.

 K_2 symétrie $^1\Pi_u$

R (u.a.)	$2p$	$3p$	$4f$	$4p$	$5f$
6.0	2.639	3.619	3.886	4.645	4.892
7.0	2.679	3.666	3.879	4.717	4.890
8.0	2.726	3.712	3.869	4.788	4.881
9.0	2.773	3.751	3.867	4.858	4.875
10.0	2.818	3.776	3.878	4.870	4.931
11.0	2.861	3.787	3.902	4.870	5.005
12.0	2.902	3.793	3.931	4.871	5.084
14.0	2.978	3.803	3.984	4.874	5.262

Tableau 8.10: Le nombre quantique effectif $n^*(R)$.

R (u.a.)	série p		série f	
	$\langle\mu\rangle$	E.Q.M.	$\langle\mu\rangle$	E.Q.M.
6.0	-.634	.011	.111	.003
7.0	-.687	.022	.116	.006
8.0	-.742	.033	.125	.006
9.0	-.794	.046	.129	.004
10.0	-.821	.038	.096	.027
11.0	-.839	.037	.047	.052
12.0	-.855	.046	-.008	.077
14.0	-.885	.072	-.123	.139

Tableau 8.11: Le défaut quantique moyen $\langle\mu(R)\rangle$.

	$2p$	$3p$	$4f$	$4p$	$5f$
6.0	.0410	.0518	-.0131	.0639	.0043
7.0	-.0297	.0365	-.0102	-.0465	.0034
8.0	.0312	.0100	-.0677	-.0151	-.0664
9.0	.0324	-.0248	-.0674	-.0024	.0685
10.0	-.0324	.0422	-.0620	-.0660	-.0188
11.0	.0321	-.0553	.0547	.0656	.0167
12.0	-.0316	-.0623	-.0500	.0631	.0173
14.0	.0315	.0688	.0430	.0546	.0199

Tableau 8.12: L'interaction électronique normalisée $n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,2}(R)$.

R (u.a.)	série p		série f	
	$\langle \nu^{3/2} \mathcal{V}_{n,2} \rangle$	E.Q.M.	$\langle \nu^{3/2} \mathcal{V}_{n,2} \rangle$	E.Q.M.
6.0	.0522	.0094	.0087	.0044
7.0	.0376	.0069	.0068	.0034
8.0	.0187	.0090	.0671	.0007
9.0	.0199	.0127	.0679	.0005
10.0	.0469	.0141	.0404	.0216
11.0	.0510	.0140	.0357	.0190
12.0	.0523	.0146	.0336	.0163
14.0	.0516	.0154	.0315	.0115

Tableau 8.13: Valeur moyenne de l'interaction électronique normalisée $\langle n^{*3/2} \mathcal{V}_{n,2} \rangle$.

K_2 symétrie $^3\Delta_u$

R (u.a.)	$4f$	$5f$
6.0	3.946	4.921
7.0	3.948	4.926
8.0	3.948	4.928
9.0	3.947	4.927
10.0	3.946	4.926
11.0	3.945	4.927
12.0	3.945	4.928
14.0	3.951	4.938

Tableau 8.14: Le nombre quantique effectif $n^*(R)$.

R (u.a.)	série f	
	$\langle \mu \rangle$	E.Q.M.
6.0	.067	.013
7.0	.063	.011
8.0	.062	.010
9.0	.063	.010
10.0	.064	.010
11.0	.064	.009
12.0	.064	.009
14.0	.056	.007

Tableau 8.15: Le défaut quantique moyen $\langle \mu(R) \rangle$.

R (u.a.)	$4f$	$5f$
6.0	.0000	.0000
7.0	.0000	.0000
8.0	-.0111	-.0116
9.0	-.0122	.0111
10.0	.0131	-.0102
11.0	.0142	.0096
12.0	-.0159	-.0097
14.0	-.0221	-.0125

Tableau 8.16: L'interaction électronique normalisée $n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,2}(R)$.

R (u.a.)	série f	
	$\langle \nu^{3/2}\mathcal{V}_{n,2} \rangle$	E.Q.M.
6.0	.0000	.0000
7.0	.0000	.0000
8.0	.0114	.0003
9.0	.0116	.0006
10.0	.0117	.0014
11.0	.0119	.0023
12.0	.0128	.0031
14.0	.0173	.0048

Tableau 8.17: Valeur moyenne de l'interaction électronique normalisée $\langle n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,2} \rangle$.

Des tableaux 8.2–8.17, nous concluons que pour la plupart des symétries le dimère K_2 est étonnamment bien représenté par une molécule de Rydberg pour des distances internucléaires inférieures à 10–11 u.a. : les différents états d'une série de Rydberg donnée ont un défaut quantique μ voisin, donnant un faible écart quadratique moyen quand on effectue la moyenne $\langle \mu(R) \rangle$. Au-delà de 10–11 u.a. la molécule s'écarte visiblement de son comportement de Rydberg et on s'y attendait, car le modèle à un centre devient irréaliste avec l'extension du coeur moléculaire. Pour comparer les valeurs de l'interaction électronique normalisée avec les valeurs équivalentes de Na_2 , nous considérons pour les deux molécules et pour chaque symétrie la série de Rydberg qui interagit le plus fortement avec l'état doublement excité autoionisant. Pour $^3\Sigma_u^+$, la valeur de $\langle n^{*3/2} \mathcal{V}_{n,3} \rangle$ est d'un ordre de grandeur plus petite que celle correspondant à Na_2 et pour $^3\Delta_u$, $\langle n^{*3/2} \mathcal{V}_{n,2} \rangle$ est quatre fois plus petite pour K_2 . Pour les deux autres symétries que nous avons présentées : $^3\Pi_u$ et $^1\Pi_u$, l'interaction électronique réduite est du même ordre de grandeur pour les deux molécules considérées.

8.2.3 Mécanismes de peuplement des états autoionisants

La réaction d'IA que nous étudions ici présente une différence fondamentale par rapport au problème du sodium dans la mesure où l'on ne sait pas corréliser les états autoionisants de la molécule K_2 aux limites de dissociation au-dessus de $4p + 4p$. En effet, la méthode *DIAB-D* n'a pas été construite pour cela. Nous rappelons que son but est d'assurer la dissociation correcte des états diabatiques jusqu'à $4p + 4p$ en les 'adiabatisant'. Puisqu'on détecte des ions K_2^+ dans une expérience qui peuple l'état initial $K(4^2P_{3/2}) + K(4^2P_{3/2})$, il est certain que ce flux asymptotique passe dans la zone interne sur les états de K_2 qui participent à son autoionisation. Quels sont alors les mécanismes de population ? Inspirés de la réaction d'énergie pooling et surtout du problème de perte de flux dans la zone externe dans l'IA entre atomes Na , nous nous dirigeons vers la recherche de croisements évités entre la courbe de potentiel adiabatique corrélée à l'asymptote peuplée $4p + 4p$, que nous appellerons $\mathcal{A}(4p)$, et la courbe située au-dessus qui sera notée $\mathcal{A}(4d)$. Si le couplage radial est localement efficace, on peut passer sur la courbe supérieure par transition non-adiabatique et on regarde si le flux se transfère vers l'état autoionisant. Nous constatons sur les Figures 8.6–8.14 qu'il existe deux types de croisements évités.

Ceux qui apparaissent à courte distance internucléaire ($R < 14$ u.a.) représente en fait la trace de l'état doublement excité autoionisant $\mathcal{D}pi$ et donc, dans l'image diabatique, son interaction avec les états de Rydberg les plus bas. Puisque les courbes de potentiel diabatiques correspondantes se croisent à une distance internucléaire limite ($R = 11-12$

u.a.) pour la validité du modèle de Rydberg, il convient mieux de traiter ces interactions dans le représentation adiabatique, à l'image de croisements évités.

Les croisements évités du second type sont ceux occasionnés à grande distance internucléaire par la présence d'états ioniques se dissociant vers la configuration $K^+ + K^-$. Ce phénomène a déjà été rencontré dans le cas de Na_2 . De même que pour l'ion Na^- , il existe une résonance de K^- dans l'état 3P . Les symétries $^3\Pi_u$ et $^3\Pi_g$ attirent donc particulièrement notre attention, autant que la symétrie $^1\Sigma_g^+$ pour laquelle l'état ionique correspond à l'état fondamental 1S de l'anion K^- .

Nous allons maintenant examiner symétrie par symétrie, en commençant par $^3\Sigma_u^+$. On constate sur la Figure 8.6 que les courbes adiabatiques $\mathcal{A}(4p) = \mathcal{A}7$ et $\mathcal{A}(4d) = \mathcal{A}8$ présentent un croisement évité (noté 1) à $R \approx 14$ u.a.. Si le système, suivant initialement la courbe $\mathcal{A}7$, passe par transition non-adiabatique sur la courbe $\mathcal{A}8$, nous *supposons peupler* l'état autoionisant $\mathcal{D}3$ en utilisant l'argument que l'état en-dessous, $\mathcal{D}2$, est corrélée par la méthode *DIAB-D* à l'état $\mathcal{A}7$ pour établir la correspondance entre $\mathcal{D}3$ et $\mathcal{A}8$.

Ce mécanisme de peuplement existe aussi pour la symétrie $^3\Delta_u$ (Figure 8.9) pour laquelle le pseudocroisement (1) est situé à $R \approx 14.5$ u.a.; $\mathcal{A}(4p) = \mathcal{A}2$, $\mathcal{A}(4d) = \mathcal{A}3$ et l'état autoionisant est $\mathcal{D}2$. Dans notre hypothèse, il est corrélé à l'état adiabatique $\mathcal{A}3$. Mais pour cette symétrie, un second croisement évité (2) est manifeste à $R \approx 12$ u.a., concernant les courbes $\mathcal{A}3$ et $\mathcal{A}4$ et représentant toujours la trace de l'état $\mathcal{D}2$. Au contraire, il s'agit là d'une fuite de population vers l'état de Rydberg impliqué dans ce pseudocroisement.

Pour les symétries $^3\Pi_u$ et $^3\Pi_g$, comme on s'y attendait, la trace de l'état ionique est bien visible à grande distance internucléaire. Le croisement évité (1) qui lui est dû se situe à $R \approx 23$ u.a. pour $^3\Pi_u$ et à $R \approx 24$ u.a. pour $^3\Pi_g$ et implique les courbes adiabatiques $\mathcal{A}4$ et $\mathcal{A}5$, respectivement corrélées à $4p + 4p$ et $4s + 4d$. Comme ce croisement évité est marqué, il est probable que le flux initial venant de l'asymptote $4p + 4p$ passe sur la courbe $\mathcal{A}5$. Si cela est réalisé, nous considérons que l'état autoionisant $\mathcal{D}2$ est peuplé dans l'hypothèse de la correspondance $\mathcal{D}2 - \mathcal{A}5$ soutenue par la validité de la procédure *DIAB-D* qui assure la corrélation adiabatique de l'état $\mathcal{D}1$ à la limite de dissociation $4p + 4p$. A courte distance internucléaire ($R < 15$ u.a.) l'état autoionisant $\mathcal{D}2$ traverse un croisement évité (2) qui représente son interaction avec un état de Rydberg de basse énergie vers lequel une fuite du flux autoionisant est probable.

La symétrie $^1\Sigma_g^+$ mérite un examen plus fin (Fig. 8.11). Le croisement évité noté 1 sur la figure et concernant les trois courbes adiabatiques $\mathcal{A}6$, $\mathcal{A}7$ et $\mathcal{A}8$ a pour cause la présence de l'état ionique se dissociant vers $K^+ + K^- (^1S)$. La courbe ionique repousse vers plus bas les courbes adiabatiques citées, ce qui a pour effet un changement de 'nomenclature' à plus courte distance internucléaire. Le croisement évité 1 entre $\mathcal{A}7$ et $\mathcal{A}8$ est tellement diabatique

que quasiment toute la fraction de flux asymptotique $4p + 4p$'s'écoulant' initialement sur la courbe $\mathcal{A}7$ passe vers l'état $\mathcal{A}8$ qui est alors considéré comme étant peuplé directement de $4p + 4p$. L'hypothèse de la correspondance $\mathcal{A}8 - \mathcal{D}3$ que nous faisons en vertu de la procédure *DIAB-D* permet de peupler l'état autoionisant $\mathcal{D}3$ dans les conditions décrites ci-dessus. Mais le croisement évité à courte distance internucléaire, noté 2 sur la figure 8.11, entre l'état $\mathcal{A}8$ et l'état suivant, traduit l'interaction de l'état $\mathcal{D}3$ avec un état de Rydberg vers lequel le transfert d'une fraction du flux provenant de l'état $\mathcal{A}8$ est probable. Cela représente donc une perte de flux pour l'autoionisation moléculaire.

Les autres symétries qui ne sont pas citées ne sont pas peuplées car elles ne présentent pas de croisement évité favorable. Elles ne seront pas considérées dans la suite. En conclusion, parmi les états doublement excités dont la courbe croise celle de l'ion moléculaire, seuls quatre bénéficient d'un mécanisme de peuplement, ils sont de symétries $^3\Sigma_u^+$, $^3\Delta_u$, $^3\Pi_u$ et $^3\Pi_g$.

8.3 Estimation des transferts de flux impliqués dans l'autoionisation moléculaire

Dans la section précédente, nous avons indiqué, pour chaque symétrie, la correspondance entre l'état diabatique autoionisant $\mathcal{D}pi$ et l'état adiabatique $\mathcal{A}ni(4d)$ ayant pour asymptote $4s + 4d$. Rappelons que cette corrélation est une hypothèse de notre modèle, que nous avons justifiée dans le paragraphe 8.2.1. Nous allons nous placer dans la représentation adiabatique pour traiter les croisements évités impliquant la courbe de potentiel $\mathcal{A}ni(4d)$. Ils sont notés 1 (1 et 2 pour certaines symétries) sur les Figures 8.6–8.14 et nous avons précisé précédemment qu'ils contribuaient au peuplement des états autoionisants ou représentaient des fuites de population pour le processus d'ionisation. Comme dans le cas de Na_2 , nous utilisons le modèle simple de Landau-Zener pour évaluer le transfert de population induit par la transition non-adiabatique à chaque croisement évité. Nous calculons la probabilité $P_{adiab,i}^{(LZ)}(b; E)$ ($i = 1, 2$) correspondante en fonction de l'énergie de collision asymptotique E et du paramètre d'impact b . Les résultats sont présentés dans les Tableaux 8.18-8.25.

Ces tableaux montrent que le transfert du flux asymptotique $4p + 4p$ vers la courbe adiabatique $\mathcal{A}ni(4d)$ est très efficace pour la symétrie $^3\Sigma_u^+$ et l'est un peu moins pour $^3\Delta_u$, surtout à énergie de collision élevée. Pour les autres symétries, la probabilité de ce transfert est très faible. Nous en concluons que l'état autoionisant sera efficacement peuplé à partir de $4p + 4p$ pour les deux symétries citées et que celles-ci vont contribuer principalement à la réaction d'IA entre atomes $K(4^2P_{3/2})$.

E(meV) / b(u.a.)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
300.0	.5413	.5401	.5365	.5303	.5211	.5084	.4912	.4679	.4361	.3908
400.0	.5965	.5955	.5923	.5869	.5788	.5677	.5527	.5325	.5050	.4662
500.0	.6347	.6337	.6309	.6259	.6187	.6086	.5950	.5768	.5521	.5172
600.0	.6632	.6623	.6597	.6551	.6484	.6391	.6266	.6098	.5870	.5550
700.0	.6856	.6848	.6823	.6781	.6718	.6631	.6514	.6357	.6144	.5845
800.0	.7039	.7031	.7008	.6968	.6908	.6826	.6716	.6567	.6367	.6085
900.0	.7192	.7185	.7162	.7124	.7068	.6989	.6884	.6743	.6552	.6285
1000.0	.7322	.7315	.7294	.7257	.7203	.7129	.7028	.6893	.6711	.6456
1100.0	.7435	.7429	.7408	.7373	.7321	.7249	.7153	.7023	.6848	.6603
1200.0	.7534	.7528	.7508	.7474	.7424	.7355	.7262	.7138	.6969	.6733

Tableau 8.18: La probabilité de transition non-adiabatique $P_{adiab,1}^{(LZ)}(b; E)$ au croisement évité 1, en fonction du paramètre d'impact b et de l'énergie de collision initiale E . Symétrie ${}^3\Sigma_u^+$.

E(meV) / b(u.a.)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
300.0	.0191	.0191	.0189	.0185	.0180	.0173	.0165	.0156	.0146	.0134
400.0	.0322	.0321	.0318	.0312	.0305	.0295	.0283	.0270	.0254	.0236
500.0	.0461	.0459	.0455	.0448	.0438	.0426	.0411	.0393	.0372	.0349
600.0	.0600	.0599	.0594	.0585	.0574	.0559	.0540	.0519	.0494	.0465
700.0	.0738	.0736	.0731	.0721	.0708	.0691	.0669	.0644	.0615	.0582
800.0	.0872	.0870	.0864	.0853	.0839	.0819	.0796	.0768	.0735	.0698
900.0	.1002	.1000	.0993	.0981	.0965	.0944	.0919	.0888	.0853	.0812
1000.0	.1126	.1124	.1117	.1104	.1087	.1065	.1038	.1005	.0967	.0923
1100.0	.1246	.1244	.1236	.1223	.1205	.1181	.1152	.1117	.1077	.1030
1200.0	.1361	.1358	.1350	.1337	.1318	.1293	.1262	.1226	.1183	.1134

Tableau 8.19: $P_{adiab,1}^{(LZ)}(b; E); {}^3\Pi_u$.

E(meV) / b(u.a.)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
300.0	.0496	.0492	.0480	.0460	.0432	.0396	.0352	.0301	.0244	.0182
400.0	.0767	.0762	.0746	.0720	.0683	.0636	.0577	.0507	.0427	.0337
500.0	.1024	.1018	.0999	.0969	.0925	.0869	.0799	.0714	.0615	.0501
600.0	.1262	.1255	.1235	.1201	.1152	.1089	.1010	.0914	.0799	.0666
700.0	.1481	.1474	.1452	.1415	.1363	.1294	.1208	.1103	.0976	.0827
800.0	.1684	.1676	.1653	.1614	.1559	.1486	.1394	.1281	.1144	.0982
900.0	.1871	.1863	.1839	.1798	.1740	.1664	.1567	.1448	.1303	.1130
1000.0	.2044	.2036	.2011	.1969	.1909	.1830	.1730	.1605	.1454	.1271
1100.0	.2205	.2197	.2171	.2129	.2067	.1986	.1882	.1753	.1596	.1405
1200.0	.2356	.2347	.2321	.2277	.2215	.2131	.2025	.1893	.1731	.1533

Tableau 8.20: $P_{adiab,2}^{(LZ)}(b; E); {}^3\Pi_u$.

E(meV) / b(u.a.)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
300.0	.1275	.1267	.1244	.1205	.1150	.1077	.0986	.0875	.0743	.0588
400.0	.1743	.1734	.1708	.1665	.1603	.1521	.1416	.1288	.1131	.0944
500.0	.2135	.2126	.2099	.2053	.1987	.1899	.1787	.1648	.1476	.1267
600.0	.2470	.2461	.2433	.2385	.2317	.2225	.2108	.1962	.1781	.1558
700.0	.2760	.2750	.2722	.2673	.2603	.2510	.2390	.2239	.2051	.1818
800.0	.3014	.3004	.2976	.2927	.2856	.2761	.2639	.2486	.2294	.2053
900.0	.3240	.3230	.3201	.3152	.3081	.2985	.2862	.2707	.2512	.2267
1000.0	.3442	.3432	.3403	.3354	.3283	.3187	.3063	.2907	.2710	.2461
1100.0	.3625	.3615	.3586	.3537	.3466	.3370	.3246	.3089	.2891	.2640
1200.0	.3791	.3781	.3753	.3703	.3632	.3537	.3413	.3256	.3057	.2804

Tableau 8.21: $P_{adiab,1}^{(LZ)}(b; E); {}^3\Delta_u$.

E(meV) / b(u.a.)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
300.0	.3874	.3855	.3795	.3692	.3536	.3315	.3005	.2565	.1911	.0863
400.0	.4625	.4609	.4558	.4469	.4337	.4150	.3890	.3524	.2989	.2142
500.0	.5135	.5121	.5075	.4996	.4878	.4711	.4480	.4158	.3691	.2962
600.0	.5514	.5500	.5458	.5386	.5277	.5125	.4914	.4620	.4198	.3546
700.0	.5810	.5797	.5758	.5690	.5590	.5447	.5251	.4979	.4589	.3990
800.0	.6050	.6038	.6002	.5938	.5843	.5709	.5525	.5269	.4903	.4345
900.0	.6251	.6240	.6205	.6144	.6054	.5927	.5752	.5510	.5164	.4638
1000.0	.6422	.6412	.6378	.6320	.6234	.6113	.5946	.5715	.5385	.4885
1100.0	.6571	.6560	.6528	.6473	.6390	.6274	.6113	.5892	.5576	.5098
1200.0	.6701	.6691	.6660	.6607	.6527	.6415	.6260	.6047	.5743	.5284

Tableau 8.22: $P_{adiab,2}^{(LZ)}(b; E); {}^3\Delta_u$.

E(meV) / b(u.a.)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
300.0	.0036	.0035	.0034	.0032	.0029	.0026	.0022	.0018	.0013	.0009
400.0	.0081	.0080	.0078	.0074	.0068	.0061	.0054	.0045	.0036	.0026
500.0	.0139	.0138	.0134	.0128	.0120	.0109	.0097	.0083	.0068	.0053
600.0	.0206	.0204	.0199	.0191	.0180	.0166	.0149	.0130	.0108	.0086
700.0	.0278	.0276	.0270	.0260	.0246	.0228	.0207	.0182	.0155	.0125
800.0	.0354	.0352	.0344	.0332	.0316	.0294	.0269	.0239	.0206	.0169
900.0	.0431	.0429	.0420	.0407	.0387	.0363	.0333	.0299	.0259	.0216
1000.0	.0509	.0506	.0497	.0482	.0460	.0433	.0399	.0360	.0315	.0265
1100.0	.0587	.0584	.0574	.0557	.0533	.0503	.0466	.0422	.0372	.0316
1200.0	.0664	.0661	.0650	.0632	.0606	.0573	.0533	.0485	.0430	.0368

Tableau 8.23: $P_{adiab,2}^{(LZ)}(b; E); {}^1\Sigma_g^+$.

E(meV) / b(u.a.)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
300.0	.0461	.0460	.0456	.0449	.0439	.0427	.0412	.0394	.0374	.0351
400.0	.0702	.0700	.0695	.0686	.0673	.0657	.0637	.0613	.0586	.0555
500.0	.0933	.0931	.0925	.0914	.0899	.0880	.0856	.0828	.0795	.0757
600.0	.1150	.1148	.1141	.1129	.1112	.1090	.1063	.1031	.0994	.0951
700.0	.1352	.1350	.1342	.1329	.1311	.1287	.1258	.1223	.1182	.1135
800.0	.1541	.1538	.1530	.1516	.1496	.1471	.1440	.1403	.1359	.1308
900.0	.1716	.1713	.1705	.1690	.1670	.1643	.1610	.1571	.1525	.1471
1000.0	.1880	.1877	.1868	.1853	.1831	.1804	.1770	.1729	.1680	.1625
1100.0	.2033	.2030	.2021	.2005	.1983	.1955	.1919	.1877	.1827	.1769
1200.0	.2176	.2173	.2164	.2148	.2125	.2096	.2060	.2016	.1965	.1905

Tableau 8.24: $P_{adiab,1}^{(LZ)}(b; E); {}^3\Pi_g$.

E(meV) / b(u.a.)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
300.0	.0308	.0304	.0292	.0271	.0242	.0207	.0165	.0119	.0073	.0032
400.0	.0515	.0509	.0492	.0463	.0423	.0371	.0308	.0237	.0160	.0084
500.0	.0722	.0715	.0694	.0658	.0608	.0543	.0463	.0369	.0264	.0154
600.0	.0921	.0913	.0889	.0848	.0789	.0714	.0619	.0507	.0377	.0234
700.0	.1110	.1101	.1074	.1029	.0964	.0879	.0773	.0644	.0492	.0321
800.0	.1287	.1278	.1249	.1200	.1130	.1038	.0921	.0778	.0608	.0411
900.0	.1455	.1444	.1414	.1362	.1287	.1189	.1064	.0909	.0722	.0502
1000.0	.1612	.1601	.1569	.1515	.1436	.1333	.1200	.1035	.0834	.0593
1100.0	.1759	.1748	.1715	.1659	.1577	.1469	.1330	.1156	.0943	.0684
1200.0	.1899	.1887	.1853	.1795	.1711	.1599	.1455	.1273	.1048	.0773

Tableau 8.25: $P_{adiab,2}^{(LZ)}(b; E); {}^3\Pi_g$.

Par ailleurs, toujours avec la formule de Landau-Zener, nous estimons la perte de flux pour l'autoionisation de K_2 que représente le transfert de population vers les états de Rydberg lors du multi-croisement de la courbe doublement excitée des états autoionisants avec des courbes de Rydberg. La probabilité de rester sur l'état autoionisant après un croisement sera notée $P_{l,n}^{(LZ)}(b; E)$. Nous n'en présentons pas les valeurs mais nous notons que la symétrie $^3\Pi_u$ présente une situation plutôt adiabatique car une fraction de population importante est transférée vers les états de Rydberg.

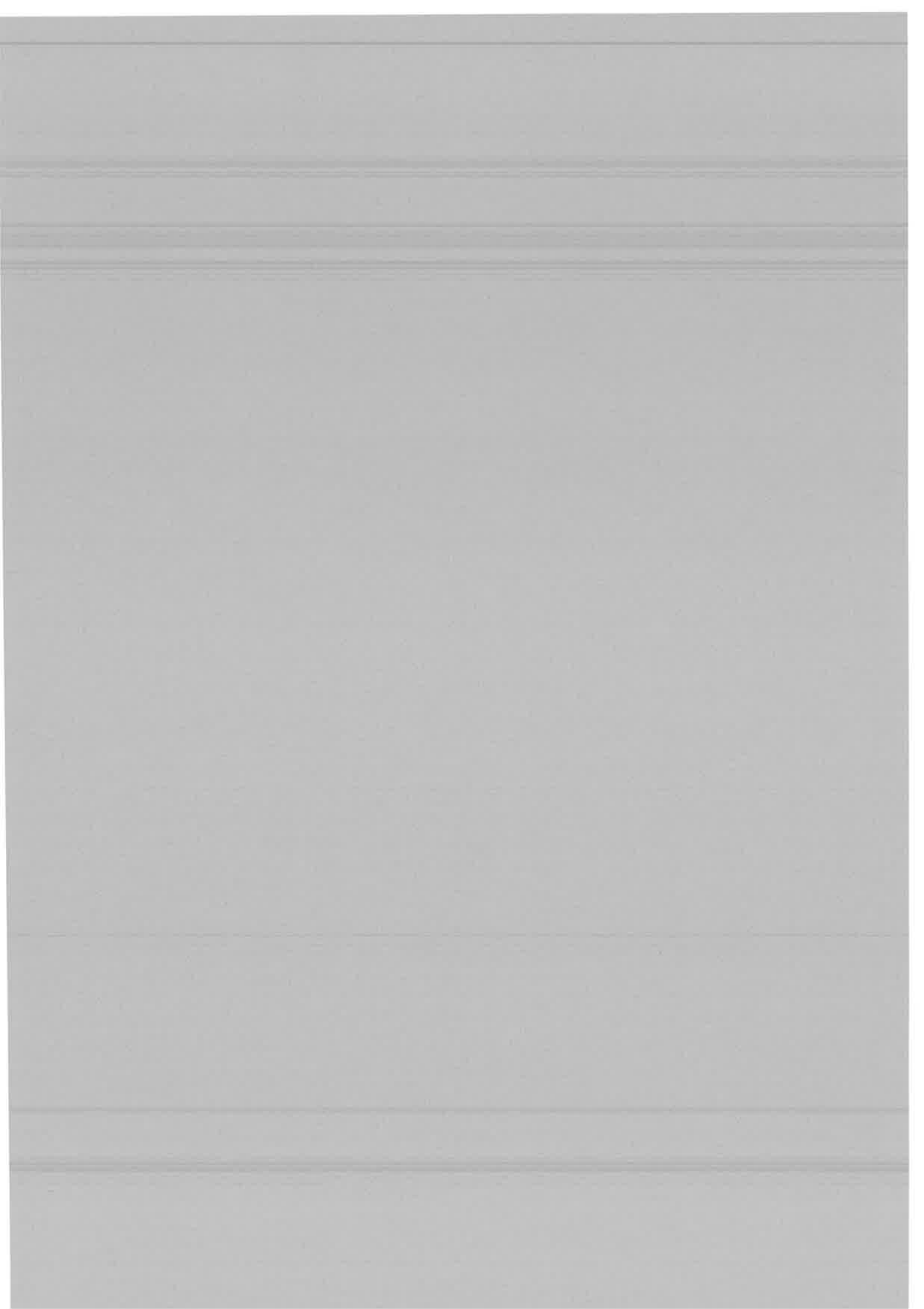
Partant du flux unité asymptotique $4p + 4p$, la population des états autoionisants $\mathcal{D}pi$ de la molécule K_2 sera donnée dans notre modèle simple par

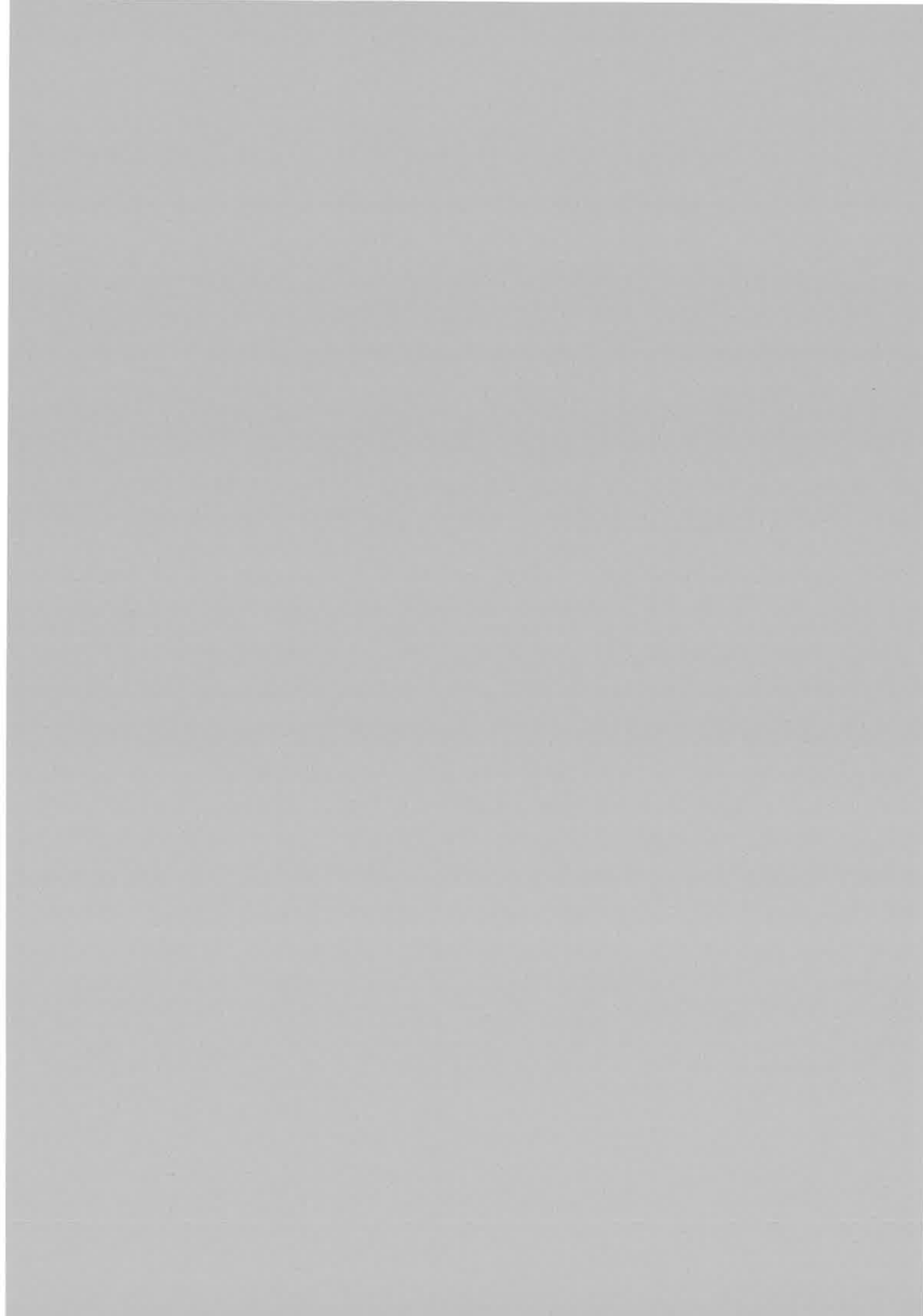
$$P_{unit4p}(b; E; \mathcal{D}pi) = P_{adiab,1}^{(LZ)}(b; E)P_{adiab,2}^{(LZ)}(b; E) \prod_{l,n} P_{l,n}^{(LZ)}(b; E) \quad (8.5)$$

Pour les symétries qui présentent un seul croisement évité, $P_{adiab,2}^{(LZ)}(b; E) = 1$.

8.4 Conclusion

Nous avons montré qualitativement l'importance des croisements évités à grande distance internucléaire. Notre modèle est actuellement très simpliste. Un travail plus approfondi devrait traiter correctement cet aspect de la dynamique, en introduisant la structure fine et en résolvant des équations couplées.





Chapitre 9

CONCLUSION

Très étudiée, surtout expérimentalement, pendant les vingt dernières années, la réaction d'ionisation associative reste un sujet de recherche d'actualité. L'intérêt pour cette réaction a été récemment ravivé par les expériences de photoassociation ultrafroide, utilisant la technique à deux couleurs, où l'on détecte l'ion moléculaire formé. Les spectres obtenus dans ces expériences sont complexes. L'IA apparaît comme une voie que l'on peut emprunter pour sonder le mélasse d'atomes froids. Donc connaître le chemin de réaction est important. Les expériences de collision aux énergies thermiques, où les partenaires sont excités par laser polarisé, permettent d'identifier les états moléculaires qui participent à l'ionisation associative.

Dans cette Thèse nous avons fait le bilan de la connaissance actuelle sur l'IA entre atomes de sodium aux énergies thermiques. Nous avons proposé un traitement généralisé pour cette réaction combinant l'approche MQDT de l'autoionisation moléculaire et un modèle de population des états autoionisants à partir de deux atomes séparés excités par un rayonnement polarisé. A la différence des travaux antérieurs, notre modèle inclut les effets de la dynamique à grande distance internucléaire et tient compte des termes de cohérence, provenant des éléments non diagonaux des matrices densité atomiques, en les incorporant dans les populations des états moléculaires. Ces 'cohérences' ont souvent été négligées dans les modèles existants. Nous étudions la généralité de schémas d'excitation des réactants. Ceux qui peuplent préférentiellement certaines symétries moléculaires sont particulièrement sensibles au modèle. Ils permettent en l'occurrence de sonder avec plus de précision les états autoionisants de la molécule Na_2 .

Nous proposons pour la première fois une interprétation complète des expériences du groupe d'Utrecht et du groupe de Maryland. Ces expériences donnent des résultats compatibles avec nos prédictions de l'existence de plusieurs voies efficaces d'IA. Ce qui fausse

l'interprétation traditionnelle où seule la symétrie Σ contribue à l'autoionisation moléculaire.

Nous obtenons un bon accord entre nos calculs et les données expérimentales du groupe d'Utrecht concernant la dépendance en polarisation et en vitesse du processus d'IA, tout en soulignant que ce groupe considère une distribution de vitesse de largeur importante. La concordance théorie-expérience montre en particulier qu'il est important de tenir compte des termes de cohérence. En effet, les expériences d'Utrecht ont étudié une variété de schémas d'excitation, permettant ainsi de mieux évaluer les 'cohérences'. Nous avons aussi effectué les calculs de la section efficace d'IA en valeur absolue, représentés sur la Figure 7 du chapitre 7, pour un schéma d'excitation particulier qui n'a jamais été expérimentalement exploré, où les deux atomes sont optiquement pompés par un rayonnement polarisé circulairement. Les résultats montrent que la contribution des 'cohérences' est du même ordre de grandeur que les contributions 'diagonales'. Elle est, par ailleurs, particulièrement importante pour ce schéma d'excitation.

Nous obtenons un accord moins bon avec les résultats expérimentaux du groupe de Maryland qui parvient à une sélection de vitesse à très haute résolution. Notre modèle ne reproduit pas la remontée de la section efficace d'IA à basse énergie observée dans les expériences de ce groupe. On pourrait imputer cela soit à un problème expérimental : cette observation n'est pas confirmée par d'autres expériences, soit à l'apparition d'un phénomène nouveau, qui n'est absolument pas pris en compte dans notre modèle. Une réponse peut être recherchée en analysant les données de spectroscopie de photoassociation obtenues par Lett *et al* à NIST, qui sont très difficiles à interpréter.

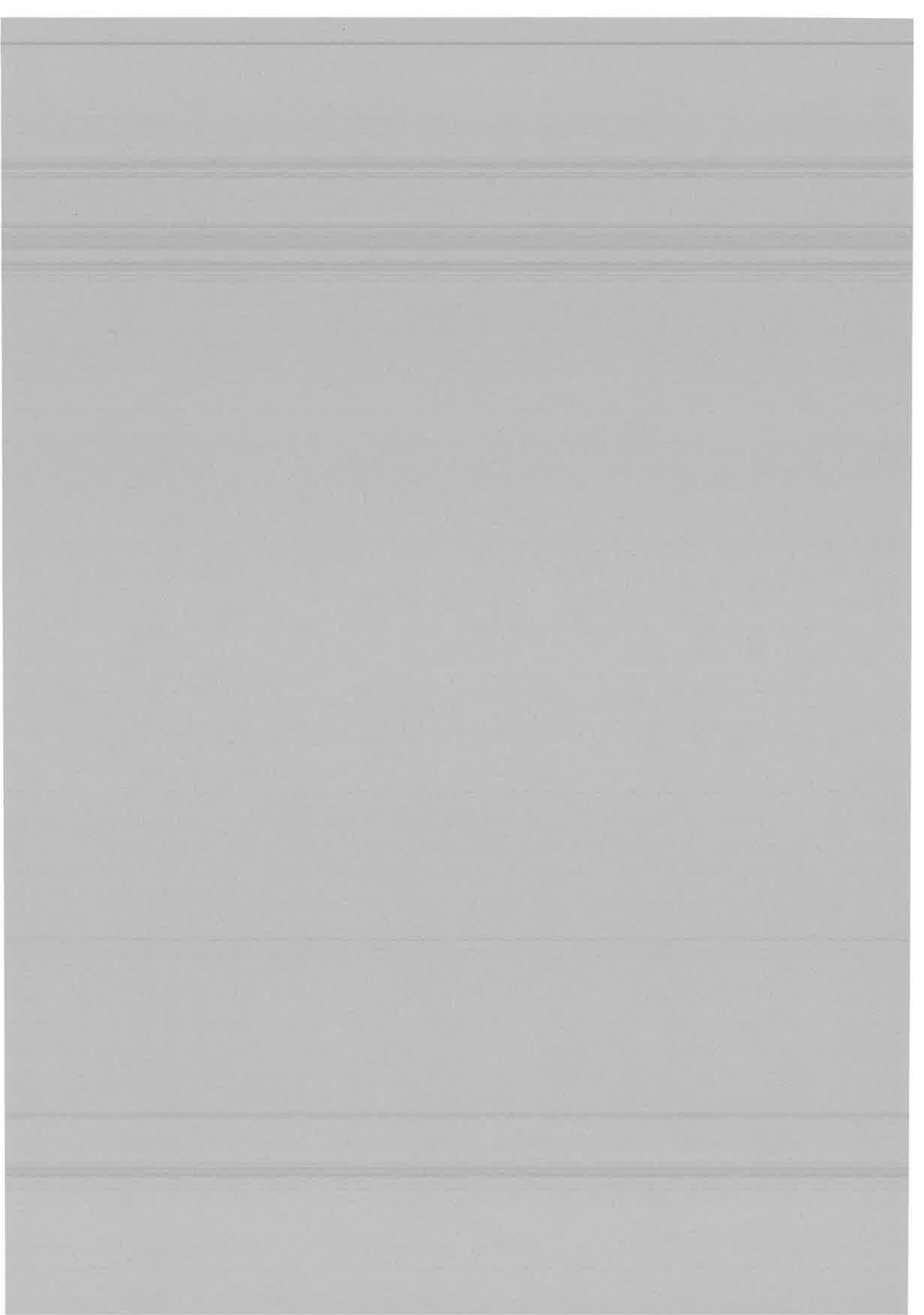
Les points contestables de notre modèle sont les suivants. Le traitement MQDT de la dynamique de l'autoionisation moléculaire s'appuie sur la représentation diabatique qui est valable pour toutes les symétries excepté $^1\Pi_u$ où la situation adiabatique domine. C'est ce que prouvent nos calculs de probabilité Landau-Zener de transitions non-adiabatiques, qui concordent avec l'observation par l'expérience de photoassociation à deux couleurs de Lett *et al* [54] de niveaux rovibrationnels de longue durée de vie dans le puits d'une courbe de potentiel de longue portée corrélée à courte distance internucléaire à la courbe doublement excitée de l'état autoionisant de $^1\Pi_u$.

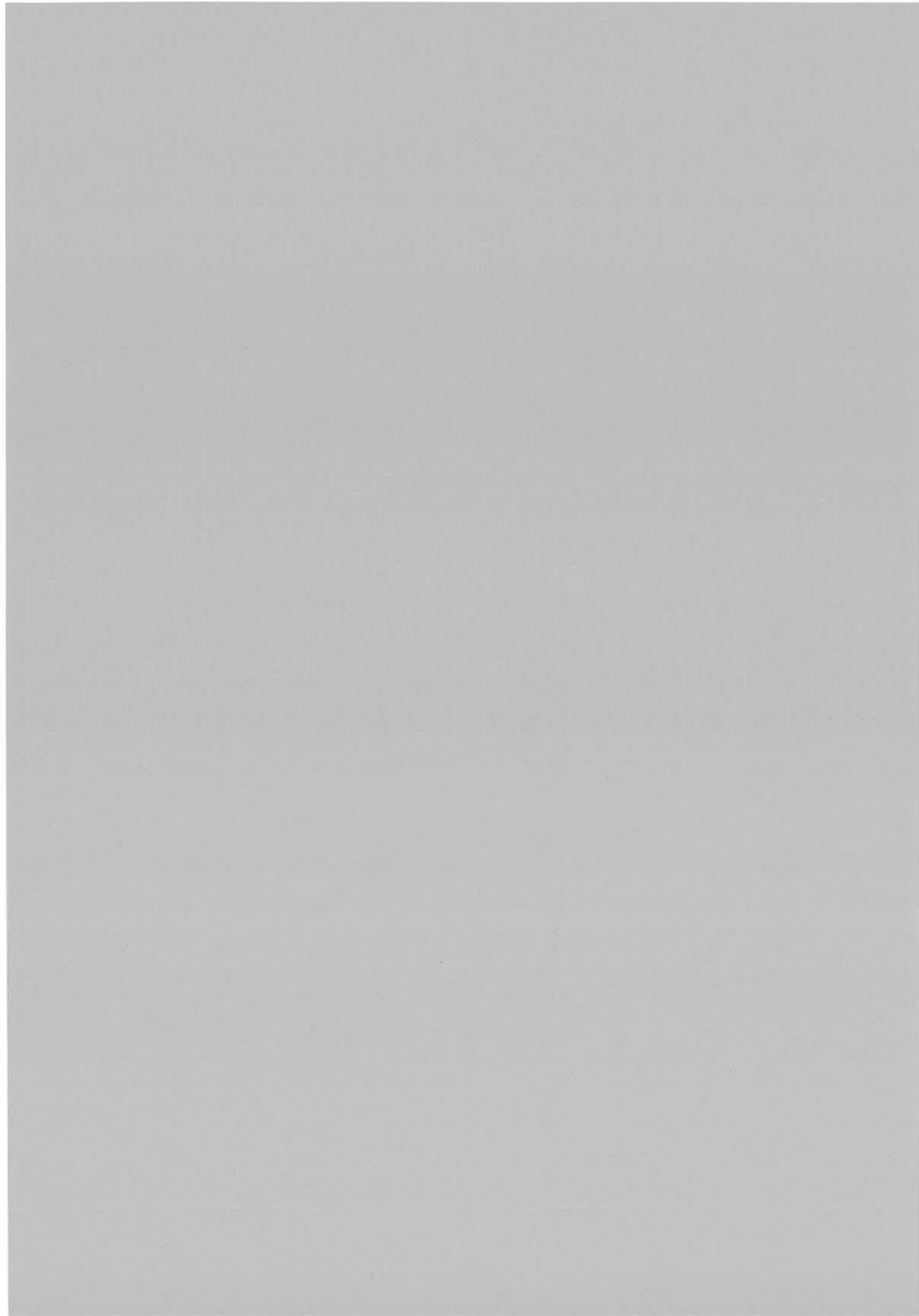
Une limitation fondamentale du modèle est liée aux calculs MQDT au premier ordre de perturbation qui sont très contestables dans notre problème. D'abord, l'atome de sodium est beaucoup plus lourd que l'hydrogène pour lequel la méthode a été mise au point. Par ailleurs, les paramètres MQDT que nous avons obtenus pour Na_2 montrent que certaines

séries de Rydberg interagissent fortement avec les états doublement excités autoionisants.

Notre modèle de peuplement des états autoionisants de la zone interne à partir de deux atomes séparés est actuellement très simpliste. Nous avons en effet restreint la dynamique à grande distance internucléaire au couplage entre états de même symétrie par le mouvement radial des noyaux et négligé en particulier l'interaction de Coriolis due à leur mouvement de rotation, en supposant pouvoir bloquer la quantification du système de collision sur l'axe internucléaire à la distance interatomique infinie. Il faudrait résoudre des équations couplées si les résultats expérimentaux sont confirmés.

En conclusion, nous avons analysé un ensemble exceptionnel d'expériences et testé un modèle théorique. Les connaissances de la réaction d'IA que nous avons acquises par le présent travail aux énergies thermiques peuvent servir de guide pour l'interprétation des expériences d'atomes froids où l'approche de l'IA est compliquée par la structure fine (et la structure hyperfine). Cependant, puisque l'interaction spin-orbite a des effets limités dans la région externe, le modèle de la dynamique à courte distance internucléaire réalisé dans le schéma *a* de Hund est extrapolable aux basses énergies. En particulier nos prédictions sur les états qui participent à l'autoionisation moléculaire restent valables. Mais corrélérer les courbes de potentiel diabatiques doublement excitées de ces états autoionisants aux courbes à longue distance internucléaire constitue un problème ouvert et crucial, ainsi que l'ont montré les travaux récents de Dulieu *et al* [78]. Le développement des expériences de spectroscopie de photoassociation à deux couleurs dans un milieu d'atomes froids permettra une compréhension plus approfondie des mécanismes. Des travaux théoriques plus élaborés (résolution d'équations couplées, traitement dépendant du temps) devront certainement être développés pour traiter la zone externe.





Annexe A

Justification des hypothèses du modèle

A.1 Le rayon de blocage infini

Considérons la collision entre deux atomes A et B , de moments orbitaux électroniques \vec{L}_A et \vec{L}_B , formant la quasimolécule AB . Dans le cas général, cette collision n'est pas frontale, elle présente un paramètre d'impact b non nul. Au cours du mouvement relatif des noyaux, l'axe internucléaire Z tourne et se repère par un angle variable φ qu'elle fait avec sa direction initiale Z_0 définie par la vitesse de collision \vec{v}_c . Initialement, les moments angulaires \vec{L}_A et \vec{L}_B sont quantifiés par rapport à l'axe Z_0 .

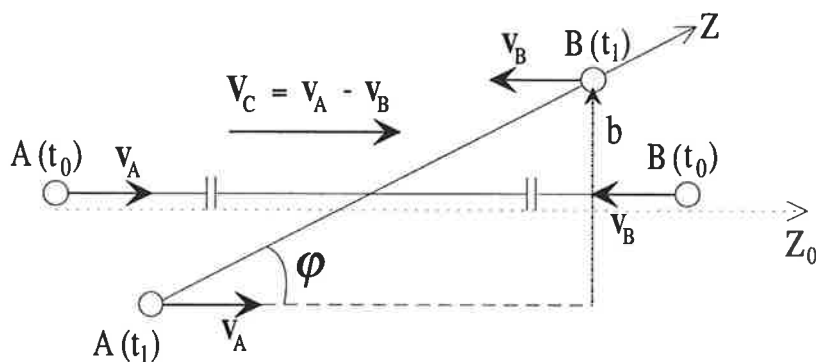


Figure A.1: L'axe de collision Z_0 et l'axe internucléaire tournant Z . L'instant initial et un instant ultérieur de la collision sont désignés par t_0 et t_1 , respectivement.

Lors de l'approche des partenaires de collision, les états atomiques évoluent vers les états moléculaires et le système tend à se quantifier sur l'axe internucléaire (recouplage). Mais à (très) grandes distances internucléaires R (zone asymptotique), le moment orbital total \vec{L} des électrons n'est que très faiblement couplé à l'axe moléculaire et sa projection M_L sur ce dernier n'est pas une constante du mouvement. Les états moléculaires spécifiés par $\Lambda = |M_L|$ sont couplés entre eux par l'interaction de Coriolis due à la rotation de l'axe internucléaire. La question est de savoir pour quelle distance R le moment \vec{L} 'se bloque' sur l'axe moléculaire, i.e., devient fortement couplé avec ce dernier. Cette distance R_L est appelée le rayon de blocage.

Le blocage du moment angulaire électronique \vec{j} d'un atome A sur l'axe moléculaire lors de sa collision avec un atome B sans structure 1S_0 a été très étudié par Nikitin et ses collaborateurs [79], [80], [81], [82]. Dans le problème qu'ils considèrent, l'atome A est dans un état P : $j = l = 1$. Son moment \vec{j} initialement quantifié sur un axe fixe de l'espace, défini par le moment angulaire total (électronique+nucléaire) \vec{J} de l'atome, se recouple avec l'axe moléculaire lors de l'approche des noyaux. Ce phénomène est décrit par une matrice de recouplage comportant deux paramètres α et s (définis plus loin) :

$$C_R(\alpha, s) = \begin{pmatrix} (\frac{1}{2} + s)^{1/2} \exp(i\alpha) & -(\frac{1}{2} - s)^{1/2} \exp(-i\alpha) \\ (\frac{1}{2} - s)^{1/2} \exp(i\alpha) & (\frac{1}{2} + s)^{1/2} \exp(-i\alpha) \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

Cette matrice décrit l'évolution des états atomiques, définis par les projections $\nu = +1$ et $\nu = -1$ de \vec{j} sur l'axe du moment angulaire total \vec{J} de l'atome, vers les états moléculaires $|\lambda\rangle$ spécifiés par la projection λ de \vec{j} sur l'axe internucléaire (Z). Ces derniers se développent sur la base atomique $\{|\nu\rangle\}$ comme :

$$\begin{aligned} |\sigma\rangle &= (1/\sqrt{2})(|1\rangle + |-1\rangle) & \lambda &= 0 \\ |\pi\rangle &= (1/\sqrt{2})(|1\rangle - |-1\rangle) & \lambda &= 1 \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Les paramètres α et s dans (A.1) sont définis en fonction du paramètre d'impact b par

$$\alpha(b) + is(b) = \int_0^{\pi/2} \exp[i2f(\varphi, b)] d\varphi, \quad (\text{A.3})$$

$$2f(\varphi, b) = \int_0^\varphi d\varphi [U_\pi(R) - U_\sigma(R)](R^2/\hbar vb) \quad (\text{A.4})$$

où φ est l'angle entre l'axe moléculaire Z et le vecteur vitesse de collision initial \vec{v} (module v) et $U_\lambda(R)$ sont les énergies adiabatiques.

Dans l'approximation du blocage soudain, la matrice C_R se simplifie et s'exprime en fonction de l'angle de blocage α_L :

$$C_L(\alpha_L) = \sqrt{1/2} \begin{pmatrix} \exp(i\alpha_L) & -\exp(-i\alpha_L) \\ \exp(i\alpha_L) & \exp(-i\alpha_L) \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

L'angle α_L est relié au rayon de blocage R_L par la relation géométrique

$$\sin \alpha_L = b/R_L \quad (\text{A.6})$$

Une meilleure approximation consiste décrire le blocage de l'axe de quantification sur l'axe moléculaire comme un phénomène progressif, et le paramètre s mesure alors l'écart à la soudaineté (*slipping effect*).

Parmi les méthodes alternatives de calcul du rayon de blocage R_L , la plus recommandée résulte de l'approche d'équation de comparaison [80] :

$$(1/\hbar v) \int_{R_L}^{\infty} [U_{\pi}(R) - U_{\sigma}(R)](1 - b^2/R^2)^{-1/2} dR = 0.56 \quad (\text{A.7})$$

Ce déphasage du mouvement nucléaire relatif dans les potentiels $U_{\pi}(R)$ et $U_{\sigma}(R)$ est typique de la collision entre un atome dans l'état P et une particule sans structure, en présence de deux potentiels.

Dans notre cas où la collision implique deux partenaires Na dans l'état P et forme douze états quasi-moléculaires non dégénérés dans le cas a de Hund, de symétries $^{2S+1}\Lambda_{u/g}$ (cf. Tableau 6.1), il n'existe pas dans la littérature de méthode théorique pour déterminer le rayon de blocage. Dans son étude de la réaction d'énergie pooling entre atomes $Na(3p)$, Yurova [83] a évalué la distance R_L comme étant la frontière entre la zone asymptotique où prédomine l'interaction de Coriolis \hat{V}_{Cor} et la région où l'écart entre les énergies adiabatiques $E_{\Lambda}(R)$ est considéré comme important :

$$\left\{ |E_{\Lambda}(R) - E_{\Lambda'}(R)| = |\langle \Lambda | \hat{V}_{Cor} | \Lambda' \rangle| \right\}_{R=R_L} \quad (\text{A.8})$$

Ce calcul donne un rayon de blocage supérieur à 30 u.a., une valeur de la distance internucléaire où les courbes de potentiel de Na_2 tendent vers leurs limites de dissociation.

Dans notre modèle de l'ionisation associative, les différentes symétries moléculaires $^{2S+1}\Lambda_{u/g}$ contribuent indépendamment à la réaction. Nous considérons donc isolément les différents couples d'états $(^{2S+1}\Lambda_{u/g}, ^{2S'+1}\Lambda'_{u/g})$ et évaluons le rayon de blocage d'après (A.7). Les résultats obtenus et présentés dans le Tableau A.1 valident notre hypothèse d'un rayon de blocage infini.

${}^3\Delta_u, {}^3\Pi_u$										
b (u.a.)	9.0	8.0	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	.0
R_L (u.a.)	33.20	33.20	33.10	33.10	33.10	33.00	33.00	33.00	33.00	33.00
${}^1\Delta_g, {}^1\Pi_g$										
b (u.a.)	9.0	8.0	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	.0
R_L (u.a.)	32.90	32.90	32.80	32.80	32.80	32.80	32.80	32.70	32.70	32.70
${}^3\Pi_u, A7^3\Sigma_u^+$										
b (u.a.)	9.0	8.0	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	.0
R_L (u.a.)	31.00	31.00	30.90	30.90	30.90	30.80	30.80	30.80	30.80	30.80
${}^3\Pi_u, A8^3\Sigma_u^+$										
b (u.a.)	9.0	8.0	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	.0
R_L (u.a.)	38.90	38.90	38.80	38.80	38.80	38.80	38.70	38.70	38.70	38.70
${}^1\Pi_g, A7^1\Sigma_g^+$										
b (u.a.)	9.0	8.0	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	.0
R_L (u.a.)	63.40	63.40	63.40	63.40	63.40	63.40	63.40	63.40	63.40	63.40
${}^1\Pi_g, A8^1\Sigma_g^+$										
b (u.a.)	9.0	8.0	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	.0
R_L (u.a.)	33.60	33.50	33.50	33.40	33.40	33.40	33.40	33.30	33.30	33.30

Tableau A.1: Le rayon de blocage en fonction du paramètre d'impact, calculé d'après (A.7) pour différents couples d'états adiabatiques de Na_2 corrélés à l'asymptote $3p + 3p$ et contribuant à la réaction d'ionisation associative.

A.2 Les temps caractéristiques du système collisionnel $Na(3p) + Na(3p)$

Pour estimer la durée de la collision étudiée, nous considérons la portée des potentiels du problème, $a \approx 20$ u.a., et quelques valeurs typiques de la vitesse relative des partenaires : $v = 200, 500$ et 1500 m/s. Le temps de collision t_{coll} donné par :

$$t_{coll} \approx a/v$$

est respectivement 5.10^{-12} s, 2.10^{-12} s et 7.10^{-13} s.

Par ailleurs, connaissant les écarts de structure hyperfine $\Delta E_{shf} \approx 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ et de structure fine $\Delta E_{sf} \approx 17.19 \text{ cm}^{-1}$, nous pouvons déterminer les temps caractéristiques de l'interaction hyperfine t_{shf} et de l'interaction de spin-orbite t_{sf} :

$$t_{shf} \approx h/\Delta E_{shf} = 3.10^{-8} \text{ s} ,$$

$$t_{sf} \approx h/\Delta E_{sf} = 2.10^{-12} \text{ s} .$$

La collision que nous étudions peut donc être considérée comme instantanée vis à vis de la structure hyperfine. Par contre, t_{coll} est du même ordre de grandeur que t_{sf} . On ne peut donc négliger les effets de structure fine, surtout aux basses vitesses (< 500 m/s).

Annexe B

Le formalisme de Nienhuis pour l'interprétation des expériences d'ionisation associative en lumière polarisée

Pour analyser les résultats de l'expérience de *Kircz et al* [84], laquelle étudie l'ionisation associative entre atomes de sodium excités par un laser polarisé linéairement et observe un signal d'ions Na_2^+ dépendant fortement de l'angle de polarisation (cf. § 3.1), et surtout pour traduire cette dépendance en polarisation en la dépendance du processus d'IA vis à vis des sous-niveaux magnétiques dans lesquels les partenaires de collision sont préalablement préparés par le rayonnement exciteur, G. Nienhuis [39] a développé un formalisme théorique décrivant l'ionisation associative



entre atomes excités de moments angulaires électroniques J_A et J_B donnés.

Ce formalisme est généralisé à tous les schémas d'excitation des atomes A et B (décrits dans le § 3.1) et aux différents types de collision : collisions dans un seul jet atomique, collisions entre atomes de deux jets croisés et collisions isotropes dans une vapeur atomique.

Selon Nienhuis les quantités théoriques les plus détaillées décrivant le processus (B.1) sont les amplitudes de diffusion ou d'ionisation

$$f(\alpha \vec{v}_f \leftarrow M_A M_B \vec{v}_c),$$

où M_A et M_B sont les nombres quantiques magnétiques électroniques des atomes A et B , représentant un état initial de la collision, \vec{v}_c est la vitesse relative initiale de ces derniers

(avant la collision), \vec{v}_f la vitesse relative de l'électron éjecté dans l'état final, et α désigne l'ensemble des nombres quantiques (non observables) de l'ion moléculaire formé.

Décrivant les états initiaux des partenaires de collision préparés par laser dans les multiplets de structure fine J_A et J_B par les matrices densité atomiques ρ_A et ρ_B associés à ces derniers, l'auteur définit le taux de production d'ions moléculaires par unité de volume d'interaction par la relation

$$R = \int d\Omega_f \sum_{\alpha} \sum_{M_A M'_A} \sum_{M_B M'_B} \{v_c f(\alpha \vec{v}_f \leftarrow M_A M_B \vec{v}_c) f^*(\alpha \vec{v}_f \leftarrow M'_A M'_B \vec{v}_c)\}_{av} \times \langle M_A | \rho_A | M'_A \rangle \langle M_B | \rho_B | M'_B \rangle, \quad (\text{B.2})$$

où Ω_f indique la direction de la vitesse relative finale \vec{v}_f . La quantité entre accolades doit être moyennée sur la distribution de la vitesse de collision initiale (ce qui est indiqué par av). L'intégrale sur Ω_f et la somme sur α correspondent à un mode de détection où les ions moléculaires ou les électrons sont comptés sans être analysés.

Pour exploiter les propriétés de symétrie présentées par chacun des dispositifs expérimentaux considérés, on exprime R en termes d'un opérateur de détection G agissant sur les états magnétiques initiaux des atomes A et B :

$$R = Tr_A Tr_B G \rho_A \rho_B, \quad (\text{B.3})$$

G étant défini par ses éléments de matrice

$$\langle M'_A M'_B | G | M_A M_B \rangle = \int d\Omega_f \sum_{\alpha} \{v_c f(\alpha \vec{v}_f \leftarrow M_A M_B \vec{v}_c) f^*(\alpha \vec{v}_f \leftarrow M'_A M'_B \vec{v}_c)\}_{av}. \quad (\text{B.4})$$

Dans (B.3) $Tr_{A,B}$ désigne la trace sur les multiplets J_A et J_B . Les éléments diagonaux de G correspondent aux modules carrés des amplitudes d'ionisation donc aux sections efficaces partielles $\sigma_{M_A M_B}$, tandis que ses éléments non diagonaux aux termes de cohérence.

La relation (B.2) implique en fait deux axes de quantification dans le problème considéré. Les matrices densités atomiques sont plus simples à déterminer dans le référentiel du photon (xyz) (voir Chapitre 4) lié à l'axe de polarisation (z) du rayonnement excitateur. Mais l'axe de collision (identifié à Z) dirigé suivant la vitesse de collision initiale \vec{v}_c constitue la direction privilégiée du problème dans les expériences en jet(s) d'atomes où il est défini par l'axe du jet dans le cas d'un simple jet ou par l'axe commun des jets pour un dispositif expérimental constitué de deux jets contrepropageants. En effet, dans ces cas l'axe Z devient un axe de symétrie : le système collisionnel ($A^* + B^*$) est invariant par rotation autour de cet axe. Il est aussi invariant dans la réflexion par rapport à un plan contenant l'axe Z . Si la

quantification des moments angulaires J_A et J_B des atomes A et B se réfère à l'axe Z , ces propriétés de symétrie sont respectivement traduites par les relations suivantes :

$$\langle M'_A M'_B | G | M_A M_B \rangle = 0 \quad \text{si } M'_A + M'_B \neq M_A + M_B \quad (\text{B.5})$$

$$\langle M'_A M'_B | G | M_A M_B \rangle = (-1)^{M'_A + M'_B - M_A - M_B} \langle -M'_A - M'_B | G | -M_A - M_B \rangle \quad (\text{B.6})$$

L'égalité (B.6) correspond à la réflexion par rapport au plan XZ où X est une direction perpendiculaire à Z et le trièdre orthogonal (XYZ) ainsi formé est appelé le référentiel de collision. Par définition G est hermitique, donc

$$\langle M'_A M'_B | G | M_A M_B \rangle = \langle M_A M_B | G | M'_A M'_B \rangle^* \quad (\text{B.7})$$

Avec les partenaires de collision identiques dans le même niveau de structure fine $J_A = J_B$, une quatrième relation de symétrie s'ajoute aux trois précédentes :

$$\langle M'_A M'_B | G | M_A M_B \rangle = \langle M'_B M'_A | G | M_B M_A \rangle \quad (\text{B.8})$$

De plus si la théorie analysant les résultats expérimentaux est développée par rapport à l'axe de quantification Z , ces derniers peuvent être interprétés avec les données moléculaires telles que les courbes de potentiel théoriques qui se réfèrent à l'axe internucléaire.

L'intervention de deux référentiels (xyz) et (XYZ) dans le problème et la nécessité de passer de l'un à l'autre, par une rotation spatiale d'angles d'Euler $(\alpha\beta\gamma)$, incitent à développer les opérateurs qui apparaissent dans le formalisme en opérateurs tensoriels sphériques irréductibles $T_q^{(k)}$, lesquels se transforment facilement par rotation : ils obéissent aux mêmes lois de transformation rotationnelle que les harmoniques sphériques :

$$\rho_A = \sum_{kq} a_{kq} T_q^{(k)\dagger}(A), \quad a_{kq} = \text{Tr}_A \rho_A T_q^{(k)}(A) \quad (\text{B.9})$$

$$\rho_B = \sum_{k'q'} b_{k'q'} T_{q'}^{(k')\dagger}(B), \quad b_{k'q'} = \text{Tr}_B \rho_B T_{q'}^{(k')}(B) \quad (\text{B.10})$$

$$G = \sum_{kq} \sum_{k'q'} g(kq; k'q') T_q^{(k)} T_{q'}^{(k')} \quad (\text{B.11})$$

avec

$$|J_A - J_B| \leq k, k' \leq J_A + J_B; \quad -k \leq q \leq k, \quad -k' \leq q' \leq k'$$

Les coefficients multipolaires a_{kq} et $b_{k'q'}$ des états atomiques et les coefficients g déterminent complètement les opérateurs ρ_A , ρ_B et G , respectivement.

Avec ces développements multipolaires, le taux de production d'ions AB^+ donné par (B.3) devient

$$R = \sum_{kq} \sum_{k'q'} g(kq; k'q') a_{kq} b_{k'q'} \quad (\text{B.12})$$

Les relations (B.5)–(B.8) se convertissent dans la représentation irréductible en :

$$g(kq; k'q') = 0 \quad \text{pour } q + q' \neq 0 \quad (\text{B.13})$$

$$g(kq; k'q') = (-1)^{k-q+k'-q'} g(k-q; k'-q') \quad (\text{B.14})$$

$$g(kq; k'q') = (-1)^{q+q'} g(k-q; k'-q')^* \quad (\text{B.15})$$

$$g(kq; k'q') = g(k'q'; kq) \quad (\text{B.16})$$

Les expressions vues jusqu'à présent, (B.2)–(B.12), et les différents termes qui y figurent, en particulier a_{kq} et $b_{k'q'}$, se réfèrent au référentiel de collision (XYZ). A l'aide de la matrice de rotation $D(\alpha\beta\gamma)$ associée à la rotation spatiale mentionnée précédemment, on peut 'ramener' dans le référentiel (XYZ) la connaissance des matrices densité atomiques ρ_A et ρ_B déterminées dans le référentiel du photon (xyz) où elles ont des expressions plus simples, i.e., où leurs développements multipolaires (B.9) et (B.10) se réduisent aux composantes ($k, q = 0$); les coefficients correspondants sont notés $c_k, c'_{k'}$. En termes algébriques, on a :

$$a_{kq}(\alpha\beta\gamma) = c_k D_{q0}^{(k)*}(\alpha\beta\gamma) , \quad b_{k'q'}(\alpha\beta\gamma) = c'_{k'} D_{q'0}^{(k')*}(\alpha'\beta'\gamma') \quad (\text{B.17})$$

Il en résulte l'expression suivante du taux de production d'ions en fonction des données du référentiel du photon :

$$R = \sum_{kq} \sum_{k'q'} g(kq; k'q') c_k c'_{k'} D_{q0}^{(k)*}(\alpha\beta\gamma) D_{q'0}^{(k')*}(\alpha'\beta'\gamma') , \quad (\text{B.18})$$

où $(\alpha\beta\gamma)$ et $(\alpha'\beta'\gamma')$ sont les angles d'Euler reliant le système d'axes collisionnel (XYZ), commun aux deux atomes 1 et 2, aux référentiels du photon relatifs à ces derniers, respectivement.

Connaissant les multipoles $c_k, c'_{k'}$, on verra que la mesure du signal d'ions (B.18) avec une variété de schémas d'excitation permet d'en déduire les paramètres $g(kq; k'q')$. Les valeurs de c_k et $c'_{k'}$ dans la représentation $J = 3/2$ ont été données à la fin de la section 4.3, celles correspondant à la représentation $L = 1$ peuvent être trouvées dans la Réf. [36]

Element	abréviation	type	représentation L/J
g(00;00)	p	Diagonal	L/J
g(10;10)	q	Diagonal	L/J
g(20;00)	s	Diagonal	L/J
g(20;20)	t	Diagonal	L/J
g(30;10)	w	Diagonal	J
g(30;30)	y	Diagonal	J
g(11;1-1)	r	non diagonal	L/J
g(21;1-1)	$i\lambda$	non diagonal	L/J
g(21;2-1)	u	non diagonal	L/J
g(22;2-2)	v	non diagonal	L/J
g(31;1-1)	x	non diagonal	J
g(31;2-1)	$i\mu$	non diagonal	J
g(31;3-1)	z	non diagonal	J
g(32;2-2)	$i\nu$	non diagonal	J
g(32;3-2)	à	non diagonal	J
g(33;3-3)	ò	non diagonal	J

Tableau B.1: Les coefficients g du développement multipolaire de la matrice détection G .

Le nombre de paramètres indépendants $g(kq; k'q')$ se réduit à **seize** dans les expériences en jets d'atomes (simple jet et jets contrepropageants) qui présentent la symétrie axiale décrite précédemment et dans lesquelles on prépare les partenaires de collision dans le même multiplet de structure fine $J_A = J_B = 3/2$.

Le tableau B.1 résume les coefficients indépendants $g(kq; k'q')$ avec leurs notations abrégées et leur correspondance avec les éléments diagonaux ou non diagonaux des éléments $\langle M'_A M'_B | G | M_A M_B \rangle$ de la matrice détection G et, par conséquent, l'identification de leur nature : sections efficaces ($(M'_A, M'_B) = (M_A, M_B)$) ou cohérences ($(M'_A, M'_B) \neq (M_A, M_B)$). On indique également la représentation J ou L dans laquelle les coefficients g apparaissent.

L'expression (B.18) du taux de production d'ions est valable aussi bien dans la représentation (J) du moment angulaire électronique total des atomes que dans la représentation (L) du moment orbital atomique, avec les coefficients multipolaires c_k, c'_k et les coefficients indépendants $g(kq; k'q')$ appropriés. Mais la comparaison du temps de précession du spin électronique (3×10^{-13} s) et du temps de collision ($\approx 5 \times 10^{-13}$ s à 1500 m/s) montre qu'il n'est pas justifié de négliger les influences du spin des électrons de valence sur le phénomène de collision.

Représentation L

$$\begin{aligned}\bar{\sigma}_{11} &= \frac{1}{2}(\sigma_{11} + \sigma_{1-1}) = \frac{1}{6}(2p_L + 2\sqrt{2}s_L + t_L) \\ \sigma_{10} &= \frac{1}{6}(2p_L - \sqrt{2}s_L - 2t_L) \\ \sigma_{00} &= \frac{1}{6}(2p_L - 4\sqrt{2}s_L + 4t_L)\end{aligned}\tag{B.19}$$

Représentation J

$$\begin{aligned}\bar{\sigma}_{3/2\ 3/2} &= \frac{1}{2}(\sigma_{3/2\ 3/2} + \sigma_{3/2\ -3/2}) = \frac{1}{4}(p_J + 2s_J + t_J) \\ \bar{\sigma}_{3/2\ 1/2} &= \frac{1}{2}(\sigma_{3/2\ 1/2} + \sigma_{3/2\ -1/2}) = \frac{1}{4}(p_J - t_J) \\ \bar{\sigma}_{1/2\ 1/2} &= \frac{1}{2}(\sigma_{1/2\ 1/2} + \sigma_{1/2\ -1/2}) = \frac{1}{4}(p_J - 2s_J + t_J)\end{aligned}\tag{B.20}$$

On considère ici les section

$$\bar{\sigma}_{|M_A|,|M_B|} = \frac{1}{2}(\sigma_{M_A,M_B} + \sigma_{M_A,-M_B}), \quad (M_A > 0)\tag{B.21}$$

car les sous-niveaux magnétiques (JM_J) et ($J - M_J$) ou (LM_L) et ($L - M_L$) des atomes ont la même population dans les conditions d'excitation des expériences d'Utrecht.

Excitation des deux atomes par de la lumière polarisée linéairement

Si l'on excite les deux partenaires de collision par des lasers polarisés linéairement avec leur axe de polarisation (z et z' , directions des vecteurs champs électrique) contenu dans le plan XZ du référentiel de collision, les angles d'Euler précédents se réduisent à $(\alpha\beta\gamma) = (0\theta 0)$, $(\alpha'\beta'\gamma') = (0\theta' 0)$, où $\theta = (z, Z)$ et $\theta' = (z', Z)$ (angles de polarisation). Le signal d'ions (B.18) a alors une expression plus simple, en fonction des éléments des matrices de rotation réduite :

$$R(\theta, \theta') = \sum_{kq} \sum_{k'q'} g(kq; k'q') c_k c_{k'} d_{q0}^{(k)}(\theta) d_{q'0}^{(k')}(\theta')\tag{B.22}$$

En vertu des propriétés de symétrie des éléments $d_{q0}^{(k)}(\theta)$ et $d_{q'0}^{(k')}(\theta')$, les choix spécifiques de l'angle θ' : $\theta' = \pm\theta, 0^\circ, 90^\circ$ permettent d'écrire le signal d'ions sous la forme d'une série de Fourier limitée aux trois premiers termes pour $J_A = J_B = 3/2$ (explication dans [39]) :

$$R(\theta) = R_0 + R_1 \cos 2\theta + R_2 \cos 4\theta\tag{B.23}$$

Egaliser les expressions (B.22) et (B.23) pour chacun des schémas d'excitation $(\theta, \pm\theta)$, $(\theta, 0^\circ)$ et $(\theta, 90^\circ)$ définit les coefficients de Fourier $R_i^{(\theta, \pm\theta)}$, $R_i^{(\theta, 0^\circ)}$ et $R_i^{(\theta, 90^\circ)}$ ($i = 0, 1, 2$)

comme des combinaisons linéaires d'au plus cinq paramètres indépendants $g(kq; k'q')$ qui sont précisément p , s , t , u et v (cf. Tableau B.1). Les amplitudes R_i sont directement mesurés pour quelques valeurs particulières de l'angle de polarisation θ , pour le schéma d'excitation correspondant. A partir de (B.22) on peut facilement montrer que la différence

$$R^{(\theta, \theta)}(\theta) - R^{(\theta, -\theta)}(\theta)$$

est indépendante de θ et proportionnelle au terme de cohérence $u = g(21; 2 - 1)$.

Notons que le taux de production d'ions donné par (B.22) vérifie les relations suivantes :

$$\begin{aligned} R^{(\theta, 90^\circ)}(\theta = 0^\circ) &= R^{(\theta, 0^\circ)}(\theta = 90^\circ) \\ R^{(\theta, 90^\circ)}(\theta = 90^\circ) &= R^{(\theta, \theta)}(\theta = 90^\circ) = R^{(\theta, -\theta)}(\theta = 90^\circ) \\ R^{(\theta, 0^\circ)}(\theta = 0^\circ) &= R^{(\theta, \theta)}(\theta = 0^\circ) = R^{(\theta, -\theta)}(\theta = 0^\circ), \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

ce qui est effectivement observé expérimentalement (voir Figs. 3.3 et 3.4 A). Par ailleurs, on a par définition

$$\begin{aligned} R_1^{(\theta, \theta)} &= R_1^{(\theta, -\theta)} \\ R_2^{(\theta, 0^\circ)} &= R_2^{(\theta, 90^\circ)} = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

Considérant les quatre schémas d'excitation $\text{lin}(\theta, \theta)$, $\text{lin}(\theta, -\theta)$, $\text{lin}(\theta, 0^\circ)$ et $\text{lin}(\theta, 90^\circ)$, un nombre maximum de dix paramètres indépendants $g(kq; k'q')$ peut être déduit des mesures des dix (compte tenu de (B.25)) coefficients de Fourier $R_i^{(\theta, \pm\theta)}$, $R_i^{(\theta, 0^\circ)}$ et $R_i^{(\theta, 90^\circ)}$ ($i = 0, 1, 2$).

Excitation des deux atomes par de la lumière polarisée circulairement

Dans ce cas les axes de propagation des lasers excitateurs z et z' définissent les référentiels du photon (xyz) et ($x'y'z'$) pour les deux atomes. Dans les expériences d'Utrecht (§ 3.1) les faisceaux laser ont une direction fixe (perpendiculaire à l'axe de collision Z). Par conséquent, on ne peut mesurer que deux valeurs, R^{++} et R^{+-} , du signal d'ions, correspondant respectivement aux schémas d'excitation (σ^+, σ^+) et (σ^+, σ^-) avec lesquels on excite les réactants avec des photons de moments angulaires parallèles ($++$) et antiparallèles ($+-$). A partir de (B.22), on peut montrer que la somme $R^{++} + R^{+-}$ est une combinaison linéaire de quatre coefficients $g(kq; k'q')$, qui sont p , s , t (nature de section efficace) et v (terme de cohérence) et qui ont déjà apparu dans le cas de la polarisation linéaire, tandis que la différence $R^{++} - R^{+-}$ est une combinaison linéaire de quatre nouveaux termes de cohérence : o' , z , r et x (cf. Tableau B.1).

Combinaison des polarisations linéaire (π) et circulaire (σ)

Si un atome est excité par un rayonnement polarisé linéairement, avec l'axe de polarisation (z) faisant un angle θ avec l'axe de collision Z (comme précédemment), et l'autre atome par de la lumière polarisée circulairement (σ^+) et se propageant perpendiculairement à Z ($z' \perp Z$), le taux de production d'ions donné par (B.18) est de nouveau fonction de la seule variable θ :

$$\begin{aligned} R^{(\theta,+)}(\theta) &= f_0(p, s, t, v) + f_1(s, t, v) \cos 2\theta + f_3(\lambda, \mu) \sin 2\theta \\ &= R_0^{(\theta,+)} + R_1^{(\theta,+)} \cos 2\theta + R_3^{(\theta,+)} \sin 2\theta \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

Le terme en $\sin 2\theta$, qui n'a pas été rencontré précédemment, est à l'origine de l'asymétrie du signal d'ions par rapport à $\theta = 0^\circ$. Ce qui est effectivement observé (voir Fig. 3.4 B). La dépendance en $\sin 2\theta$ donne accès à la mesure d'un nouveau paramètre : $R_3^{(\theta,+)}$, qui est une combinaison linéaire de deux termes de cohérence, λ et μ . Les autres coefficients de Fourier, $R_0^{(\theta,+)}$ et $R_1^{(\theta,+)}$, sont des combinaisons linéaires des coefficients $g(kq; k'q')$ ayant apparu précédemment.

L'ensemble des schémas d'excitation que nous avons considérés : [linéaire,linéaire], [circulaire,circulaire] et [linéaire,circulaire], a permis de déterminer expérimentalement **un nombre total de sept paramètres indépendants** qui sont

& les termes de cohérence u et v ;

& les trois sections efficaces $\bar{\sigma}_{|M_A|,|M_B|}$ qui sont des combinaisons linéaires des coefficients p, s, t ;

& une combinaison linéaire des termes de cohérence λ et μ ;

& enfin, une combinaison linéaire des termes de cohérence σ', z, r et x .

Les relations entre les coefficients de Fourier R_i ($i = 0, 1, 2, 3$), correspondant à l'ensemble des schémas d'excitation décrits précédemment, et les paramètres indépendants $g(kq; k'q')$ déterminant l'opérateur détection G peuvent s'exprimer de façon compacte sous une forme matricielle. Nous considérons ici la représentation J .

$$\begin{pmatrix} R_0^{(\theta,\theta)} - R_0^{(\theta,-\theta)} \\ R_2^{(\theta,\theta)} - R_2^{(\theta,-\theta)} \\ R^{++} - R^{+-} \\ R_3^{(\theta,+)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/27 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1/27 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -9/10 & -5/8 & -3/80 & 3\sqrt{6}/20 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{15}/20 & -\sqrt{10}/80 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ r \\ \sigma' \\ z \\ x \\ \lambda \\ \mu \end{pmatrix} \quad (\text{B.27})$$

$$\begin{pmatrix} (R_0^{(\theta,\theta)} + R_0^{(\theta,-\theta)})/2 \\ (R_1^{(\theta,\theta)} + R_1^{(\theta,-\theta)})/2 \\ (R_2^{(\theta,\theta)} + R_2^{(\theta,-\theta)})/2 \\ R_0^{(\theta,0^\circ)} \\ R_1^{(\theta,0^\circ)} \\ R_0^{(\theta,90^\circ)} \\ R_1^{(\theta,90^\circ)} \\ (R^{++} + R^{+-})/2 \\ R_0^{(\theta,+)} \\ R_1^{(\theta,+)} \end{pmatrix} = \frac{1}{288} \begin{pmatrix} 59 & 122 & 107 & 9 \\ -60 & -24 & 84 & -12 \\ 9 & -18 & 9 & 3 \\ 20 & 128 & 140 & 0 \\ -12 & -48 & 60 & 0 \\ 80 & 152 & 56 & 12 \\ -24 & -24 & 48 & -12 \\ 18 & 108 & 162 & 54 \\ 30 & 132 & 126 & 18 \\ -18 & -36 & 54 & -18 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{\sigma}_{3/2} \ 3/2 \\ \bar{\sigma}_{3/2} \ 1/2 \\ \bar{\sigma}_{1/2} \ 1/2 \\ v \end{pmatrix} \quad (\text{B.28})$$

L'analyse de l'expérience de Blangé *et al* [42] utilise aussi l'expression B.18 du taux de production d'ions Na_2^+ qui devient après développement et pour chacun des schémas d'excitation i du Tableau 3.2,

$$\begin{aligned} R_i \propto & 4\sigma_{eff} \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) P_i \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)^2 + 8\sigma_{eff} \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) P_i \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) P_i \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) \\ & + 4\sigma_{eff} \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) P_i \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)^2 + 8v P_{coh}^2 + 8\sigma_{eff} \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) P_i \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) P_i \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \\ & + 8\sigma_{eff} \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) P_i \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) P_i \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) + 4\sigma_{eff} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) P_i \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)^2 \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

Les différents termes dans (B.29) ont été précisés dans le texte principal (§ 3.1) et le Tableau B.1 a été utilisé.

Annexe C

Suite de 5.5

N_{a_2} symétrie $^1\Pi_u$

MÉTHODE DE POTENTIEL MODÈLE

R (u.a.)	$2p$	$3p$	$4f$	$4p$	$5f$	$5p$	$6f$	$6h$
5.0	2.516	3.494	3.945	4.484	4.947	5.479	5.949	5.984
6.0	2.566	3.546	3.926	4.536	4.930	5.531	5.932	5.976
7.0	2.620	3.598	3.909	4.588	4.916	5.582	5.918	5.970
8.0	2.671	3.646	3.892	4.635	4.902	5.627	5.904	5.959
9.0	2.720	3.690	3.880	4.679	4.893	5.669	5.896	5.952
10.0	2.766	3.729	3.870	4.717	4.887	5.707	5.891	5.941
11.0	2.808	3.764	3.865	4.754	4.883	5.741	5.887	5.933
12.0	2.846	3.794	3.862	4.787	4.877	5.770	5.880	5.923

Tableau C.1: (a) Le nombre quantique effectif en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	série p		série f	
	$\langle\mu\rangle$	E.Q.M.	$\langle\mu\rangle$	E.Q.M.
5.0	-.485	.006	.053	.002
6.0	-.538	.006	.071	.002
7.0	-.589	.007	.086	.004
8.0	-.636	.008	.101	.005
9.0	-.679	.009	.110	.007
10.0	-.718	.009	.117	.009
11.0	-.753	.009	.122	.009
12.0	-.784	.010	.127	.008

Tableau C.1: (b) Le défaut quantique moyen en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	$2p$	$3p$	$4f$	$4p$	$5f$	$5p$	$6f$	$6h$
5.0	.0435	.0524	-.0073	-.0542	-.0086	.0547	-.0092	.0000
6.0	.0503	.0525	.0040	-.0528	-.0053	-.0527	-.0059	.0000
7.0	-.0604	-.0566	.0001	-.0551	.0014	-.0542	-.0019	.0000
8.0	-.0722	-.0632	.0035	-.0599	.0022	-.0579	-.0020	.0001
9.0	-.0846	-.0715	.0052	-.0662	-.0047	-.0629	-.0057	-.0001
10.0	-.0970	.0810	.0043	.0734	-.0061	-.0693	.0067	.0000
11.0	.1090	-.0910	.0003	-.0812	.0074	.0754	-.0104	-.0001
12.0	-.1202	.1005	-.0116	.0891	.0099	-.0806	.0177	.0001

Tableau C.1: (c) L'interaction électronique réduite en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	série p		série f	
	$\langle n^{*3/2} \mathcal{V}_{n,1} \rangle$	E.Q.M.	$\langle n^{*3/2} \mathcal{V}_{n,1} \rangle$	E.Q.M.
5.0	.0538	.0010	.0089	.0003
6.0	.0527	.0001	.0056	.0003
7.0	.0553	.0010	.0017	.0002
8.0	.0603	.0022	.0021	.0001
9.0	.0669	.0036	.0052	.0005
10.0	.0746	.0048	.0064	.0003
11.0	.0825	.0065	.0089	.0015
12.0	.0901	.0081	.0138	.0039

Tableau C.1: (d) La valeur moyenne de l'interaction électronique réduite, en fonction de la distance internucléaire.

MÉTHODE DE PSEUDOPOTENTIEL

R (u.a.)	$2p$	$3p$	$4f$	$4p$
6.0	2.563	3.545	3.926	4.593
7.0	2.616	3.597	3.910	4.669
8.0	2.668	3.645	3.895	4.742
9.0	2.717	3.689	3.884	4.811
10.0	2.762	3.727	3.876	4.875

Tableau C.1: (e) Le nombre quantique effectif en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	série p	
	$\langle \mu \rangle$	E.Q.M.
6.0	-.567	.020
7.0	-.627	.030
8.0	-.685	.041
9.0	-.739	.052
10.0	-.788	.063

Tableau C.1: (f) Le défaut quantique moyen en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	$2p$	$3p$	$4f$	$4p$
6.0	.0500	-.0516	-.0043	-.0626
7.0	.0598	-.0557	-.0008	-.0684
8.0	-.0715	-.0626	.0021	.0777
9.0	.0841	.0712	-.0032	.0889
10.0	.0967	.0808	-.0014	-.1011

Tableau C.1: (g) L'interaction électronique réduite en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	série p	
	$\langle n^{*3/2} \mathcal{V}_{n,1} \rangle$	E.Q.M.
6.0	.0508	.0008
7.0	.0577	.0020
8.0	.0671	.0044
9.0	.0777	.0064
10.0	.0888	.0080

Tableau C.1: (h) La valeur moyenne de l'interaction électronique réduite, en fonction de la distance internucléaire.

Na_2 symétrie ${}^3\Delta_u$

MÉTHODE DE POTENTIEL MODÈLE

R (u.a.)	$4f$	$5f$	$6h$	$6f$	$7h$
5.0	3.995	4.993	5.990	5.990	6.933
6.0	3.995	4.993	5.984	5.991	6.958
7.0	3.996	4.994	5.980	5.993	6.938
8.0	3.996	4.995	5.973	5.991	6.906
9.0	3.998	4.998	5.968	5.994	6.876
10.0	4.001	5.001	5.961	5.995	6.843
11.0	4.005	5.007	5.957	5.999	6.806
12.0	4.010	5.013	5.950	6.001	6.769

Tableau C.2: (a) Le nombre quantique effectif en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	série f		série h	
	$\langle \mu \rangle$	E.Q.M.	$\langle \mu \rangle$	E.Q.M.
5.0	.006	.001	.038	.028
6.0	.006	.001	.029	.013
7.0	.005	.001	.041	.021
8.0	.005	.001	.060	.033
9.0	.002	.000	.078	.046
10.0	-.001	.000	.098	.059
11.0	-.006	.001	.119	.075
12.0	-.012	.001	.141	.091

Tableau C.2: (b) Le défaut quantique moyen en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	$4f$	$5f$	$6h$	$6f$	$7h$
5.0	.0387	.0412	.0077	-.0410	.0406
6.0	-.0393	-.0415	.0011	.0420	-.0059
7.0	.0421	-.0436	.0006	-.0437	-.0031
8.0	-.0471	-.0470	-.0005	-.0462	.0024
9.0	-.0532	-.0509	.0005	-.0489	-.0024
10.0	.0598	-.0546	-.0006	.0511	-.0023
11.0	-.0665	.0580	.0009	.0531	.0032
12.0	.0732	-.0613	-.0012	.0546	-.0036

Tableau C.2: (c) L'interaction électronique réduite en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	série f		série h	
	$\langle n^{*3/2} \nu_{n,1} \rangle$	E.Q.M.	$\langle n^{*3/2} \nu_{n,1} \rangle$	E.Q.M.
5.0	.0411	.0001	.0241	.0164
6.0	.0418	.0003	.0035	.0024
7.0	.0436	.0000	.0019	.0013
8.0	.0466	.0004	.0015	.0009
9.0	.0499	.0010	.0015	.0009
10.0	.0528	.0017	.0014	.0008
11.0	.0555	.0025	.0021	.0012
12.0	.0579	.0034	.0024	.0012

Tableau C.2: (d) La valeur moyenne de l'interaction électronique réduite, en fonction de la distance internucléaire.

$$Na_2 \text{ symétrie } {}^1\Sigma_g^+$$

MÉTHODE DE POTENTIEL MODÈLE

R (u.a.)	$1s$	$2s$	$3d$	$3s$	$4d$	$4s$	$5d$
5.0	1.722	2.796	2.961	3.816	3.984	4.823	4.995
6.0	1.770	2.806	2.977	3.837	3.999	4.848	5.009
7.0	1.815	2.817	3.007	3.860	4.026	4.877	5.035
8.0	1.855	2.832	3.041	3.883	4.058	4.904	5.064
9.0	1.889	2.855	3.078	3.909	4.093	4.896	5.099
10.0	1.919	2.884	3.113	3.936	4.128	4.876	5.132
11.0	1.947	2.916	3.148	3.965	4.162	4.857	5.166
12.0	1.973	2.949	3.180	3.990	4.194	4.837	5.196

Tableau C.3: (a) Le nombre quantique effectif en fonction de la distance internucléaire.

R	série s		série d	
	$\langle \mu \rangle$	E.Q.M.	$\langle \mu \rangle$	E.Q.M.
5.0	-.789	.040	.020	.014
6.0	-.815	.030	.005	.013
7.0	-.842	.027	-.022	.012
8.0	-.868	.027	-.054	.010
9.0	-.887	.020	-.090	.009
10.0	-.904	.025	-.125	.008
11.0	-.921	.041	-.159	.008
12.0	-.937	.060	-.190	.007

Tableau C.3: (b) Le défaut quantique moyen en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	1s	2s	3d	3s	4d	4s	5d
5.0	-.0792	-.0277	-.0388	-.0147	.0343	-.0102	-.0324
6.0	-.0676	-.0345	-.0366	-.0178	.0336	-.0120	.0321
7.0	.0556	.0353	.0336	.0186	.0319	-.0126	-.0311
8.0	.0319	.0189	.0355	.0120	-.0346	-.0081	.0340
9.0	.0249	-.0409	-.0374	.0173	-.0372	-.0104	.0366
10.0	-.0359	.0624	.0388	.0314	.0389	-.0125	-.0383
11.0	.0379	.0788	.0420	.0431	.0428	-.0147	.0423
12.0	.0366	.0949	.0461	.0538	-.0475	-.0174	-.0469

Tableau C.3: (c) L'interaction électronique réduite en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	série s		série d	
	$\langle n^{*3/2} \mathcal{V}_{n,2} \rangle$	E.Q.M.	$\langle n^{*3/2} \mathcal{V}_{n,2} \rangle$	E.Q.M.
5.0	.0330	.0275	.0351	.0027
6.0	.0330	.0216	.0341	.0018
7.0	.0305	.0167	.0322	.0010
8.0	.0177	.0090	.0347	.0006
9.0	.0233	.0113	.0371	.0004
10.0	.0355	.0178	.0387	.0002
11.0	.0436	.0230	.0423	.0003
12.0	.0507	.0286	.0468	.0006

Tableau C.3: (d) La valeur moyenne de l'interaction électronique réduite, en fonction de la distance internucléaire.

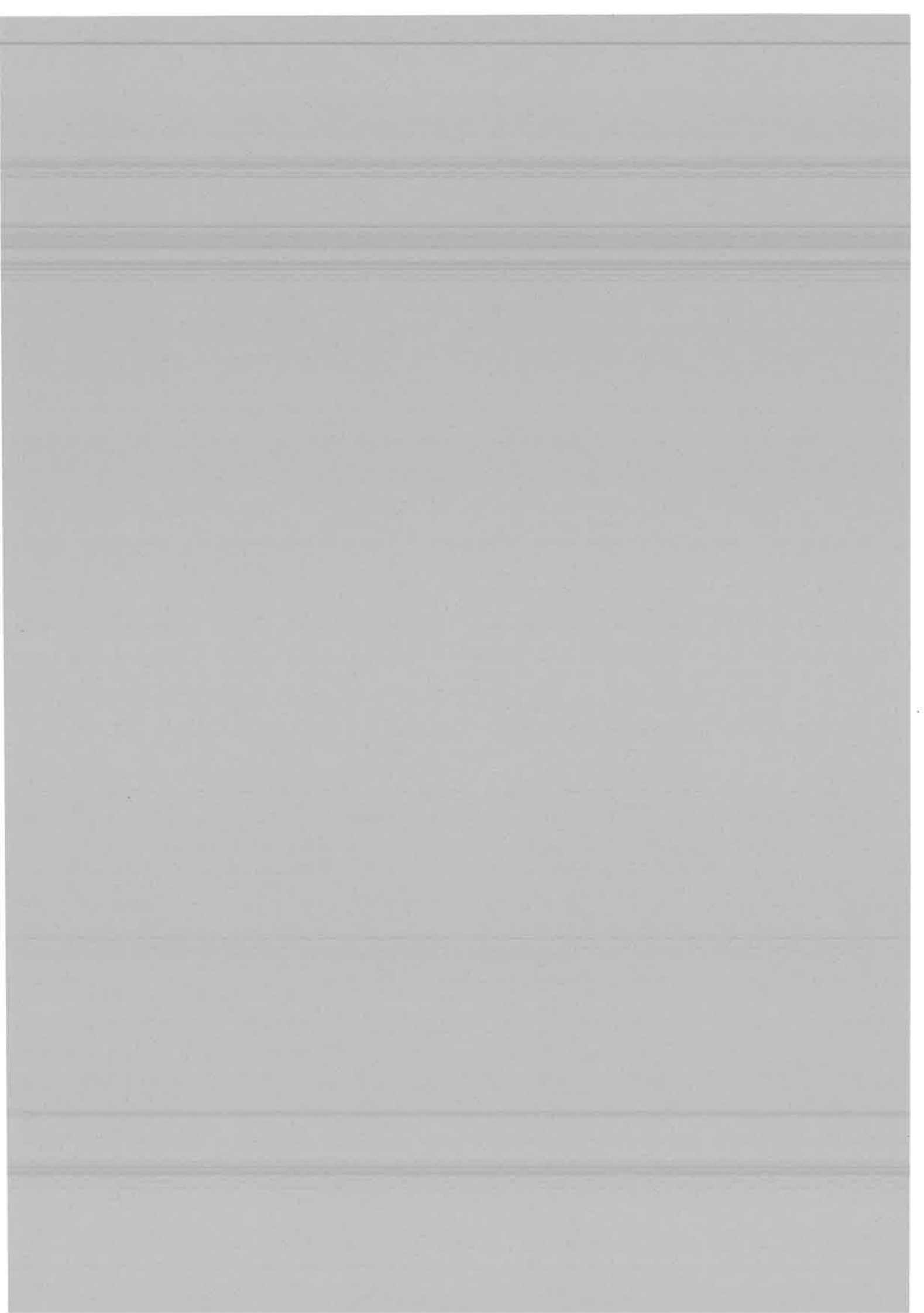
MÉTHODE DE PSEUDOPOTENTIEL

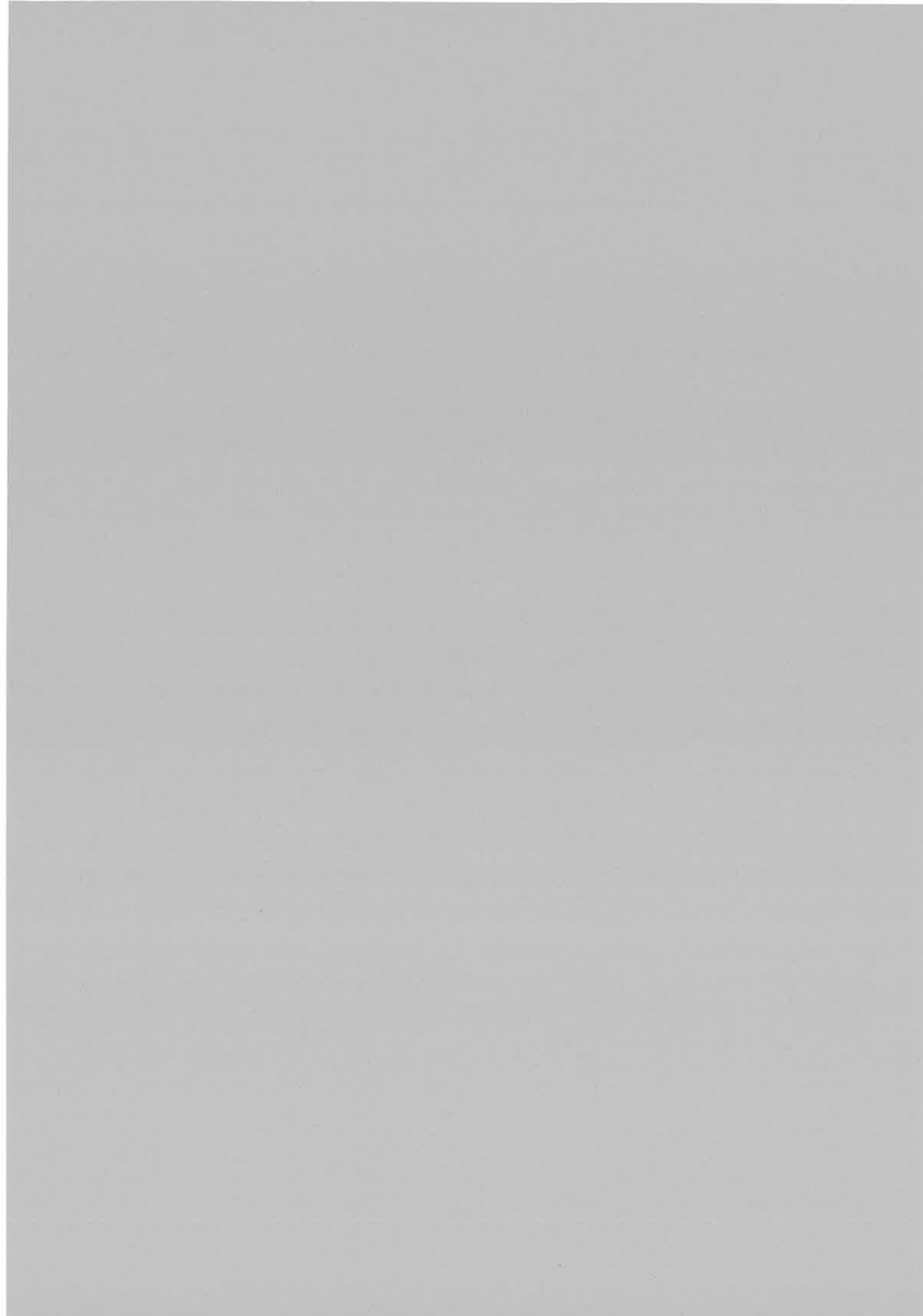
R (u.a.)	$1s$	$2s$	$3d$	$3s$	$4d$	$4s$	$5d$
6.0	1.763	2.797	2.971	3.829	4.002	4.868	5.109
7.0	1.808	2.808	3.000	3.853	4.033	4.902	5.083
8.0	1.848	2.824	3.036	3.878	4.071	4.947	5.055
9.0	1.883	2.848	3.072	3.904	4.112	4.998	5.026
10.0	1.913	2.877	3.108	3.932	4.153	4.993	5.060

Tableau C.3: (e) Le nombre quantique effectif en fonction de la distance internucléaire.

R (u.a.)	série s		série d	
	$\langle \mu \rangle$	E.Q.M.	$\langle \mu \rangle$	E.Q.M.
6.0	-.814	.039	-.027	.059
7.0	-.843	.039	-.039	.034
8.0	-.874	.046	-.054	.014
9.0	-.908	.056	-.070	.035
10.0	-.929	.042	-.107	.038

Tableau C.3: (f) Le défaut quantique moyen en fonction de la distance internucléaire.





Bibliographie

- [1] D. R. Bates and H. S. W. Massey, The basic reactions in the upper atmosphere ii. the theory of recombination in the ionized layers, *Proc. Roy. Soc. Lond. A.*, **192**, 1 (1947).
- [2] I. Yu Yurova, O. Dulieu, S. Magnier, and F. Masnou-Seeuws, Structures in the long-range potential curves of Na_2 : II. application to the semiclassical study of the energy pooling process between two excited sodium atoms, *J. Phys. B*, **27**, 3659 (1994).
- [3] O. Dulieu, S. Magnier, and F. Masnou-Seeuws, Doubly-excited states for the Na_2 molecule: application to the dynamics of the associative ionization reaction, *Z. Phys. D*, **32**, 229 (1994).
- [4] C. M. Lee, Multichannel dissociative recombination theory, *Phys. Rev. A*, **16**, 109 (1977).
- [5] D. R. Bates, Dissociative recombination, *Phys. Rev. A*, **78**, 492(L) (1950).
- [6] J. N. Bardsley, The theory of dissociative recombination, *J. Phys. B*, **1**, 365 (1968).
- [7] A. giusti, A multichannel quantum defect approach to dissociative recombination, *J. Phys. B*, **13**, 3867 (1980).
- [8] W. H. Miller, Computation of autoionization lifetimes via a "golden rule"-like formula, *Chem. Phys. Lett.*, **4**, 627 (1970).
- [9] W. H. Miller, Theory of penning ionization, *J. Chem. Phys.*, **52**, 3563 (1970).
- [10] S. E. Nielsen and J. S. Dahler, Endoergic chemi-ionization in N-O collisions, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1910 (1979).
- [11] A. Niehaus, *The Excited States in Chemical Physics, Part 2*, (J. Wm. McGown, 1981).
- [12] H. Feshbach, *Ann. Phys. (N.Y.)*, **19**, 287 (1962).

- [13] R. J. Bieniek, Complex potential and electron spectrum in atomic collisions, involving fast electronic transitions: penning and associative ionization, *Phys. Rev. A*, **18**, 392 (1978).
- [14] M. Movre and W. Meyer, Theoretical investigation of the autoionization process in molecular collision complexes: Computational methods and applications to $He^*(2^3S) + H(1^2S)$, *J. Chem. Phys.*, **106**, 7139 (1997).
- [15] M. J. Seaton, Quantum defect theory I. general formulation, *Proc. Phys. Soc.*, **88**, 801 (1966).
- [16] M. J. Seaton, Quantum defect theory II. illustrative one-channel and two-channel problems, *Proc. Phys. Soc.*, **88**, 815 (1966).
- [17] U. Fano, Quantum defect theory of l uncoupling in H_2 as an example of channel-interaction treatment, *Phys. Rev. A*, **2**, 353 (1970).
- [18] G. Herzberg and Ch. Jungen, *J. Molec. Spect.*, **41**, 425 (1972).
- [19] C. Jungen and O. Atabek, Rovibronic interactions in the photoabsorption spectrum of molecular hydrogen and deuterium: An application of multichannel quantum defect methods, *J. Chem. Phys.*, **66**, 5584 (1977).
- [20] Fr. H. Mies, A multichannel quantum defect analysis of diatomic predissociation and inelastic atomic scattering, *J. Chem. Phys.*, **80**, 2514 (1984).
- [21] C. Jungen and D. Dill, Calculation of rotational-vibrational preionization in H_2 by multichannel quantum defect theory, *J. Chem. Phys.*, **66**, 5584 (1977).
- [22] C. H. Greene, U. Fano, and G. Strinati, General form of the quantum-defect theory, *Phys. Rev. A*, **19**, 1485 (1979).
- [23] Christian Jungen, Rydberg series in the NO spectrum : An interpretation of quantum defects and intensities in the s and d series, *J. Chem. Phys.*, **53**, 4168 (1970).
- [24] M. J. Seaton, Quantum defect theory, *Rep. Prog. Phys.*, **46**, 167 (1983).
- [25] X. Urbain, A. Giusti-Suzor, D. Fussen, and C. Kubach, Theoretical study of associative ionisation in $H^+ - H^-$ collisions at low energy (0.001-5 eV), *J. Phys. B*, **19**, L273 (1986).
- [26] G. Poulaert, F. Brouillard, W. Claeys, J. W. McGovan, and G. Van Wassenhove, H_2^+ formation in low energy $H^+ - H^-$ collisions, *J. Phys. B*, **11**, L671 (1978).

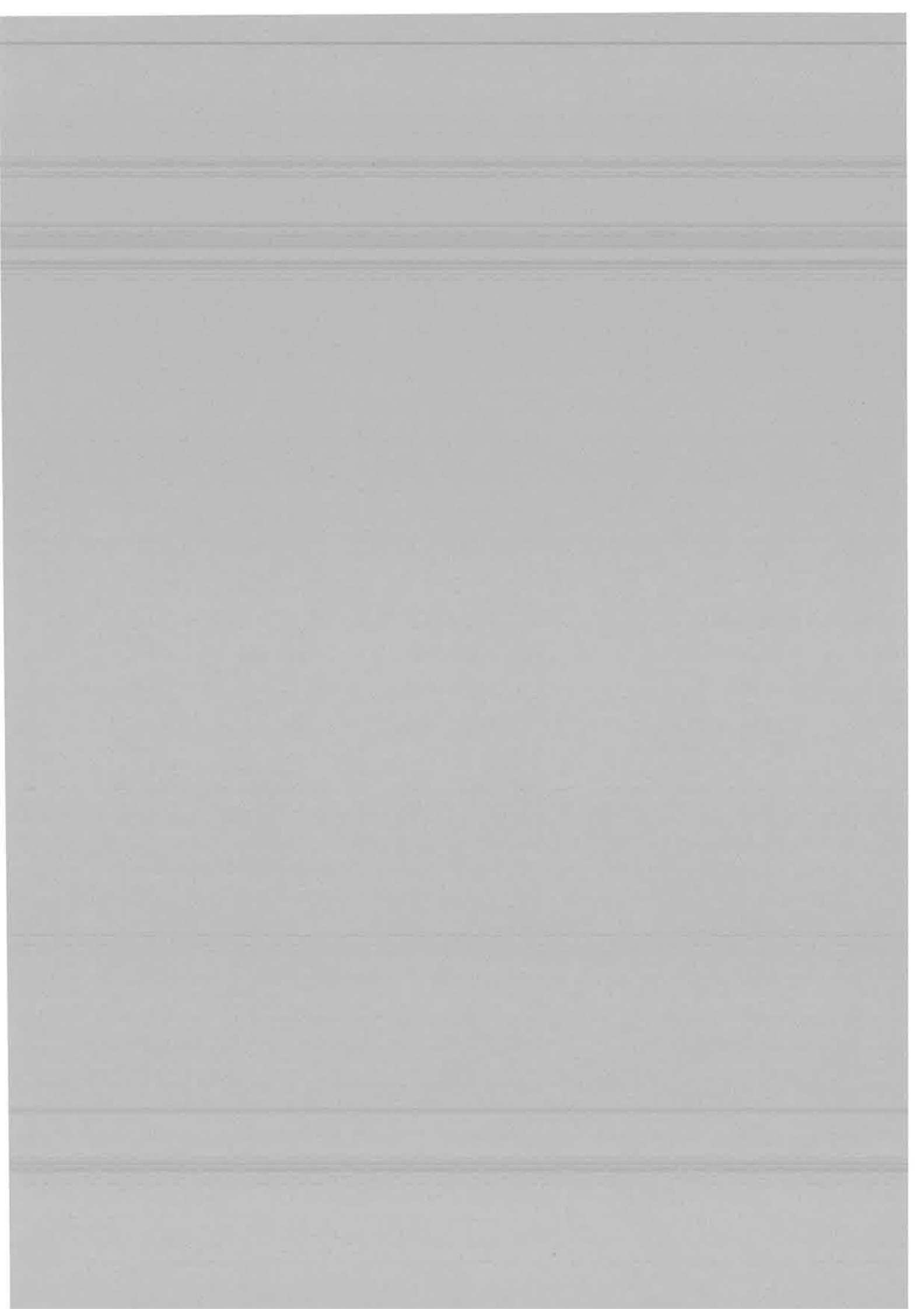
- [27] A. Klyucharev, V. Sepman, and V. Vuinovich, Photosensitized ionization in potassium and sodium vapors excited by resonance lines, *Optics and Spectroscopy*, **42**, 336 (1977).
- [28] G. H. Bearman and J. J. Leventhal, Ionization and energy-pooling in laser-excited *Na* vapor, *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 1227 (1978).
- [29] V.S. Kushawaha and J. J. Leventhal, Associative ionization in laser-excited sodium vapor, *Phys. Rev. A*, **25**, 346 (1982).
- [30] A. Klucharev, V. Sepman, and V. Vuinovich, Associative ionization from the resonance levels of potassium, *J. Phys. B*, **10**, 715 (1977).
- [31] B. V. Dobrolezh, A. N. Klyucharev, and V. Yu. Sepman, Associative ionization of excited 5^2P rubidium atoms, *Optics and Spectroscopy*, **39**, 231 (1975).
- [32] A. N. Klyucharev and N. S. Ryazanov, Photosensitized ionization in the case of binary collisions of 6^2P excited cesium atoms, *Optics and Spectroscopy*, **33**, 230 (1972).
- [33] B. V. Dobrolezh, A. N. Klyucharev, and V. Yu. Sepman, Determination of the rate constant of associative ionization process in optically excited cesium vapor, *Optics and Spectroscopy*, **38**, 630 (1975).
- [34] J. Huennekens and A. Gallagher, Associative ionization in collisions between two $Na(3P)$ atoms, *Phys. Rev. A*, **28**, 1276 (1983).
- [35] H. A. J. Meijer, H. P. van der Meulen, and R. Morgenstern, Polarization and velocity dependence of associative ionization in $Na(3p) + Na(3p)$ collisions, *Z. Phys. D*, **5**, 299 (1987).
- [36] H. A. J. Meijer, T. J. C. Pelgrim, H. G. M. Heideman, R. Morgenstern, and N. Andersen, Cross sections and coherence terms for associative ionization of two differently excited $Na(3p)$ atoms, *J. Chem. Phys.*, **90**, 738 (1989).
- [37] H. A. J. Meijer, Polarization and collision velocity dependence of associative ionization in cold $Na(3p) - Na(3p)$ collisions, *Z. Phys. D*, **17**, 257 (1990).
- [38] H. A. J. Meijer, Associative ionization of two-laser excited Na atoms, Thèse de Doctorat.
- [39] G. Nienhuis, Description of polarization-dependent associative ionization of radiatively excited atoms, *Phys. Rev. A*, **26**, 3137 (1982).

- [40] M.-X. Wang, M. S. de Vries, J. Keller, and J. Weiner, Direct measurement of the velocity dependence of the associative ionization cross section in $Na(3p) + Na(3p)$ collisions, *Phys. Rev. A*, **32**, 681 (1985).
- [41] N. N. Bezuglov, A. N. Klucharev, and V. A. Sheverev, Associative ionisation rate constants measured in cell and beam experiments, *J. Phys. B*, **20**, 2497 (1987).
- [42] J. J. Blange, G. Aben, H. Rudolph, H. C. W. Beijerinck, and H. G. M. Heideman, Associative ionization in collisions between excited Na atoms in the $3^2P_{3/2}$ and the $3^2P_{1/2}$ states, *J. Phys. B*, **30**, 2789 (1997).
- [43] M.-X. Wang, J. Keller, J. Boulmer, and J. Weiner, Strong velocity dependence of the atomic alignment effect in $Na(3p) + Na(3p)$ associative ionization, *Phys. Rev. A*, **34**, 4497 (1986).
- [44] M.-X. Wang, J. Keller, J. Boulmer, and J. Weiner, Spin selected velocity dependence of the associative ionization cross section in $Na(3p) + Na(3p)$ collisions over the collision energy range from 2.4 to 290 meV, *Phys. Rev. A*, **35**, 934 (1987).
- [45] Y. Wang and J. Weiner, Velocity-selected atomic-beam collisions in the energy range from 300 to 5 K, *Phys. Rev. A*, **42**, 675 (1990).
- [46] J. J. Blange, X. Urbain, H. Rudolph, H. A. Dijkerman, H. C. W. Beijerinck, and H. G. M. Heideman, Wavelength dependent photodissociation as a probe for vibrational energy distributions in molecular ions, *J. Phys. B*, **29**, 2763 (1996).
- [47] J. J. Blange, X. Urbain, H. Rudolph, H. A. Dijkerman, H. C. W. Beijerinck, and H. G. M. Heideman, Vibrational state distributions resulting from associative ionization in $Na(3p) - Na(3p)$ collisions, *J. Phys. B*, **30**, 565 (1997).
- [48] J. H. Nijland, J. A. de Gouw, H. A. Dijkerman, and H. G. M. Heideman, Energy-pooling reactions between two $Na^*(3p)$ atoms specified according to magnetic substate combinations, *J. Phys. B*, **25**, 4835 (1992).
- [49] H. Rudolph and X. Urbain, Vibrational branching ratios for single-photon ionization of Na_2 , *Phys. Rev. A*, **53**, 4111 (1996).
- [50] S. Magnier, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws, Communication privée.
- [51] E. Babenko, C. Tapalian, and W. W. Smith, Associative ionization in laser-excited sodium $3p + 3d$ collisions, *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 121 (1995).

- [52] P. L. Gould, P. D. Lett, P. S. Julienne, W. D. Phillips, H. R. Thorsheim, and J. Weiner, Observation of associative ionization of ultracold laser-trapped sodium atoms, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 788 (1988).
- [53] P. A. Molenaar and P. Van der Straten, Two-color photoionization of Na_2 in a magneto-optical trap, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 1460 (1996).
- [54] K. M. Jones, S. Maleki, L. P. Ratliff, and P. D. Lett, Two-colour photoassociation spectroscopy of ultracold sodium, *J. Phys. B*, **30**, 289 (1997).
- [55] A. Messiah, *Mécanique Quantique*, (Dunod, Paris, 1960).
- [56] K. Blum, *Density matrix theory and Applications*, (Plenum Press, New York and London, 1981).
- [57] R. N. Zare, *Angular momentum*, (John Wiley and Sons, New York, 1988).
- [58] A. Omont, Irreducible components of the density matrix, *Prog. Quantum. Electronics*, **5**, 69 (1977).
- [59] U. Fano and J. Macek, Impact excitation and polarization of the emitted light, *Rev. Mod. Phys.*, **45**, 553 (1973).
- [60] I. V. Hertel and W. Stoll, Collision experiments with laser excited atoms in crossed beams, *Adv. in At. and Mol. Phys.*, **13**, 113 (1977).
- [61] J. Macek and I. V. Hertel, Theory of electron scattering from laser excited atoms, *J. Phys. B*, **7**, 2173 (1974).
- [62] D. M. Brink and G. R. Satchler, *Angular momentum*, (Clarendon Press, Oxford, 1968).
- [63] G. H. Jeung, J. P. Malrieu, and J. P. Daudey, Inclusion of core-valence correlation effects in pseudopotential calculations. I. alkali atoms and diatoms, *J. Chem. Phys.*, **77**, 3571 (1982).
- [64] G. H. Jeung, J. P. Daudey, and J. P. Malrieu, Inclusion of core-valence correlation effects in pseudopotential calculations. II. K_2 and KH lowest Σ^+ potential curves from valence-correlated wavefunctions, *J. Phys. B*, **16**, 699 (1983).
- [65] G. H. Jeung, Theoretical study on low-lying electronic states of Na_2 , *J. Phys. B*, **16**, 4289 (1983).

- [66] G. H. Jeung, Excited states of Na_2 dissociating into $3d + 3s$, $4p + 3s$ and $5s + 3s$, Phys. Rev. A, **35**, 26 (1987).
- [67] W. Müller and W. Meyer, Ground-state properties of alkali dimers and their cations (including the elements Li , Na and K) from *ab initio* calculations with effective core polarization potentials, J. Chem. Phys., **80**, 3311 (1984).
- [68] M. Foucrault, Ph. Millié, and J. P. Daudey, Non-perturbative method for core-valence correlation in pseudopotential calculations: application to the Rb_2 and Cs_2 molecules, J. Chem. Phys., **96**, 1257 (1992).
- [69] C. Bottcher and F.R.S. A. Dalgarno, A constructive model potential method for atomic interactions, Proc. Roy. Soc. Lond. A., **340**, 187 (1974).
- [70] A. Henriët and F. Masnou-Seeuws, Model potential calculations for the intermediate Rydberg states of Na_2 : adiabatic potential curves and molecular quantum defects, J. Phys. B, **23**, 219 (1990).
- [71] S. Magnier and Ph. Millié, Potential curves for the ground and numerous excited electronic states of the K_2 and NaK molecule, Phys. Rev. A, **54**, 204 (1996).
- [72] J. C. Barthelat and Ph. Durand, Theor. Chim. Acta, **38**, 283 (1975).
- [73] S. Magnier, Ph. Millié, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws, Potential curves for the ground and excited states of the Na_2 molecule up to the $(3s + 5p)$ dissociation limit, J. Chem. Phys., **98**, 7113 (1993).
- [74] A. Henriët, F. Masnou-Seeuws, and O. Dulieu, Diabatic representation for the excited states of the Na_2 molecule: application to the associative ionization reaction between two excited sodium atoms, Z. Phys. D, **18**, 287 (1991).
- [75] D. M. Jones and J. S. Dahler, Theory of the polarization dependence of reactive collisions and its application to the associative ionization process $2Na(3^2P_{3/2}) \rightarrow Na_2^+(X^2\Sigma_g^+) + e^-$, Phys. Rev. A, **35**, 3688 (1987).
- [76] L. Brencher, B. Nawracala, and H. Pauly, Energy and polarization dependence of chemi-ionization processes in $K(4^2P_{3/2}) - K(4^2P_{3/2})$ collisions, Z. Phys. D, **10**, 211 (1988).
- [77] X. Urbain, Communication privée.

- [78] O. Dulieu, B. Lévy, S. Magnier, F. Masnou-Seeuws, and Ph. Millié, Long range potentials for two Na($3p$) atoms including ionic-covalent interaction and fine structure: Application to two-color photoassociation spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2858 (1996).
- [79] A. Berengolts, E. I. Dashevskaya, and E. E. Nikitin, Computational study of the locking of electronic angular momentum in diatomic quasimolecules, *J. Phys. B*, **26**, 3847 (1993).
- [80] E. I. Dashevskaya and E. E. Nikitin, Comparison equation approach to the locking of electronic angular momentum axis in atomic collisions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 1567 (1993).
- [81] E. I. Dashevskaya, F. Masnou-Seeuws, and E. E. Nikitin, The locking phenomenon in scattering of P-state atoms: I. quasiclassical theory of interference effects for waves scattered by two different potentials, *J. Phys. B*, **29**, 395 (1996).
- [82] E. I. Dashevskaya, F. Masnou-Seeuws, and E. E. Nikitin, The locking phenomenon in scattering of P-state atoms: II. quasiclassical interpretation of high-frequency interference pattern in the differential scattering of Na* on Ne, *J. Phys. B*, **29**, 415 (1996).
- [83] I. Yu Yurova, Selectivity with respect to the orbital polarization in the energy-pooling process with sodium atoms, *J. Phys. B*, **28**, 999 (1995).
- [84] J. G. Kircz, R. Morgenstern, and G. Nienhuis, Polarization dependence of associative ionization of laser-excited Na($3p^2P_{3/2}$) atoms, *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 610 (1982).





Liste des figures

2.1	Le processus direct de l'ionisation associative, selon le mode de croisement de courbes.	16
2.2	Le processus indirect d'ionisation associative : autoionisation vibrationnelle.	17
2.3	Le seuil d'énergie pour la réaction d'IA pour différentes formes du potentiel de la voie d'entrée. (a) et (f) le seuil de la réaction est donné par I_c ; (b) et (c) le seuil de la réaction d'IA correspond au niveau vibrationnel $v^+ = 0$; (d) et (e) les niveaux vibrationnels indiqués par une flèche représentent des seuils d'ionisation ouverts à énergie de collision nulle.	18
2.4	La configuration de l'espace (r, R) des coordonnées radiales pour le mouvement de l'électron externe et les noyaux, respectivement.	27
2.5	(a) Deux séries de Rydberg p (ligne point-tirée) et f (en pointillé) de la symétrie $^3\Sigma_u^+$ de Na_2 , convergeant vers l'état fondamental de l'ion Na_2^+ . (b) Les premiers états doublement excités Q_j de la symétrie moléculaire $^3\Pi_u$	31
2.6	Les courbes de potentiel de H_2 et H_2^+ qui jouent un rôle dans la réaction (2.66). A gauche : les courbes adiabatiques de Wolniewicz et Dressler(1979). Les lettres représentent les états $^1\Sigma_g^+$. Les autres états sont précisés. Les courbes brisées montrent les états diabatiques. A droite : croisement de courbes entre l'état ionique et les états covalents. Les flèches indiquent le chemin principal suivi par la collision $H^+ - H^-$	38
2.7	La section efficace totale de la réaction $H^+ + H^- \rightarrow H_2^+ + e^-$. Courbe en trait plein : calcul MQDT incluant les voies d'ionisation ouvertes et fermées. Courbe en ligne brisée : calcul MQDT avec les voies d'ionisation ouvertes seules. Points : résultats expérimentaux de Poulaerts <i>et al</i> (1978).	40
3.1	Une vue du dessus schématique du dispositif expérimental	42
3.2	Mesures avec le schéma d'excitation $\text{lin}(+\theta, +\theta)$. Le signal d'ions à $\bar{v}_c = 255 \text{ m/s}$ résulte des collisions dans un seul jet, tandis que les trois autres sont produits par des collisions entre atomes de deux jets se propageant en sens inverses [35].	45

3.3	Le signal d'ions mesuré dans les expériences en jets se propageant en sens inverses [36], avec les schémas d'excitation $\text{lin}(+\theta, +\theta)$ et $\text{lin}(+\theta, -\theta)$ et pour deux valeurs différentes de la vitesse de collision moyenne. L'écart des deux courbes correspondant à ces deux schémas différents est proportionnel au terme de cohérence u dépendant de la vitesse de collision (voir Appendice B).	46
3.4	Le signal d'ions mesuré dans les expériences en jets se propageant en sens inverses [36], avec les schémas d'excitation $\text{lin}(+\theta, 0^\circ)$, $\text{lin}(+\theta, 90^\circ)$ et $[\text{lin}(+\theta), \text{cir}^+(90^\circ)]$. Les vitesses de collision moyennes considérées sont indiquées sur les figures.	47
3.5	Le signal d'ions mesuré dans une expérience en simple jet [37], avec le schéma d'excitation $\text{lin}(\theta, \theta)$ et pour quatre valeurs de la vitesse de collision moyenne. . . .	48
3.6	Les sections partielles $\bar{\sigma}_{ m_A , m_B }$ dépendant des nombres quantiques magnétiques initiaux des partenaires de collision [37].	48
3.7	Distributions de vitesses atomiques. (a) La distribution de Maxwell-Boltzmann. (b) La distribution des atomes sélectionnés.	50
3.8	Distribution de vitesses de collision (nombre de collisions en unités arbitraires) avec sélection de vitesse pour deux jets contrepropageants ($\text{exp.}(3.10)$), pour les décalages de fréquence $\delta\nu_L = \nu_L - \nu_0$ du laser exciteur considérés dans les expériences et correspondant aux vitesses de collision moyennes \bar{v}_c indiquées. La distribution de Maxwell-Boltzmann (MB) représentant le nombre de collisions (un. arb.) entre atomes non sélectionnés est tracée pour se réaliser de la résolution du sélectionnement en vitesse.	52
3.9	Distribution de vitesses de collision avec sélection de vitesse pour un simple jet ($\text{exp.}(3.11)$), pour les décalages de fréquence $\delta\nu_L = \nu_L - \nu_0$ du laser exciteur considérés dans les expériences et correspondant aux vitesses de collision moyennes \bar{v}_c indiquées. La distribution de Maxwell-Boltzmann (MB) représentant le nombre de collisions (un. arb.) entre atomes non sélectionnés est tracée pour se réaliser de la résolution du sélectionnement en vitesse.	53
3.10	Vue schématique du dispositif expérimental. Les nombres 1-3 indiquent les trois photodiodes utilisées pour détecter la fluorescence des niveaux excités en considération. Le détecteur des ions Na_2^+ est un multiplicateur d'électrons multi-canaux.	54
3.11	Mesure du signal d'ions Na_2^+ en fonction de la fréquence du laser $D1$, le laser $D2$ étant accordé aux transitions $D2$	57

3.12 (a) Distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann dans un jet thermique de Na. (b) Distribution de vitesse lorentzienne des atomes excités et sélectionnés en vitesse.	59
3.13 Schéma du dispositif expérimental de l'expérience MA1.	61
3.14 (MA1) La section efficace d'ionisation associative en fonction de l'énergie cinétique relative et de la vitesse relative.	63
3.15 (MA2) Le dispositif de l'expérience en jets orthogonaux, sélective en vitesse et en polarisation. Les chemins A, B, C correspondent aux axes de propagation des lasers utilisés pour le pompage optique 'à bande étroite' des réactants. 64	64
3.16 Les niveaux d'énergie hyperfins pour $Na(3s^2S_{1/2})$ et $Na(3p^2P_{3/2})$. Les flèches indiquent les absorptions et les émissions spontanées qui en résultent. Extrait de [43]. Les valeurs des écarts entre les différents niveaux F sont légèrement différentes de celles de la Figure 4.6, qui sont un peu plus précises.	64
3.17 Les schémas d'excitation considérés dans l'expérience MA2.	66
3.18 (MA2) La section efficace d'ionisation associative en fonction de la vitesse de collision moyenne pour les schémas d'excitation de la Figure 3.17.	67
3.19 (MA3) Le dispositif de l'expérience en jets thermiques de Na, croisés orthogonalement. L'excitation sélective en spin est réalisée avec les combinaisons des faisceaux laser B et C.	68
3.20 (MA3) Schéma de l'expérience avec un seul jet Na sélectionnant des vitesses subthermiques.	68
3.21 (MA3) La fonction d'excitation $\sigma_{AI}(v_c)$ mesurée pour les deux configurations de spins considérées : ($\uparrow\uparrow$) ou ($M_F = 3, M'_F = 3$) et ($\uparrow\downarrow$) ou ($M_F = 3, M'_F = -3$).	70
3.22 Le schéma du dispositif expérimental de (MA4). (a) Le transfert de population vers le niveau excité quand les atomes traversent la zone de prépompage. (b) La distribution de population résultant de l'excitation par un laser polarisé circulairement; et la population du groupe de vitesse sélectionné dans la seconde zone d'interaction atome-champ laser. (c) L'excitation de deux groupes de vitesse par les faisceaux laser 1 et 2. La vitesse v_1 est fixe, tandis que v_2 balaye sur toute la distribution de vitesse du jet.	71
3.23 Distribution de vitesses relatives de collision pour différentes valeurs de v_{02} , v_{01} étant fixée (voir texte).	72

- 3.24 (MA4) La section efficace d'ionisation associative en fonction de la vitesse de collision correspondant à l'excitation en polarisation linéaire. Les carrés et les cercles correspondent respectivement aux orientations parallèle et perpendiculaire des champs électriques des lasers excitateurs par rapport au plan formé par les faisceaux laser et d'atomes. 73
- 3.25 (MA4) La section efficace d'ionisation associative en fonction de la vitesse de collision correspondant à l'excitation en polarisation circulaire. Les cercles correspondent à la configuration parallèle des moments angulaires atomiques $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ($M_F = 3$, $M'_F = 3$) et les carrés à la configuration antiparallèle ($M_F = 3$, $M'_F = -3$). 74
- 3.26 Les courbes de potentiel des états $X^2\Sigma_g^+$ et $1^2\Sigma_u^+$ de Na_2^+ avec respectivement les modules carrés de la fonction vibrationnelle pour $v = 3$ et de la fonction du continuum. L'excitation de l'état répulsif résulte de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu = 1.98$ eV. A droite la section efficace de photodissociation correspondant, en fonction de l'énergie du photon. Extrait de [47]. 75
- 3.27 Les distributions d'énergie de collision $E^{1/2}G(E)$ dans les expériences aux énergies moyennes indiquées. 76
- 3.28 Le schéma du dispositif expérimental. Les ions Na_2^+ sont extraits du volume d'interaction laser-atomes dans la direction perpendiculaire au(x) jet(s) atomique(s) et accélérés par un champ électrique. 77
- 3.29 Les sections efficaces de photodissociation σ_v calculées en fonction de la longueur d'onde du laser de dissociation pour $v = 0, \dots, 4$. La distribution statistique d'énergie rotationnelle est considérée. Ces sections correspondent à une moyenne sur la distribution d'énergie de collision dans un jet atomique. 78
- 3.30 Effet de la rotation nucléaire sur le spectre de photodissociation pour $v = 3$ et $J = 0, 50$ et 70 , correspondant aux énergies rotationnelles de $0, 36$ et 80 meV, respectivement. 79
- 3.31 Le spectre de photodissociation mesuré et le fit de moindres carrés (courbe en trait plein) du spectre calculé aux données expérimentales. Les courbes brisées montrent les contributions individuelles des états vibrationnels à la courbe pleine. Inséré : les populations des niveaux vibrationnels correspondant au fit. $\langle E \rangle = 25$ meV, ionisation associative dans un jet Na , les atomes sont excités, sans être sélectionnés en vitesse, par un rayonnement polarisé circulairement. 81

3.32	Le spectre de photodissociation dans le cas d'excitation en polarisation linéaire, pour $\langle E \rangle = 25$ meV. Une courbe est mesurée avec l'axe de polarisation parallèle à l'axe de collision (<i>i</i>), l'autre avec une direction perpendiculaire (<i>ii</i>). La courbe pleine représente la courbe-fit de l'expérience précédente en polarisation circulaire (<i>iii</i>), à la même énergie. Inséré : les résultats pour les distributions d'états vibrationnels comparées entre elles. Les rectangles hachurés obliquement représentent la distribution $P(v)$ pour le cas (<i>i</i>), les rectangles hachurés horizontalement correspondent au cas (<i>ii</i>) et 'blanc' se réfère à l'excitation en polarisation circulaire.	82
4.1	Le référentiel du photon	86
4.2	Rotation d'un système d'axes (xyz) et les angles d'Euler $\omega = (\alpha\beta\gamma)$	89
4.3	Distribution de vecteurs moments angulaires semiclassiques pour les systèmes à symétrie axiale. (a) système <i>purement aligné</i> , (b) système <i>orienté</i>	99
4.4	Distribution isotrope de vecteurs moments angulaires pour un système à <i>symétrie sphérique</i>	100
4.5	Les niveaux hyperfins, avec leurs composantes magnétiques, des multiplets de structure fine $3^2S_{1/2}$ et $3^2P_{3/2}$ de l'atome de sodium impliqués dans le pompage optique.	102
4.6	Le schéma du pompage optique de la transition $3^2S_{1/2}(\bar{F} = 2) \rightarrow 3^2P_{3/2}(F = 3)$ par un laser polarisé linéairement (a) ou circulairement (b). Les traits pleins indiquent les transitions induites, les lignes brisées montrent les émissions spontanées.	103
5.1	Les premières courbes de potentiel de Na_2^+ , toutes symétries confondues, corrélées aux limites de dissociation $Na^+ + Na(nl)$ indiquées sur la figure. .	112
5.2	Les courbes de potentiel adiabatiques (en trait fin) de Na_2 pour la symétrie $^3\Pi_u$, obtenues par la Réf. [73] avec la méthode de potentiel modèle. L'interprétation des structures présentes sur ces courbes a été donnée dans le texte. Deux courbes diabatiques doublement excitées sont tracées (en trait large) sur la figure.	114
5.3	Les courbes de potentiel diabatiques <i>DIAB-A</i> simplement (trait fin) et doublement (trait large) excitées de Na_2 (par la méthode de potentiel modèle). La symétrie $^3\Pi_u$ est choisie comme exemple.	117
5.4	Les séries de Rydberg <i>p</i> et <i>f</i> de Na_2 pour les symétries $^3\Sigma_u^+$ et $^3\Pi_u$	118

5.5	Le nombre quantique effectif et le défaut quantique en fonction de la distance internucléaire, associés aux états de Rydberg de la Fig. 5.4. On voit que pour une série p le nombre quantique effectif a une limite inférieure voisine de 2, alors que pour une série f , $n^*(R)$ a une valeur minimale proche de 4. Les courbes les plus excitées présentent des structures dues aux imprécisions du calcul.	119
5.6	Les courbes de potentiel <i>DIAB-D</i> (en point-tirés). Les trois premières, ayant des asymptotes situées en-dessous de $3p + 3p$ sont devenues adiabatiques, tandis que les deux d'énergies supérieures gardent un caractère doublement excité à courte distance internucléaire. Les courbes adiabatiques tracées (en trait continu) servent de référence. L'exemple de $^3\Pi_u$ est considéré.	121
5.7	Les courbes de potentiel diabatiques (<i>DIAB-A</i>) doublement excitées de Na_2 correspondant aux différentes symétries et qui croisent la courbe de l'état fondamental de l'ion Na_2^+ dans le domaine d'énergie considéré.	124
5.8	La courbe de potentiel diabatique doublement excitée de la voie autoionisante, traversant les courbes simplement excitées des séries de Rydberg p et f . L'exemple de $^1\Pi_u$ est considéré.	139
6.1	Les courbes de potentiel qui ont un rôle actif dans l'autoionisation de la molécule Na_2 . Les courbes adiabatiques An corrélées à la limite de dissociation $3p + 3p$ et aux asymptotes voisines et la courbe diabatique doublement excitée (<i>DIAB-A</i>) de l'état autoionisant tracée en point-tiré (trait large). La voie autoionisante est représentée par la courbe de potentiel <i>DIAB-D</i> (avec des croix) résultant de la procédure de diabatization <i>D</i> : diabatique aux courtes distances internucléaires et adiabatique aux longues distances. La courbe de l'état fondamental de l'ion Na_2^+ est tracée avec ses niveaux vibrationnels. Symétrie $^3\Sigma_u^+$	145
6.2	Comme la figure 6.1, symétrie $^3\Pi_u$	146
6.3	Comme la figure 6.1, symétrie $^1\Pi_u$	146
6.4	Comme la figure 6.1, symétrie $^3\Delta_u$	147
6.5	Comme la figure 6.1, symétrie $^1\Sigma_g^+$	147
6.6	Comme la figure 6.1, symétrie $^1\Delta_g$	148
6.7	L'orientation relative du référentiel du photon (xyz) et du référentiel de collision (XYZ), et les angles d'Euler associés.	151

6.8	Couplage radial entre deux états adiabatiques de même symétrie $\mathcal{A}n_i$ et $\mathcal{A}n'_i$. Les flèches représentent les flux de population moléculaire à la traversée d'un croisement évité.	153
6.9	La dépendance en L de la probabilité $\mathcal{P}_L^{(LZ)}(\mathcal{A}n_i \rightarrow \mathcal{A}n'_k i; \epsilon)$ pour les symétries indiquées et pour quatre valeurs de l'énergie de collision ϵ . $n = 2$ et $n' = 3$ pour ${}^1\Delta_g$; $n = 7$ et $n' = 8$ ou $n = 8$ et $n' = 7$ pour ${}^1\Sigma_g^+$; $n = 4$ et $n' = 5$ pour ${}^3\Pi_u$ et $n = 7$ et $n' = 8$ ou $n = 8$ et $n' = 7$ pour ${}^3\Sigma_u^+$. $\mathcal{P}_L^{(LZ)}$ vaut 0 pour ${}^3\Delta_u$ et ${}^1\Pi_u$. Les symétries ${}^3\Pi_g$ et ${}^1\Pi_g$ qui ne contribuent pas à la réaction d'ionisation associative ne sont pas considérées ici.	155
6.10	Interaction d'un état ionique avec les configurations covalentes corrélées aux limites de dissociation $nl + n'l'$ voisines de $3p + 3p$. La présence de cet état ionique conditionne le transfert de flux de populations asymptotiques vers la zone interne.	157
6.11	L'axe de collision Z_0 et l'axe internucléaire Z . (a) Deux jets contre-propageants; (b) un simple jet. L'instant initial et un instant ultérieur de la collision sont désignés par t_0 et t_1 , respectivement.	162
6.12	Les poids moléculaires (6.18) des états autoionisants $\mathcal{D}pi$ pour les schémas d'excitation (cf. Tableau 3.1) et les vitesses de collision moyennes indiqués. Pour les symétries avec $\Lambda \neq 0$, $p = 1$ et pour les symétries Σ , $p = 2$	163
6.13	Comme la figure 6.12, pour $\bar{v}_c = 1600$ m/s.	164
6.14	Comme la figure 6.12, pour les symétries Σ	165
6.15	Comme la figure 6.14, pour $\bar{v}_c = 1600$ m/s.	166
6.16	Comme la figure 6.12, pour d'autres schémas d'excitation et d'autres vitesses de collision moyennes.	167
6.17	Comme la figure 6.16, pour les symétries Σ	168
8.1	La dépendance en vitesse des sections efficaces d'ionisation correspondant à la formation d'ions K_2^+ (IA) et d'ions K^+ (IP et FPI).	172
8.2	Les sections efficaces relatives pour la formation d'ions K_2^+ (IA) et K^+ (IP et FPI) en fonction de l'angle entre le vecteur champ électrique du laser excitateur polarisé linéairement et la vitesse de collision relative, pour trois valeurs différentes de la vitesse v du jet primaire d'atomes incidents sur un jet cible d'atomes plus lents.	173
8.3	Les sections efficaces partielles $\bar{\sigma}(M_1, M_2) = \frac{1}{2}[\sigma(M_1, M_2) + \sigma(M_1, -M_2)]$ en fonction de la vitesse de collision, dans la représentation L (haut) et dans la représentation J (bas).	174

8.4	Les courbes de potentiel doublement excitées (<i>DIAB-A</i>) des états autoionisants $\mathcal{D}pi$ de symétrie u de K_2 , tracées en trait large (point-tiré). La courbe de potentiel de l'état fondamental de l'ion K_2^+ est tracée avec ses niveaux vibrationnels. Les points anguleux sont dus au fait que le pas de la grille de calcul est assez large.	177
8.5	Les courbes de potentiel doublement excitées (<i>DIAB-A</i>) des états autoionisants $\mathcal{D}pi$ de symétrie g de K_2 , tracées en trait large (point-tiré), et la courbe de potentiel de l'état fondamental de l'ion K_2^+ . L'origine des points anguleux est la même que dans la Fig. 8.4.	178
8.6	Les courbes de potentiel adiabatiques $\mathcal{A}n$, la courbe diabatique doublement excitée (<i>DIAB - A</i>) de l'état autoionisant $\mathcal{D}pi$ tracée en point-tiré (trait épais) et la courbe <i>DIAB - D</i> correspondante représentée avec des croix. Est aussi tracée, en ligne brisée (trait épais), la courbe doublement excitée <i>DIAB - A</i> dont la transformée <i>DIAB - D</i> (courbe avec des triangles) se corrèle adiabatiquement et correctement à l'asymptote $4p + 4p$. Symétrie ${}^3\Sigma_u^+$.	180
8.7	Comme la Figure 8.6, symétrie ${}^3\Pi_u$	181
8.8	Comme la Figure 8.6, symétrie ${}^1\Pi_u$	181
8.9	Comme la Figure 8.6, symétrie ${}^3\Delta_u$	182
8.10	Comme la Figure 8.6, symétrie ${}^1\Sigma_g^+$	183
8.11	La présence de l'état ionique dans la symétrie ${}^1\Sigma_g^+$ perturbe les courbes adiabatiques à grande distance internucléaire. Il en résulte leur changement de nomenclature.	183
8.12	Comme la Figure 8.6, symétrie ${}^3\Pi_g$. La courbe $\mathcal{D}1$ (<i>DIAB-A</i>) n'est pas visible sur la figure.	184
8.13	Comme la Figure 8.6, symétrie ${}^1\Pi_g$	184
8.14	Comme la Figure 8.6, symétrie ${}^1\Delta_g$	185
A.1	L'axe de collision Z_0 et l'axe internucléaire tournant Z . L'instant initial et un instant ultérieur de la collision sont désignés par t_0 et t_1 , respectivement.	203

Liste des Tables

3.1	Les schémas d'excitation réalisées dans les expériences présentées ici.	43
3.2	Les combinaisons des polarisations des lasers excitateurs $D1$ et $D2$ réalisant cinq schémas d'excitation différents. Pour les notations, voir texte ci-dessous.	55
3.3	Les résultats de l'analyse des mesures du signal Na_2^+ dans la représentation J . Les valeurs sont normalisées tel que $\sum_{JJ'mm'} \sigma_{eff}(J, m ; J', m') = 1$. . .	56
3.4	Fraction, $f(v)$, de la distribution d'énergie de collision $G(E)E^{1/2}$ pour laquelle un niveau vibrationnel v est énergétiquement accessible. Puisque l'asymptote $Na(3p) + Na(3p)$ est au-dessus du seuil $v = 3$ ($J = 0$), $f(v) = 100\%$ pour $v = 0 - 3$, quelque soit la forme de $G(E)E^{1/2}$, c-à-d, ces niveaux sont toujours énergétiquement permis pour l'ionisation associative.	76
5.1	Structure de \mathbb{P}_A et \mathbb{Q}_A . Na_2 ; $1,3\Pi_u$ dans les calculs de la référence [3].	115
5.2	(a) Le nombre quantique effectif en fonction de la distance internucléaire.	127
5.3	(a) Le nombre quantique effectif en fonction de la distance internucléaire.	129
5.4	La probabilité Landau-Zener de rester sur l'état diabatique autoionisant $\mathcal{D}pi$ après les croisements de la courbe de potentiel doublement excitée correspondante avec les courbes simplement excitées d'une série de Rydberg l donnée. Les calculs sont effectués en fonction de l'énergie et du paramètre d'impact b jusqu'à une valeur maximale de celui-ci au-delà de laquelle le point de croisement de courbes n'est pas accessible. Sont exclus des calculs les états de Rydberg les plus bas pour lesquels le croisement en question a lieu à une distance située au-delà de la zone de validité du modèle de Rydberg, c-à-d dans la région où l'image adiabatique devient plus appropriée : pour $R > 10$ u.a. approximativement. (a) Symétrie $3\Sigma_u^+$, série f	133
5.5	(a) Symétrie $1\Pi_u$, série p	134
5.6	(a) Symétrie $3\Delta_u$, série f	136
5.7	(a) symétrie $1\Sigma_g^+$, série d	137

6.1	Les voies efficaces peuplées à partir de l'asymptote $3p + 3p$ et les propriétés de l'autoionisation moléculaire de Na_2 . ^(†) L'énergie est donnée par rapport à la limite de dissociation $3p + 3p$	144
8.1	Les voies actives de la réaction d'ionisation associative entre deux atomes de potassium peuplés à partir de l'asymptote $4p + 4p$ et les caractéristiques de l'autoionisation moléculaire. ^(‡) Nous faisons l'hypothèse de la correspondance entre l'état autoionisant $\mathcal{D}pi$ et la limite de dissociation $4s + 4d$. ^(†) L'énergie est évaluée par rapport à l'origine $4p + 4p$. ^(††) I_c désigne le point de croisement entre la courbe de potentiel doublement excitée de l'état autoionisant et la courbe de l'état fondamental $X^2\Sigma_g^+$ de l'ion K_2^+	175
8.2	Le nombre quantique effectif $n^*(R)$	186
8.3	Le défaut quantique moyen $\langle\mu(R)\rangle$	186
8.4	L'interaction électronique normalisée $n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,3}(R)$	187
8.5	Valeur moyenne de l'interaction électronique normalisée $\langle n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,3}\rangle$	187
8.6	Le nombre quantique effectif $n^*(R)$	187
8.7	Le défaut quantique moyen $\langle\mu(R)\rangle$	188
8.8	L'interaction électronique normalisée $n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,2}(R)$	188
8.9	Valeur moyenne de l'interaction électronique normalisée $\langle n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,2}\rangle$	188
8.10	Le nombre quantique effectif $n^*(R)$	189
8.11	Le défaut quantique moyen $\langle\mu(R)\rangle$	189
8.12	L'interaction électronique normalisée $n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,2}(R)$	189
8.13	Valeur moyenne de l'interaction électronique normalisée $\langle n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,2}\rangle$	190
8.14	Le nombre quantique effectif $n^*(R)$	190
8.15	Le défaut quantique moyen $\langle\mu(R)\rangle$	190
8.16	L'interaction électronique normalisée $n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,2}(R)$	191
8.17	Valeur moyenne de l'interaction électronique normalisée $\langle n^{*3/2}\mathcal{V}_{n,2}\rangle$	191
8.18	La probabilité de transition non-adiabatique $P_{adiab,1}^{(LZ)}(b; E)$ au croisement évité 1, en fonction du paramètre d'impact b et de l'énergie de collision initiale E . Symétrie $^3\Sigma_u^+$	195
8.19	$P_{adiab,1}^{(LZ)}(b; E); ^3\Pi_u$	195
8.20	$P_{adiab,2}^{(LZ)}(b; E); ^3\Pi_u$	195
8.21	$P_{adiab,1}^{(LZ)}(b; E); ^3\Delta_u$	196
8.22	$P_{adiab,2}^{(LZ)}(b; E); ^3\Delta_u$	196
8.23	$P_{adiab,2}^{(LZ)}(b; E); ^1\Sigma_g^+$	196
8.24	$P_{adiab,1}^{(LZ)}(b; E); ^3\Pi_g$	197

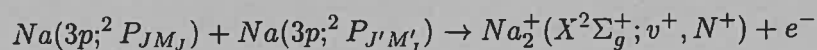
8.25	$P_{adiab,2}^{(LZ)}(b; E); {}^3\Pi_g$	197
A.1	Le rayon de blocage en fonction du paramètre d'impact, calculé d'après (A.7) pour différents couples d'états adiabatiques de Na_2 corrélés à l'asymptote $3p + 3p$ et contribuant à la réaction d'ionisation associative.	206
B.1	Les coefficients g du développement multipolaire de la matrice détection G	213
C.1	(a) Le nombre quantique effectif en fonction de la distance internucléaire.	220
C.2	(a) Le nombre quantique effectif en fonction de la distance internucléaire.	222
C.3	(a) Le nombre quantique effectif en fonction de la distance internucléaire.	223

Nom Prénom : HUYNH Boichanh

Titre : Ionisation Associative entre Atomes de Sodium Excités par un Rayonnement Polarisé: Test d'un Modèle Théorique par Confrontation aux Diverses Expériences. Extension au cas du Potassium.

Résumé :

Dans cette Thèse, nous proposons un modèle théorique complet de la réaction d'ionisation associative (IA) collisionnelle



entre atomes de sodium excités par rayonnement laser polarisé. Ce modèle combine l'approche MQDT (Théorie du Défaut Quantique Multivoies) de l'autoionisation moléculaire à courte distance internucléaire et la description de la dynamique à grande distance à l'aide d'hypothèses semi-classiques, et tient compte des conditions d'excitation des partenaires de collision.

Ce processus a fait l'objet de très nombreuses études expérimentales pendant les deux dernières décennies. Dans les expériences, on fait varier l'état initial de la réaction en jouant sur le schéma d'excitation (polarisation du laser excitateur et géométrie de l'expérience) et on observe un état final qui en dépend fortement. Par ailleurs, l'intérêt pour cette réaction a récemment été ravivé par les expériences de photoassociation à deux couleurs dans un milieu d'atomes froids, où l'IA sert de méthode de détection.

Nous confrontons notre modèle à un grand nombre d'expériences réalisées aux énergies thermiques et qui ont fourni de nombreuses données sur la dépendance en polarisation et en vitesse de la réaction considérée, lesquelles n'ont jamais été complètement interprétées. Il est en très bon accord avec les mesures du taux de réaction d'IA dépendant du schéma d'excitation (*angle de polarisation*). Nous interprétons moins bien les résultats de la section efficace d'IA variant fortement avec la vitesse de collision, ce qui montre les limites de notre modèle pour le traitement de la dynamique à grande distance internucléaire.

Enfin, nous étendons notre modèle à l'étude de l'IA entre atomes de potassium qui se produit dans des conditions très différentes par rapport au cas du sodium du point de vue énergétique et sur laquelle il n'existe que de très rares données expérimentales.

Mots clés : Ionisation associative, autoionisation moléculaire, collision, dimères alcalins, états doublement excités autoionisants, *poids moléculaires*, rayonnement polarisé, orientation, alignement, matrice densité, méthode du défaut quantique multi-voies, couplage radial.

