

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIÈNE

USTHB, Bab-Ezzouar, Alger

Faculté de Physique

## THESE

Présentée à l'USTHB pour obtenir le grade de

**Docteur d'Etat**

en: Physique

spécialité: Physique Théorique

par

*Moncef Bouledroua*

Sujet

ANALYSE DES COLLISIONS ENTRE ATOMES ALCALINS DANS DES PLASMAS

TRÈS FAIBLEMENT IONISÉS

Soutenue publiquement le **09 juillet 2003** devant le jury composé de:

Mr Abdelouaheb Taleb	Prof.	USTHB, Bab-Ezzouar	Président
Mr Taha H. Zerguini	Prof.	USTHB, Bab-Ezzouar	Directeur de thèse
Mr Mahrez Drir	Prof.	USTHB, Bab-Ezzouar	Examinateur
Mr Abdelaziz Doghmane	Prof.	UBM, Annaba	Examinateur
Mr Slimane Barhoumi	Prof.	USTHB, Bab-Ezzouar	Examinateur
Mr Abderezzak Bendib	Prof.	USTHB, Bab-Ezzouar	Examinateur

بِسْمِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

**Au Nom de Dieu Clément et Miséricordieux**

Il apprit à l'homme ce que l'homme ne savait pas

(Sourate XCVI, *Le Sang Coagulé*, verset 5)

*A la mémoire de mon père Youcef, qui aimait la science et les scientifiques*

A ma mère

A mon épouse Dounia, mes enfants Youssr et Arselane, mes frères et soeurs, ma belle famille  
ainsi que mes proches amis pour tout leur soutien matériel et psychologique

A tous, j'offre cet humble travail

## Remerciements

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un doctorat d'état en physique, option théorique. En mai 1996, Monsieur le Professeur Taha H. Zerguini du Laboratoire de Physique Théorique, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (USTHB, Bab-Ezzouar), a accepté de le superviser. C'est avec beaucoup de patience qu'il l'a fait. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer tout spécialement ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Alexander Dalgarno du Département d'Astronomie de l'Université de Harvard. Ce travail n'aurait certainement pas pu être réalisé sans son aide constante et sa gentillesse inégalée. Alex en a été le principal instigateur. Travailler avec lui fut un vrai plaisir.

Monsieur Robin Côté, Professeur au Département de Physique de l'Université du Connecticut, et Monsieur Michael J. Jamieson, Professeur au Département d'Informatique de l'Université de Glasgow, m'ont énormément aidé à bien mener certaines parties de cette recherche. Je ne peux oublier les discussions enrichissantes que j'ai eues avec eux. Je les remercie chaleureusement.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Abdelouaheb Taleb, Professeur à la Faculté de Physique de l'USTHB, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Qu'il accepte mes vifs remerciements.

Monsieur Mahrez Drir, Professeur à la Faculté de Physique de l'USTHB, a accepté d'examiner cette thèse. Je me réjouis de sa participation au jury et l'en remercie vivement.

Je sais gré à Monsieur le Professeur Abdelaziz Doghmane, du Département de Physique de l'Université Badji Mokhtar (UBM, Annaba), d'avoir eu l'obligeance de faire partie du jury de ma thèse. Qu'il sache que je suis très sensible à l'honneur qu'il me fait.

Je suis extrêmement reconnaissant à Messieurs Slimane Barhoumi et Abderezzak Bendib, tous deux Professeurs à la Faculté de Physique, USTHB, d'avoir accepté d'examiner cette thèse et de me faire l'honneur de participer au jury.

Je veux aussi exprimer mes remerciements à Monsieur Abdelaziz Younsi, Maître de conférences à l'Université de Guelma, et à Madame Fethia Souissi, Maître-assistante à la Faculté de Médecine, Université Badji Mokhtar d'Annaba, pour avoir lu et corrigé dans les délais le manuscrit de cette thèse.

Grâce à un financement de l'*US National Science Foundation*, une bonne partie de ce travail a été réalisée à l'*Institute for Theoretical Atomic and Molecular Physics (ITAMP)*, *Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics*, Cambridge, Massachusetts, USA. Je voudrais témoigner de ma sympathie à tous les scientifiques et le personnel administratif de l'ITAMP avec qui j'ai entretenu durant quinze mois des relations très amicales.

Ce travail a été également réalisé dans sa phase finale au Laboratoire de Physique des Rayonnements, Université Badji Mokhtar, Annaba. Que les membres de ce laboratoire, et plus particulièrement du Groupe des Rayonnements Cosmiques, trouvent ici toutes mes sincères gratitude.

Annaba, le 23 mai 2003

Moncef Bouledroua

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>Théorie des collisions atomiques</b>	<b>15</b>
2.1	Diffusion par un potentiel . . . . .	15
2.1.1	Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	16
2.1.2	Théorie des collisions binaires . . . . .	19
2.1.3	Section efficace . . . . .	21
2.2	Analyse en ondes partielles . . . . .	23
2.2.1	La méthode . . . . .	23
2.2.2	Théorème optique . . . . .	27
2.3	Le déphasage . . . . .	28
2.3.1	Relation potentiel-déphasage . . . . .	29
2.3.2	Approximation semi-classique . . . . .	30
2.4	Effets de symétrie . . . . .	32
2.4.1	Etat de spin total défini . . . . .	34
2.4.2	Etat de spin total indéfini . . . . .	36
2.4.3	Limite classique . . . . .	36
<b>3</b>	<b>Etude de la collision sodium-sodium</b>	<b>39</b>
3.1	Les courbes d'énergie potentielle . . . . .	39
3.1.1	Généralités sur les potentiels diatomiques . . . . .	40
3.1.2	Construction des potentiels . . . . .	45
3.1.3	Les potentiels du dimère de sodium $\text{Na}_2$ . . . . .	48

3.1.4	Etats liés ro-vibrationnels . . . . .	64
3.2	Calcul du déphasage . . . . .	73
3.3	Les sections efficaces . . . . .	74
3.3.1	Section efficace totale . . . . .	74
3.3.2	Transfert d'excitation . . . . .	78
<b>4</b>	<b>Propriétés thermophysiques des plasmas dilués formés de métaux alcalins</b>	
	<b>monoatomiques</b>	<b>80</b>
4.1	Méthode de Chapman-Enskog . . . . .	81
4.2	Cas d'atomes identiques . . . . .	83
4.2.1	Les dimères de lithium $\text{Li}_2$ et de potassium $\text{K}_2$ . . . . .	83
4.2.2	Les propriétés de diffusion . . . . .	84
4.2.3	Viscosité et conductivité thermique . . . . .	98
4.3	Cas d'atomes similaires . . . . .	113
4.4	Calcul semi-classique . . . . .	114
4.4.1	La méthode approximative . . . . .	117
4.4.2	Diffusion d'atomes excités de sodium . . . . .	119
4.4.3	Section efficace de transfert d'excitation . . . . .	123
<b>5</b>	<b>Elargissements et déplacements collisionnels des raies du sodium</b>	<b>126</b>
5.1	Notions théoriques . . . . .	127
5.2	Règles de sélection . . . . .	130
5.3	Calculs numériques . . . . .	131
5.3.1	Largeur de raie . . . . .	131
5.3.2	Déplacement de raie . . . . .	135
5.4	Formules d'approximation . . . . .	135
5.4.1	Approximation de la largeur de raie . . . . .	138
5.4.2	Approximation du déplacement de raie . . . . .	141
5.5	Généralisation aux autres métaux alcalins . . . . .	145
	<b>Conclusion</b>	<b>147</b>

A Nombres quantiques moléculaires	150
B Equation de Boltzmann	153
C Articles publiés	155

# Liste des tableaux

3.1	Coefficients de dispersion de longue distance (u.a.) pour une paire d'atomes fondamentaux Li, Na et K. . . . .	45
3.2	Points de données utilisés dans la construction des courbes d'énergie potentielle des états singulets. . . . .	56
3.3	Points de données utilisés dans la construction des courbes d'énergie potentielle des états triplets. . . . .	57
3.4	Coefficients de dispersion de longue distance correspondant à l'asymptote $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3p)$ en unités atomiques. . . . .	59
3.5	Coefficients de dispersion adoptés (u.a.) pour les interactions de longue distance fondamental-fondamental et excité-fondamental du sodium. . . . .	60
3.6	Paramètres figurant dans l'équation (3.17) du potentiel de courte distance. . . . .	60
3.7	Profondeurs des potentiels et positions du minimum. Les données obtenues des références marquées avec † sont expérimentales. . . . .	61
3.8	Hauteurs et positions des barrières de potentiel. . . . .	62
3.9	Energies potentielles $V(R)$ (u.a.) en corrélation avec les états singulets des interactions $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3s)$ et $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3p)$ . . . . .	62
3.10	Energies potentielles $V(R)$ (u.a.) en corrélation avec les états triplets des interactions $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3s)$ et $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3p)$ . . . . .	63
3.11	Niveaux vibrationnels ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états $^1\Sigma_g^+$ , $^1\Sigma_u^+$ et $^1\Pi_u$ . La rotation est ignorée, $J = 0$ . Les données des références marquées avec † sont expérimentales. . . . .	69
3.12	Niveaux vibrationnels ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états $^3\Sigma_g^+$ et $^3\Pi_u$ . La rotation est ignorée. Les données des références marquées avec † sont expérimentales. . . . .	70

3.13	Niveaux vibrationnels sans rotation ( $\text{cm}^{-1}$ ) de l'état $^1\Pi_g$ . . . . .	71
3.14	Niveaux rotationnels ( $\text{cm}^{-1}$ ) de l'état $^1\Pi_u$ pour $v = 33$ . Les données des références marquées avec † sont expérimentales. . . . .	71
3.15	Etats quasi-liés en $\text{cm}^{-1}$ , $J = 0$ . . . . .	72
3.16	Nombre d'états liés et quasi-liés ( $J = 0$ ). . . . .	72
3.17	Section efficace élastique totale (en u.a.) pour le cas $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3p)$ en fonction de l'énergie $E$ . . . . .	76
3.18	Section efficace de transfert d'excitation (u.a.) en fonction de l'énergie $E$ . . . . .	79
4.1	Section efficace pondérée $\sigma_D$ effective dans la diffusion en fonction de l'énergie $E = 10^{-n}$ en u.a. . . . .	90
4.2	Coefficient de self-diffusion $D$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) en fonction de la température $T$ : colonne (i) pour $n_0 = 2.69 \times 10^{+25} \text{ m}^{-3}$ ; colonne (ii) pour $p_0 = 1.01 \text{ bar}$ . Les effets de symétrie sont exclus. . . . .	90
4.3	Coefficient de self-diffusion $D$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) comparé avec les résultats des références [76, 77, 78] à une pression constante $p_0 = 1.01 \text{ bar}$ . Ces calculs ont été menés sans les effets de symétrie. . . . .	92
4.4	Coefficient de self-diffusion $D$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) en fonction de la température $T$ pour $n_0 = 2.69 \times 10^{+25} \text{ m}^{-3}$ : colonne (i) calcul quantique; colonne (ii) calcul avec l'équation (4.25). Les effets de symétrie sont inclus. . . . .	96
4.5	Paramètres de lissage du coefficient de self-diffusion $D$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) à haute température $T$ . . . . .	99
4.6	Variation avec l'énergie $E$ de la section efficace de viscosité totale $\sigma_V$ (u.a.) pour les cas du Li, Na et K. . . . .	105
4.7	Section efficace de viscosité moyenne $\bar{\sigma}_V/2\pi$ en $\text{Å}^2$ . Les données des références marquées avec † sont expérimentales. . . . .	107
4.8	Coefficient de viscosité $\eta$ d'un gaz atomique de lithium en micropoise. . . . .	107
4.9	Coefficient de viscosité $\eta$ d'un gaz atomique de sodium en micropoise. . . . .	108
4.10	Coefficient de viscosité $\eta$ d'un gaz atomique de potassium en micropoise. . . . .	108
4.11	Coefficient de viscosité $\eta$ en micropoise. . . . .	109
4.12	Coefficient de conductivité thermique $\lambda$ en $10^{-3} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . . . . .	110

4.13	Section efficace de diffusion de Na(3 <i>s</i> )–Na(3 <i>p</i> ) en fonction de l'énergie $E$ . . . . .	115
4.14	Forme générale de toutes les sections efficaces utilisées dans ce travail. . . . .	117
5.1	Section efficace singulet de la largeur de raie $\sigma_w^{(1)}$ en unités $10^6 a_0^2$ . . . . .	133
5.2	Section efficace triplet de la largeur de raie $\sigma_w^{(3)}$ en unités $10^6 a_0^2$ . . . . .	133
5.3	Comparaison de la somme des taux $\Gamma/n$ avec quelques valeurs publiées. Les données des références marquées par † sont expérimentales. . . . .	133
5.4	Section efficace singulet du déplacement de raie $\sigma_s^{(1)}$ en unités $10^6 a_0^2$ . . . . .	136
5.5	Section efficace triplet du déplacement de raie $\sigma_s^{(3)}$ en unités $10^6 a_0^2$ . . . . .	136
5.6	Masses réduites et coefficients de dispersion des dimères métaux alcalins en unités atomiques. . . . .	145
5.7	Paramètres pour les métaux alcalins (isotopes les plus abondants). Toutes ces valeurs sont obtenues avec les formules approximatives. Les données marquées avec † sont expérimentales. Celles marquées avec ‡ dérivent de notre calcul quantique. . . . .	146

# Table des figures

3-1	Comparaison entre notre construction et celle de Chung <i>et al.</i> [54] de l'état moléculaire excité $^1\Sigma_u^+$ . . . . .	51
3-2	Potentiels singulets de l'interaction $\text{Na}(3s)\text{--}\text{Na}(3p)$ . . . . .	52
3-3	Potentiels triplets de l'interaction $\text{Na}(3s)\text{--}\text{Na}(3p)$ . . . . .	54
3-4	Représentation de toutes les courbes d'énergie potentielle des états fondamentaux et excités de $\text{Na}_2$ . La valeur séparant les deux asymptotes est empruntée à Konowalow, Rosenkrantz et Olson [53]. . . . .	58
3-5	Déphasages $\eta_l$ en fonction du moment cinétique orbital $l$ à l'énergie $E = 10^{-7.5}$ u.a. : (a) cas de l'état $\text{Na}_2$ excité $^3\Sigma_u^+$ , (b) cas de l'état $\text{Na}_2$ excité $^1\Pi_g$ . Les formes asymptotiques sont représentées en traits pleins. . . . .	75
3-6	Section efficace totale moyenne (u.a.) de la collision $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3p)$ . . . . .	77
3-7	Section efficace de transfert d'excitation en unités atomiques. . . . .	79
4-1	Courbes d'énergie potentielle des états singulet et triplet de $\text{Li}_2$ et les points de données que Côté <i>et al.</i> [74] ont utilisés pour les construire. . . . .	85
4-2	Courbes d'énergie potentielle des états singulet et triplet de $\text{Na}_2$ et les points de données que Côté et Dalgarno [66] ont utilisés pour les construire. . . . .	86
4-3	Courbes d'énergie potentielle des états singulet et triplet de $\text{K}_2$ et les points de données que Côté <i>et al.</i> [75] ont utilisés pour les construire. . . . .	87
4-4	Section efficace de diffusion $\sigma_D^{(s,t)}(E)$ des états singulet et triplet du Na. . . . .	89
4-5	Variation de l'intégrant $I(y) = y^2\sigma_D(y)e^{-y}$ avec l'énergie réduite $y = E/k_B T$ à deux températures différentes. . . . .	91

4-6	Section efficace de diffusion moyenne $\sigma_D(E)$ en unités atomiques. Les effets de symétrie sont inclus. . . . .	95
4-7	Coefficient de self-diffusion $D(T)$ du lithium Li à la pression $p_0 = 1.01$ bar. Les traits pleins/pointillés représentent les calculs avec/sans les effets de symétrie. . .	97
4-8	Dérivée logarithmique de $D(T)$ pour le cas de Li, Na et K en fonction de la température $T$ . . . . .	99
4-9	Coefficient de self-diffusion $D$ du Li, Na et K à la densité constante $n_0 = 2.69 \times 10^{+25} \text{ m}^{-3}$ en fonction de la température $T$ , effets de symétrie inclus. . . . .	100
4-10	Section efficace de viscosité $\sigma_V$ pour Li, Na et K en fonction de l'énergie $E$ (u.a.) dans le cas d'interactions de type singulet. . . . .	103
4-11	Section efficace de viscosité $\sigma_V$ pour Li, Na et K en fonction de l'énergie $E$ (u.a.) dans le cas d'interactions de type triplet. . . . .	104
4-12	Variation de la section efficace de viscosité moyenne $\bar{\sigma}_V/2\pi$ , en $\text{Å}^2$ , avec la température. Les traits pleins représentent nos calculs. . . . .	106
4-13	Coefficient de viscosité $\eta$ du Li, Na et K en fonction de la température $T$ . . . . .	109
4-14	Dérivée logarithmique de $\eta(T)$ pour le cas du Li, Na et K. . . . .	111
4-15	Lissage linéaire des coefficients de viscosité relatifs aux vapeurs monoatomiques du Li, Na et K. . . . .	112
4-16	Section efficace de diffusion totale d'atomes $\text{Na}(^2P)$ diffusant dans un gaz $\text{Na}(^2S)$ . Le trait en pointillé représente le lissage linéaire des données calculées. . . . .	115
4-17	Section efficace élastique partielle de l'état $^3\Pi_g$ à l'énergie $E = 10^{-5.5}$ u.a. . . . .	120
5-1	Section efficace totale $\sigma_w(E)$ pour la largeur de raie. . . . .	134
5-2	Section efficace totale $-\sigma_s(E)$ pour le déplacement de raie. . . . .	137
5-3	Comparaison des sections efficaces de transfert d'excitation et d'élargissement de raie avec celle de diffusion. . . . .	140
5-4	Section efficace partielle pour le déplacement de raie à l'énergie $E = 10^{-5.5}$ u.a. . . . .	144

# Chapitre 1

## Introduction générale

Les propriétés thermophysiques et radiatives, aussi bien pour les plasmas de laboratoire que pour les plasmas naturels, suscitent depuis quelques années l'engouement et la curiosité scientifiques des physiciens. L'évaluation des coefficients thermophysiques et des paramètres spectraux est probablement l'une des meilleures alternatives pouvant être utilisée pour bien décrire l'hydrodynamique et la spectroscopie des gaz neutres et ionisés dans les plasmas de bord des tokamaks [1] et dans les plasmas obtenus par décharge dans un gaz [2].

En effet, dans le but de décrire convenablement les phénomènes de transport dans le plasma de bord d'un tokamak, des études récentes [1, 3, 4] ont montré l'importance des interactions plasma-paroi et des processus collisionnels entre les espèces atomiques et moléculaires, neutres ou chargées. Le plasma est dans cette région relativement froid ( $1 \sim 50$  eV) et, par conséquent, les collisions élastiques, dont les sections efficaces sont importantes, jouent un rôle déterminant dans le transfert des impulsions et le transport des particules [3, 4]. Dans cet ordre d'idée, les travaux montrent plus particulièrement que dans la zone de bord l'hydrogène et ses deux isotopes, le deuterium et le tritium, fondamentaux ou excités, sont fortement impliqués.

La combinaison réussie entre la théorie statistique de transport, développée séparément par Chapman et Enskog [5], et la théorie quantique des collisions atomiques a essentiellement permis de relier les diverses grandeurs thermophysiques mesurables d'un gaz aux propriétés microscopiques des particules (atomes, molécules, ions) et notamment aux interactions qui gouvernent leur mouvement [2, 6]. L'analyse des résultats expérimentaux et leur comparaison avec des données obtenues en simulant les interactions interatomiques par des potentiels analytiques

conduisent à la détermination des paramètres spécifiques des potentiels. Une telle approche a été réalisée par Hogervorst [7] sur les vapeurs de gaz rares (Ne, Ar, Kr et Xe) où les potentiels d'interaction sont décrits par deux modèles : le modèle (exp-6) et le modèle de Lennard-Jones (12-6). L'auteur a déduit la valeur des paramètres à partir de l'analyse des mesures de viscosité pour le cas d'interaction entre atomes identiques et des mesures de diffusion pour le cas d'interaction entre atomes différents. D'un autre côté, lorsque des données expérimentales de potentiel sont combinées à d'autres données issues de calculs théoriques, une amélioration des résultats est escomptée et les grandeurs physiques qui en découlent seront alors plus précises. A ce titre, Hurly et Moldover [8] ont récemment calculé par la méthode *ab initio* les coefficients thermo-physiques d'un gaz d'hélium pur et des mélanges équimolaires de  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ . Ils ont trouvé que, dans tous les cas de figure, les incertitudes sont plus faibles que les incertitudes expérimentales correspondantes. Ils recommandent ainsi d'utiliser leurs résultats comme *données standards de référence* dans le calibrage de divers instruments de mesure, tels que les résonateurs acoustiques utilisés pour mesurer la vitesse du son dans les gaz.

L'étude des phénomènes radiatifs dans les gaz et les plasmas a également attiré l'intérêt des spectroscopistes. La majorité des radiations électromagnétiques dans les plasmas astrophysiques et artificiels est d'origine atomique, donc quantique [9]. A cet égard, les perturbations des émissions des raies, et les élargissements de raie correspondants, proviennent surtout des interactions entre l'atome, la molécule ou l'ion radiateur et les particules voisines constituant le gaz ou le plasma considéré. Les méthodes d'analyse spectroscopique montrent que les mesures de l'élargissement et du déplacement des raies spectrales contiennent des informations qui concernent les microchamps locaux et les forces interatomiques. De même, elles procurent des renseignements valables sur la composition et les conditions de concentration et de température des plasmas qui souvent ne peuvent être obtenus par d'autres moyens diagnostiques [10].

Il a été en outre mis en évidence l'importance des processus collisionnels dans de nombreux environnements astrophysiques, tels que dans les milieux stellaires ou dans les ionosphères planétaires [11]. La découverte en 1995 de Gliese 229B a, par exemple, déclenché une série d'observations et d'études théoriques des naines brunes. Les calculs des équilibres photochimiques dans les atmosphères de ces naines froides ont été récemment reportés et les raies de résonance des atomes métaux alcalins se sont avérées de puissants diagnostics des atmosphères

des naines [12, 13]. Plus particulièrement, Burrow, Marley et Sharp [14] ont identifié les ailes rouges, élargies par pression, des raies de résonance du potassium à 770 nm dans Gliese 229B. Ils concluent que les raies du lithium Li, du sodium Na et du potassium K neutres jouent un rôle remarquable dans les spectres, visibles et proches infrarouges, des naines de type T (méthane). Ils pensent aussi que ces raies sont capables de fournir un diagnostic des propriétés des naines brunes et qu'elles peuvent être la clé pour une bonne compréhension de leurs structures atmosphériques.

Le travail que nous présentons dans cette thèse traite les collisions binaires élastiques entre atomes métaux alcalins dans des plasmas très faiblement ionisés. Pour mener à bien le calcul quantique des sections efficaces, des coefficients de diffusion et des propriétés des élargissements collisionnels, nous avons opté pour l'étude des atomes de sodium excités diffusant dans un gaz de sodium atomique. Ce métal alcalin a été durant ces dernières décennies un bon candidat pour l'étude des systèmes diatomiques à deux électrons actifs et un prototype idéal pour tester et évaluer des techniques physiques et industrielles nouvelles [15].

Plusieurs raisons ont motivé ce travail, parmi lesquelles nous pouvons principalement citer :

- la disponibilité de courbes d'énergie potentielle extrêmement précises ; celles-ci proviennent notamment des expériences de refroidissement et de piégeage des atomes par laser, de spectroscopie photoassociative et de condensation de Bose-Einstein ;
- la nécessité d'utiliser des potentiels d'interaction fiables, basés sur des observations spectroscopiques ou calculés récemment par des méthodes *ab initio* très élaborées, au lieu de potentiels purement analytiques ;
- l'existence d'un grand nombre de données expérimentales, surtout sur les coefficients de viscosité et de conductivité thermique, à travers lesquelles il est possible de tester les modèles mathématiques ;
- la prise en compte des effets de symétrie et de spin qui ont été jusqu'à présent occultés de la quasi-majorité des travaux publiés ;
- enfin, la disponibilité de moyens de calcul rapides et d'algorithmes de résolution numérique puissants et très précis.

Le présent mémoire est structuré en cinq chapitres. Une introduction exposant la problématique de cette étude fait l'objet du présent Chapitre. Le Chapitre 2 est consacré à la présentation

générale de la théorie quantique de la collision de deux atomes neutres. Nous montrons essentiellement que l'adoption de l'approximation de Born-Oppenheimer [16] conduit à la séparation de la dynamique des noyaux de celle des électrons. Le problème peut être ainsi réduit à l'étude de la diffusion élastique d'une seule particule par le potentiel d'interaction, supposé central et symétrique, entre les deux atomes considérés. La théorie est aussi étendue aux cas des systèmes de particules identiques et indiscernables et les modifications qui en résultent sont soigneusement étudiées.

Nous examinons ensuite, dans le Chapitre 3, le cas particulier de la collision de deux atomes de sodium neutres. Nous exposons la méthode que nous avons adoptée pour construire point par point les courbes d'énergie potentielle des huit symétries moléculaires en corrélation avec l'interaction d'un atome de sodium dans son premier état excité  $\text{Na}(3p\ ^2P)$  avec un autre atome de sodium fondamental  $\text{Na}(3s\ ^2S)$ . La précision des courbes est évaluée en comparant leurs propriétés spectroscopiques et ro-vibrationnelles avec des données déjà publiées. La connaissance de ces potentiels rend possible la résolution numérique de l'équation d'onde radiale en appliquant la méthode de Numerov [17] et conduit donc à la détermination des déphasages  $\eta_l(E)$ . Nous présentons enfin les sections efficaces totale et de transfert d'excitation et déduisons les formules analytiques exprimant leurs variations avec l'énergie  $E$ .

Le Chapitre 4 est réservé à l'examen des propriétés thermophysiques des vapeurs de métaux alcalins monoatomiques. Grâce aux déphasages des collisions élastiques  $\text{Li}(2s) + \text{Li}(2s)$ ,  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3s)$  et  $\text{K}(4s) + \text{K}(4s)$ , nous déduisons dans le cadre du modèle Chapman-Enskog [6] les coefficients de self-diffusion  $D$ , de viscosité  $\eta$  et de conductivité thermique  $\lambda$ . Pour la diffusion, nous abordons les calculs avec et sans les effets de symétrie et de spin attribués à l'identité des particules en collision. Nous analysons ensuite le comportement avec la température de tous ces coefficients de transport et exposons une méthode de calcul simple pour déduire les expressions analytiques de  $D(T)$ ,  $\eta(T)$  et  $\lambda(T)$ . Nous présentons par ailleurs le calcul de la diffusion d'atomes excités  $\text{Na}(^2P)$  diffusant dans un gaz de sodium fondamental et de densité  $n$ . Nous trouvons que  $D(T)$  est proportionnel à  $T/n$ . Enfin, en nous inspirant d'une technique mathématique décrite par Landau et Lifshitz [20] et par Mott et Massey [21], nous développons dans la dernière Section de ce Chapitre une méthode approximative basée sur le comportement semi-classique de la collision  $\text{Na}(3p) + \text{Na}(3s)$ , causé par la contribution des grandes valeurs

du moment angulaire  $l$ . Les potentiels d'interaction de longue distance jouent un rôle crucial dans la détermination des diverses sections efficaces. Ce développement conduit donc à une procédure approximative qui reflète l'influence du terme d'interaction  $R^{-3}$ .

Dans le dernier Chapitre, en nous basant sur les travaux de Baranger [18] et de Szudy et Baylis [19], nous traitons l'élargissement  $\Gamma$  et le déplacement  $\Delta$  de la raie de transition  $\text{Na}(3s) \longleftrightarrow \text{Na}(3p)$  dus à la pression des monoatomes  $\text{Na}(^2S)$  environnants dans le plasma. Un développement numérique détaillé montre que les sections efficaces effectives dans la largeur et le déplacement de raie sont indépendantes de la température et varient proportionnellement avec  $E^{-1/2}$ . Nous comparons nos résultats du taux  $\Gamma/n$  avec ceux issus de calculs analogues et de l'expérience; l'accord est remarquable. Puis, nous utilisons la méthode semi-classique développée dans le Chapitre précédent pour établir les formules approchées des paramètres radiatifs  $\Gamma$  et  $\Delta$ . Les expressions auxquelles nous allons aboutir doivent finalement permettre l'extrapolation des résultats du Na à tous les autres dimères métaux alcalins.

Pour finir, trois annexes et une bibliographie détaillée terminent l'exposé de ce travail.

## Chapitre 2

# Théorie des collisions atomiques

Dans ce Chapitre, nous allons brièvement passer en revue les notions théoriques nécessaires à la compréhension de la physique des collisions dans les systèmes atomiques. Nous nous limiterons dans ce travail à l'introduction des éléments nécessaires à nos calculs. Pour plus de détails, le lecteur est invité à consulter une variété étendue d'ouvrages sur ce thème, tels que Mott et Massey [21] et Geltman [22]. Dans sa Thèse de doctorat, Côté [23] a parfaitement esquissé les éléments essentiels liés à la théorie des collisions atomiques, bien que son travail soit orienté vers les collisions ultra-froides. Nous la recommandons néanmoins au lecteur.

### 2.1 Diffusion par un potentiel

En mécanique quantique, la dynamique de tout système physique non-relativiste est gouvernée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$H\Psi(\mathbf{u}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{u}, t) \quad (2.1)$$

où  $\Psi(\mathbf{u}, t)$  est la fonction d'onde et  $H$  est l'opérateur Hamiltonien du système. Dans cette équation, le vecteur  $\mathbf{u}$  symbolise les coordonnées spatiales de toutes les particules à partir desquelles le système est composé.

Une approche quantique plus rigoureuse montre que la fonction d'onde totale dans l'équation

(2.1) doit avoir la forme générale [20]

$$\Xi(\boldsymbol{\xi}, t) = \Psi(\mathbf{u}, t) \chi(\boldsymbol{\sigma}). \quad (2.2)$$

Dans cette équation, la fonction  $\Psi$  dépend uniquement des coordonnées  $\mathbf{u}$  des particules et la fonction  $\chi$  de leurs spins  $\boldsymbol{\sigma}$ .  $\Psi$  est appelée *fonction d'onde spatiale* et  $\chi$  *fonction d'onde de spin*. Dans la mesure où l'interaction électrique des particules ne dépend pas de leurs spins, l'Hamiltonien  $H$  est indépendant des variables de spin. Quand il est appliqué à la fonction d'onde totale, il n'a par conséquent aucun effet sur la fonction d'onde de spin.

Dans ce qui suit, nous considérons un système d'atomes en collision, i.e. un ensemble de noyaux et d'électrons en interaction durant une collision. Plus spécifiquement, nous nous intéressons à la collision entre atomes *identiques* et/ou *similaires*, où les noyaux ont une même masse  $M$  et une même charge  $Q$ . Les effets de symétrie et de spin seront ignorés. Ils ne seront inclus que plus tard dans la dernière Section.

### 2.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Si nous désignons par  $\mathbf{R}_l$  le vecteur position du  $l$ ème noyau et par  $\mathbf{r}_i$  le vecteur position du  $i$ ème électron, l'Hamiltonien total du système est

$$H = - \sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}_l}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \tilde{U}_N(\mathbf{R}) \quad (2.3)$$

où  $m_e$  est la masse d'un électron et  $\hbar$  est la constante de Planck réduite. Le premier et le second de ces termes sont tout simplement les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons, respectivement. Le troisième terme est l'énergie d'interaction électron-électron. Le terme suivant  $V(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  est l'énergie potentielle des électrons dans le champ des ions. Finalement, le dernier terme  $\tilde{U}_N(\mathbf{R})$  traduit l'énergie potentielle entre les noyaux.

L'Hamiltonien  $H$  ci-dessus est indépendant du temps. Dans ce cas, nous pouvons séparer la dépendance temporelle de la fonction d'onde de sa dépendance spatiale. Il vient,

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{\text{tot}} t\right). \quad (2.4)$$

La substitution de cette forme de la fonction d'onde dans l'expression (2.1) conduit à l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{\text{tot}}\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (2.5)$$

Dans ces deux équations (2.4) et (2.5),  $E_{\text{tot}}$  est l'énergie totale du système. Supposons maintenant que l'Hamiltonien (2.3) admet des fonctions propres qui peuvent être écrites sous la forme

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\phi(\mathbf{R}). \quad (2.6)$$

$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  doit satisfaire l'équation de Schrödinger pour les électrons quand les noyaux sont fixés aux positions  $\mathbf{R}$ , ce qui entraîne

$$H_{\text{el}}\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \left\{ -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.7)$$

$$= E_{\text{el}}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (2.8)$$

L'intégration de cette équation différentielle va fournir, d'une part, les fonctions d'onde et, d'autre part, les énergies, qui sont toujours fonction de  $\mathbf{R}$ .

Appliquons par la suite l'Hamiltonien  $H$  donné par Eq. (2.3) à la fonction d'onde  $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  définie dans (2.6). Nous obtenons sans peine la relation

$$H\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \left\{ -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}_l}^2 + H_{\text{el}} + \tilde{U}_N(\mathbf{R}) \right\} \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (2.9)$$

En utilisant (2.6) et la propriété du Laplacien  $\nabla^2(f \cdot g) = f\nabla^2g + 2\nabla f \cdot \nabla g + g\nabla^2f$ , cette équation (2.9) devient

$$\begin{aligned} H\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left\{ -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}_l}^2 + E_{\text{el}}(\mathbf{R}) + \tilde{U}_N(\mathbf{R}) \right\} \phi(\mathbf{R}) \\ &\quad - \sum_l \frac{\hbar^2}{2M} [2\nabla_{\mathbf{R}_l} \phi \cdot \nabla_{\mathbf{R}_l} \psi + \phi \nabla_{\mathbf{R}_l}^2 \psi]. \end{aligned} \quad (2.10)$$

On remarque facilement dans cette expression que le dernier terme est relié au rapport  $m_e/M \lesssim$

$10^{-4}$ . Il peut donc être négligé. Une démonstration détaillée peut être trouvée par exemple dans l'excellent ouvrage rédigé par Hirschfelder, Curtis et Bird [6]. Nous obtenons aisément

$$\left\{ - \sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}_l}^2 + E_{\text{el}}(\mathbf{R}) + \tilde{U}_N(\mathbf{R}) \right\} \phi(\mathbf{R}) = E_{\text{tot}} \phi(\mathbf{R}). \quad (2.11)$$

Cette équation différentielle décrit le mouvement des noyaux seuls. Il est à noter que l'énergie du système électronique, fonction de la position des noyaux, est rajoutée à l'interaction inter-nucléaire  $\tilde{U}_N(\mathbf{R})$ .

Le fait que la masse des électrons est bien plus petite que celle des noyaux donne lieu à une simplification significative, connue sous le nom d'*approximation de Born-Oppenheimer*. Il s'ensuit que dans une première approximation nous pouvons étudier le mouvement des électrons et des noyaux séparément. Plus précisément, nous devons en premier lieu commencer par la détermination du mouvement des électrons pour une valeur fixe des positions  $\mathbf{R}$  des noyaux. Nous obtiendrons donc pour le système électronique une série d'états stationnaires, d'énergie  $E_1(\mathbf{R})$ ,  $E_2(\mathbf{R})$ ,  $\dots$ , etc. Ensuite, nous devons considérer, par exemple, l'état fondamental du système électronique, d'énergie  $E_1(\mathbf{R})$ . Quand  $\mathbf{R}$  varie à cause du mouvement des noyaux, le système électronique restera dans l'état fondamental pour tout  $\mathbf{R}$ . Ceci signifie que la fonction d'onde du système s'adapte instantanément à tout changement de  $\mathbf{R}$ . Dans cette approximation, les électrons, qui sont extrêmement rapides, suivent donc d'une manière *adiabatique* le mouvement des noyaux [23].

La dynamique des noyaux du système est finalement obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\left\{ - \sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}_l}^2 + V(\mathbf{R}) \right\} \phi(\mathbf{R}) = E_{\text{tot}} \phi(\mathbf{R}) \quad (2.12)$$

dans laquelle le potentiel quasi-moléculaire  $V(\mathbf{R})$  est défini par la somme de l'énergie électronique et de l'énergie potentielle des noyaux

$$V(\mathbf{R}) = E_{\text{el}}(\mathbf{R}) + \tilde{U}_N(\mathbf{R}). \quad (2.13)$$

Ce champ effectif est communément connu comme *courbe de l'énergie potentielle* de la molécule

diatomique [16].

En conclusion, dans l'approximation adiabatique, la collision de deux atomes se réduit à un problème de diffusion avec un champ statique que nous allons de suite développer.

### 2.1.2 Théorie des collisions binaires

Dans ce qui suit, seules les collisions *binaires* sont considérées, puisque nous aurons le plus souvent à étudier des plasmas (monoatomiques, neutres et froids) dont les densités ne sont pas suffisamment hautes, auquel cas les collisions à trois corps commencent à être importantes.

Ainsi, nous allons considérer la collision élastique et non-relativiste de deux atomes sans structure interne et sans spin, de masses  $m_1$  et  $m_2$  et de coordonnées  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$  mesurées par rapport à une origine fixe  $\mathcal{O}$ . L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour ces atomes en collision est

$$H\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_{\text{tot}}\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.14)$$

où  $H$  est l'Hamiltonien total du système

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.15)$$

et  $E_{\text{tot}}$  est son énergie totale.  $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  est le potentiel avec lequel les deux atomes interagissent. En supposant l'approximation de Born-Oppenheimer, ce potentiel dépend seulement du vecteur de position relative  $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ . Cela revient à écrire

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{R}). \quad (2.16)$$

Le problème sera considérablement simplifié si nous passons des coordonnées du laboratoire vers les coordonnées du centre de masse. Pour ce faire, définissons le vecteur

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (2.17)$$

qui est tout simplement le vecteur position du centre de masse (C.M.) du système atomique

étudié. Si nous désignons la masse totale du système par  $M = m_1 + m_2$  et sa masse réduite par

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (2.18)$$

l'équation (2.14) apparaîtra avec les nouvelles coordonnées  $(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R})$  sous la forme

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\boldsymbol{\rho}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V(\mathbf{R}) \right\} \Phi(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}) = E_{\text{tot}} \Phi(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}). \quad (2.19)$$

Comme nous l'avons déjà mentionné, le potentiel d'interaction dépend exclusivement de la position relative  $\mathbf{R}$ . Ceci nous permet donc de séparer la fonction d'onde  $\Phi(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R})$  comme

$$\Phi(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}) = \phi(\boldsymbol{\rho}) \cdot \psi(\mathbf{R}). \quad (2.20)$$

Les deux fonctions d'onde  $\phi(\boldsymbol{\rho})$  et  $\psi(\mathbf{R})$ , qui sont fonctions respectivement des coordonnées du C.M. et des coordonnées relatives, satisfont les équations

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\boldsymbol{\rho}}^2 \phi(\boldsymbol{\rho}) = \epsilon \phi(\boldsymbol{\rho}) \quad (2.21)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V(\mathbf{R}) \right\} \psi(\mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{R}) \quad (2.22)$$

avec  $E_{\text{tot}} = E + \epsilon$ . L'équation (2.21) décrit le mouvement du centre de masse. Elle révèle que ce dernier se meut comme une particule libre de masse  $M$  et d'énergie  $\epsilon$ . L'équation (2.22) montre par contre que la collision de deux atomes est réduite à la diffusion d'une simple particule, de masse réduite  $\mu$ , par un champ de potentiel  $V(\mathbf{R})$  qui dépend exclusivement de leurs coordonnées relatives  $\mathbf{R}$ .

Dans les coordonnées du centre de masse, le centre de masse est toujours au repos. Il est donc plus simple d'utiliser ce référentiel, comme il sera fait tout au long de ce travail. Ainsi, l'équation de Schrödinger qui nous intéresse est (2.22), c'est-à-dire

$$\left[ \nabla_{\mathbf{R}}^2 + k^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(\mathbf{R}) \right] \psi(\mathbf{R}) = 0 \quad (2.23)$$

où  $k = \sqrt{2\mu E}/\hbar$  est le nombre d'onde relatif.

Pour résoudre cette équation différentielle (2.23), nous devons préalablement admettre que,

lorsque  $R$  tend vers l'infini, le potentiel d'interaction  $V(\mathbf{R})$  tend vers zero plus rapidement que  $R^{-1}$ . Ceci signifie que dans cette étude nous ne prenons pas en considération les potentiels Coulombiens.

Essayons donc de trouver la fonction d'onde totale  $\psi(\mathbf{R})$  dans le domaine des larges séparations sous la forme

$$\psi(\mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} N(k) \left[ e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} + f_{\mathbf{k}}(\theta, \varphi) \frac{e^{ikR}}{R} \right]. \quad (2.24)$$

Le facteur  $N(k)$  est le facteur de normalisation,  $\theta$  et  $\varphi$  sont les angles polaire et azimutal de la diffusion par rapport à la direction d'incidence définie par la direction du vecteur d'onde relatif  $\mathbf{k}$  et  $f_{\mathbf{k}}(\theta, \varphi)$  est une fonction donnée appelée *amplitude de diffusion*. Nous pouvons rapidement remarquer que cette forme est fortement suggérée par le fait que, quand les particules (atomes) sont assez éloignées les unes des autres, la fonction d'onde totale doit être la superposition d'une onde plane incidente  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$  de nombre d'onde  $\mathbf{k}$  et d'une onde sphérique sortante  $f_{\mathbf{k}}(\theta, \varphi)e^{ikR}/R$  ayant une amplitude qui dépend de  $\theta$  et  $\varphi$  et inversement proportionnelle à  $R$ .

### 2.1.3 Section efficace

Dans le but de mieux comprendre le sens physique de chacun des termes de la forme asymptotique de  $\psi(\mathbf{R})$  donnée ci-dessus, essayons de calculer les flux de densité quantique incident  $\mathbf{j}_i$  et sortant  $\mathbf{j}_o$ .

En mécanique quantique, le flux de densité  $\mathbf{j}$  est donné par l'expression

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar^2}{2i\mu} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*). \quad (2.25)$$

Le flux de densité  $\mathbf{j}_i$  pour les fonctions d'onde incidentes  $\psi_{\text{inc}} = Ne^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$  doit être de la forme

$$\mathbf{j}_i = \frac{N\hbar}{\mu} \mathbf{k}. \quad (2.26)$$

Pour les particules diffusées, le flux de densité sortant est calculé en utilisant l'équation (2.25)

et en considérant la forme en coordonnées sphériques de l'opérateur gradient  $\nabla$ . On trouve

$$\mathbf{j}_o = \frac{N\hbar}{\mu} \left\{ \frac{k}{R^2} |f_{\mathbf{k}}(\theta, \varphi)|^2 \mathbf{e}_R + \frac{1}{R^3} \text{Im} \left[ f^* \left( \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) \right] \mathbf{e}_\theta + \frac{1}{R^3 \sin \theta} \text{Im} \left[ f^* \left( \frac{\partial f}{\partial \varphi} \right) \right] \mathbf{e}_\varphi \right\} \quad (2.27)$$

où  $\mathbf{e}_R$ ,  $\mathbf{e}_\theta$  et  $\mathbf{e}_\varphi$  sont les vecteurs unitaires et  $\text{Im}[\dots]$  représente la partie imaginaire. A partir de cette expression, nous remarquons que l'onde diffusée représente un courant sortant qui devient purement radial pour  $R$  très grand.

Ainsi, quand  $R \rightarrow \infty$ , le flux total diffusé dans l'élément de l'angle solide  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$  est le produit scalaire

$$\mathbf{j}_o \cdot d\mathbf{s} = \mathbf{j}_o \cdot R^2 d\Omega \mathbf{e}_R \quad (2.28)$$

$$= N \frac{\hbar k}{\mu} |f_{\mathbf{k}}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (2.29)$$

où  $d\mathbf{s} = R^2 d\Omega$  est l'élément de la surface sphérique.

En outre, dans la théorie de la diffusion élastique, la quantité

$$d\sigma = \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \equiv I(\Omega) d\Omega \quad (2.30)$$

est définie comme étant le rapport du nombre des particules diffusées dans l'angle solide  $d\Omega$  par unité de temps et du flux de densité incident. En d'autres termes, elle représente le flux sortant des particules diffusées à travers la surface sphérique  $d\mathbf{s}$  divisé par le flux incident

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = I(\Omega) = |f_{\mathbf{k}}(\theta, \varphi)|^2. \quad (2.31)$$

Cette quantité est appelée *section efficace différentielle* et, au vu de sa définition, est une quantité mesurable. La *section efficace totale* est donc l'intégrale de  $I(\Omega)$  sur tous les angles de l'espace

$$\sigma_{\text{tot}} = \int |f_{\mathbf{k}}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (2.32)$$

Cette section efficace totale, qui a la dimension d'une surface, exprime la probabilité totale pour qu'une particule de nombre d'onde  $k$ , donc d'énergie  $E$ , soit diffusée dans toute direction  $(\theta, \varphi)$  par le champ d'interaction  $V(\mathbf{R})$ .

## 2.2 Analyse en ondes partielles

De la discussion ci-dessus, nous pouvons conclure que la détermination de l'amplitude de diffusion  $f_{\mathbf{k}}(\theta, \varphi)$  conduit à des grandeurs mathématiques qui peuvent être comparées avec l'expérience. Dans cette Section, nous allons comprendre comment obtenir explicitement  $f_{\mathbf{k}}(\theta, \varphi)$  et la section efficace totale  $\sigma_{\text{tot}}$ . Pour ce faire, nous limiterons notre étude aux cas des potentiels à symétrie sphérique, i.e. qui dépendent seulement du module  $R$  du vecteur de séparation  $\mathbf{R}$ . Il s'ensuit qu'il n'y aura aucune dépendance par rapport à l'angle azimutal  $\varphi$  de l'amplitude de diffusion et, par conséquent, de la fonction d'onde asymptotique totale  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})$  pour tout  $\mathbf{R}$ .

### 2.2.1 La méthode

L'équation de Schrödinger qui nous intéresse est donnée par l'équation (2.23) que nous transformons en

$$\left[ \nabla_{\mathbf{R}}^2 + k^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(R) \right] \psi(\mathbf{R}) = 0 \quad (2.33)$$

où le potentiel d'interaction est maintenant supposé *central*, c'est-à-dire  $V(\mathbf{R}) = V(R)$ .

Nous adoptons le système des coordonnées sphériques avec l'axe des  $z$  le long de la direction d'incidence. Dans ce système, le Laplacien s'écrit [24]

$$\nabla_{\mathbf{R}}^2 = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 R^2} \quad (2.34)$$

où  $\mathbf{L}$  est l'opérateur *moment cinétique orbital* défini par

$$\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{p}, \quad (2.35)$$

avec  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  étant l'impulsion linéaire de la particule à une position  $\mathbf{R}$ . Dans un traitement quantique du moment cinétique orbital [24], on montre que  $\mathbf{L}$  satisfait les règles de commutation fondamentales suivantes

$$[\mathbf{L}^2, L_x] = [\mathbf{L}^2, L_y] = [\mathbf{L}^2, L_z] = 0, \quad (2.36)$$

avec  $L_x$ ,  $L_y$  et  $L_z$  étant ses composantes. De ces relations, nous pouvons conclure que les opérateurs  $\mathbf{L}^2$  et la composante  $L_z$  sur l'axe des  $z$  ont les mêmes fonctions propres, notées

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$  et appelées *harmoniques sphériques*. Ainsi,

$$\mathbf{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.37)$$

$$L_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.38)$$

où  $l$  est le nombre quantique orbital et  $m$  le nombre quantique magnétique.

Par la substitution de l'équation (2.34) dans Eq. (2.33), nous obtenons la nouvelle forme de l'équation de Schrödinger

$$\left[ \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left( R^2 \frac{d}{dR} \right) - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 R^2} + k^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(R) \right] \psi(\mathbf{R}) = 0. \quad (2.39)$$

La fonction d'onde totale  $\psi(\mathbf{R})$  peut être développée en ondes partielles de moment angulaire  $l$  et de nombre quantique magnétique  $m$  comme suit

$$\psi(\mathbf{R}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} C_{lm}(k) F_l(R) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.40)$$

où  $C_{lm}(k)$  sont des constantes et  $F_l(R)$  sont des fonctions radiales. L'insertion de ce développement de  $\psi(\mathbf{R})$  dans l'équation de Schrödinger (2.39) ainsi que le recours à la relation (2.37) permettent d'obtenir pour toute fonction radiale l'équation

$$\left[ \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left( R^2 \frac{d}{dR} \right) + k^2 - \frac{l(l+1)}{R^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(R) \right] F_l(R) = 0. \quad (2.41)$$

Il est d'usage d'utiliser la fonction  $u_l(R)$  définie par le produit

$$u_l(R) = kR \cdot F_l(R). \quad (2.42)$$

L'équation (2.41) prend donc la forme

$$\frac{d^2 u_l(R)}{dR^2} + \left[ k^2 - \frac{l(l+1)}{R^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(R) \right] u_l(R) = 0. \quad (2.43)$$

Cette équation, connue sous le nom d'*équation d'onde radiale*, décrit la dynamique de la diffusion élastique d'une particule de masse réduite  $\mu$  par un potentiel d'interaction  $V(R)$ . Nous

rappelons que  $k^2 = 2\mu E/\hbar^2$ , avec  $E$  étant l'énergie du mouvement relatif.

Revenons maintenant à l'équation (2.41) et regardons ses solutions  $F_l^{(0)}(R)$  dans le cas d'une particule libre, i.e.  $V(R) = 0$ . Si nous posons  $x = kR$ , cette équation devient

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d}{dx} + \left[ 1 - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] \right\} F_l^{(0)}(x) = 0, \quad (2.44)$$

qui est l'équation différentielle de Bessel sphérique [25]. Elle admet la solution générale

$$F_l^{(0)}(x) = A_l^{(0)} j_l(x) + B_l^{(0)} n_l(x) \quad (2.45)$$

où  $j_l(x)$  et  $n_l(x)$  sont respectivement les fonctions de Bessel et Neumann sphériques et  $A_l^{(0)}$  et  $B_l^{(0)}$  sont deux constantes. Pour une particule libre, la solution doit être régulière à l'origine  $R = 0$ . Ceci impose donc  $B_l^{(0)} = 0$ .

Dans le cas d'un potentiel  $V(R) \neq 0$  qui décroît pour  $R$  grand plus rapidement que  $R^{-1}$ , la solution  $u_l(R)$  de l'équation (2.43) aura le comportement asymptotique

$$u_l(R) \sim kR \cdot [A_l(k) j_l(x) + B_l(k) n_l(x)]. \quad (2.46)$$

A de grandes distances de séparation  $R$ , les fonctions sphériques de Bessel et Neumann varient comme [25]

$$j_l(kR) \sim + \frac{\sin(kR - \frac{l}{2}\pi)}{kR} \quad (2.47)$$

$$n_l(kR) \sim - \frac{\cos(kR - \frac{l}{2}\pi)}{kR}. \quad (2.48)$$

La forme asymptotique de  $u_l(R)$  est par conséquent

$$u_l(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} K_l(k) \sin\left(kR - \frac{l}{2}\pi + \eta_l(k)\right) \quad (2.49)$$

où l'angle  $\eta_l(k)$  est donné par

$$\tan \eta_l(k) = - \frac{B_l(k)}{A_l(k)} \quad (2.50)$$

et le facteur de normalisation par

$$K_l(k) = \sqrt{A_l^2(k) + B_l^2(k)}. \quad (2.51)$$

La quantité  $\eta_l = \eta_l(k)$ , qui est fonction de l'énergie  $E$  et du nombre quantique orbital  $l$ , est appelée *déphasage* de la  $l$ ème onde partielle. Elle est déterminée par la forme du potentiel dans la région entière  $0 \leq R < \infty$ . De ce fait, toutes les informations du processus de collision sont fournies par cette phase  $\eta_l$ . De plus amples éclaircissements sur cette grandeur physique seront donnés dans la prochaine Section 2.3.

Nous avons déjà écrit dans l'équation (2.24) la forme asymptotique de la fonction d'onde totale  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})$ . Si l'on suppose que l'onde plane incidente se déplace parallèlement à l'axe des  $z$  positifs, cette équation doit se comporter comme

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} N(k) \left[ e^{ikz} + f_{\mathbf{k}}(\theta, \varphi) \frac{e^{ikR}}{R} \right]. \quad (2.52)$$

Un développement élémentaire de l'onde plane  $e^{ikz} = e^{ikR \cos \theta}$  en fonction des polynômes de Legendre  $P_l(\cos \theta)$  s'écrit sous la forme simple

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kR) P_l(\cos \theta). \quad (2.53)$$

Les polynômes  $P_l(\cos \theta)$  sont reliés aux harmoniques sphériques  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  par

$$P_l(\cos \theta) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{l0}(\theta, \varphi) \quad (2.54)$$

$$= \sum_{m=-l}^{+l} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}(\theta, \varphi) \delta_{m0}, \quad (2.55)$$

avec  $\delta_{m0}$  étant le symbole usuel de Kronecker [25]. Le remplacement de l'expression asymptotique de la fonction de Bessel (2.47) et des polynômes de Legendre (2.55) dans le développement (2.53) de  $e^{ikz}$  conduit à une forme de la fonction d'onde totale (2.52) qui peut être facilement comparée avec Eq. (2.40) obtenue pour grand  $R$  en tenant compte des équations (2.42) et (2.49). Après identification des coefficients des ondes sphériques incidentes et sortantes, nous obtenons

les coefficients

$$C_{lm}(k) = \frac{N(k)}{K_l(k)} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} i^l (2l+1) e^{+im_l} \delta_{m0} \quad (2.56)$$

et l'amplitude de diffusion, qui est trouvée indépendante de  $\varphi$  et dépendante du module  $k$  du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ ,

$$f_k(\theta) = \frac{i}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [1 - \exp(2i\eta_l)] P_l(\cos \theta). \quad (2.57)$$

Cette dernière formule (2.57) nous a permis de relier d'une manière simple l'amplitude de diffusion  $f_k(\theta)$  aux déphasages  $\eta_l(k)$ .

### 2.2.2 Théorème optique

Revenons à la définition de la section efficace différentielle (2.31)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = I(\theta) = |f_k(\theta)|^2. \quad (2.58)$$

Pour chaque énergie  $E = \hbar k^2/2\mu$ , nous avons trouvé l'expression de la section efficace totale élastique

$$\sigma_{\text{tot}} = \int I(\theta) d\Omega = \int |f_k(\theta)|^2 d\Omega \quad (2.59)$$

$$= 2\pi \int_0^\pi |f_k(\theta)|^2 \sin \theta d\theta. \quad (2.60)$$

Si maintenant nous substituons l'équation (2.57) dans cette intégrale (2.60),  $\sigma_{\text{tot}}$  sera alors la sommation

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \eta_l \quad (2.61)$$

où les propriétés d'orthogonalité des polynômes de Legendre [25]

$$\int_0^\pi P_{l'}(\cos \theta) P_l(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'} \quad (2.62)$$

ont été utilisées.

D'un autre côté, il sera utile d'employer par la suite la *section efficace partielle*, définie par

$$\sigma(l) = (2l + 1) \sin^2 \eta_l, \quad (2.63)$$

pour que

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sigma(l). \quad (2.64)$$

L'amplitude de diffusion élastique  $f_k(\theta)$  est généralement une fonction complexe. De l'équation (2.57), sa partie imaginaire est

$$\text{Im} [f_k(\theta)] = -\frac{1}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) (\cos 2\eta_l - 1) P_l(\cos \theta). \quad (2.65)$$

Pour le cas où  $\theta = 0$ , nous avons  $P_l(\cos \theta) = 1$  quelles que soient les valeurs de  $l$ . Par conséquent, l'équation ci-dessus devient

$$\text{Im} [f_k(\theta = 0)] = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \sin^2 \eta_l, \quad (2.66)$$

c'est-à-dire

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{4\pi}{k} \text{Im} [f_k(\theta = 0)]. \quad (2.67)$$

Cette relation relie la section efficace totale à l'amplitude de diffusion élastique dans la direction *avant*, i.e.  $\theta = 0$ . Elle constitue ce que l'on appelle le *théorème optique*, également connu sous le nom de relation de Bohr-Peierls-Placzek.

## 2.3 Le déphasage

Comme nous l'avons vu précédemment, le déphasage  $\eta_l$  est important dans la détermination des sections efficaces différentielles et totales. Une meilleure compréhension de cette grandeur physique est donc plus que nécessaire.

### 2.3.1 Relation potentiel-déphasage

Selon les équations (2.47) et (2.49), le déphasage  $\eta_l$  est la différence en terme de phase entre la forme asymptotique de la fonction d'onde radiale réelle  $u_l(R)$  et la fonction radiale  $kR j_l(kR)$  en cas d'absence du potentiel de diffusion, i.e.  $V(R) = 0$ . Par voie de conséquence,  $\eta_l$  est évidemment une source fiable d'informations sur  $V(R)$  et doit donc refléter les caractéristiques du potentiel.

Essayons de trouver une relation directe entre le déphasage et le potentiel d'interaction. Pour deux potentiels différents  $V(R)$  et  $\tilde{V}(R)$ , les équations d'onde radiales respectives sont

$$\left[ \frac{d^2}{dR^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{R^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(R) \right] u_l(R) = 0 \quad (2.68)$$

$$\left[ \frac{d^2}{dR^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{R^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} \tilde{V}(R) \right] \tilde{u}_l(R) = 0. \quad (2.69)$$

Leurs solutions asymptotiques varient comme

$$u_l(R) \sim \sin \left( kR - \frac{l}{2}\pi + \eta_l \right) \quad (2.70)$$

$$\tilde{u}_l(R) \sim \sin \left( kR - \frac{l}{2}\pi + \tilde{\eta}_l \right). \quad (2.71)$$

Le Wronskien de ces deux solutions est par définition

$$W(u_l, \tilde{u}_l) = u_l \frac{d\tilde{u}_l}{dR} - \frac{du_l}{dR} \tilde{u}_l. \quad (2.72)$$

Après multiplication de l'équation (2.68) par  $\tilde{u}_l(R)$  et Eq. (2.69) par  $u_l(R)$ , la soustraction membre à membre des équations qui en résultent conduit à l'expression

$$u_l \frac{d^2 \tilde{u}_l}{dR^2} - \tilde{u}_l \frac{d^2 u_l}{dR^2} = -\frac{2\mu}{\hbar^2} [V(R) - \tilde{V}(R)] u_l(R) \tilde{u}_l(R). \quad (2.73)$$

Le membre de droite est tout simplement la première dérivée du Wronskien (2.72) par rapport à  $R$ . Après intégration de zéro à l'infini, nous obtenons

$$\{W(u_l, \tilde{u}_l)\}_0^\infty = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \int_0^\infty \tilde{u}_l(R) [V(R) - \tilde{V}(R)] u_l(R) dR. \quad (2.74)$$

On admet que nous avons à l'origine  $u_l(0) = \tilde{u}_l(0) = 0$ . En utilisant les formes asymptotiques des fonctions d'onde, les équations ci-dessus deviennent

$$k \sin(\eta_l - \tilde{\eta}_l) = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \int_0^\infty \tilde{u}_l(R) [V(R) - \tilde{V}(R)] u_l(R) dR. \quad (2.75)$$

Dans le cas d'un mouvement libre,  $\tilde{V}(R) = 0$  et par conséquent  $\tilde{\eta}_l = 0$ . Nous obtenons le résultat désiré

$$\sin \eta_l = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \int_0^\infty j_l(kR) V(R) u_l(R) R dR. \quad (2.76)$$

Cette expression constitue une équation intégrale de  $\eta_l$  plutôt qu'une définition explicite, étant donné que le déphasage  $\eta_l$  apparaît également dans l'intégrand par l'intermédiaire de la fonction  $u_l(R)$ .

### 2.3.2 Approximation semi-classique

Le calcul exact des déphasages de diffusion  $\eta_l(k)$  exige généralement une résolution numérique de l'équation d'onde radiale (2.43). Ce problème est toutefois considérablement simplifié dans l'*approximation semi-classique*.

Il peut être démontré que le mouvement est semi-classique pourvu que la valeur du nombre quantique orbital  $l$  soit grande [20]. Dans cette approximation, les fonctions radiales  $F_l(R)$ , solutions de l'équation (2.41), ont dans un potentiel central symétrique  $V(R)$  la forme [20]

$$F_l(R) \sim \frac{1}{R} \sin \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_{R_1}^\infty p_R dR + \frac{\pi}{4} \right\} \quad (2.77)$$

où  $p_R$  est la composante radiale de l'impulsion de la particule

$$p_R = \sqrt{2\mu [E - V(R)] - \frac{\hbar^2}{R^2} \left( l + \frac{1}{2} \right)^2}. \quad (2.78)$$

Pour un mouvement libre, l'équation (2.77) s'écrit

$$F_l^{(0)}(R) \sim \frac{1}{R} \sin \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_{R_0}^\infty \sqrt{2\mu E - \frac{\hbar^2}{R^2} \left( l + \frac{1}{2} \right)^2} dR + \frac{\pi}{4} \right\}. \quad (2.79)$$

Les deux limites inférieures,  $R_0$  et  $R_1$ , sont les points de retour classiques qui peuvent être déterminés en égalant à zéro l'expression figurant sous le radical de l'équation (2.78). Nous trouvons pour de grandes valeurs de  $l$

$$R_0 \simeq \frac{\hbar l}{\sqrt{2\mu E}} = \frac{l}{k} \quad (2.80)$$

$$R_1 \simeq \frac{\hbar l}{\sqrt{2\mu [E - V(R)]}} \quad (2.81)$$

où l'approximation  $l + 1/2 \approx l$  a été utilisée.

La comparaison des équations (2.77) et (2.79) nous montre que la présence du potentiel de diffusion  $V(R)$  provoque l'apparition d'une phase additionnelle dans les arguments de leurs fonctions sinus. En conséquence, le déphasage de diffusion est [26]

$$\eta_l = \int_{R_1}^{\infty} \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(R)] - \frac{(l + 1/2)^2}{R^2}} dR - \int_{R_0}^{\infty} \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} E - \frac{(l + 1/2)^2}{R^2}} dR. \quad (2.82)$$

Pour de grandes valeurs de  $l$ ,  $R_0$  et  $R_1$  deviennent à leur tour importants.

Si maintenant nous admettons que le potentiel  $V(R)$  décroît rapidement pour des valeurs croissantes de  $R$ , nous pouvons supposer que la condition suivante est remplie dans tout le domaine d'intégration

$$V(R) \ll E, \quad (2.83)$$

alors Eq. (2.82) peut être approximativement donnée par

$$\eta_l \approx -\frac{\mu}{\hbar^2} \int_{R_0}^{\infty} \frac{V(R)}{\sqrt{k^2 - \left(\frac{l+1/2}{R}\right)^2}} dR \quad (2.84)$$

et  $R_0 \simeq R_1 \simeq l/k$ . Massey et Mohr [27] ont déduit ce résultat en utilisant la méthode bien connue de Jeffreys-Wentzel-Kramers-Brillouin (JWKB).

Nous verrons dans le prochain Chapitre que le potentiel d'interaction entre deux atomes neutres varie pour les grandes distances internucléaires  $R$  comme  $V(R) \sim -C_n/R^n$ , avec  $n > 2$ . Les coefficients  $C_n$  sont juste des constantes. Il est facile d'obtenir pour ce cas une formule

approximative du déphasage (2.84)

$$\eta_l(k) \approx \frac{\mu C_n k^{n-2}}{2\hbar^2 (l + 1/2)^{n-1}} \frac{\Gamma(\frac{1}{2}) \Gamma(\frac{n-1}{2})}{\Gamma(\frac{n}{2})} \quad (2.85)$$

où  $\Gamma$  est la fonction d'Euler, appelée habituellement fonction gamma [25]. Cette expression peut être notamment réécrite sous la forme

$$\eta_l(k) \approx \frac{\mu C_n k^{n-2}}{\hbar^2 (l + 1/2)^{n-1}} f(n) \quad (2.86)$$

dans laquelle la fonction  $f(n)$  est définie par [21]

$$f(n) = \begin{cases} \frac{(n-3)(n-5)\cdots 1}{(n-2)(n-4)\cdots 2} \frac{\pi}{2}, & n > 2 \text{ et pair} \\ \frac{(n-3)(n-5)\cdots 2}{(n-2)(n-4)\cdots 3}, & n > 3 \text{ et impair} \end{cases} \quad (2.87)$$

avec  $f(2) = \pi/2$  et  $f(3) = 1$ .

## 2.4 Effets de symétrie

Les différents aspects théoriques traités dans les Sections précédentes sont valables dans le cas de la diffusion de particules discernables et sans spin. De telles particules obéissent à la statistique de Boltzmann [28]. Le cas des particules identiques et indiscernables nécessite une analyse spéciale.

En mécanique classique, les particules identiques impliquées dans une collision gardent leurs individualités. Ceci est lié au fait que chacune des particules peut être suivie au cours d'une expérience, par exemple. Cette situation cesse d'être vraie en mécanique quantique. En effet, en vertu du principe d'incertitude d'Heisenberg, la taille finie et la dispersion des paquets d'onde, qui peuvent décrire des particules individuelles, rendent souvent impossible la distinction entre des particules identiques en raison de leurs positions, surtout si elles interagissent entre elles sur une étendue appréciable. En d'autres termes, si nous avons la possibilité de localiser une des particules en un point de l'espace à un instant donné, il n'y a aucun moyen de détecter laquelle

des particules est arrivée au même point.

Considérons un système à deux particules indiscernables. Selon l'équation (2.2), la fonction d'onde totale de ce système a la forme

$$\Xi(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2) = \Psi(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \chi(\boldsymbol{\sigma}_1, \boldsymbol{\sigma}_2), \quad (2.88)$$

avec  $\boldsymbol{\xi}_1$  et  $\boldsymbol{\xi}_2$  désignant les trois coordonnées et la projection de spin pour chaque particule. Le temps est ici une variable implicite. La fonction d'onde obtenue par permutation des particules doit être physiquement équivalente à  $\Xi$ . Autrement dit, elle doit différer de la première uniquement par un facteur de phase  $\alpha$

$$\Xi(\boldsymbol{\xi}_2, \boldsymbol{\xi}_1) = e^{i\alpha} \Xi(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2). \quad (2.89)$$

En répétant de nouveau la permutation, le système retourne à sa configuration initiale. La phase  $\alpha$  vérifie donc nécessairement l'égalité

$$e^{i\alpha} = \pm 1. \quad (2.90)$$

Par conséquent,

$$\Xi(\boldsymbol{\xi}_2, \boldsymbol{\xi}_1) = \pm \Xi(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2) \quad (2.91)$$

De ce fait, la dynamique du système ci-dessus est décrite soit par une fonction d'onde *symétrique*  $\Xi^{(S)}$ , où dans l'équation (2.91) le signe + est utilisé, soit par une fonction d'onde *antisymétrique*  $\Xi^{(A)}$ , où le signe – est utilisé. En mécanique statistique quantique [28], le premier cas obéit à la *statistique de Bose-Einstein* et les particules sont appelées *bosons*, et le second obéit à la *statistique de Fermi-Dirac* et sont appelées *fermions*. Plus particulièrement, le type de la statistique est étroitement lié au spin des particules composant le système : les particules ayant un spin *entier* sont des bosons et celles ayant des spins *demi-entier* sont des fermions.

De plus, lors de la permutation des particules, la symétrie de la fonction d'onde spatiale est exclusivement déterminée par la symétrie des fonctions de spin. En effet, si on désigne par  $s$  la valeur du spin d'une particule, il y a alors pour la paire  $(2s + 1)^2$  états indépendants de spin. Le spin total  $S$  peut être égal à une des  $2s + 1$  valeurs :  $2s, 2s - 1, \dots, 1, 0$ . D'un autre côté, on

montre que [20]

$$\Xi(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2) = (-1)^{2s} \Xi(\boldsymbol{\xi}_2, \boldsymbol{\xi}_1) \quad (2.92)$$

$$\chi(\boldsymbol{\sigma}_1, \boldsymbol{\sigma}_2) = (-1)^{2s-S} \chi(\boldsymbol{\sigma}_2, \boldsymbol{\sigma}_1), \quad (2.93)$$

i.e. quand il y a permutation des particules, la fonction d'onde totale est multipliée par  $(-1)^{2s}$  et la fonction d'onde de spin par  $(-1)^{2s-S}$ . De ce fait, la fonction d'onde spatiale change comme

$$\Psi(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = (-1)^{2S} \Psi(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) \quad (2.94)$$

qui stipule que la symétrie de  $\Psi$  est tout simplement définie par la parité du spin total  $S$ .

Nous pouvons donc conclure que la fonction d'onde spatiale d'un système de deux particules identiques est *symétrique* si la valeur du spin total est *paire* et est *antisymétrique* si elle est *impaire*.

#### 2.4.1 Etat de spin total défini

Il est avant tout important de noter qu'aucun des systèmes en collision que nous allons traiter dans ce travail n'obéisse à la statistique dans laquelle le spin total est bien défini. Toutefois, il serait judicieux, d'une part, de reformuler ici les sections efficaces quand les propriétés de symétrie sont prises en compte et de préciser correctement les nouvelles définitions dont on aura besoin pour mieux décrire la collision entre deux particules identiques, d'autre part.

Nous avons déjà vu que, dans le référentiel lié au centre de masse, le mouvement relatif des particules est défini par le vecteur  $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ . De ce fait, une permutation de particules identiques n'affecte pas le centre de masse C.M., puisque les deux particules ont des masses égales, mais elle change le signe de  $\mathbf{R}$  vers  $-\mathbf{R}$ . Ceci signifie que le module de  $\mathbf{R}$ , à savoir  $R$ , reste inchangé, alors que l'angle de diffusion  $\theta$  change en  $\pi - \theta$ . Donc la forme asymptotique (2.52) de la fonction d'onde non-symétrisée  $\psi_{\mathbf{k}}(R)$  doit être réécrite comme

$$\psi_{\mathbf{k}}(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} e^{ikz} \pm e^{-ikz} + [f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)] \frac{e^{ikR}}{R} \quad (2.95)$$

où les signes supérieurs et inférieurs correspondent aux fonctions d'onde symétrique et anti-

symétrique, respectivement. Les deux premiers termes de cette équation définissent le mouvement initial des deux particules l'une vers l'autre dans le référentiel du C.M. Le dernier terme représente l'onde diffusée dans la direction  $\theta$ . Du point de vue de la statistique quantique, ceci veut dire que si un détecteur est placé à un angle  $\theta$ , il comptera les deux particules qui seront diffusées sous les angles  $\theta$  et  $\pi - \theta$ .

A ce stade, il est intéressant de préciser que l'amplitude de diffusion n'est plus  $f_k(\theta)$ , définie par Eq. (2.57), mais  $f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)$ . Par conséquent, toutes les grandeurs physiques calculées à partir de  $f_k(\theta)$ , à savoir les sections efficaces élastiques différentielles et totales, doivent être reformulées.

Il s'ensuit que si le spin total  $S$  des particules en collision est pair, la section efficace différentielle (2.58) est symétrique et possède la forme

$$\frac{d\sigma^{(S)}}{d\Omega} = I^{(S)}(\theta) = |f_k(\theta) + f_k(\pi - \theta)|^2, \quad (2.96)$$

par contre, si  $S$  est impair, elle est antisymétrique et possède la forme

$$\frac{d\sigma^{(A)}}{d\Omega} = I^{(A)}(\theta) = |f_k(\theta) - f_k(\pi - \theta)|^2. \quad (2.97)$$

Concernant la section efficace totale (2.60),  $\sigma_{\text{tot}}$  doit être à présent

$$\sigma_{\text{tot}}^{(S,A)} = 2\pi \int_0^\pi |f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)|^2 \sin \theta d\theta. \quad (2.98)$$

Si l'on reporte le développement (2.57) de  $f_k(\theta)$  et  $f_k(\pi - \theta)$  dans l'intégrale ci-dessus, nous trouvons

$$\sigma_{\text{tot}}^{(S,A)} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\text{tout } l} [1 \pm (-1)^l]^2 (2l + 1) \sin^2 \eta_l \quad (2.99)$$

où nous avons utilisé la propriété [25]

$$P_l [\cos(\pi - \theta)] = (-1)^l P_l(\cos \theta) \quad (2.100)$$

et l'orthogonalité des fonctions de Legendre donnée par l'équation (2.62). Il est bon de remarquer de l'équation (2.99) que seulement les termes avec  $l$  pair contribuent dans la section efficace

totale symétrique et que seulement ceux avec  $l$  impair contribuent, quant à eux, dans la section efficace totale antisymétrique. Nous avons donc

$$\sigma_{\text{tot}}^{(S)} = \frac{16\pi}{k^2} \sum_{l \text{ pair}} (2l+1) \sin^2 \eta_l \quad (2.101)$$

$$\sigma_{\text{tot}}^{(A)} = \frac{16\pi}{k^2} \sum_{l \text{ impair}} (2l+1) \sin^2 \eta_l. \quad (2.102)$$

### 2.4.2 Etat de spin total indéfini

Le spin total  $S$  d'un système de deux particules indiscernables en collision est en réalité indéfini. Donc, dans le but de déterminer les sections efficaces effectives, il est nécessaire de calculer la moyenne sur tous les états de spin total possibles, en admettant que chacune des combinaisons de spin est équiprobable.

Désignons par  $s$  le spin d'une seule particule. Le système a donc  $(2s+1)^2$  états différents de spin. Si  $s$  est un nombre demi-entier (fermions), il y a donc  $s(2s+1)$  états correspondant à un spin total pair et  $(s+1)(2s+1)$  à un spin total impair. Par contre, si  $s$  est un nombre entier (bosons),  $s(2s+1)$  états correspondent à un spin total impair et  $(s+1)(2s+1)$  à un spin total pair [20].

En conséquence, si  $s$  est demi-entier, la moyenne de la section efficace différentielle est

$$I(\theta) = \omega_p I^{(S)}(\theta) + \omega_i I^{(A)}(\theta) \quad (2.103)$$

où  $\omega_p = s/(2s+1)$  et  $\omega_i = (s+1)/(2s+1) = 1 - \omega_p$  sont les fractions des états avec des spins pairs et impairs, respectivement. L'inverse s'appliquera si  $s$  est entier, c'est-à-dire  $\omega_p = (s+1)/(2s+1)$  et  $\omega_i = s/(2s+1)$ . Dans les deux cas, les facteurs  $\omega_p$  et  $\omega_i$  représentent les poids statistiques qu'il faut pour trouver la moyenne effective de la section efficace.

### 2.4.3 Limite classique

A haute énergie, la longueur d'onde de de Broglie associée avec les particules identiques en collision devient beaucoup plus petite que les dimensions de la région d'interaction effective. Il est possible de développer les sections efficaces différentielles symétrique et antisymétrique sous

la forme

$$I^{(S,A)}(\theta) = |f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)|^2 \quad (2.104)$$

$$= |f_k(\theta)|^2 + |f_k(\pi - \theta)|^2 \pm 2 \operatorname{Re} [f_k(\theta) \cdot f_k^*(\pi - \theta)]. \quad (2.105)$$

$\operatorname{Re}[\dots]$  représente la partie réelle de l'expression entre crochets. Dans la limite classique, les particules sont identiques et discernables. Dans ce cas, la statistique de Boltzmann s'applique. Dans une telle situation, le dernier terme, connu sous le nom de *terme d'interférence* et qui est causé par l'effet d'échange, est omis. Il découle de cela que  $I^{(S,A)}(\theta)$  devient tout simplement la somme des sections efficaces différentielles d'une particule diffusée sous l'angle  $\theta$  et d'une autre sous l'angle  $\pi - \theta$

$$I^{(Cl)}(\theta) = |f_k(\theta)|^2 + |f_k(\pi - \theta)|^2. \quad (2.106)$$

De cette relation, les sections efficaces totales correspondantes seront

$$\sigma_{\text{tot}}^{(Cl)} = 2 \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\text{tout } l} (2l + 1) \sin^2 \eta_l \quad (2.107)$$

$$\equiv 2\sigma_{\text{tot}}^{(B)}. \quad (2.108)$$

Notons que dans la limite classique la section efficace totale  $\sigma_{\text{tot}}^{(Cl)}$  vaut le double de  $\sigma_{\text{tot}}^{(B)}$ , où celle-ci découle d'une application de la statistique de Boltzmann.

Comme il a été proposé par Jamieson *et al.* [29, 30] et Krstić et Schultz [4], un facteur de 1/2 devra être introduit dans les équations (2.96) et (2.97) de façon à ce que les sections efficaces intégrées, que nous avons retrouvées auparavant, coïncident avec celles provenant de la limite classique. Nous adoptons également dans ce travail cette convention. Dans ces conditions, l'équation (2.104) se transforme en [31]

$$I^{(S,A)}(\theta) = \frac{1}{2} |f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)|^2. \quad (2.109)$$

Après intégration, les équations (2.101) et (2.102) deviennent finalement

$$\sigma_{\text{tot}}^{(S)} = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l \text{ pair}} (2l + 1) \sin^2 \eta_l \quad (2.110)$$

$$\sigma_{\text{tot}}^{(A)} = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l \text{ impair}} (2l + 1) \sin^2 \eta_l. \quad (2.111)$$

Maintenant que nous avons dans l'esprit les différents résultats de la théorie des collisions atomiques, nous pouvons aborder le système spécial de la collision  $\text{Na} + \text{Na}$  qui fait l'objet du Chapitre 3.

## Chapitre 3

# Etude de la collision sodium-sodium

Après avoir exposé brièvement la théorie de la diffusion atomique, il est temps maintenant d'appliquer les différents outils qu'elle fournit au problème de la collision d'une paire de métaux alcalins neutres et monoatomiques. Nous traiterons plus spécialement le cas sodium-sodium. Ce choix est justifié par le grand intérêt accordé durant les quelques récentes années à ce dimère dans la spectroscopie de la photoassociation, les collisions à des températures ultrabasses et le refroidissement et le piégeage des atomes avec laser [32, 33].

Dans ce Chapitre, nous présenterons en détail notre construction des courbes de potentiel relatives aux états fondamentaux et excités du sodium et qui sont nécessaires à l'intégration de l'équation de Schrödinger. Nous utiliserons aussi les déphasages à différentes énergies en vue de calculer les sections efficaces totale et de transfert d'excitation.

### 3.1 Les courbes d'énergie potentielle

Dans cette Section, nous allons exposer comment les courbes de potentiel adiabatiques, en corrélation avec les dimères homonucléaires du sodium dissociant en  $\text{Na}(^2S) + \text{Na}(^2S)$  et  $\text{Na}(^2S) + \text{Na}(^2P)$ , ont été construites. Mais avant cela, essayons de résumer brièvement ce que l'on est en devoir de connaître sur les potentiels moléculaires et leurs comportements à de grandes et petites distances internucléaires de séparation.

### 3.1.1 Généralités sur les potentiels diatomiques

Il est bien connu que d'habitude deux atomes s'attirent mutuellement quand ils sont éloignés l'un de l'autre et se repoussent, par contre, quand ils sont très proches. Dans le but de décrire analytiquement l'interaction atome-atome, plusieurs potentiels ont été proposés.

#### A. Potentiels semi-empiriques

Pour des molécules neutres et non polaires, la fonction la plus utilisée du potentiel interatomique est le potentiel de Lennard-Jones (6-12)

$$V(R) = \frac{a}{R^{12}} - \frac{b}{R^6}. \quad (3.1)$$

Pour des valeurs larges de  $R$ , le terme attractif à la sixième puissance inverse est dominant et les atomes sont donc attirés l'un vers l'autre avec une force

$$F(R) = -\frac{dV(R)}{dR} \quad (3.2)$$

proportionnelle à la septième puissance inverse de  $R$ . Pour des petites séparations, le terme répulsif à la douzième puissance inverse est prédominant et les atomes se repoussent alors avec une force proportionnelle à la treizième puissance inverse de  $R$ .

Plusieurs autres formes de  $V(R)$ , mathématiquement convenables, ont été proposées. Nous reportons ci-après quelques unes de ces formes et indiquons leurs propriétés générales [6].

**1. La sphère rigide impénétrable :** Le potentiel correspondant est

$$V(R) = \begin{cases} \infty & \text{pour } R < \sigma \\ 0 & \text{pour } R > \sigma. \end{cases} \quad (3.3)$$

Cette fonction de potentiel, très fréquemment utilisée pour sa simplicité, représente des sphères rigides et impénétrables de diamètre  $\sigma$ .

**2. Le modèle de Sutherland :** C'est un potentiel qui a la forme

$$V(R) = \begin{cases} \infty & \text{pour } R < \sigma \\ -aR^{-\alpha} & \text{pour } R > \sigma. \end{cases} \quad (3.4)$$

Ce potentiel représente des sphères rigides de diamètre  $\sigma$  qui s'attirent l'une vers l'autre selon une loi en puissance inverse.

**3. Le potentiel de Lennard-Jones :** Il a la forme générale

$$V(R) = \frac{a}{R^\alpha} - \frac{b}{R^\beta}. \quad (3.5)$$

Le premier terme représente l'énergie répulsive et le second l'énergie attractive. Habituellement, ce potentiel est utilisé avec  $\alpha = 12$  et  $\beta = 6$  et est appelé dans ce cas potentiel de Lennard-Jones (6-12)

$$V(R) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (3.6)$$

avec  $\epsilon$  étant l'énergie maximale d'attraction qui a lieu à la séparation  $R = 2^{1/6}\sigma$ . Pour le cas des molécules non polaires, cette fonction potentielle est une représentation simple mais proche de la réalité.

**4. Le potentiel de Buckingham :** Il a la forme analytique suivante

$$V(R) = a \exp(-\alpha R) - \frac{b}{R+6} - \frac{c}{R+8}. \quad (3.7)$$

Ce potentiel n'est pas réaliste, puisqu'il tend vers  $-\infty$  quand  $R \rightarrow 0$ . Cependant, il devient proche de la réalité loin de l'origine, car il inclut quelques contributions d'induction et approche la contribution répulsive par un terme exponentiel.

**5. Le potentiel de Morse :** Il est donné par

$$V(R) = D_e \left[ 1 - e^{-\alpha(R-R_e)} \right]^2. \quad (3.8)$$

Ce potentiel a une valeur minimale à la position  $R = R_e$  et approche une valeur finie  $D_e > 0$  pour les valeurs élevées de  $R$ . Hulburt et Hirschfelder [34] ont amélioré ce potentiel de Morse pour avoir la forme

$$V(R) = D_e \left[ (1 - e^{-x})^2 + cx^3 e^{-2x} (1 + bx) \right] \quad (3.9)$$

avec  $x = \alpha(R - R_e)$ . Ces deux formes analytiques sont également largement utilisées.

En définitive, il est important de noter qu'on peut ajuster les différents paramètres ( $a, \sigma, \alpha, \dots$ ,

etc.), apparaissant dans les diverses fonctions empiriques des potentiels, en analysant les propriétés physiques des gaz dilués. En pratique, nous n'allons pas utiliser ces potentiels, puisqu'ils ont prouvé leur caractère approximatif et, dans des conditions bien précises, sont incapables de reproduire exactement les résultats qui peuvent être comparés avec ceux obtenus de l'expérience.

## B. Origine des forces intramoléculaires

Il est d'usage de subdiviser les forces interatomiques en deux types, à savoir les *forces à courte distance* et les *forces à longue distance*. Un traitement quantique très détaillé de ces deux forces est largement exposé dans les ouvrages cités en référence [6, 35].

**1. Forces à courte distance :** Ces forces sont généralement de nature répulsives. Elles sont principalement dues au recouvrement des nuages électroniques des deux atomes et se manifestent surtout quand ils sont suffisamment rapprochés. Le potentiel d'interaction augmente brusquement lorsque la distance entre leurs noyaux décroît. Ceci exige l'utilisation d'une formule simple et approximative pour décrire ce potentiel d'interaction répulsif entre les atomes. Elle a une dépendance exponentielle et est connue sous le nom de potentiel de Born-Mayer [36]

$$V(R) = A \exp(-\alpha R) \quad (3.10)$$

où  $A$  et  $\alpha$  sont deux paramètres constants. Il peut être démontré que la constante  $\alpha$  est reliée au potentiel d'ionisation individuel de chaque atome [6, 35].

D'autre source toute aussi importante de ces forces répulsives est l'*interaction d'échange* imposée par le principe d'exclusion de Pauli [20].

**2. Forces à longue distance :** Comme nous le verrons plus loin dans cet exposé, les forces à longue distance entre deux atomes sont fondamentales à la compréhension d'une importante variété de phénomènes physiques et ont même attiré beaucoup d'attentions théorique et expérimentale depuis les années soixante [35, 37]. Les interactions à longue distance sont en grande partie attribuées à trois différentes contributions.

- *Forces électrostatiques :* Elles résultent des interactions de divers *moments multipolaires*, les charges  $Q^{(0)} = q$ , les moments dipolaires  $Q^{(1)} = \mu$ , les moments quadripolaires  $Q^{(2)}$ , et ainsi de suite. Les formes analytiques des potentiels qui gouvernent les interactions entre

les moments sont déduites de l'application directe de la loi électrostatique de Coulomb.

- *Forces à induction* : Elles surgissent de l'interaction d'une particule chargée  $a$ , un ion par exemple, avec un atome neutre  $b$ . Dans un tel cas, la particule induit dans l'atome neutre un moment dipolaire. L'énergie d'interaction entre la charge  $q_a$  et le moment induit est

$$V_{a,b}^{\text{ind}}(R) = -\frac{q_a^2 \alpha_b}{2R^4} \quad (3.11)$$

où  $\alpha_b$  est la polarisabilité de l'atome  $b$ . De la même manière, l'énergie d'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit créée dans un atome neutre est déterminée par la relation

$$V_{a,b}^{\text{ind}}(R) = -\frac{\mu_a^2 \alpha_b (3 \cos^2 \theta_a + 1)}{2R^6}. \quad (3.12)$$

- *Forces de dispersion* : Si nous considérons l'interaction de deux atomes neutres, où aucun des deux n'a de moment dipolaire permanent, la source de l'énergie attractive est relativement plus difficile à percevoir. Bien qu'un atome peut ne pas posséder un moment dipolaire permanent, ses électrons sont en mouvement incessant de sorte que la densité des électrons dans un atome oscille continuellement dans l'espace et dans le temps. En conséquence, tout atome possède à chaque instant un dipôle électrique instantané qui fluctue quand la densité des électrons fluctue. Ce dipôle instantané dans un atome induit un dipôle instantané dans le second atome, qui vont tous les deux interagir pour produire une énergie attractive appelée *énergie de dispersion*. En d'autres termes, l'énergie de dispersion est le résultat des corrélations entre les fluctuations des densités dans chaque atome. En 1930, en utilisant la mécanique quantique, Eisenschitz et London ont développé cette notion et ont trouvé que cette interaction est approximativement donnée par

$$V_{a,b}^{\text{disp}}(R) = -\frac{3}{2} \left( \frac{h\nu_a \cdot h\nu_b}{h\nu_a + h\nu_b} \right) \frac{\alpha_a \alpha_b}{R^6}, \quad (3.13)$$

dans laquelle  $h\nu_a$  et  $h\nu_b$  sont des énergies caractéristiques des deux atomes, qui sont sensiblement égales à leurs potentiels d'ionisation. Nous verrons plus tard qu'il y a d'autres termes dans l'énergie de dispersion variant comme  $R^{-8}$  (dipôle-induit-quadripôle-induit),  $R^{-10}$  (quadripôle-induit-quadripôle-induit et dipôle-induit-octopôle-induit), etc.

Dans ce présent travail, nous sommes concentrés sur l'étude des dimères métaux alcalins neutres et homopolaires, i.e. constitués de deux atomes identiques. De tels systèmes ont été particulièrement de bons candidats pour les recherches théoriques, en raison de leur structure de valence simple due au petit nombre d'électrons de valence. Dans la région de longue distance, là où les distributions de charge des deux atomes ne se recouvrent pas, mais pas trop grande de sorte que les effets de retard [38, 39] deviennent importants, Dalgarno et Davison [40] ont développé en série de Taylor l'interaction électrostatique entre les deux atomes

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{L=1}^{\infty} \frac{V_{lL}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{R^{l+L+1}} \quad (3.14)$$

où  $\mathbf{r}_i$  est le vecteur position de l'électron de valence de l' $i$ ème atome et  $R \gg r_1 + r_2$  est la distance de séparation entre les centres de masse des deux atomes. Les coefficients  $V_{lL}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  sont donnés par l'expression

$$V_{lL}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{4\pi(-1)^L}{\sqrt{(2l+1)(2L+1)}} \sum_m K_{lL}^m r_1^l r_2^L Y_{lm}(\hat{r}_1) Y_{L-m}(\hat{r}_2) \quad (3.15)$$

où  $\hat{r}_{i=1,2} = (\theta_i, \varphi_i)$  et  $K_{lL}^m = \left[ C_{l+L}^{l+m} C_{L+L}^{L+m} \right]^{1/2}$ , avec  $C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}$  étant le coefficient binomial. En utilisant la théorie quantique des perturbations, leurs calculs conduisent au potentiel intramoléculaire  $V(R)$  développé en une série de puissance inverse, également connue comme étant le potentiel d'interaction de van der Waals

$$V(R) = - \sum_n \frac{C_n}{R^n}. \quad (3.16)$$

$C_n$  sont les *coefficients de dispersion* déterminés principalement par les états électroniques dans lesquels se trouvent les atomes du dimère à la dissociation. Il existe, bien entendu, plusieurs travaux consacrés aux calculs de ces coefficients de dispersion, mais seulement quelques uns d'entre eux seront mentionnés dans ce travail.

Par application de la méthode du *potentiel modèle* [41] pour le mouvement d'un électron de valence en présence d'un cœur, Marinescu *et al.* [42] et Marinescu et Dalgarno [43] ont calculé pour les dimères métaux alcalins les coefficients de dispersion qui surgissent de la théorie des perturbations au premier et second ordre en utilisant l'équation (3.14) comme perturbation.

Coefficients de dispersion (u.a.)	Li(2s) + Li(2s)	Na(3s) + Na(3s)	K(4s) + K(4s)	Réf.
$C_6 (\times 10^3)$	1.390	1.540	3.880	[36]
	1.388	1.472	3.813	[42]
	1.383	1.698	4.721	[44]
	1.388	1.500	3.796	[45]
	–	1.610	–	[46]
$C_8 (\times 10^5)$	0.840 0	1.200	4.200	[36]
	0.832 4	1.119	4.096	[42]
	0.757 8	1.028	3.894	[44]
	0.818 3	1.090	3.892	[45]
	–	1.320	–	[46]
$C_{10} (\times 10^7)$	0.720 0	1.100	5.500	[36]
	0.736 5	1.107	5.248	[42]
	0.481 7	0.694	4.069	[44]
	0.728 9	1.068	4.789	[45]

TAB. 3.1 – Coefficients de dispersion de longue distance (u.a.) pour une paire d’atomes fondamentaux Li, Na et K.

Bussery et Aubert-Frécon [44] ont réalisé des calculs similaires avec et sans les *effets de spin-orbite*. Plus récemment, Patil et Tang [45] ont même réussi à calculer les polarisabilités  $\alpha_{n=1 \rightarrow 12}$  et les coefficients de dispersion  $C_{2n}$ , pour  $n = 3$  à  $n = 12$ , de deux- et trois-corps. Dans le Tableau 3.1, nous reportons à titre d’information quelques valeurs publiées des trois principaux premiers termes des coefficients de longue distance en corrélation avec les interactions Li(2s) + Li(2s), Na(3s) + Na(3s) et K(4s) + K(4s).

Le problème des forces électrostatiques, à induction et de dispersion est discuté avec plus de détails dans les références [6, 35].

### 3.1.2 Construction des potentiels

Dans la Section qui va suivre, nous allons calculer les déphasages élastiques induits dans la collision fondamental-fondamental et excité-fondamental de deux atomes de sodium. Comme

nous l'avons déjà mentionné dans le Chapitre 2, les déphasages sont calculés en résolvant l'équation d'onde radiale (2.43). Ceci peut seulement être accompli si nous avons les potentiels à travers lesquels les systèmes binaires  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3s)$  et  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3p)$  interagissent. Dans la plupart des cas, de tels potentiels n'ont pas de formes analytiques précises. Ils sont plutôt construits point par point avec ce qui est disponible dans la littérature.

Les données concernant les potentiels que nous avons pu avoir à notre disposition sont soit *ab initio*, soit expérimentales. Les valeurs *ab initio* du potentiel  $V(R)$  résultent d'un traitement quantique théorique du problème moléculaire. Généralement, les méthodes *ab initio* génèrent dans un intervalle donné de la séparation internucléaire  $R$  l'énergie potentielle à des valeurs discrètes de  $R$ . Une autre méthode possible, développée par Rydberg, Klein et Rees, appelée méthode RKR, est basée sur des mesures spectroscopiques des molécules diatomiques. Cette méthode consiste à évaluer numériquement un couple de points de retour classiques pour chaque niveau vibrationnel observé expérimentalement. De ces points et de la valeur de l'énergie, on peut construire une fonction représentant le potentiel  $V(R)$  dans l'intervalle pour lequel les données expérimentales sont disponibles [47].

Pour construire nos courbes d'énergie potentielle relatives aux interactions fondamental-fondamental et excité-fondamental, nous utiliserons les deux types de données, c'est-à-dire *ab initio* et RKR. En pratique, nous devons diviser la distance de séparation internucléaire  $R$  en trois principales régions caractérisées par différents comportements fonctionnels, à savoir

- la région à courte distance :  $0 < R \leq R_S$ ;
- la région intermédiaire :  $R_S \leq R \leq R_L$ ;
- la région à longue distance :  $R_L \leq R < \infty$ .

$R_S$  désigne le rayon correspondant à la donnée du premier point obtenu de la littérature et  $R_L$  désigne celui du dernier point.

### A. La région à courte distance

Pour des petites distances internucléaires  $R \leq R_S$ , nous supposons que le potentiel d'interaction est, à cause du recouvrement des nuages électroniques et des phénomènes d'échange,

répulsif et a une forme exponentielle déjà rencontrée dans Eq. (3.10)

$$V(R) \sim A \exp(-\alpha R) \quad (3.17)$$

où  $A$  et  $\alpha$  sont deux paramètres constants. Ces constantes sont déterminées pour toute courbe de potentiel en admettant que le potentiel  $V(R)$  et sa première dérivée  $dV(R)/dR$  sont continus au point  $R = R_S$ , c'est-à-dire

$$\alpha = -\frac{1}{V(R)} \left. \frac{dV(R)}{dR} \right|_{R=R_S} \quad (3.18)$$

$$A = V(R) e^{+\alpha R} \Big|_{R=R_S}. \quad (3.19)$$

Dans l'expression de  $\alpha$ , la dérivée  $dV(R)/dR$  est évaluée par le biais d'un lissage, basé sur une méthode appelée "cubic spline", des points relatifs aux données de  $V(R)$  dans la région intermédiaire [48].

## B. La région à longue distance

Dans le cas où  $R \geq R_L$ , nous supposons que la fonction potentielle  $V(R)$  a la forme donnée par Eq. (3.16). Les états moléculaires qui nous intéressent sont les états fondamentaux et excités des dimères métaux alcalins neutres. Donc, si nous nous contentons des trois premiers coefficients  $C_n$  du potentiel de van der Waals, la composante de dispersion de  $V(R)$  est donnée par

$$V(R) = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} \quad (3.20)$$

quand les états moléculaires correspondent aux asymptotes fondamentales  $ns + ns$ , et par

$$V(R) = -\frac{C_3}{R^3} - \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} \quad (3.21)$$

quand elles correspondent aux asymptotes excitées  $ns + np$ .

### C. La région intermédiaire

Concernant maintenant les distances intermédiaires, nous utilisons les valeurs des énergies de potentiel obtenues de la littérature entre  $R = R_S$  et  $R = R_L$ . Dans le but d'établir dans cette région le comportement du potentiel en fonction de  $R$ , nous effectuons sur l'ensemble des données disponibles une interpolation numérique avec la procédure "cubic spline" qui est bien appropriée pour des données dont la courbure change de signe, comme c'est le cas ici [48]. Le processus numérique commence en forçant le lissage d'avoir une dérivée continue au dernier point  $R_L$ , où nous utilisons la forme analytique de la région à longue distance pour fixer la dérivée. Ainsi, pour  $R = R_L$ , nous devons avoir

$$\left. \frac{dV(R)}{dR} \right|_{\text{donnée}} = \left. \frac{dV(R)}{dR} \right|_{\text{longue-distance}}. \quad (3.22)$$

Puis, chaque courbe doit être convenablement reliée à la formule (3.17) pour les courtes distances en  $R = R_S$  et à la forme analytique appropriée (3.20) ou bien (3.21) pour les longues distances en  $R = R_L$ , dépendant de l'état considéré des atomes en collision.

Les différentes étapes pratiques que nous avons suivies dans la construction de nos potentiels  $\text{Na}_2$  sont décrites amplement dans la Section ci-dessous.

#### 3.1.3 Les potentiels du dimère de sodium $\text{Na}_2$

Dans ce qui suit, nous allons voir comment les courbes d'énergie potentielle des états fondamentaux et excités du sodium ont été construites.

Nous utiliserons le système des unités atomiques (u.a.), dans lequel  $\hbar = e = a_0 = m_e = 1$  et

$$1 a_0 = 0.529\,177 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$1 E_h = \begin{cases} 219\,474.636\,313 \text{ cm}^{-1} \\ 3.157\,746\,5 \times 10^5 \text{ K} \\ 27.211\,383\,4 \text{ eV}, \end{cases}$$

ou encore le système des unités spectroscopiques, dans lequel

$$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} = \begin{cases} 1.986\,445\,44 \times 10^{-23} \text{ J} \\ 1.438\,775\,2 \text{ K} \\ 4.556\,335 \times 10^{-6} E_h, \end{cases}$$

avec  $a_0$  étant le rayon de Bohr et  $E_h$  l'énergie de Hartree ( $1 E_h = 1$  hartree) [49].

### A. L'interaction $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3p)$

L'interaction d'un atome de sodium dans un état fondamental  $\text{Na}(^2S)$  avec un autre atome de sodium dans un état excité  $\text{Na}(^2P)$  s'effectue le long de l'un des huit états moléculaires possibles suivants :

$$^1\Sigma_g^+, ^1\Sigma_u^+, ^3\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+, ^1\Pi_g, ^1\Pi_u, ^3\Pi_g, ^3\Pi_u$$

où dans la notation  $^{2S+1}\Lambda_{g,u}$  la lettre majuscule grecque  $\Lambda$  est le moment cinétique orbital projeté sur l'axe du système diatomique  $\text{Na}_2$  et  $(2S + 1)$  est la multiplicité du spin total moléculaire  $S$ . Les indices  $g$  et  $u$  indiquent si la fonction d'onde totale moléculaire est paire (*gerade* en allemand) ou impaire (*ungerade*), respectivement. Plus d'informations sur cette notation sont fournies dans l'Annexe A.

**1. Les états singulets.** Parmi les huit états moléculaires possibles, quatre sont, de toute évidence, des états singulets :  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^1\Sigma_u^+$ ,  $^1\Pi_g$  et  $^1\Pi_u$ .

- **L'état  $^1\Sigma_g^+$ .** Pour construire le potentiel relatif à cet état, nous avons utilisé les valeurs d'énergie *ab initio* de Magnier [50] à des distances internucléaires se trouvant entre  $R = 5a_0$  et  $R = 52a_0$ . Pour les petites distances  $R < 5a_0$ , Eq. (3.17) est utilisée, par contre pour  $R > 52a_0$ , le développement (3.21) est utilisé. La profondeur de cet état est trouvée être égale à  $D_e = 3508.8559 \text{ cm}^{-1}$  qui est similaire à la valeur  $3509 \text{ cm}^{-1}$  de Magnier *et al.* [51] et à la valeur expérimentale  $3658 \text{ cm}^{-1}$  d'Effantin *et al.* [52]. Ce potentiel montre en plus une bosse à la position  $R_{\text{max}} = 17.24a_0$  avec une hauteur  $h = 359.5398 \text{ cm}^{-1}$ .

- **L'état  $^1\Sigma_u^+$ .** Ce potentiel  $^1\Sigma_u^+$  est construit dans le domaine  $5 \leq R \leq 32a_0$  à partir des données *ab initio* de Magnier [50]. Nous avons étendu ces données avec la valeur *ab initio*  $0.04017E_h$  en  $R = 3.8a_0$  calculée par Konowalow *et al.* [53]. Comme on peut l'observer sur la Fig. 3-1, ce point additionnel a causé dans la région des faibles distances une légère modification au potentiel quand il est comparé à la construction de Chung *et al.* [54] basée elle-même sur des données RKR. Notre construction produit une valeur de  $8281.1830 \text{ cm}^{-1}$  pour l'énergie de dissociation qui est similaire à la valeur  $8284 \text{ cm}^{-1}$  de Magnier *et al.* [51] et à la valeur expérimentale  $8310 \text{ cm}^{-1}$  de Gerber et Möller [55].
- **L'état  $^1\Pi_g$ .** Pour cette symétrie moléculaire, nous avons adopté les valeurs *ab initio* de Magnier [50] entre  $R = 5a_0$  et  $R = 52a_0$  que nous avons étendues avec la valeur  $0.0387084E_h$  à la position  $R = 4.5a_0$  de Konowalow *et al.* [53]. Nous avons obtenu une profondeur de  $1184.9211 \text{ cm}^{-1}$  qui est proche des valeurs  $1187 \text{ cm}^{-1}$  de Magnier *et al.* [51] et  $1104 \text{ cm}^{-1}$  de Konowalow *et al.* [53]. La valeur expérimentale vaut  $1200 \text{ cm}^{-1}$  [52].
- **L'état  $^1\Pi_u$ .** Nous avons adopté pour ce potentiel la construction de Chung, Kirby et Babb [54, 56]. Ces auteurs ont eux-mêmes adopté les données RKR de Kush et Hessel [57] et de Tiemann [58]. Nous avons extrapolé ces données avec la valeur *ab initio* de  $0.0499107 \text{ u.a.}$  pour  $R = 4a_0$  de Konowalow *et al.* [53]. La profondeur de ce potentiel a la valeur de  $2675.6459 \text{ cm}^{-1}$  qui est comparable avec la valeur  $2463 \text{ cm}^{-1}$  de Magnier *et al.* [51]. Richter *et al.* ont trouvé expérimentalement une valeur de  $2676.2363 \text{ cm}^{-1}$  [59]. Ce potentiel présente aussi une barrière. Elle a pour hauteur  $h = 373.0693 \text{ cm}^{-1}$  qui arrive en  $R_{\text{max}} = 13.05a_0$ . L'accord est excellent avec la valeur de  $397.7 \text{ cm}^{-1}$  à la position  $13a_0$  de Magnier *et al.* [51].

Le tracé des courbes correspondant à tous les états singulets listés ci-dessus est représenté sur la Fig. 3-2.

**2. Les états triplets.** Ces symétries sont aussi au nombre de quatre, à savoir :  $^3\Sigma_g^+$ ,  $^3\Sigma_u^+$ ,  $^3\Pi_g$  et  $^3\Pi_u$ .

- **L'état  $^3\Sigma_g^+$ .** Le potentiel  $^3\Sigma_g^+$  a été construit à partir des données *ab initio* de Magnier [50] dans le domaine des distances  $5 \leq R \leq 34a_0$  complété en  $R = 4a_0$  avec une valeur de Konowalow *et al.* [53]. Cette construction donne une valeur de  $4739.1070 \text{ cm}^{-1}$  comme

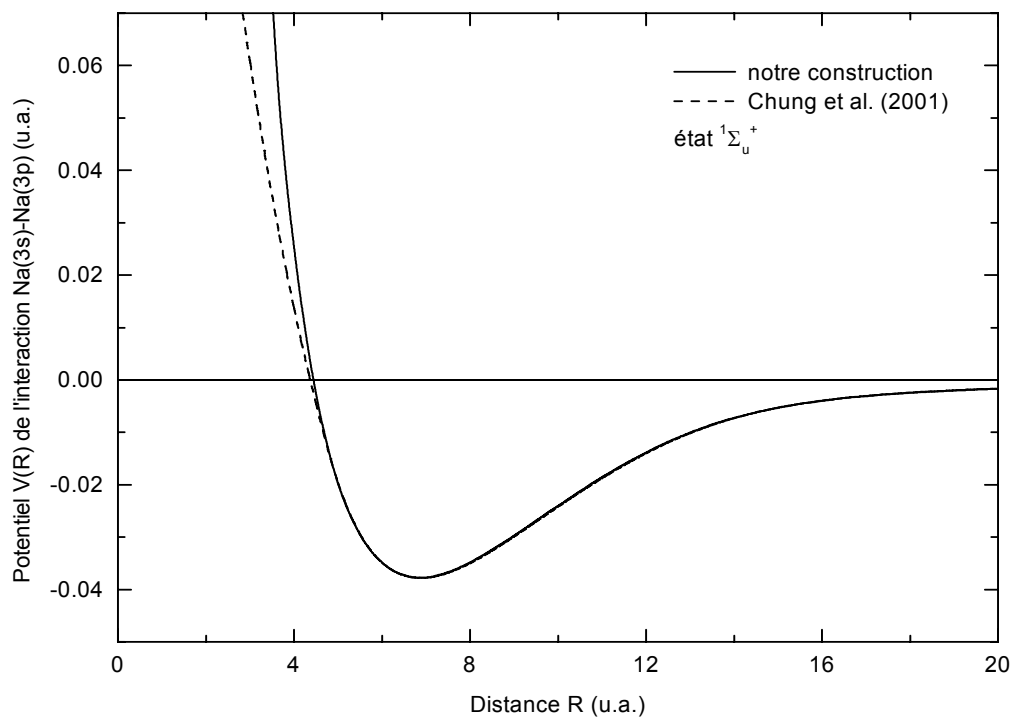


FIG. 3-1 – Comparaison entre notre construction et celle de Chung *et al.* [54] de l'état moléculaire excité  $1\Sigma_u^+$ .

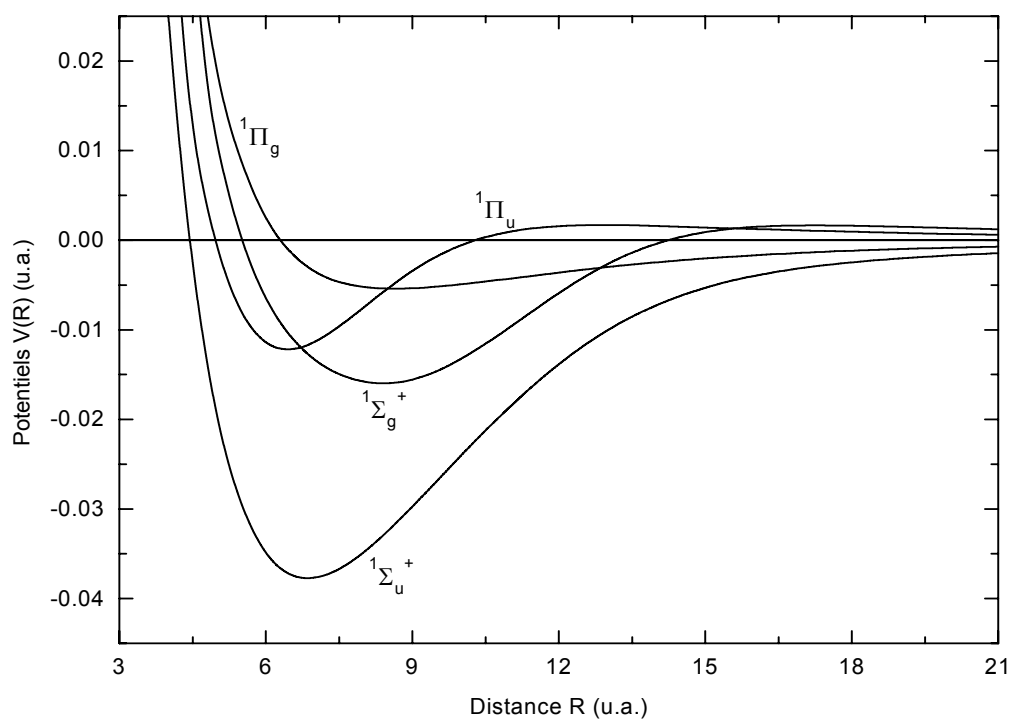


FIG. 3-2 – Potentiels singlets de l'interaction  $\text{Na}(3s)\text{-Na}(3p)$ .

profondeur du puits, qui est en total accord avec les valeurs  $4741 \text{ cm}^{-1}$  de Magnier *et al.* [51] et  $4599 \text{ cm}^{-1}$  de Konowalow *et al.* [53].

- **L'état  ${}^3\Sigma_u^+$ .** Nous avons construit ce potentiel exclusivement avec les données *ab initio* de Magnier [50] entre  $R = 5a_0$  et  $R = 52a_0$ . Il ne présente aucun puits et décroît *presque* d'une manière monotone. Nous disons "presque", puisque le calcul des états liés vibrationnels montre, comme il sera vu plus loin, qu'il est possible de détecter au moins un seul niveau de vibration.
- **L'état  ${}^3\Pi_g$ .** Ce potentiel  ${}^3\Pi_g$  est construit grâce aux données *ab initio* de Magnier [50] entre  $5a_0$  et  $30a_0$  et la valeur en  $R = 3.8a_0$  de Konowalow *et al.* [53]. Tout comme le potentiel  ${}^3\Sigma_u^+$ , ce potentiel est aussi décroissant monotone. Notons qu'il y a une erreur d'impression dans les données de cet état figurant dans les tableaux de la Thèse de Magnier [50]. En effet, les valeurs du potentiel  ${}^3\Pi_g$  correspondant à  $R = 18a_0$  et  $R = 19a_0$  doivent être permutées pour devenir  $V(R = 18a_0) = -0.29943 E_h$  et  $V(R = 19a_0) = -0.29956 E_h$ .
- **L'état  ${}^3\Pi_u$ .** Enfin, nous avons construit le potentiel  ${}^3\Pi_u$  à partir des données de Magnier [50] dans le domaine  $5 \leq R \leq 52a_0$  que nous avons extrapolées avec une valeur de Konowalow *et al.* [53] en  $R = 3.8a_0$ . Il présente un puits de profondeur  $9409.3049 \text{ cm}^{-1}$  comparable avec la valeur  $9411 \text{ cm}^{-1}$  de Magnier *et al.* [51]. La valeur expérimentale est de  $9467 \text{ cm}^{-1}$  dans Réf. [60] et  $9475.3 \text{ cm}^{-1}$  dans Réf. [61].

La Figure 3-3 montre les courbes de ces quatre états triplets comme nous les avons construits.

**3. Récapitulation.** Dans le but de récapituler nos différents résultats, nous avons rassemblé les points de données utilisés pour construire par nos soins les huit états moléculaires dans le Tableau 3.2 pour les états singulets et dans le Tableau 3.3 pour les états triplets. Pour comparaison, le Tableau 3.4 montre les valeurs calculées des trois premiers termes de la formule de longue distance (3.21). Les coefficients de dispersion  $C_3$ ,  $C_6$  et  $C_8$ , que nous avons adoptés dans nos calculs, sont listés dans le Tableau 3.5. Le lissage numérique génère pour chaque état les paramètres constants  $A$  et  $\alpha$  qui apparaissent dans la forme de courte distance (3.17). Les valeurs calculées de ces constantes sont reportées dans le Tableau 3.6. Enfin, pour voir jusqu'à quel degré notre construction des potentiels serait exacte, nous comparons dans le Tableau 3.7

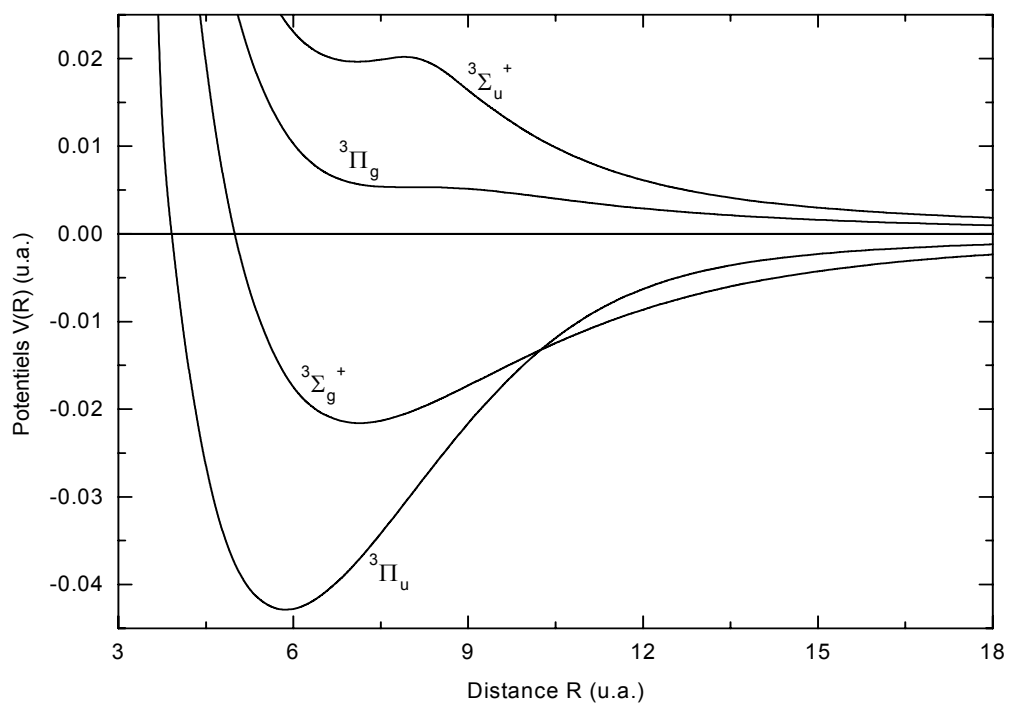


FIG. 3-3 – Potentiels triplets de l'interaction  $\text{Na}(3s)\text{--}\text{Na}(3p)$ .

les profondeurs et dans le Tableau 3.8 la hauteur des barrières et leurs positions avec quelques résultats publiés par d'autres groupes.

L'accord formidable entre nos nombres et les valeurs publiées précédemment nous donne confiance dans nos potentiels ainsi construits.

## B. L'interaction $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3s)$

Nous aurons aussi besoin dans nos prochains calculs des courbes d'énergie potentielle relatives à l'interaction de deux atomes de sodium, tous deux dans un état fondamental  $\text{Na}(^2S) + \text{Na}(^2S)$ . Cette interaction se fait le long de deux symétries moléculaires,  $X^1\Sigma_g^+$  et  $a^3\Sigma_u^+$ . Ces deux états ont été, en réalité, déjà construits par Côté et Dalgarno [23, 66]. Notons ici que le potentiel de longue distance pour l'interaction fondamental-fondamental a la forme (3.20). Dans leurs calculs, Côté et Dalgarno ont adopté les coefficients de dispersion de Marinescu, Sadeghpour et Dalgarno [42]. Leurs valeurs en unités atomiques sont :  $C_6 = 1.472 \times 10^3$ ,  $C_8 = 1.119 \times 10^5$  et  $C_{10} = 1.107 \times 10^7$ . Nous utiliserons ces potentiels fondamentaux de  $\text{Na}_2$  avec les mêmes valeurs des coefficients de dispersion.

Toutes les courbes d'énergie potentielle que nous avons construites, et se dissociant en  $3s+3s$  et  $3s+3p$ , sont tracées sur la Figure 3-4. La valeur de 0.07255 u.a. séparant les deux asymptotes est extraite de la référence [53]. Les valeurs de  $V(R)$  pour certaines séparations  $R$  sont listées dans le Tableau 3.9 pour les états singulets et dans le Tableau 3.10 pour les états triplets.

## C. Rayon de Le Roy

Nous avons vu que pour les distances internucléaires élevées, les forces de longue distance commencent à dominer par rapport à celles de courte distance. A partir d'analyses théoriques de ces forces de longue distance, Le Roy [67] a conclu que pour une interaction entre deux atomes  $a$  et  $b$ , les développements multipolaires (3.20) et (3.21) ne peuvent être utilisés pour des distances plus petites que

$$R_{\text{LR}} = 2 \left[ \langle r^2 \rangle_a^{1/2} + \langle r^2 \rangle_b^{1/2} \right] \quad (3.23)$$

Etats Na <sub>2</sub>	Type des données	Distance $R$ (u.a.)	Energie $E$ (u.a.)	Réf.
$^1\Sigma_u^+$	<i>ab initio</i>	3.8	+0.040 17	[53]
		5.0	-0.320 10	[50]
		⋮	⋮	
		32.0	-0.300 80	
$^1\Sigma_g^+$	<i>ab initio</i>	5.0	-0.289 68	[50]
		⋮	⋮	
		52.0	-0.300 32	
$^1\Pi_u$	<i>ab initio</i>	4.0	+0.049 910 7	[53]
	RKR	2.581 Å	3 076.082 7 cm <sup>-1</sup>	[58]
	⋮	⋮		
	⋮	2.646 026 8 Å	2 515.688 8 cm <sup>-1</sup>	
	RKR	2.655 567 1 Å	2 439.206 cm <sup>-1</sup>	[57]
	⋮	⋮		
	⋮	5.173 57 Å	2 439.206 cm <sup>-1</sup>	
	RKR	5.251 918 4 Å	2 514.383 5 cm <sup>-1</sup>	[58]
	⋮	⋮		
	⋮	11.0 Å	2 812.543 cm <sup>-1</sup>	
N/A	15.0 Å	2 733.120 37 cm <sup>-1</sup>	[56]	
N/A	20.0 Å	2 700.713 26 cm <sup>-1</sup>	[56]	
$^1\Pi_g$	<i>ab initio</i>	4.5	+0.038 708 4	[53]
		5.0	-0.281 65	[50]
		⋮	⋮	
		52.0	-0.300 45	

TAB. 3.2 – Points de données utilisés dans la construction des courbes d'énergie potentielle des états singulets.

Etats Na <sub>2</sub>	Type des données	Distance $R$ (u.a.)	Energie $E$ (u.a.)	Réf.
$^3\Sigma_u^+$	<i>ab initio</i>	5.0	-0.262 24	[50]
		⋮	⋮	
		52.0	-0.300 32	
$^3\Sigma_g^+$	<i>ab initio</i>	4.0	+0.052 469 9	[53]
		5.0	-0.300 66	[50]
		⋮	⋮	
		34.0	-0.300 74	
$^3\Pi_g$	<i>ab initio</i>	3.8	+0.087 132 3	[53]
		5.0	-0.274 30	[50]
		⋮	⋮	
		18.0	-0.299 43	
		19.0	-0.299 56	
		⋮	⋮	
30.0	-0.300 18			
$^3\Pi_u$	<i>ab initio</i>	3.8	+0.007 298 7	[53]
		5.0	-0.338 13	[50]
		⋮	⋮	
		52.0	-0.300 45	

TAB. 3.3 – Points de données utilisés dans la construction des courbes d'énergie potentielle des états triplets.

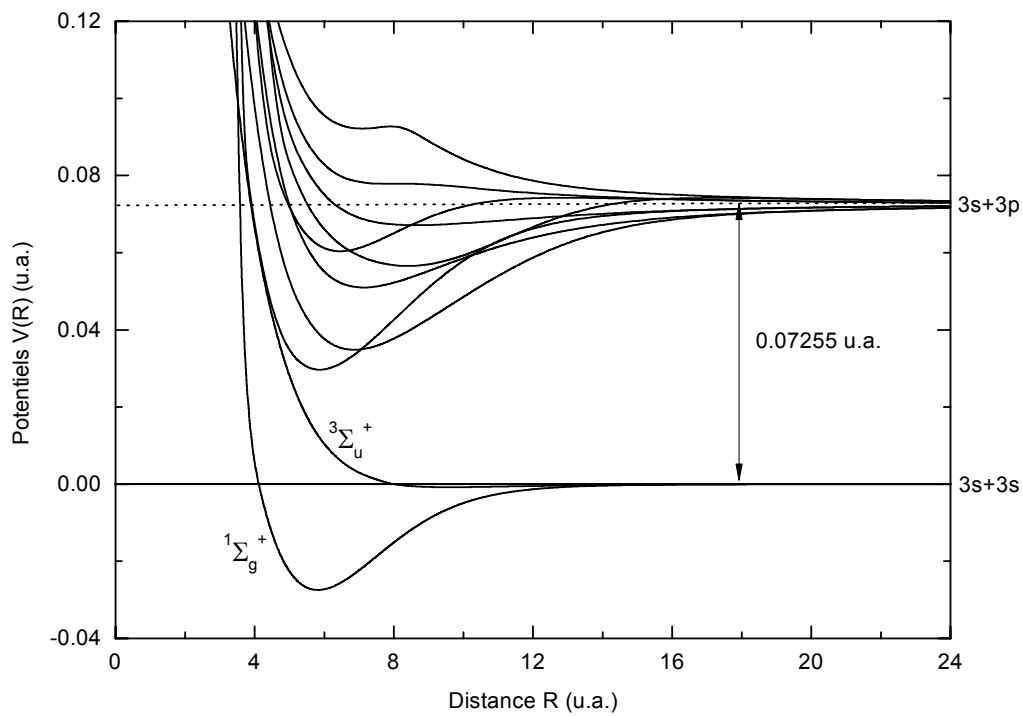


FIG. 3-4 – Représentation de toutes les courbes d'énergie potentielle des états fondamentaux et excités de Na<sub>2</sub>. La valeur séparant les deux asymptotes est empruntée à Konowalow, Rosenkrantz et Olson [53].

Etats Na(3s) + Na(3p)	$C_3$	$C_6$	$C_8$	Réf.
$1,3\Sigma_{g,u}^+$	-12.26	$4.094 \times 10^3$	$21.20 \times 10^5$	[43]
	-12.95	$4.144 \times 10^3$	$24.213 \ 36 \times 10^5$	[44]
	-12.30	$3.730 \times 10^3$	—	[46]
$1,3\Sigma_{u,g}^+$	+12.26	$4.094 \times 10^3$	$7.025 \times 10^5$	[43]
	+12.95	$4.144 \times 10^3$	$7.180 \ 21 \times 10^5$	[44]
	+12.30	$3.730 \times 10^3$	—	[46]
$1,3\Pi_{g,u}$	+6.128	$2.636 \times 10^3$	$0.855 \ 9 \times 10^5$	[43]
	+6.480	$2.669 \times 10^3$	$0.545 \ 55 \times 10^5$	[44]
	+6.140	$2.750 \times 10^3$	—	[46]
$1,3\Pi_{u,g}$	-6.128	$2.636 \times 10^3$	$2.171 \times 10^5$	[43]
	-6.480	$2.669 \times 10^3$	$2.301 \ 01 \times 10^5$	[44]
	-6.140	$2.750 \times 10^3$	—	[46]

TAB. 3.4 – Coefficients de dispersion de longue distance correspondant à l’asymptote Na(3s) + Na(3p) en unités atomiques.

où dans cette expression  $\langle r^2 \rangle_i^{1/2}$  est le rayon carré moyen de l’électron le plus à l’extérieur de l’atome  $i = \{a, b\}$ . Ces développements peuvent être utilisés pour des valeurs de  $R$  plus petites que  $R_{LR}$  pourvu que les contributions des termes d’échange soient prises en compte [43].

En analysant quelques résultats, Ji *et al.* [68] ont trouvé que si le rayon de Le Roy est un critère satisfaisant pour les asymptotes atomiques  $ns + n's$ , il ne prévoit par contre pas une limite inférieure réaliste pour les autres asymptotes correspondant à des atomes avec un moment cinétique orbital non nul. Si  $m$  est la composante du moment cinétique électronique atomique  $\mathbf{l}$  sur l’axe internucléaire des  $z$  pour l’électron de valence, ils ont proposé un rayon de longue distance modifié qui dépend explicitement de  $m$

$$R_{LR}^{(m)} = 2\sqrt{3} \left[ \langle nlm | z^2 | nlm \rangle_a^{1/2} + \langle n'l'm' | z^2 | n'l'm' \rangle_b^{1/2} \right], \quad (3.24)$$

avec  $n$  étant le nombre quantique principal.

Appliqué à nos huit paires de Na(3s) + Na(3p), le rayon conventionnel de Le Roy est trouvé égal à  $21.5a_0$  dans Réf. [43],  $21.2a_0$  dans Réf. [68] et  $21.0a_0$  dans Réf. [69]. Le rayon de longue

Etats moléculaires		Coefficients de dispersion (u.a.)	Réf.
Na(3s) + Na(3p)	$^1\Sigma_u^+$ et $^3\Sigma_g^+$	$C_3 = +12.438$	[62]
		$C_6 = +4.1607 \times 10^3$	[62]
		$C_8 = +7.025 \times 10^5$	[43]
	$^1\Sigma_g^+$ et $^3\Sigma_u^+$	$C_3 = -12.438$	[62]
		$C_6 = +4.094 \times 10^3$	[43]
		$C_8 = +2.120 \times 10^6$	[43]
	$^1\Pi_u$ et $^3\Pi_g$	$C_3 = -6.219$	[63]
		$C_6 = +2.7024 \times 10^3$	[62]
		$C_8 = +2.171 \times 10^5$	[43]
	$^1\Pi_g$ et $^3\Pi_u$	$C_3 = +6.219$	[63]
		$C_6 = +2.636 \times 10^3$	[43]
		$C_8 = +8.559 \times 10^4$	[43]
Na(3s) + Na(3s)	$X^1\Sigma_g^+$ et $a^3\Sigma_u^+$	$C_6 = 1.472 \times 10^3$	[42]
		$C_8 = 1.119 \times 10^5$	[42]
		$C_{10} = 1.107 \times 10^7$	[42]

TAB. 3.5 – Coefficients de dispersion adoptés (u.a.) pour les interactions de longue distance fondamental-fondamental et excité-fondamental du sodium.

Etats excités		
Na <sub>2</sub>	A	$\alpha$
$^1\Sigma_g^+$	1 782.44	2.40
$^3\Sigma_u^+$	0.950	0.643
$^1\Sigma_u^+$	82.09	2.01
$^3\Sigma_g^+$	29.56	1.58
$^1\Pi_g$	22.73	1.42
$^3\Pi_u$	$1.41 \times 10^{13}$	9.26
$^1\Pi_u$	544.72	2.33
$^3\Pi_g$	3.210	0.949

TAB. 3.6 – Paramètres figurant dans l'équation (3.17) du potentiel de courte distance.

Etats moléculaires	$R_{\min}$ (u.a.)	$D_e$ (cm <sup>-1</sup> )	Réf.
$^1\Sigma_u^+$	6.858	8 281.183 0	Ce travail
	–	8 284	[51]
	7.08	8 006	[53]
	6.87	8 297.50	[55] <sup>†</sup>
	6.80	–	[64]
$^1\Sigma_g^+$	8.403	3 508.855 9	Ce travail
	–	3 509	[51]
	8.41	3 658	[52] <sup>†</sup>
	8.40	–	[64]
$^3\Sigma_g^+$	7.133	4 739.107 0	Ce travail
	–	4 741	[51]
	7.39	4 599	[53]
	7.10	–	[64]
$^1\Pi_u$	6.450	2 675.645 9	Ce travail
	–	2 463	[51]
	6.86	1 380	[53]
	6.45	2 676.236 3	[59] <sup>†</sup>
	6.40	–	[64]
$^1\Pi_g$	8.632	1 184.921 1	Ce travail
	–	1 187	[51]
	8.62	1 200	[52] <sup>†</sup>
	8.86	1 104	[53]
	8.70	–	[64]
$^3\Pi_u$	5.875	9 409.304 9	Ce travail
	–	9 411	[51]
	6.07	8 755	[53]
	5.89	9 467	[60] <sup>†</sup>
	5.80	–	[64]

TAB. 3.7 – Profondeurs des potentiels et positions du minimum. Les données obtenues des références marquées avec † sont expérimentales.

Etats moléculaires	$R_{\max}$ (u.a.)	$h$ (cm $^{-1}$ )	Réf.
$^1\Sigma_g^+$	17.24	359.540	Ce travail
$^1\Pi_u$	13.05	373.069	Ce travail
	13.00	397.7	[51]
	12.19	520.0	[53]
	13.04	371.930	[58]
	12.90	369.5	[65]

TAB. 3.8 – Hauteurs et positions des barrières de potentiel.

Etats singulets de la molécule Na $_2$					
Séparation $R$ (u.a.)	$X^1\Sigma_g^+$	$^1\Sigma_g^+$	$^1\Sigma_u^+$	$^1\Pi_g$	$^1\Pi_u$
2.0	+280.5308	+14.54857	+1.485831	+1.336550	+5.214168
2.5	+20.40682	+4.372921	+0.544998	+0.658193	+1.630937
3.0	+1.484466	+1.314386	+0.199904	+0.324131	+0.510140
3.5	+0.107985	+0.395070	+0.073324	+0.159620	+0.159566
4.0	+0.005654	+0.118748	+0.025260	+0.078606	+0.049911
4.5	-0.012729	+0.035693	-0.002584	+0.038710	+0.012800
5.0	-0.022588	+0.010729	-0.019684	+0.018756	-0.000725
6.0	-0.027270	-0.006472	-0.034884	+0.002486	-0.011400
7.0	-0.022320	-0.013332	-0.037674	-0.003484	-0.011351
8.0	-0.015112	-0.015782	-0.034834	-0.005224	-0.007508
10	-0.004894	-0.013232	-0.024024	-0.004924	-0.000569
12	-0.001328	-0.005912	-0.013844	-0.003624	+0.001565
14	-0.000393	-0.000392	-0.007259	-0.002474	+0.001576
16	-0.000141	+0.001478	-0.003984	-0.001684	+0.001250
18	-0.000061	+0.001608	-0.002474	-0.001174	+0.000946
20	-0.000029	+0.001358	-0.001704	-0.000844	+0.000700

TAB. 3.9 – Energies potentielles  $V(R)$  (u.a.) en corrélation avec les états singulets des interactions Na(3s) + Na(3s) et Na(3s) + Na(3p).

Etats triplets de la molécule Na <sub>2</sub>					
Séparation $R$ (u.a.)	$a^3\Sigma_u^+$	$^3\Sigma_g^+$	$^3\Sigma_u^+$	$^3\Pi_g$	$^3\Pi_u$
2.0	+0.351455	+1.245331	+0.262583	+0.480684	+127203.4
2.5	+0.231619	+0.564211	+0.190402	+0.299112	+1238.971
3.0	+0.152643	+0.255622	+0.138063	+0.186127	+12.06766
3.5	+0.100596	+0.115812	+0.100112	+0.115820	+0.117540
4.0	+0.066348	+0.052470	+0.072592	+0.071853	-0.005029
4.5	+0.043730	+0.019337	+0.052638	+0.043454	-0.026568
5.0	+0.028154	-0.000240	+0.038169	+0.026103	-0.037724
6.0	+0.010449	-0.017490	+0.023048	+0.010293	-0.042804
7.0	+0.002985	-0.021550	+0.019648	+0.005813	-0.038054
8.0	-0.000006	-0.020330	+0.020168	+0.005323	-0.029944
10	-0.000775	-0.013100	+0.011668	+0.004433	-0.014654
12	-0.000486	-0.008650	+0.006118	+0.002893	-0.006294
14	-0.000246	-0.005348	+0.003668	+0.001923	-0.003064
16	-0.000122	-0.003460	+0.002498	+0.001343	-0.001804
18	-0.000055	-0.002350	+0.001838	+0.000973	-0.001194
20	-0.000028	-0.001670	+0.001408	+0.000733	-0.000854

TAB. 3.10 – Energies potentielles  $V(R)$  (u.a.) en corrélation avec les états triplets des interactions  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3s)$  et  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3p)$ .

distance  $R_{\text{LR}}^{(m)}$  dépendant de  $m$  donne une valeur de  $25.3a_0$  pour les états  $\Sigma$  et de  $18.3a_0$  pour les états  $\Pi$  [68]. De ce fait, selon les Tableaux 3.2 et 3.3, le critère de Le Roy a été largement respecté.

### 3.1.4 Etats liés ro-vibrationnels

Une des méthodes fiables qui a la possibilité d'évaluer l'exactitude des potentiels que nous avons construits est le calcul de leurs spectres de rotation-vibration. Nous allons rappeler ci-dessous, aussi brièvement que possible, le traitement quantique de la rotation et de la vibration des espèces moléculaires [16].

#### A. Généralités

Comme nous l'avons mentionné au Chapitre 2, le mouvement des noyaux est décrit par Eq. (2.12), que nous transformons pour obtenir

$$\left\{ -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 + V(\mathbf{R}) - E_{\text{tot}} \right\} \phi(\mathbf{R}) = 0 \quad (3.25)$$

où  $M$  est la masse des noyaux. Les courbes d'énergie potentielle électronique  $V(\mathbf{R})$  sont maintenant supposées numériquement connues.

Considérons le cas d'une molécule diatomique homonucléaire. Si nous nous plaçons dans le système de coordonnées de centre de masse, et si nous définissons les coordonnées internucléaires  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$ , le terme de l'énergie cinétique nucléaire est réduit en un terme montrant le mouvement du centre de masse, qui est évidemment sans grande importance, et en un autre terme décrivant le mouvement relatif. Ce dernier terme peut être scindé en deux parties, l'une gouvernant le mouvement radial le long de  $R = |\mathbf{R}|$  et l'autre contenant les coordonnées angulaires décrites par l'opérateur du moment cinétique nucléaire  $\mathbf{J}$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\mathbf{J}^2}{2\mu R^2} + V(\mathbf{R}) - E_{\text{tot}} \right\} \phi(\mathbf{R}) = 0, \quad (3.26)$$

$\mu = M/2$  étant la masse nucléaire réduite. Si nous écrivons

$$\phi(\mathbf{R}) = \frac{F(R)}{R} Y_{JM}(\widehat{R}), \quad (3.27)$$

où  $\widehat{R}$  désigne la partie angulaire de  $\mathbf{R}$ , et si nous utilisons

$$\mathbf{J}^2 Y_{JM}(\widehat{R}) = J(J+1) \hbar^2 Y_{JM}(\widehat{R}), \quad (3.28)$$

nous obtiendrons facilement

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} - E_{\text{tot}} \right\} F(R) = 0. \quad (3.29)$$

**1. Vibration.** Si l'état électronique considéré est lié, i.e. stable relativement à la dissociation, il a alors un minimum  $-D_e$  à une certaine distance  $R_e$ , c'est-à-dire  $V(R_e) = -D_e$ . Dans ce cas, on peut développer en puissance de  $(R - R_e)$  le potentiel  $V(R)$  autour de  $R_e$

$$V(R) = V(R_e) + (R - R_e) \left( \frac{dV}{dR} \right)_{R_e} + \frac{1}{2} (R - R_e)^2 \left( \frac{d^2V}{dR^2} \right)_{R_e} + \dots \quad (3.30)$$

Nous avons jusqu'au second terme

$$V(R) = -D_e + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \quad (3.31)$$

avec  $k = (d^2V/dR^2)_{R_e}$ . Donc, avec ce potentiel, si la rotation du diatome est négligée ( $J = 0$ ), l'équation purement radiale (3.29) devient l'équation d'un oscillateur harmonique [20]. La solution de l'équation (3.29) peut être écrite sous la forme

$$E_{\text{tot}} = -D_e + E_{\text{vib}} \quad (3.32)$$

avec

$$E_{\text{vib}} = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (3.33)$$

où  $v$  est le *nombre quantique vibrationnel*. Ce nombre peut prendre les valeurs entières  $0, 1, 2, \dots$

Notons particulièrement que le niveau vibrationnel le plus bas se trouve au dessus du minimum

du potentiel. Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, les niveaux vibrationnels sont équidistants. Ceci est une bonne approximation pour les plus bas niveaux de vibration. Par contre, les plus hauts niveaux sont plus serrés et ce en raison de l'anharmonicité dans la courbe du potentiel.

En spectroscopie moléculaire, non seulement l'énergie du niveau vibratoire, mais aussi les *termes vibrationnels*, définis comme

$$G(v) = \frac{E_{\text{vib}}}{hc}, \quad (3.34)$$

sont mesurés. Ici,  $c$  est la vitesse de la lumière et  $h$  est la constante de Planck usuelle.

Pour une molécule réelle, l'énergie de vibration est mieux décrite par une série en puissance de  $v + 1/2$

$$G(v) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (3.35)$$

où  $\omega_e = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  est la fréquence de vibration et  $\omega_e x_e$  est la première constante d'anharmonicité [16].

**2. Rotation.** Si nous supposons que les noyaux sont maintenant fixés à une distance  $R$ , la partie angulaire de l'équation (3.26) se réduit à l'équation d'un *rotateur rigide*

$$\left\{ \frac{\mathbf{J}^2}{2\mu R^2} - E_{\text{rot}} \right\} Y_{JM}(\hat{R}) = 0. \quad (3.36)$$

Il en découle

$$\mathbf{J}^2 Y_{JM}(\hat{R}) = 2\mu R^2 E_{\text{rot}} Y_{JM}(\hat{R}) \quad (3.37)$$

$$= J(J+1)\hbar^2 Y_{JM}(\hat{R}). \quad (3.38)$$

Les énergies de rotation peuvent être exprimées par

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) \quad (3.39)$$

$$= hcB J(J+1) \quad (3.40)$$

où  $B = \hbar/4\pi cI$ , avec  $I = \mu R^2$  étant le moment d'inertie.  $J$  est appelé *nombre quantique rotationnel* et  $B$  *constante rotationnelle*. Le nombre  $J$  peut prendre les valeurs entières  $0, 1, 2, \dots$ . Remarquons que la différence d'énergie entre deux niveaux rotationnels adjacents est  $2hcB(J+1)$ , c'est-à-dire que cette différence d'énergie croît avec  $J$ .

Par analogie avec les termes vibrationnels, les *termes rotationnels* existent aussi

$$F(J) = \frac{E_{\text{rot}}}{hc}. \quad (3.41)$$

Il vient

$$F(J) = BJ(J+1). \quad (3.42)$$

Plus généralement, l'énergie de *rotation-vibration* d'une molécule diatomique est conventionnellement développée sous la forme

$$E(v, J) = E(v, J=0) + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (3.43)$$

où  $E(v, J=0)$  est l'énergie de la molécule sans rotation dans l'état de vibration  $v$ ,  $B_v$  est la constante rotationnelle correspondante et  $D_v$  est la constante de *distorsion centrifuge*. De plus amples détails peuvent être trouvés dans, par exemple, Réf. [16].

**3. La méthode semi-classique.** Dans le cadre de l'approximation semi-classique, Gribakin et Flambaum [70] ont montré que si le potentiel interatomique  $V(R)$  décroît comme  $-C_n/R^n$  pour les grandes valeurs de  $R$ , le nombre d'états liés  $N_b$  dans le puits de potentiel peut être évalué approximativement par l'expression

$$N_b \approx N_b^{(\text{GF})} = \text{Int} \left[ \frac{\Phi}{\pi} - \frac{n-1}{2(n-2)} \right] + 1 \quad (3.44)$$

où  $\text{Int}[exp]$  désigne le plus grand entier plus petit ou égal à la valeur de l'expression  $exp$ . La quantité  $\Phi$  est la phase semi-classique relative au potentiel  $V(R)$ . Gribakin et Flambaum l'ont défini comme

$$\Phi = \frac{1}{\hbar} \int_{R_0}^{\infty} dR \sqrt{-2\mu V(R)}. \quad (3.45)$$

$R_0$  est le point de retour classique pour lequel  $V(R_0) = 0$ .

## B. Résultats

Nous avons obtenu les énergies de liaison des niveaux vibrationnels sans rotation ( $J = 0$ ) des états excités relatifs à  $\text{Na}(^2S) + \text{Na}(^2P)$ . Pour certaines valeurs du nombre quantique de vibration  $v$ , ces énergies sont données dans le Tableau 3.11 pour le cas des états moléculaires  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^1\Sigma_u^+$  et  $^1\Pi_u$ . Les résultats qui concernent les deux derniers états sont comparés dans le même Tableau avec les valeurs RKR de Gerber et Möller [55] et de Kush et Hessel [57], respectivement. Ceux des états triplets  $^3\Sigma_g^+$  et  $^3\Pi_u$  sont reportés dans le Tableau 3.12, où les données de l'état  $^3\Pi_u$  sont comparées avec les valeurs RKR de la référence [61]. Dans le Tableau 3.13 sont aussi fournis les niveaux vibrationnels du potentiel  $^1\Pi_g$  et la valeur de leurs énergies est comparée avec celles de Fellows *et al.* [71]. Pour  $v = 33$  et  $23 \leq J \leq 27$ , nous comparons sur le Tableau 3.14 nos résultats ro-vibrationnels de l'état  $^1\Pi_u$  avec les données expérimentales de Tiemann [58] et de Richter *et al.* [59]. Concernant particulièrement le potentiel  $^3\Pi_g$ , aucun niveau lié n'est trouvé, puisque ce potentiel décroît d'une façon monotone quand  $R$  augmente. D'un autre côté, pour  $J = 0$ , un seul niveau est détecté avec le potentiel  $^3\Sigma_u^+$ . Il a une énergie de liaison qui vaut  $4352.5514 \text{ cm}^{-1}$ .

Par ailleurs, le code de calcul que nous avons utilisé [72] a pu aussi trouver, pour les potentiels avec barrière, à savoir  $^1\Sigma_g^+$  et  $^1\Pi_u$ , leurs *niveaux quasi-liés*, définis comme ayant une énergie  $0 < E(v, J = 0) < h \text{ cm}^{-1}$ , avec  $h$  étant la hauteur de la barrière. Le Tableau 3.15 présente l'énergie de ces états quasi-liés en corrélation avec ces deux états.

En utilisant les formules (3.44) et (3.45) fournies par la méthode semi-classique de Gribakin et Flambaum [70], nous avons estimé le nombre d'états liés  $N_b^{(\text{GF})}$  que chaque puits de potentiel peut supporter. Ceci concerne notamment les symétries  $^1\Sigma_{g,u}^+$ ,  $^1\Pi_{g,u}$ ,  $^3\Sigma_{g,u}^+$  et  $^3\Pi_u$ . Le nombre des états liés et quasi-liés, lorsque la rotation est ignorée, est compilé dans le Tableau 3.16.

Une fois encore, l'excellent accord entre nos résultats et les valeurs publiées nous montre le degré d'exactitude de la construction de nos potentiels et nous procure une confiance accrue quant à une éventuelle utilisation de ces potentiels dans d'autres calculs.

$v$	${}^1\Sigma_g^+$	${}^1\Sigma_u^+$		${}^1\Pi_u$	
	$\overline{E(v, J=0)}$	$\overline{E(v, J=0)}$	Réf. [55] <sup>†</sup>	$\overline{E(v, J=0)}$	Réf. [57] <sup>†</sup>
0	-3471.4517	-8222.5408	-8238.954	-2613.7843	-2614.163
1	-3396.6898	-8105.8258	-8122.390	-2490.8577	-2491.241
2	-3321.9921	-7989.7365	-8006.534	-2369.4618	-2369.846
3	-3247.3631	-7874.2713	-7891.384	-2249.6106	-2249.992
4	-3172.8421	-7759.4278	-7776.941	-2131.3209	-2131.700
5	-3098.4285	-7645.2281	-7663.204	-2014.6176	-2014.997
6	-3024.0963	-7531.7123	-7550.173	-1899.5348	-1899.911
7	-2949.8404	-7418.9073	-7437.846	-1786.1026	-1786.478
8	-2875.6741	-7306.8206	-7326.224	-1674.3615	-1674.734
9	-2801.6174	-7195.4628	-7215.307	-1564.3495	-1564.720
10	-2727.6908	-7084.8401	-7105.092	-1456.1129	-1456.479
20	-1999.4597	-6019.1704	-6041.484	-483.1213	-483.439
30	-1299.2899	-5023.6520	-5047.657	+226.2944	
40	-645.0511	-4097.7548	-4124.099		
50	-71.8000	-3245.1074	-3273.348		
100		-451.6197			
120		-139.9703			
130		-72.1721			
140		-34.6657			
150		-15.1788			
160		-5.8584			
170		-1.8956			
180		-0.4729			

TAB. 3.11 – Niveaux vibrationnels ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états  ${}^1\Sigma_g^+$ ,  ${}^1\Sigma_u^+$  et  ${}^1\Pi_u$ . La rotation est ignorée,  $J = 0$ . Les données des références marquées avec  $\dagger$  sont expérimentales.

$v$	${}^3\Sigma_g^+$	${}^3\Pi_u$	
	$E(v, J=0)$	$E(v, J=0)$	Réf. [61] <sup>†</sup>
0	-4687.8348	-9332.2135	-9398.321
1	-4587.0856	-9178.5128	-9245.067
2	-4488.7015	-9026.0342	-9092.766
3	-4391.8773	-8874.4066	-8941.421
4	-4296.3107	-8723.3783	-8791.031
5	-4201.8508	-8572.8930	-8641.597
6	-4108.4163	-8423.0009	-8493.120
7	-4016.0059	-8273.7710	-8345.600
8	-3924.6469	-8125.2441	-8199.040
9	-3834.3440	-7977.4592	-8053.439
10	-3745.0953	-7830.4582	-7908.799
20	-2912.3722	-6408.9504	-6515.688
30	-2194.5602	-5088.7908	-5221.931
40	-1593.7188	-3882.6493	-4034.113
50	-1108.2490	-2805.7416	-2964.163
100	-82.6369	-135.3933	
110	-40.8718	-56.9181	
120	-18.4334	-21.1494	
130	-7.3730	-6.6171	
140	-2.5028	-1.5835	
150	-0.6702	-0.2431	
152	-0.4954	-0.1540	
154	-0.3605	-0.0935	
156	-0.2576		
158	-0.1790		

TAB. 3.12 – Niveaux vibrationnels ( $\text{cm}^{-1}$ ) des états  ${}^3\Sigma_g^+$  et  ${}^3\Pi_u$ . La rotation est ignorée. Les données des références marquées avec  $\dagger$  sont expérimentales.

$v$	Ce travail	Fellows <i>et al.</i> [71]
39	-150.5265	-150.980
40	-139.9772	-140.279
41	-130.0446	-130.189
42	-120.6485	-120.686
43	-111.7353	-111.745
44	-103.2900	-103.342
45	-95.2983	-95.453
46	-87.7539	-88.055
47	-80.6694	-81.125
48	-74.0939	-74.642
49	-68.0816	-68.590
50	-62.5452	-62.954
51	-57.3062	-57.725
52	-52.3206	-52.900

TAB. 3.13 – Niveaux vibrationnels sans rotation ( $\text{cm}^{-1}$ ) de l'état  ${}^1\Pi_g$ .

$J$	Ce travail	Tiemann [58] <sup>†</sup>	Richter <i>et al.</i> [59] <sup>†</sup>
23	385.406	384.102	383.863
24	387.908	386.602	387.324
25	390.482	389.142	389.944
26	393.112	391.772	392.604

TAB. 3.14 – Niveaux rotationnels ( $\text{cm}^{-1}$ ) de l'état  ${}^1\Pi_u$  pour  $v = 33$ . Les données des références marquées avec <sup>†</sup> sont expérimentales.

${}^1\Sigma_g^+$		${}^1\Pi_u$		
$v$	$E(v, J=0)$	$v$	$E(v, J=0)$	Réf. [57] <sup>†</sup>
51	-21.0047	26	-16.7019	-16.873
52	+28.2555	27	+50.1058	+49.756
53	+75.8564	28	+113.0305	+112.616
54	+121.6582	29	+171.8800	+171.408
55	+165.4928	30	+226.2944	
56	+207.1454	31	+275.6195	
57	+246.3362	32	+319.0165	
58	+282.6666	33	+354.6607	
59	+315.4985			
60	+343.5468			

TAB. 3.15 – Etats quasi-liés en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $J = 0$ .

Etats moléculaires	$N_b$	$N_b^{(\text{GF})}$	Lié	Quasi-lié
${}^1\Sigma_g^+$	61	51	52	9
${}^1\Sigma_u^+$	186	189	186	–
${}^1\Pi_g$	96	98	96	–
${}^1\Pi_u$	34	26	27	7
${}^3\Sigma_g^+$	159	162	159	–
${}^3\Sigma_u^+$	1	–	1	–
${}^3\Pi_g$	–	–	–	–
${}^3\Pi_u$	155	157	155	–

TAB. 3.16 – Nombre d'états liés et quasi-liés ( $J = 0$ ).

## 3.2 Calcul du déphasage

L'étude de la diffusion élastique de deux atomes de sodium commence par la résolution de l'équation d'onde radiale (2.43) que nous réécrivons sous la forme

$$\left[ \frac{d^2}{dR^2} + k^2 - \frac{2\mu}{\hbar^2} V(R) - \frac{l(l+1)}{R^2} \right] u_l(R) = 0. \quad (3.46)$$

Dans le cas des collisions Na + Na et Na + Na\*, la masse réduite vaut  $\mu = 20953.892$  u.a.

Comme nous l'avons déjà mentionné, les déphasages  $\eta_l$  dont on a besoin ici pour décrire complètement les collisions binaires sont obtenus après un calcul numérique des ondes partielles  $u_l(R)$  en utilisant pour chaque état moléculaire le potentiel correspondant  $V(R)$ . Ceci peut être effectué avec l'algorithme de Numerov [17] où l'on exige à la forme asymptotique de  $u_l(R)$  d'avoir le comportement

$$u_l(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \sin \left( kR - \frac{l}{2}\pi + \eta_l \right) \quad (3.47)$$

pour chaque moment cinétique orbital  $l$  et énergie relative  $E = \hbar^2 k^2 / 2\mu$ .

En pratique, le déphasage est calculé quantiquement en résolvant l'équation radiale (3.46) jusqu'à certaines grandes valeurs de  $l$ , au delà desquelles les calculs sont menés par utilisation de la méthode semi-classique. En effet, pour des séparations internucléaires  $R$  importantes, les termes dominants dans les potentiels  $V(R)$  sont, selon les formes de longue distance (3.20) et (3.21), d'ordre  $n = 6$  pour la collision Na(3s) + Na(3s) dans l'état fondamental et  $n = 3$  pour la collision Na(3s) + Na(3p) dans l'état excité. Par conséquent, en faisant usage des équations (2.86) et (2.87), les déphasages correspondant aux états fondamentaux et excités sont donnés pour de grandes valeurs de  $l$  par les expressions approchées

$$\eta_l^{\text{gr}} \simeq \frac{3\pi\mu C_6}{16} \frac{k^4}{l^5} \quad (3.48)$$

$$\eta_l^{\text{ex}} \simeq \mu C_3 \frac{k}{l^2} \quad (3.49)$$

où les unités atomiques et l'approximation  $l+1/2 \approx l$  ont été utilisées. Il est facile de remarquer que  $\eta_l^{\text{ex}} \gg \eta_l^{\text{gr}}$ , puisque  $l$  est grand, et aussi l'étroite dépendance des déphasages avec les coefficients de dispersion  $C_6$  et  $C_3$ .

La Figure 3-5 montre la variation du déphasage  $\eta_l = \eta_l(E)$  en fonction du moment cinétique

orbital  $l$  de deux états excités différents du sodium  $^3\Sigma_u^+$  et  $^1\Pi_g$  à la même énergie  $E = 10^{-7.5}$  u.a. L'allure de la forme asymptotique (3.49) est également représentée sur la même Figure.

### 3.3 Les sections efficaces

Dans les Sections et Chapitres suivants, nous nous intéresserons aux calculs numériques de diverses sections efficaces et à la détermination de leurs comportements avec l'énergie. Mais avant cela, il est d'importance de préciser que l'analyse que nous allons exposer ci-dessous est largement simplifiée en admettant que, en vertu de la statistique du spin électronique, un quart des collisions se font dans les états électroniques singulets et trois quart dans les états électroniques triplets. De plus, dans l'approximation où le couplage rotationnel  $\Sigma-\Pi$  est négligé, un tiers des collisions se font dans les états  $\Sigma$  et deux tiers dans les états  $\Pi$  [2].

Il s'ensuit que la section efficace moyenne relative à la collision  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3p)$  est statistiquement déterminée par

$$\sigma = \frac{1}{4} \left( \frac{1}{3} \sigma_{1\Sigma} + \frac{2}{3} \sigma_{1\Pi} \right) + \frac{3}{4} \left( \frac{1}{3} \sigma_{3\Sigma} + \frac{2}{3} \sigma_{3\Pi} \right) \quad (3.50)$$

et celle relative à la collision  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3s)$  par

$$\sigma = \frac{1}{4} \sigma_{1\Sigma} + \frac{3}{4} \sigma_{3\Sigma}. \quad (3.51)$$

A ce niveau, examinons plus spécialement les sections efficaces élastiques totales et de transfert d'excitation pour la collision  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3p)$ .

#### 3.3.1 Section efficace totale

La section efficace élastique totale pour une énergie  $E$  est, selon sa définition dans le Chapitre 2, donnée par

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \eta_l. \quad (3.52)$$

Si nous ignorons jusque là l'identité des noyaux de sodium, et sachant qu'un nombre important des valeurs de  $l$  contribue, la sommation (3.52) produit pour tout état moléculaire en corrélation avec la collision  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3p)$  les résultats reportés dans le Tableau 3.17. La section efficace

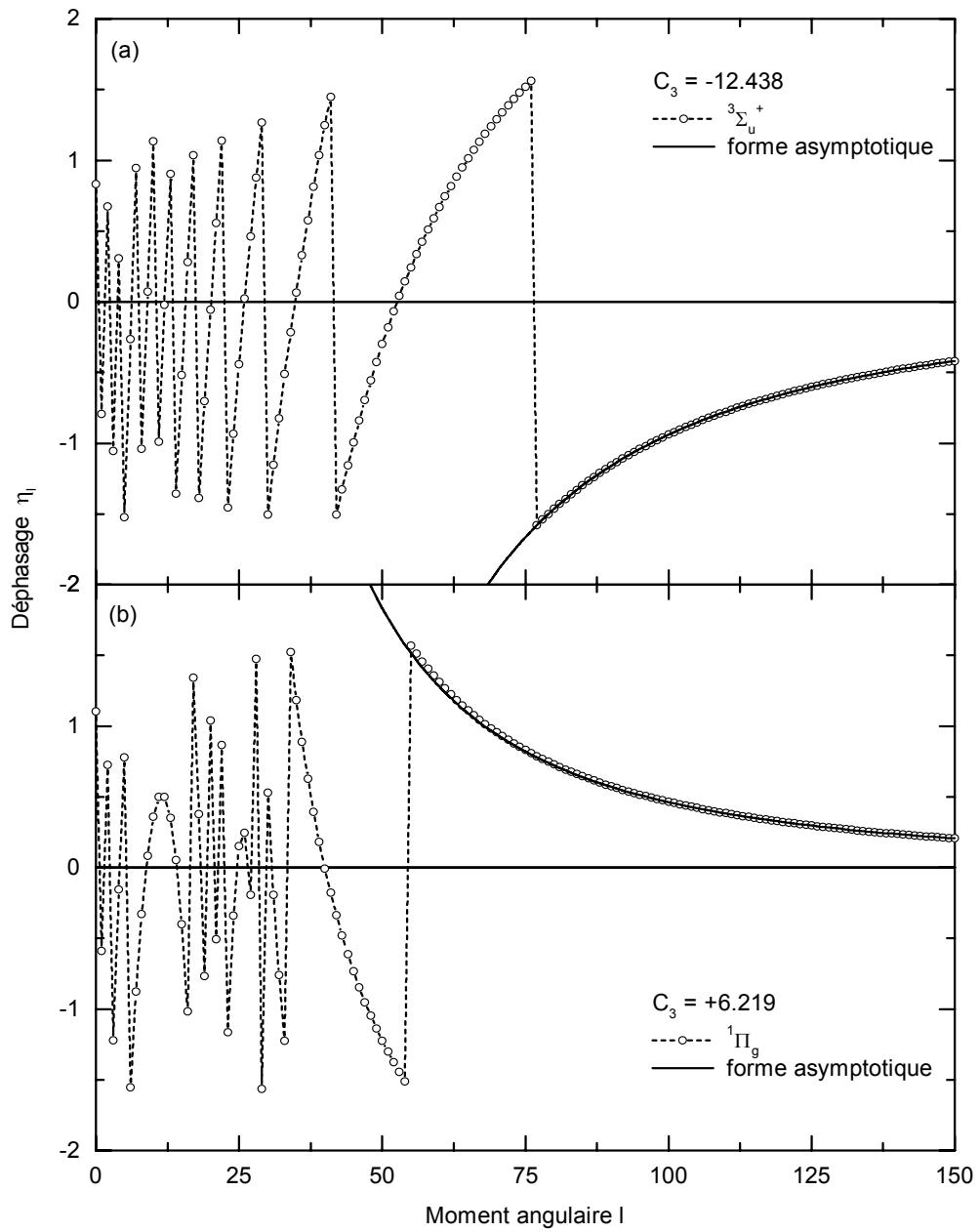


FIG. 3-5 – Déphasages  $\eta_l$  en fonction du moment cinétique orbital  $l$  à l'énergie  $E = 10^{-7.5}$  u.a. : (a) cas de l'état  $\text{Na}_2$  excité  ${}^3\Sigma_u^+$ , (b) cas de l'état  $\text{Na}_2$  excité  ${}^1\Pi_g$ . Les formes asymptotiques sont représentées en traits pleins.

Sections efficaces élastiques totales $\sigma_{\text{tot}} (\times 10^6 a_0^2)$									
Energie $E$ (u.a.)	$^1\Sigma_g^+$	$^1\Sigma_u^+$	$^1\Pi_g$	$^1\Pi_u$	$^3\Sigma_g^+$	$^3\Sigma_u^+$	$^3\Pi_g$	$^3\Pi_u$	Moyenne
$3.162 \times 10^{-7}$	44.99	44.67	22.12	22.13	44.74	44.99	22.13	21.78	29.62
$3.162 \times 10^{-6}$	14.27	14.18	6.958	7.003	14.19	14.27	7.003	6.993	9.405
$3.162 \times 10^{-5}$	4.573	4.559	2.224	2.230	4.558	4.514	2.229	2.220	2.998
$3.162 \times 10^{-4}$	1.510	1.507	0.721	0.722	1.507	1.493	0.713	0.720	0.979
$3.162 \times 10^{-3}$	0.544	0.543	0.244	0.245	0.543	0.544	0.245	0.244	0.344

TAB. 3.17 – Section efficace élastique totale (en u.a.) pour le cas  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3p)$  en fonction de l'énergie  $E$ .

totale moyenne est, conformément à l'équation (3.50), calculée en utilisant le schéma

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{1}{4} \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{2} ^1\Sigma_g^+ + \frac{1}{2} ^1\Sigma_u^+ \right) + \frac{2}{3} \left( \frac{1}{2} ^1\Pi_g + \frac{1}{2} ^1\Pi_u \right) \right] + \frac{3}{4} \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{2} ^3\Sigma_g^+ + \frac{1}{2} ^3\Sigma_u^+ \right) + \frac{2}{3} \left( \frac{1}{2} ^3\Pi_g + \frac{1}{2} ^3\Pi_u \right) \right]. \quad (3.53)$$

Sur la Figure 3-6, nous représentons quelques valeurs de la section efficace complète. Le lissage linéaire de ces données dans des échelles logarithmiques nous laisse supposer que la section efficace varie avec l'énergie comme  $\sigma_{\text{tot}}(E) = AE^{-\alpha}$ . Dans le système des unités atomiques, nous obtenons  $A = 19069.53$  et  $\alpha = 0.492$ . En d'autres termes, si nous permettons l'approximation numérique  $\alpha \approx 0.500$ , nous obtenons

$$\sigma_{\text{tot}}(E) \simeq \frac{5.340 \times 10^{-13}}{\sqrt{E}} \text{ cm}^2, \quad (3.54)$$

avec  $E$  en u.a. Cette expression analytique approchée est capable de reproduire la section efficace élastique totale moyenne.

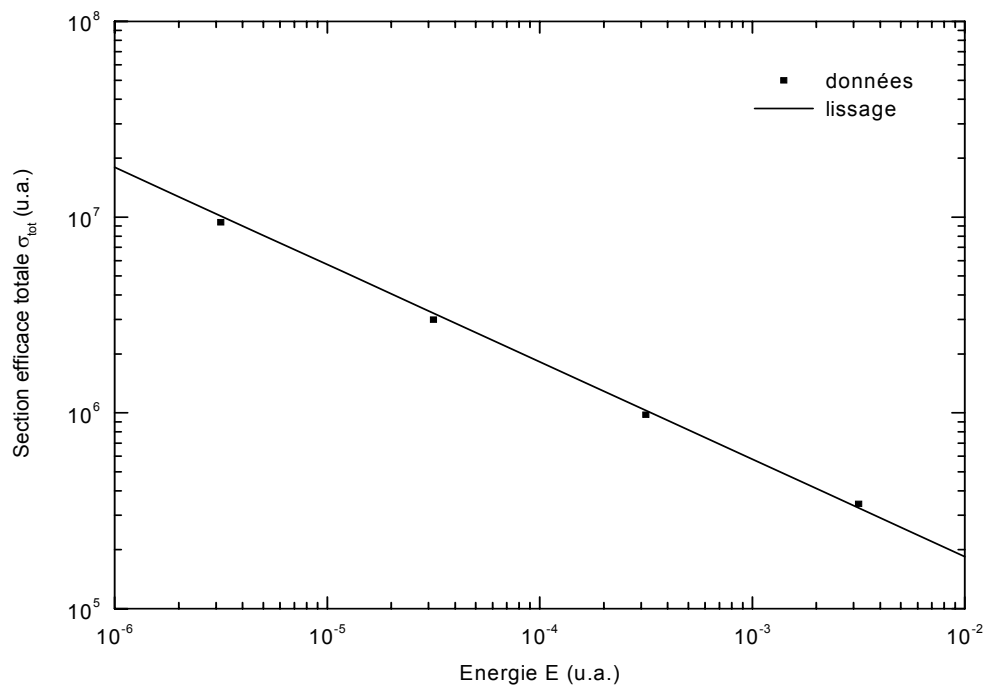
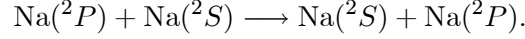


FIG. 3-6 – Section efficace totale moyenne (u.a.) de la collision  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3p)$ .

### 3.3.2 Transfert d'excitation

Lors d'une collision binaire de type excité-fondamental, il arrive que l'excitation passe d'un atome à un autre. Quand les deux atomes sont de la même espèce, comme c'est le cas dans cette étude, la collision est qualifiée d'être d'une *résonance exacte* [21]. Schématiquement, nous avons pour un gaz de sodium



La section efficace de transfert d'excitation est dans ce cas définie comme étant la sommation [21]

$$\sigma_{\text{tr}} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2(\eta_l^g - \eta_l^u) \quad (3.55)$$

où  $\eta_l^g$  et  $\eta_l^u$  sont les déphasages usuels pour la diffusion des ondes par les potentiels d'interaction *gerade* et *ungerade*, respectivement. La section efficace de transfert d'excitation moyenne est calculée au moyen de l'équation (3.50).

Les valeurs relatives au calcul de ces sections efficaces  $\sigma_{\text{tr}}$  parmi les états  $\Sigma$  et  $\Pi$  en fonction de l'énergie  $E$  sont représentées dans le Tableau 3.18. Les valeurs moyennes sont aussi données dans le même Tableau. La Figure 3-7 illustre en coordonnées logarithmiques leur variation avec l'énergie. Nous retenons de cette Figure la variation linéaire de  $\sigma_{\text{tr}}$  en fonction de  $E$ . De ce fait, le lissage des données de la section efficace de transfert d'excitation avec la fonction  $AE^{-\alpha}$  conduit à la valeur des constantes  $A$  et  $\alpha$ , à savoir  $A = 8356.992$  et  $\alpha \simeq 0.500$ , toutes deux en unités atomiques. En d'autres termes, la section efficace  $\sigma_{\text{tr}}(E)$  est facilement reproduite par la formule [73]

$$\sigma_{\text{tr}}(E) \simeq \frac{2.340 \times 10^{-13}}{\sqrt{E}} \text{ cm}^2 \quad (3.56)$$

où l'énergie  $E$  est toujours en unités atomiques.

Sections efficaces de transfert d'excitation $\sigma_{\text{tr}} (\times 10^6 a_0^2)$					
Energie $E$ (u.a.)	$1\Sigma^+$	$1\Pi$	$3\Sigma^+$	$3\Pi$	Moyenne
$10^{-6.5}$	22.42	10.99	22.42	11.01	14.81
$10^{-5.5}$	7.067	3.477	7.074	3.475	4.674
$10^{-4.5}$	2.235	1.100	2.217	1.100	1.474
$10^{-3.5}$	0.707	0.348	0.702	0.345	0.465
$10^{-2.5}$	0.228	0.110	0.228	0.110	0.150

TAB. 3.18 – Section efficace de transfert d'excitation (u.a.) en fonction de l'énergie  $E$ .

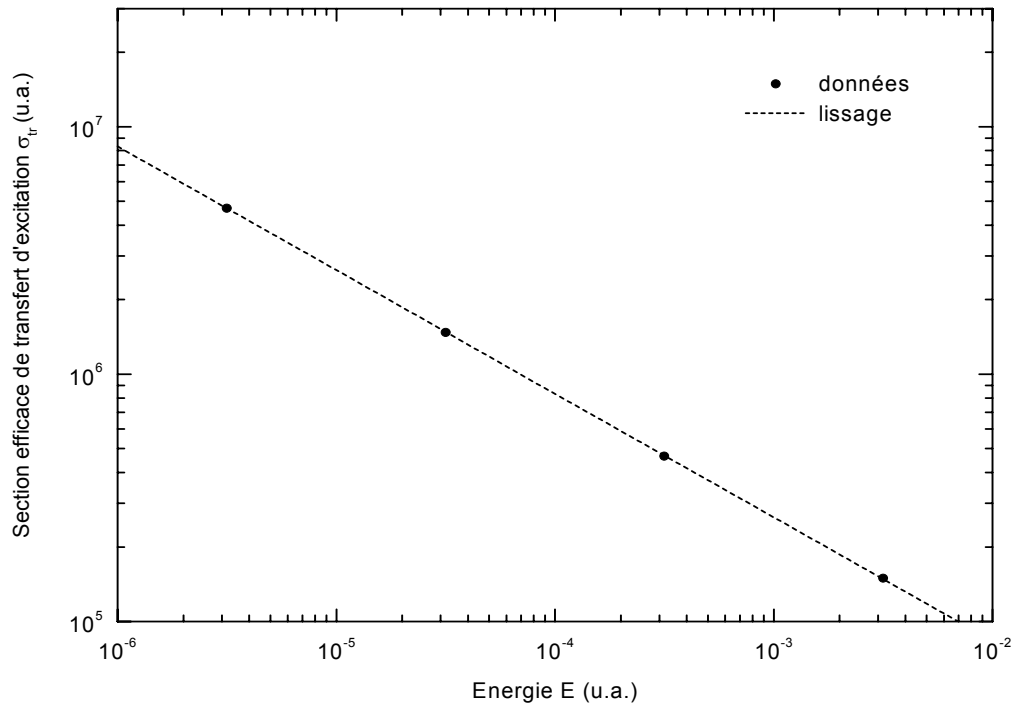


FIG. 3-7 – Section efficace de transfert d'excitation en unités atomiques.

## Chapitre 4

# Propriétés thermophysiques des plasmas dilués formés de métaux alcalins monoatomiques

Nous allons utiliser dans ce Chapitre les déphasages élastiques  $\eta_l(E)$  obtenus précédemment pour déterminer quelques propriétés de transport d'un gaz composé d'atomes de sodium dans un état fondamental. Nous calculerons en particulier les coefficients de diffusion et de viscosité et analyserons leurs comportements avec la température. Nous étendrons également cette étude au cas des vapeurs de lithium Li et de potassium K.

Dans une première étape, le calcul de la diffusion sera accompli en excluant les effets de symétrie et de spin. Puis, dans une étape suivante, nous tiendrons compte dans nos calculs de ces effets. De la même manière, les coefficients de viscosité et de conductivité thermique seront examinés pour les trois types de vapeur. Enfin, nous présenterons des calculs détaillés du coefficient de diffusion d'atomes excités  $\text{Na}(^2P)$  diffusant dans un gaz monoatomique fondamental  $\text{Na}(^2S)$  en fonction de la température.

Dans ce qui suit, nous allons essentiellement admettre trois hypothèses principales :

1. sont seulement considérées les collisions binaires ; ceci signifie que les gaz sont supposés suffisamment dilués de sorte que les collisions à trois corps puissent être ignorées ;
2. les gaz sont supposés composés d'atomes monoatomiques ; c'est-à-dire que les particules

ne possèdent pas de degrés de liberté internes ; ainsi, toutes les collisions sont de nature élastiques ;

3. les dimensions du récipient contenant le gaz sont larges comparativement au libre parcours des particules ; ceci nous conduit à supposer que les atomes entrent en collision mutuellement bien plus fréquemment qu'avec les parois internes du récipient.

Dans de telles conditions, l'équation de Boltzmann, décrite brièvement dans l'Annexe B, peut être résolue par la méthode des perturbations développée par Chapman et Enskog [6].

## 4.1 Méthode de Chapman-Enskog

Dans le cadre de la théorie cinétique des gaz dilués, la méthode de Chapman-Enskog pour la résolution de l'équation de Boltzmann exprime tous les coefficients de transport en fonction d'une série d'intégrales  $\Omega^{(n,s)}$ , appelées *intégrales de collision* [2, 6]. Ces intégrales manifestent explicitement la dynamique des collisions atomiques et/ou moléculaires et, par conséquent, la loi des forces intermoléculaires. Elles sont données par la formule

$$\Omega^{(n,s)}(T) = \frac{1}{(s+1)!(k_B T)^{s+2}} \int_0^\infty E^{s+1} \sigma^{(n)}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \quad (4.1)$$

où  $T$  est la température du gaz et  $k_B$  la constante de Boltzmann. Les fonctions  $\sigma^{(n)}(E)$  sont les sections efficaces de transport pour une énergie relative  $E$ , avec  $n \geq 1$ . Elles sont déterminées par

$$\sigma^{(n)}(E) = 2\pi \left[1 - \frac{(-1)^n + 1}{2(n+1)}\right]^{-1} \int_0^\pi (1 - \cos^n \theta) I(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (4.2)$$

Dans cette expression,  $I(\theta) = |f_k(\theta)|^2$  est la section efficace différentielle déjà rencontrée (2.58), avec  $f_k(\theta)$  étant l'amplitude de diffusion usuelle donnée par le développement (2.57). L'équation (4.1) exprime aussi la moyenne des sections efficaces de transport  $\sigma^{(n)}(E)$  sur une distribution de Maxwell des vitesses thermiques à la température  $T$ .

Par substitution de l'équation (2.57) dans Eq. (4.2) à travers la grandeur  $I(\theta)$ , nous trouvons, après des transformations trigonométriques longues et fastidieuses, les expressions des deux premières sections efficaces de transport, à savoir [31]

- la section efficace de *diffusion*,  $\sigma_D = \sigma^{(1)}(E)$ ,

$$\sigma_D = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2 (\eta_{l+1} - \eta_l), \quad (4.3)$$

- et la section efficace de *viscosité*,  $\sigma_V = \frac{2}{3}\sigma^{(2)}(E)$ ,

$$\sigma_V = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)(l+2)}{2l+3} \sin^2 (\eta_{l+2} - \eta_l). \quad (4.4)$$

Pour des moments d'ordres supérieurs des sections efficaces élastiques totales, i.e. pour  $n \geq 3$ , les expressions de  $\sigma^{(n)}$  peuvent être trouvées, par exemple, dans l'ouvrage cité en Réf. [2].

Quand les collisions arrivent entre deux atomes identiques, nous devons prendre en considération les effets de symétrie attribués à leur identité et leur indiscernabilité. Dans ce cas, la fonction d'onde totale décrivant le processus de diffusion élastique binaire doit être symétrisée ou antisymétrisée, selon que le spin total des particules est pair ou impair, respectivement [20]. Plus particulièrement, la section efficace différentielle non symétrisée  $I(\theta)$  qui apparaît dans l'équation (4.2) doit être, comme nous l'avons vu au Chapitre 2, remplacée par la forme donnée par Eq. (2.109). L'équation (4.2) se transforme donc en

$$\sigma^{(1)}(E) = \pi \int_0^\pi (1 - \cos \theta) |f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)|^2 \sin \theta d\theta \quad (4.5)$$

pour  $n = 1$ , et

$$\sigma^{(2)}(E) = \frac{3\pi}{2} \int_0^\pi (1 - \cos^2 \theta) |f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)|^2 \sin \theta d\theta \quad (4.6)$$

pour  $n = 2$ . Les sections efficaces de diffusion et de viscosité deviennent

$$\sigma_D^{(S,A)} = \frac{\pi}{4k^2} \int_0^\pi \left| \sum_l (2l+1) [1 \pm (-1)^l] (1 - e^{2i\eta_l}) P_l(\cos \theta) \right|^2 (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (4.7)$$

$$\sigma_V^{(S,A)} = \frac{\pi}{4k^2} \int_0^\pi \left| \sum_l (2l+1) [1 \pm (-1)^l] (1 - e^{2i\eta_l}) P_l(\cos \theta) \right|^2 (1 - \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta. \quad (4.8)$$

Les symboles (S) et (A) désignent respectivement les états symétrique et antisymétrique. Le signe + est utilisé dans le premier cas et le signe - dans le second.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, cette étude concerne les collisions entre états fondamental-fondamental et excité-fondamental de deux métaux alcalins. Les atomes subissant de telles collisions sont donc soit *identiques*, soit *similaires*.

## 4.2 Cas d'atomes identiques

Fondamentalement, nous nous intéressons dans cette Section à l'étude des propriétés de diffusion et de viscosité, en corrélation respectivement avec le flux de masse et le flux d'impulsion, d'un gaz de sodium neutre et monoatomique et par leurs comportements avec la température. Ce travail s'étend aussi à l'étude des vapeurs de lithium et de potassium. Au début, les calculs seront faits en négligeant les effets de symétrie et de spin qui surgissent de l'indiscernabilité quantique des atomes entrant en collision et de leurs propriétés intrinsèques. Puis, dans le but d'améliorer ces calculs, nous considérerons les effets de symétrie et les spins nucléaires et évaluerons jusqu'à quel degré ils affecteront les résultats.

### 4.2.1 Les dimères de lithium $\text{Li}_2$ et de potassium $\text{K}_2$

Dans le but de généraliser cette étude, il est intéressant de ne pas limiter les calculs de transport aux seuls atomes de sodium, mais de les étendre également à quelques autres métaux alcalins, en l'occurrence le lithium et le potassium.

Tout comme dans le cas du dimère fondamental de sodium, deux atomes de lithium et de potassium dans leurs configurations électroniques fondamentales,  $\text{Li}(2s) + \text{Li}(2s)$  et  $\text{K}(4s) + \text{K}(4s)$ , interagissent mutuellement via les états moléculaires singulet  $X^1\Sigma_g^+$  ou triplet  $a^3\Sigma_u^+$ . Pour ces deux paires d'atomes, nous avons adopté les courbes d'énergie potentielle singulet et triplet exactement comme elles ont été construites par Côté, Dalgarno et Jamieson pour  $\text{Li}_2$  [74] et Côté *et al.* pour  $\text{K}_2$  [75]. Comme pour le cas du  $\text{Na}_2$ , extensivement décrit dans le Chapitre 3, tous ces potentiels  $\text{Li}_2$  et  $\text{K}_2$  sont principalement construits à partir des données RKR, qui sont convenablement reliées aux formules des courtes et longues distances. Leurs coefficients de dispersion de longue distance sont donnés dans le Tableau 3.1. Les courbes d'énergie potentielle ainsi que les points de données que les auteurs des références [66, 74, 75] ont utilisés pour construire ces courbes dans le domaine des distances internucléaires courte et intermédiaire

sont représentés sur la Figure 4-1 pour  $\text{Li}_2$ , sur la Figure 4-2 pour  $\text{Na}_2$  et sur la Figure 4-3 pour  $\text{K}_2$ .

## 4.2.2 Les propriétés de diffusion

Selon la méthode de Chapman-Enskog [6, 21], le coefficient de diffusion  $D$  d'un gaz d'espèce 1 et de densité  $n_1$  diffusant dans un gaz d'espèce 2 et de densité  $n_2$  est égal à

$$D = \frac{3}{8(n_1 + n_2)} \left( \frac{\pi k_B T}{2\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega^{(1,1)}(T)} \quad (4.9)$$

où  $\Omega^{(1,1)}(T) \equiv \bar{\sigma}_D$  et, selon l'équation (4.1),

$$\bar{\sigma}_D = \frac{1}{2(k_B T)^3} \int_0^\infty E^2 \sigma_D(E) \exp(-E/k_B T) dE \quad (4.10)$$

est la section efficace de diffusion moyenne calculée sur une distribution de Maxwell.

### A. Self-diffusion

En pratique, nous avons le plus souvent  $n_1 \ll n_2$ . L'équation (4.9) peut alors être simplifiée pour prendre la forme

$$D = \frac{3}{8n} \left( \frac{\pi k_B T}{2\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\bar{\sigma}_D} \quad (4.11)$$

où  $n \equiv n_2$  est maintenant la densité du gaz. Dans le cas où  $n_1 = 0$ ,  $D$  est appelée *coefficient de self-diffusion*. On rappelle que la section efficace effective dans la diffusion est donnée par Eq. (4.3), c'est-à-dire

$$\sigma_D^{(s,t)} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\text{tout } l} (l+1) \sin^2 \left( \eta_{l+1}^{(s,t)} - \eta_l^{(s,t)} \right). \quad (4.12)$$

Les déphasages  $\eta_l^{(s,t)}$  sont obtenus tout au long des courbes de potentiel singulet ( $s$ ) et triplet ( $t$ ) séparément. La section efficace complète  $\sigma_D(E)$  qui doit être utilisée dans l'intégrale (4.10) est calculée avec l'expression (3.51).

La formule (4.11) donne le coefficient de self-diffusion pour une valeur particulière de la densité  $n$  du gaz monoatomique. Pour une valeur donnée de la pression  $p$ , nous avons à remplacer la relation de  $n$  à partir de la loi d'un gaz parfait  $p = nk_B T$  dans l'équation (4.11).

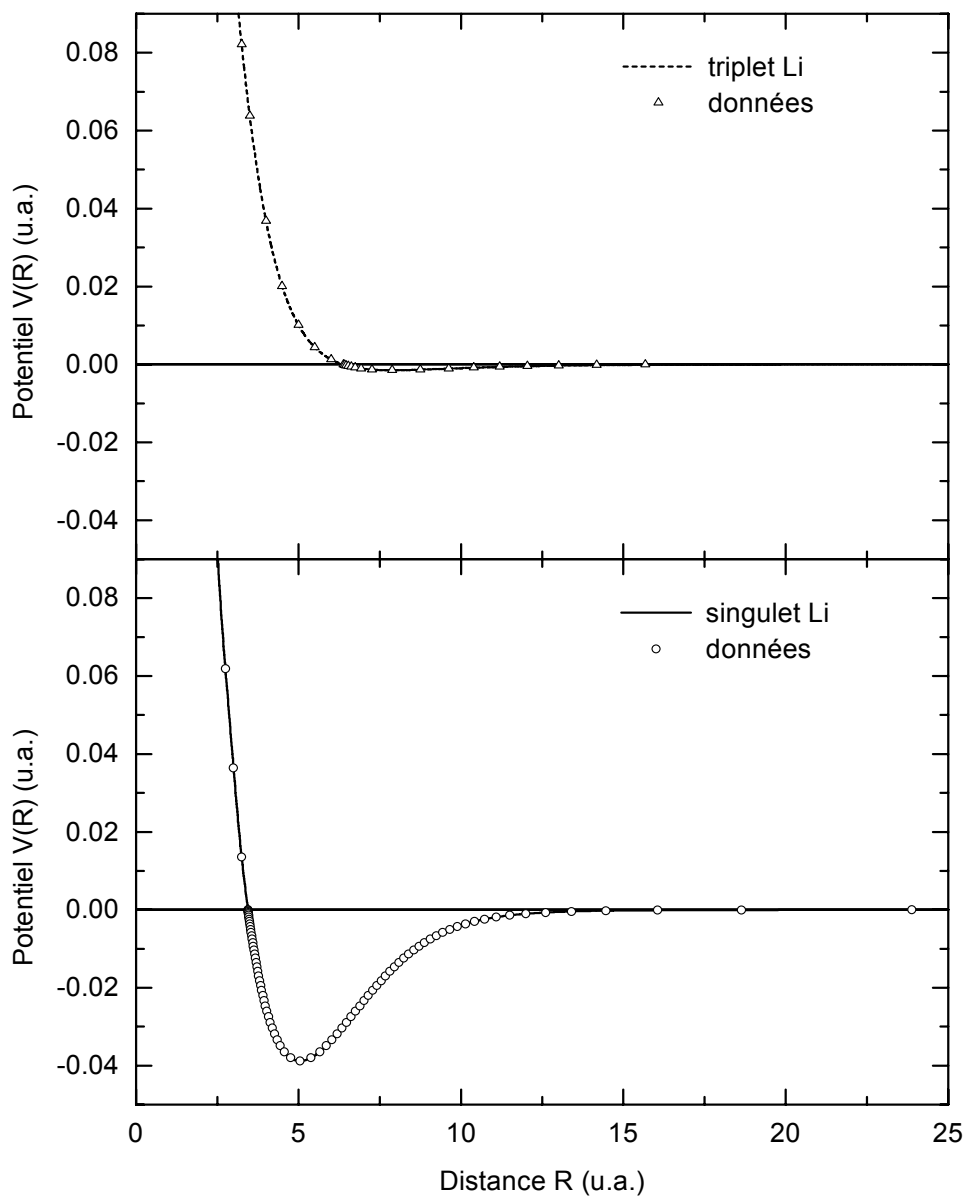


FIG. 4-1 – Courbes d'énergie potentielle des états singulet et triplet de  $\text{Li}_2$  et les points de données que Côté *et al.* [74] ont utilisés pour les construire.

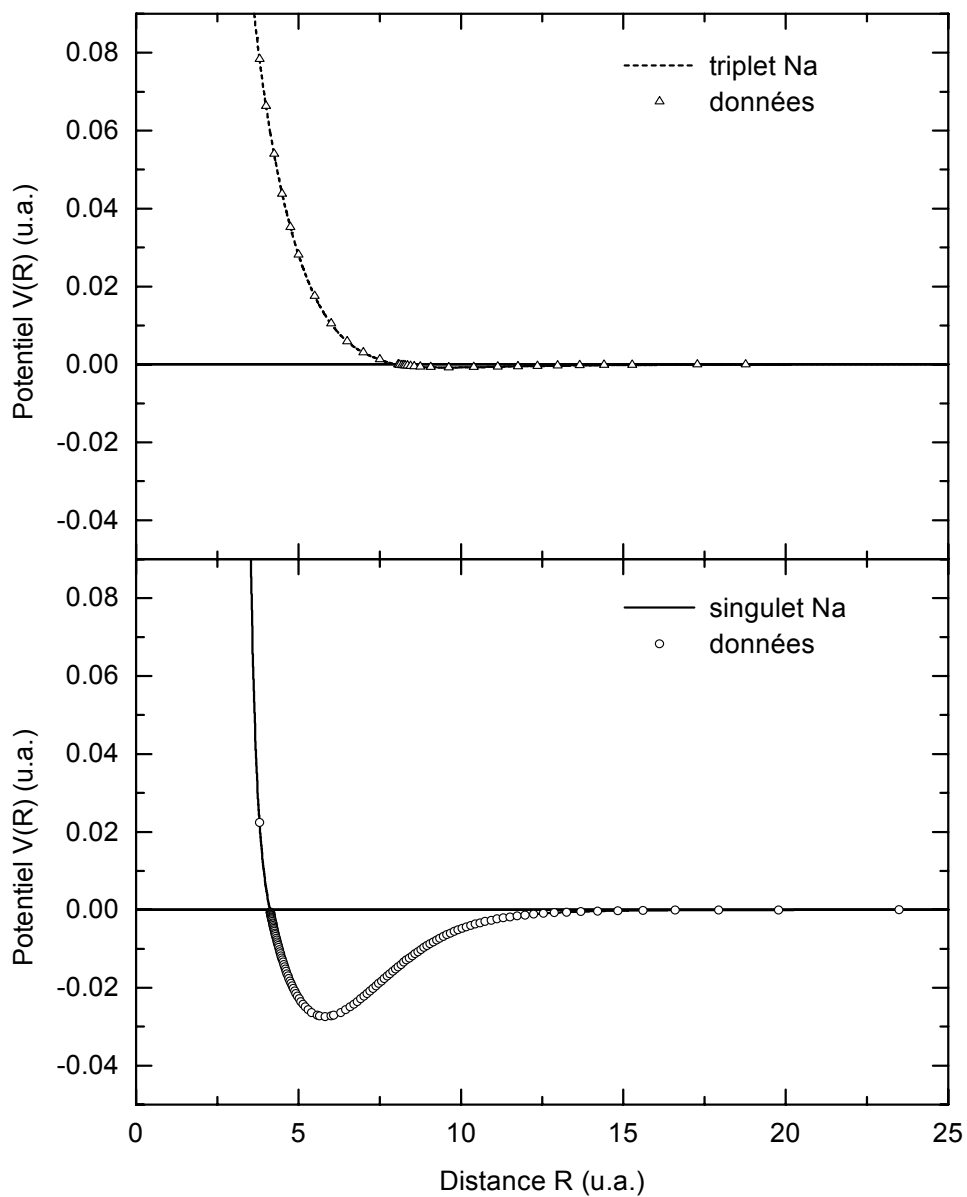


FIG. 4-2 – Courbes d'énergie potentielle des états singulet et triplet de  $\text{Na}_2$  et les points de données que Côté et Dalgarno [66] ont utilisés pour les construire.

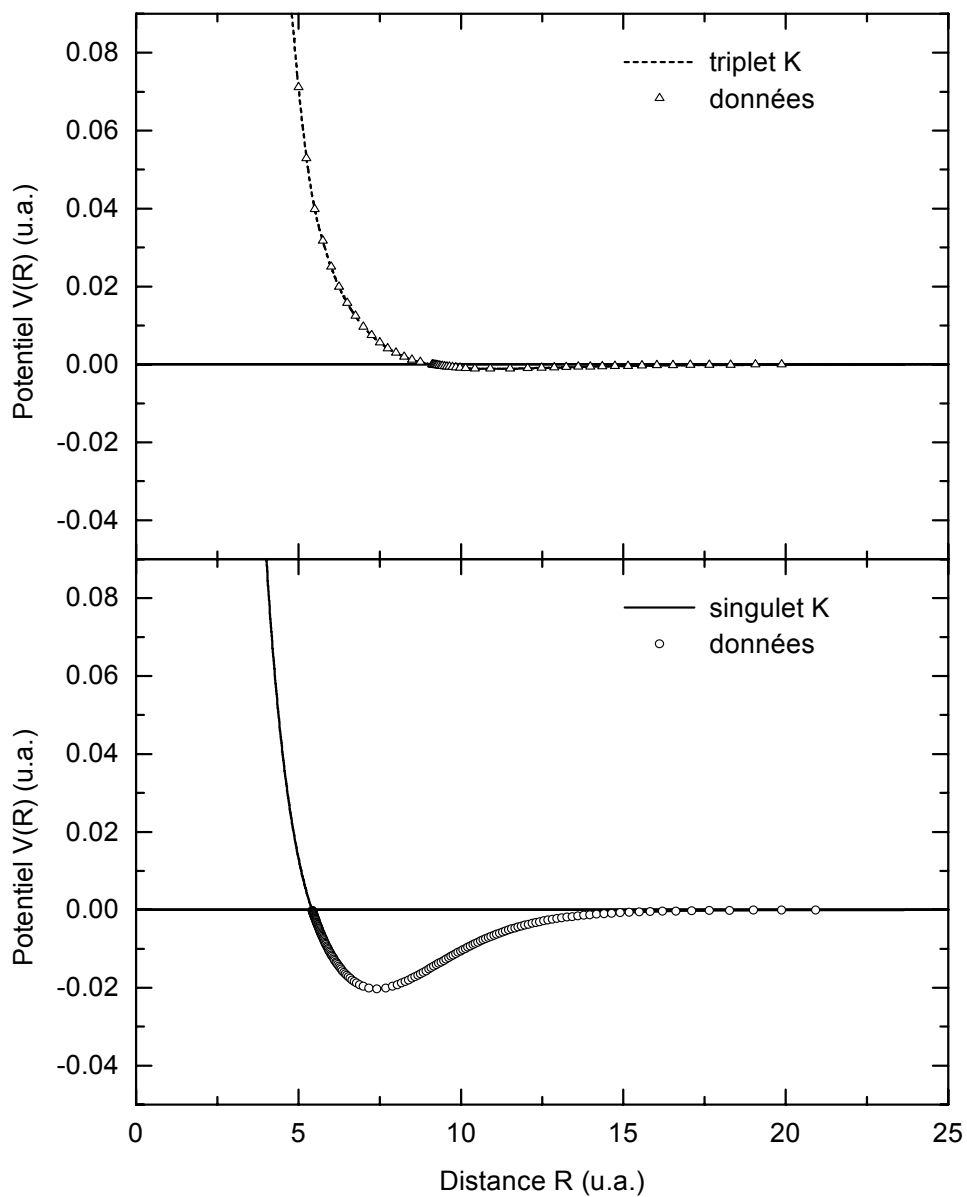


FIG. 4-3 – Courbes d'énergie potentielle des états singulet et triplet de  $K_2$  et les points de données que Côté *et al.* [75] ont utilisés pour les construire.

Maintenant, connaissant les potentiels d'interaction  $V(R)$  de tous les canaux possibles dissociant aux asymptotes  $\text{Li}(2s) + \text{Li}(2s)$ ,  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3s)$  et  $\text{K}(4s) + \text{K}(4s)$ , la résolution numérique de l'équation d'onde radiale (3.46) produit avec la condition (3.47) les déphasages  $\eta_l = \eta_l(E)$  qui peuvent être utilisés dans Eq. (4.12). Nous représentons sur Fig. 4-4 les courbes montrant les variations avec l'énergie des sections efficaces singulet et triplet du Na. Le Tableau 4.1 présente les valeurs de la section efficace de diffusion totale pour des énergies  $E$  comprises entre  $10^{-4.0}$  et  $10^{-1.0}$  u.a.

En outre, pour pouvoir calculer le coefficient de diffusion  $D$ , nous avons besoin d'évaluer pour chaque température  $T$  la section efficace moyenne  $\bar{\sigma}_D$ . Mais, comme nous ignorons l'expression analytique de  $\sigma_D(E)$ , nous sommes ramenés à calculer tout d'abord numériquement l'intégrale (4.10)

$$\bar{\sigma}_D = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} y^2 \sigma_D(y) e^{-y} dy \quad (4.13)$$

$$\equiv \frac{1}{2} \int_0^{\infty} I(y) dy \quad (4.14)$$

où  $y = E/k_B T$  est l'énergie réduite à la température  $T$ . Le problème est considérablement simplifié en calculant la surface sous la courbe représentant la variation avec  $y$  de l'intégrant convergeant  $I(y) = y^2 \sigma_D(y) e^{-y}$ . Nous traçons pour illustration sur la Figure 4-5 la fonction  $I(y)$  correspondant au cas du  $\text{Na}_2$  à deux températures différentes  $T = 1000$  K et  $T = 2000$  K. Nous remarquons que ces courbes sont d'autant plus lisses que le nombre de points à haute énergie se trouve élevé, ce qui améliore automatiquement l'évaluation numérique de la surface sous le tracé de chaque courbe.

Les résultats de nos calculs des coefficients de self-diffusion par la méthode décrite ci-dessus sont rassemblés dans le Tableau 4.2 pour :

- i) la densité constante de Loschmidt  $n_0 = 2.69 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ;
- ii) la pression standard  $p_0 = 1.01$  bar.

Ils sont ensuite comparés dans le Tableau 4.3, à la pression constante  $p_0$  et à certaines autres températures, avec les valeurs obtenues par Holland, Biolsi et Rainwater [76], Holland et Biolsi [77] et Nieto de Castro *et al.* [78]. En dehors du fait que ces travaux ont ignoré l'identité des atomes en interaction, Holland et ses collaborateurs ont représenté les courbes des énergies

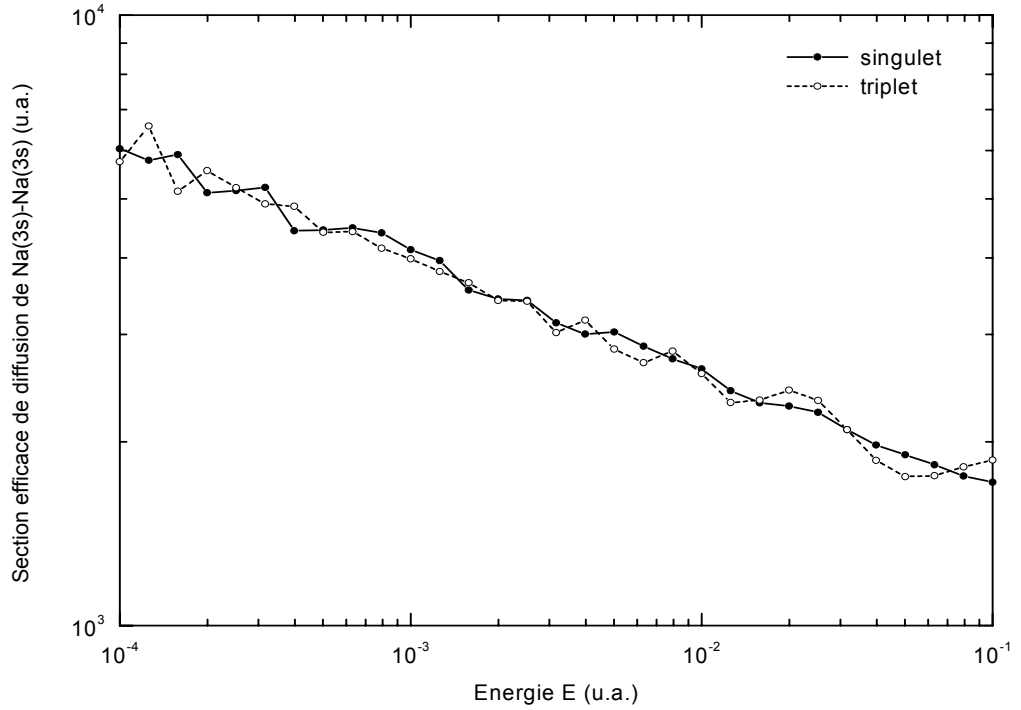


FIG. 4-4 – Section efficace de diffusion  $\sigma_D^{(s,t)}(E)$  des états singulet et triplet du Na.

potentielles quantiques avec le potentiel de Hulburt-Hirschfelder, dont la forme est fournie par l'équation (3.9), pour  $\text{Li}_2$  dans Réf. [76] et pour  $\text{Na}_2$  dans Réf. [77]. Pour tous les métaux alcalins, les auteurs de la référence [78] ont utilisé des potentiels analytiques pour les deux états singulet et triplet de Varandas *et al.* [79, 80]. L'accord avec nos valeurs est excellent où les déviations ne dépassant guère 5 % pour Li et Na [81].

Dans ces calculs, les atomes sont supposés discernables, sans structure et sans spin. Toute amélioration de ces calculs doit donc inclure les effets de symétrie dus à l'identité des atomes en collision et du spin de leurs noyaux.

## B. Effets de symétrie et de spin

En réalité, les collisions traitées ici arrivent entre des particules indiscernables. L'équation (4.7) est, par conséquent, valable pour donner les sections efficaces correspondantes symétrique

Exposant $n$	$\sigma_D$ ( $\times 10^3$ u.a.)	Exposant $n$	$\sigma_D$ ( $\times 10^3$ u.a.)
4.0	5.822	2.4	3.125
3.9	6.379	2.3	2.884
3.8	5.336	2.2	2.739
3.7	5.451	2.1	2.794
3.6	5.201	2.0	2.598
3.5	4.983	1.9	2.345
3.4	4.754	1.8	2.334
3.3	4.416	1.7	2.396
3.2	4.433	1.6	2.313
3.1	4.211	1.5	2.093
3.0	4.023	1.4	1.892
2.9	3.843	1.3	1.792
2.8	3.620	1.2	1.780
2.7	3.415	1.1	1.804
2.6	3.401	1.0	1.831
2.5	3.048	–	–

TAB. 4.1 – Section efficace pondérée  $\sigma_D$  effective dans la diffusion en fonction de l'énergie  $E = 10^{-n}$  en u.a.

Température $T$ (K)	Li		Na		K	
	(i)	(ii)	(i)	(ii)	(i)	(ii)
1000	0.484	1.78	0.238	0.875	0.136	0.499
1200	0.571	2.52	0.279	1.23	0.161	0.708
1400	0.656	3.37	0.319	1.64	0.185	0.953
1600	0.741	4.36	0.360	2.11	0.210	1.24
1800	0.826	5.46	0.401	2.65	0.236	1.56
2000	0.912	6.70	0.443	3.25	0.262	1.92
2200	1.00	8.08	0.486	3.92	0.288	2.33
2400	1.09	9.59	0.529	4.67	0.314	2.77
2600	1.18	11.3	0.574	5.48	0.341	3.26
2800	1.27	13.1	0.619	6.37	0.369	3.79
3000	1.37	15.1	0.665	7.33	0.396	4.37

TAB. 4.2 – Coefficient de self-diffusion  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) en fonction de la température  $T$  : colonne (i) pour  $n_0 = 2.69 \times 10^{+25} \text{ m}^{-3}$ ; colonne (ii) pour  $p_0 = 1.01$  bar. Les effets de symétrie sont exclus.

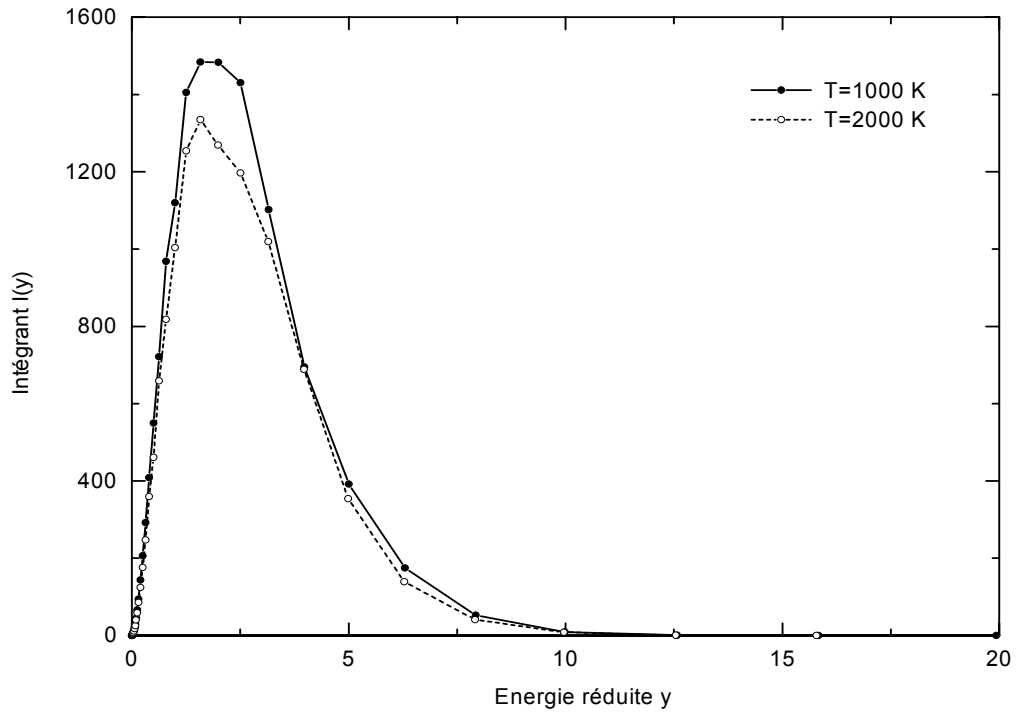


FIG. 4-5 – Variation de l'intégrant  $I(y) = y^2 \sigma_D(y) e^{-y}$  avec l'énergie réduite  $y = E/k_B T$  à deux températures différentes.

Température			
$T$ (K)	Li	Na	K
1000	1.778	0.8749	0.4991
	1.717 [76]	0.8538 [77]	0.5354 [78]
	1.742 [78]	0.9139 [78]	
1500	3.849	1.869	1.090
	3.808 [76]	1.839 [77]	
2000	6.700	3.253	1.922
	6.708 [76]	3.219 [77]	1.975 [78]
	6.578 [78]	3.399 [78]	
2500	10.41	5.063	3.010
	10.43 [76]	5.030 [77]	
3000	15.06	7.332	4.370
	15.23 [76]	7.303 [77]	4.395 [78]
	14.88 [78]	7.638 [78]	

TAB. 4.3 – Coefficient de self-diffusion  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) comparé avec les résultats des références [76, 77, 78] à une pression constante  $p_0 = 1.01$  bar. Ces calculs ont été menés sans les effets de symétrie.

( $S$ ) et antisymétrique ( $A$ ) effectives dans la diffusion. En utilisant la relation de récurrence des polynômes de Legendre [25]

$$xP_l(x) = \frac{l+1}{2l+1}P_{l+1}(x) + \frac{l}{2l+1}P_{l-1}(x) \quad (4.15)$$

et leurs propriétés d'orthogonalité (2.62), on peut montrer facilement que le terme en cosinus de l'équation (4.7) a une intégrale nulle quelle que soit la valeur du carré de la somme sur  $l$ . Ceci transforme Eq. (4.7) en

$$\sigma_D^{(S,A)} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{\text{tout } l} (2l+1) \left[1 \pm (-1)^l\right]^2 \sin^2 \eta_l. \quad (4.16)$$

Il s'ensuit que

$$\sigma_D^{(S)} = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l \text{ pair}} (2l+1) \sin^2 \eta_l \quad (4.17)$$

$$\sigma_D^{(A)} = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l \text{ impair}} (2l+1) \sin^2 \eta_l. \quad (4.18)$$

Une comparaison avec les expressions (2.110) et (2.111) indique que la section efficace de diffusion est tout simplement la section efficace élastique totale ; autrement dit,  $\sigma_D = \sigma_{\text{tot}}$  [4].

Essayons maintenant d'inclure le spin nucléaire. Comme l'énonce l'équation (2.103), si  $s$  est le spin nucléaire demi-entier d'un seul atome, les moyennes statistiques des sections efficaces différentielles pour les deux états moléculaires singulet ( $s$ ) et triplet ( $t$ ) sont données par [2, 6]

$$I^{(s,t)}(\theta) = \frac{s}{2s+1} I^{(S,A)}(\theta) + \frac{s+1}{2s+1} I^{(A,S)}(\theta). \quad (4.19)$$

L'inverse s'applique si  $s$  est un entier [20].

Appliqué à nos systèmes métaux alcalins [ $s = 3/2$  pour  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{23}\text{Na}$  et  ${}^{39}\text{K}$  (Réf. [82])], les relations (4.19) ci-dessus conduisent aux sections efficaces intégrales

$$\sigma_D^{(s)} = \frac{3}{8}\sigma_D^{(S)} + \frac{5}{8}\sigma_D^{(A)} \quad (4.20)$$

$$\sigma_D^{(t)} = \frac{5}{8}\sigma_D^{(S)} + \frac{3}{8}\sigma_D^{(A)} \quad (4.21)$$

où les sections efficaces de diffusion symétrique et antisymétrique sont données par les équations (4.17) et (4.18). La section efficace de diffusion totale est calculée pour chaque énergie  $E$  avec la somme statistique (3.51) des sections efficaces de diffusion singulet et triplet

$$\sigma_D(E) = \frac{1}{4}\sigma_D^{(s)} + \frac{3}{4}\sigma_D^{(t)}. \quad (4.22)$$

Nous présentons sur Fig. 4-6 la variation de la section efficace de diffusion totale (4.22) avec l'énergie pour Li, Na et K. Nous donnons dans la colonne (i) du Tableau 4.4 les coefficients de self-diffusion pour une densité constante  $n_0$ , effets de symétrie inclus. En comparant nos résultats figurant dans le Tableau 4.2 (sans les effets de symétrie) et dans le Tableau 4.4 (avec les effets de symétrie), nous remarquons que la différence entre les deux calculs est jusqu'à un facteur de 15 pour Li et Na et de 20 pour K. Afin de mieux illustrer le degré d'influence des effets de symétrie et de spin sur les propriétés de transport, nous reportons sur la Figure 4-7 le cas du coefficient de self-diffusion du Li à la pression standard  $p_0 = 1.01$  bar. L'importante différence entre les résultats avec et sans les effets de symétrie est perceptible. Nous n'avons malheureusement trouvé dans la littérature aucune donnée expérimentale publiée du coefficient de self-diffusion.

### C. Dépendance avec la température

Dans le but de déterminer la loi de variation de  $D$  avec  $T$ , calculons pour cela la dérivée logarithmique  $\frac{d(\log_{10} D)}{d(\log_{10} T)}$ . Pour une densité constante  $n$  du gaz, ceci peut être accompli analytiquement à partir des équations (4.10) et (4.11) pour obtenir [81]

$$\frac{d(\log_{10} D)}{d(\log_{10} T)} = \frac{7}{2} - \frac{\int_0^\infty \beta E \chi(E, T) dE}{\int_0^\infty \chi(E, T) dE} \quad (4.23)$$

où  $\chi(E, T)$  est une fonction de la section efficace de diffusion moyenne  $\sigma_D(E)$  définie par

$$\chi(E, T) = E^2 \sigma_D(E) \exp(-\beta E) \quad (4.24)$$

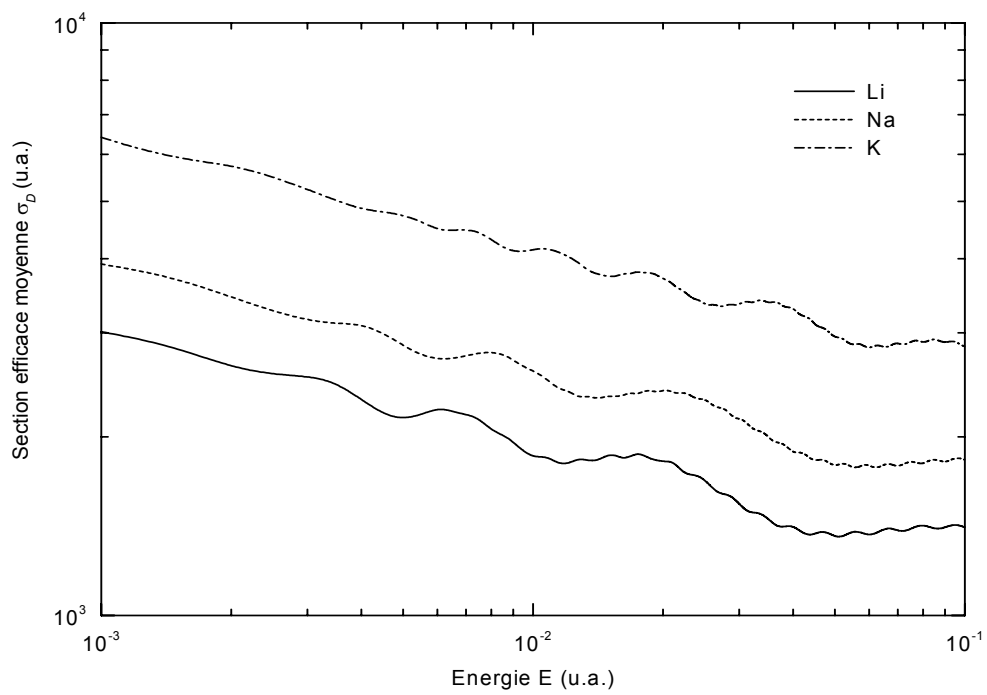


FIG. 4-6 – Section efficace de diffusion moyenne  $\sigma_D(E)$  en unités atomiques. Les effets de symétrie sont inclus.

Température $T$ (K)	Li		Na		K	
	(i)	(ii)	(i)	(ii)	(i)	(ii)
1000	0.0466	0.0466	0.0198	0.0196	0.0094	0.0094
1100	0.0498	0.0498	0.0211	0.0209	0.0100	0.0100
1200	0.0528	0.0529	0.0223	0.0222	0.0107	0.0106
1300	0.0557	0.0559	0.0235	0.0234	0.0113	0.0113
1400	0.0586	0.0588	0.0247	0.0246	0.0118	0.0119
1500	0.0615	0.0617	0.0259	0.0258	0.0124	0.0124
1600	0.0643	0.0645	0.0270	0.0270	0.0130	0.0130
1700	0.0670	0.0673	0.0281	0.0281	0.0135	0.0136
1800	0.0697	0.0700	0.0292	0.0292	0.0141	0.0141
1900	0.0724	0.0726	0.0303	0.0303	0.0146	0.0147
2000	0.0751	0.0753	0.0314	0.0314	0.0151	0.0152
2100	0.0777	0.0779	0.0324	0.0325	0.0157	0.0158
2200	0.0803	0.0804	0.0335	0.0335	0.0162	0.0163
2300	0.0829	0.0829	0.0345	0.0345	0.0167	0.0168
2400	0.0854	0.0854	0.0356	0.0356	0.0172	0.0173
2500	0.0880	0.0878	0.0366	0.0366	0.0177	0.0178
2600	0.0905	0.0903	0.0376	0.0375	0.0181	0.0183
2700	0.0929	0.0926	0.0386	0.0385	0.0186	0.0188
2800	0.0954	0.0950	0.0396	0.0395	0.0191	0.0193
2900	0.0979	0.0973	0.0406	0.0404	0.0196	0.0197
3000	0.1000	0.0996	0.0416	0.0414	0.0200	0.0202

TAB. 4.4 – Coefficient de self-diffusion  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) en fonction de la température  $T$  pour  $n_0 = 2.69 \times 10^{+25} \text{ m}^{-3}$  : colonne (i) calcul quantique ; colonne (ii) calcul avec l'équation (4.25). Les effets de symétrie sont inclus.

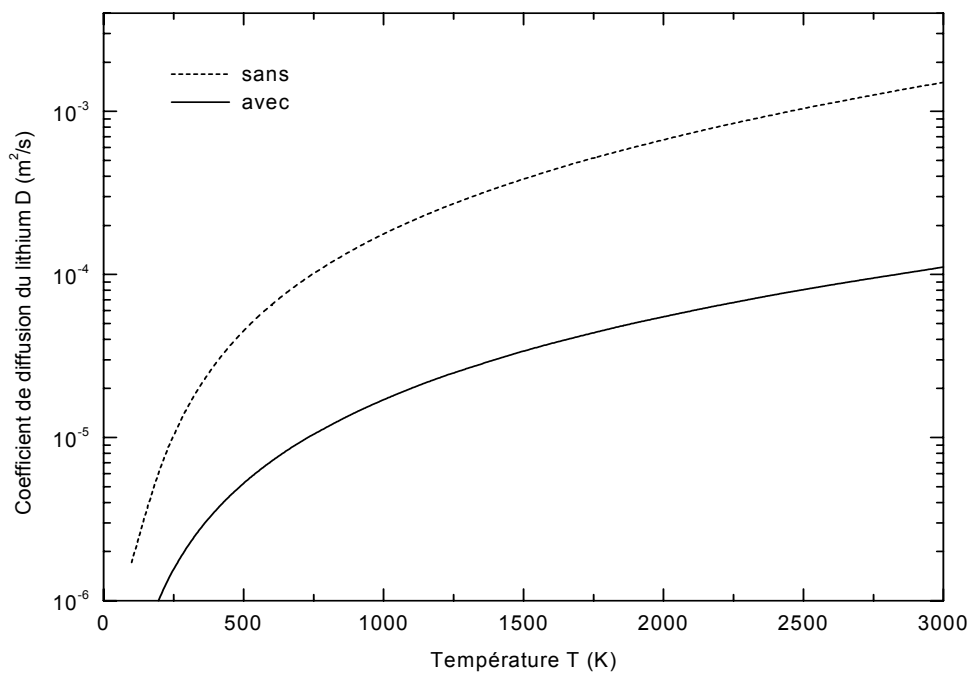


FIG. 4-7 – Coefficient de self-diffusion  $D(T)$  du lithium Li à la pression  $p_0 = 1.01$  bar. Les traits pleins/pointillés représentent les calculs avec/sans les effets de symétrie.

et  $\beta = 1/k_B T$ . L'allure de la courbe représentant la dérivée (4.23) est tracée sur Fig. 4-8 pour le domaine étendu de température  $10 \leq T \leq 3000$  K. On peut remarquer que, pour  $T \gtrsim 150$  K, les dérivées logarithmiques correspondant à Li, Na et K sont approximativement constantes et les courbes tendent vers une même limite ( $\sim 0.70$ ). Quand les effets de symétrie et de spin sont ignorés, on montre que cette limite a une valeur plus élevée ( $\sim 0.98$ ).

De ce fait, nous pouvons supposer que dans le domaine des hautes températures, où les interactions à courte distance (i.e. les forces répulsives exponentielles) dominent, le coefficient de diffusion  $D$  varie comme

$$D(T) \sim a \cdot T^b \quad (4.25)$$

où  $a$  et  $b$  sont deux constantes. Dans ce cas, nous pouvons nous attendre à ce que la relation

$$b \cong \frac{d(\log_{10} D)}{d(\log_{10} T)} \quad (4.26)$$

soit vérifiée.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 4-9, les coefficients de self-diffusion de Li, Na et K, pour  $T$  compris entre 100 K et 3000 K, sont représentés dans un système d'axes logarithmiques. Un lissage linéaire de chaque série de données engendre facilement les deux paramètres  $a$  et  $b$ , dont les valeurs sont données dans le Tableau 4.5. L'accord entre les valeurs de l'exposant  $b$  et la dérivée logarithmique de  $D$  est satisfaisant. Dans la colonne (ii) du Tableau 4.4 nous reproduisons quelques valeurs de  $D(T)$  calculées avec la formule (4.25). Elles concordent parfaitement avec celles générées par un calcul quantique direct et que nous reportons dans la colonne (i) du même Tableau.

### 4.2.3 Viscosité et conductivité thermique

Dans le cadre du modèle de Chapman-Enskog, à part quelques facteurs de correction, que Nieto de Castro *et al.* [78] ont prouvé négligeables, le coefficient de viscosité  $\eta$  d'un gaz pur monoatomique est déterminé par la formule [6, 21]

$$\eta = \frac{5}{16} (2\mu\pi k_B T)^{1/2} \frac{1}{\Omega^{(2,2)}(T)}. \quad (4.27)$$

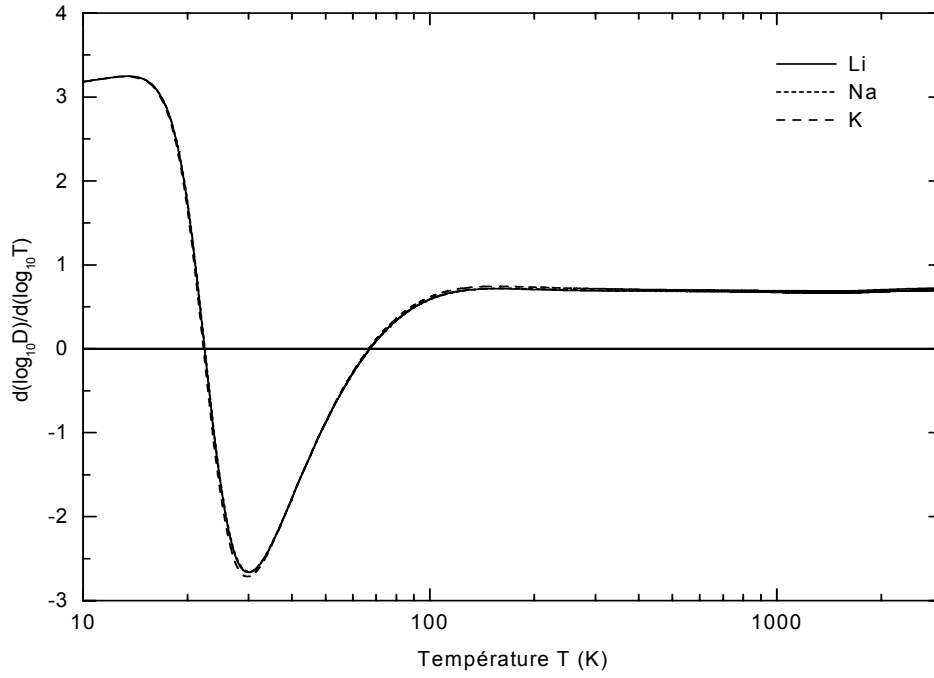


FIG. 4-8 – Dérivée logarithmique de  $D(T)$  pour le cas de Li, Na et K en fonction de la température  $T$ .

Paramètres	Li	Na	K
$a$ ( $\times 10^{-8}$ )	3.911	1.774	0.7443
$b$	0.692	0.681	0.700
$\frac{d(\log_{10} D)}{d(\log_{10} T)}$	0.699	0.684	0.695

TAB. 4.5 – Paramètres de lissage du coefficient de self-diffusion  $D$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) à haute température  $T$ .

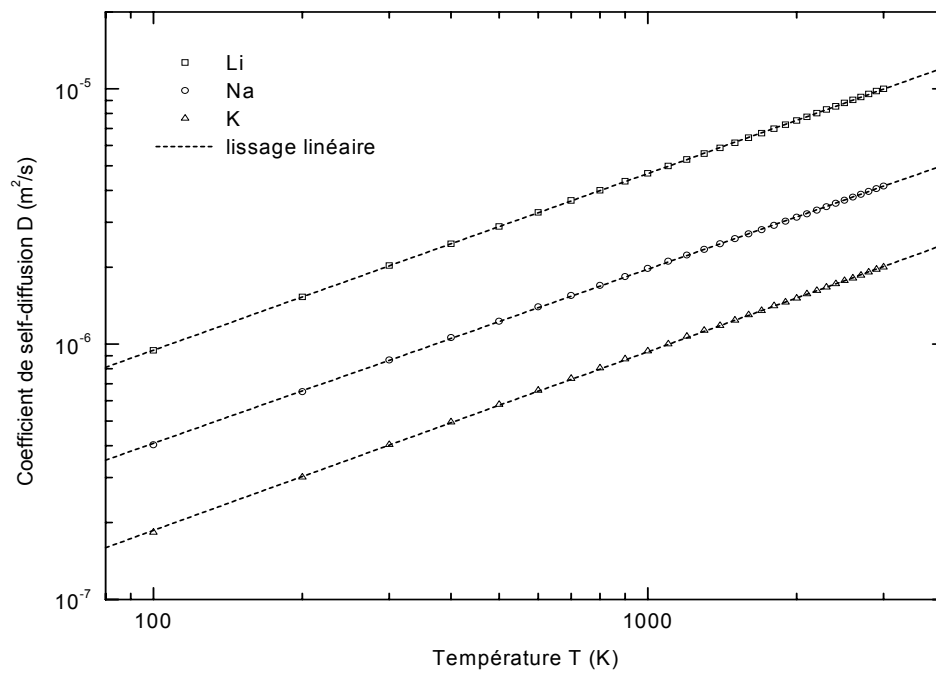


FIG. 4-9 – Coefficient de self-diffusion  $D$  du Li, Na et K à la densité constante  $n_0 = 2.69 \times 10^{+25} \text{ m}^{-3}$  en fonction de la température  $T$ , effets de symétrie inclus.

L'intégrale de collision  $\Omega^{(2,2)}$  et le moment du second ordre de la section efficace élastique  $\sigma^{(2)}$ , tous deux définis dans les équations (4.6) et (4.1), sont maintenant exprimés comme

$$\Omega^{(2,2)}(T) = \frac{1}{4(k_B T)^4} \int_0^\infty E^3 \sigma_V(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \quad (4.28)$$

$$\sigma_V(E) = 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos^2 \theta) I(\theta) \sin \theta d\theta \quad (4.29)$$

où on rappelle que  $\sigma^{(2)}(E) = \frac{3}{2}\sigma_V(E)$  et, pour les interactions singulet et triplet,

$$\sigma_V^{(s,t)}(E) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\text{tout } l} \frac{(l+1)(l+2)}{2l+3} \sin^2\left(\eta_{l+2}^{(s,t)} - \eta_l^{(s,t)}\right). \quad (4.30)$$

Les sections efficaces symétrique et antisymétrique effectives dans la viscosité d'un gaz pur sont données par les équations (4.6) et (4.8). Pour les deux états moléculaires singulet et triplet, elles peuvent être écrites comme

$$\sigma_V^{(S)}(E) = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l \text{ pair}} \frac{(l+1)(l+2)}{2l+3} \sin^2\left(\eta_{l+2}^{(s,t)} - \eta_l^{(s,t)}\right) \quad (4.31)$$

$$\sigma_V^{(A)}(E) = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l \text{ impair}} \frac{(l+1)(l+2)}{2l+3} \sin^2\left(\eta_{l+2}^{(s,t)} - \eta_l^{(s,t)}\right). \quad (4.32)$$

Exception faite pour les basses températures, les calculs montrent que les effets de symétrie peuvent être ignorés et que les sections efficaces sont, dans ce cas, données par la sommation (4.30) sur tous les  $l$ .

Examinons maintenant les résultats que nous avons obtenus pour des vapeurs pures de lithium, de sodium et de potassium. Mais avant, il importe de signaler que pour ces systèmes et à des températures de 2000 K environ, les coefficients de viscosité sont altérés par la présence dans le gaz d'atomes excités et d'ions positifs. Dans un tel cas, la formule (4.27) n'est plus valable et le modèle doit donc être reformulé pour des mélanges binaires ou multicomposés [6].

## A. Résultats

Les sections efficaces de viscosité singulet et triplet  $\sigma_V^{(s,t)}(E)$  pour les trois systèmes métaux alcalins dans leurs états fondamentaux sont représentées en fonction de l'énergie dans les Figures 4-10 et 4-11, respectivement. La section efficace de viscosité totale est calculée à l'aide de

l'équation (3.51) et ses valeurs sont regroupées pour le lithium, le sodium et le potassium dans le Tableau 4.6.

Comme nous l'avons fait précédemment avec la diffusion, nous utilisons ici la même méthode pour calculer la section efficace de viscosité moyenne, en l'occurrence  $\bar{\sigma}_V(T) = 2\Omega^{(2,2)}(T)$ , en évaluant la surface approchée sous la courbe de l'intégrant approprié qui apparaît dans Eq. (4.28). Nous comparons dans la Figure 4-12 nos résultats relatifs aux Li, Na et K du rapport  $\bar{\sigma}_V/2\pi$ , donné en  $\text{Å}^2$ , avec quelques données publiées dans Réfs. [76, 78, 83] pour Li, dans Réfs. [77, 78, 84] pour Na et dans Réfs. [78, 85] pour K. Pour illustrer numériquement la section efficace de viscosité moyenne, nous présentons dans le Tableau 4.7 nos valeurs de  $\bar{\sigma}_V/2\pi$  ( $\text{Å}^2$ ) du lithium et du potassium. Nous les comparons ensuite avec les résultats théoriques de [84, 86] et expérimentaux de [83, 87]. Malgré la nature différente et variée des potentiels adoptés par les auteurs de ces références, il y a généralement un accord satisfaisant avec nos résultats.

Le coefficient de viscosité  $\eta$  est évalué à chaque température à l'aide de l'équation (4.27). Dans le Tableau 4.8, nous reportons, à des températures comprises entre 1000 K et 3000 K, une comparaison des valeurs résultant du coefficient de viscosité  $\eta$  du lithium avec celles des calculs précédents [76, 78, 83, 84, 88]. A n'importe quelle température, les coefficients ne s'écartent guère à plus de 5.4 %. Les valeurs  $\eta(T)$  du sodium avec des résultats calculés auparavant [77, 78, 84, 88, 89] sont comparées dans le Tableau 4.9. L'accord est généralement bon et ne dépasse en aucun cas une différence de 8.4 %. Pour les vapeurs de potassium, nous présentons dans le Tableau 4.10 divers calculs de  $\eta(T)$  [78, 89, 90]. Nous confirmons l'exactitude des valeurs précédentes, les écarts ne dépassant pas 5.6 % à n'importe quelle température. Des valeurs additionnelles de  $\eta$  que nous avons obtenues pour Li, Na et K à des températures inférieures à 1000 K sont données dans le Tableau 4.11. La Figure 4-13 montre pour les trois métaux alcalins la variation du coefficient de viscosité  $\eta(T)$  avec la température. Elle montre également une comparaison avec les valeurs estimées par plusieurs autres auteurs [78, 83, 84, 88, 89, 90]. En comparant nos résultats avec ceux de la référence [78], nous trouvons que, contrairement aux cas du sodium et du potassium, les valeurs de  $\eta$  dans [78] sont plus petites que les nôtres pour le lithium.

Notons enfin que la viscosité des gaz croît dans tous les cas avec la température. Cette propriété qualitative est particulièrement intéressante, car la viscosité des liquides est observée

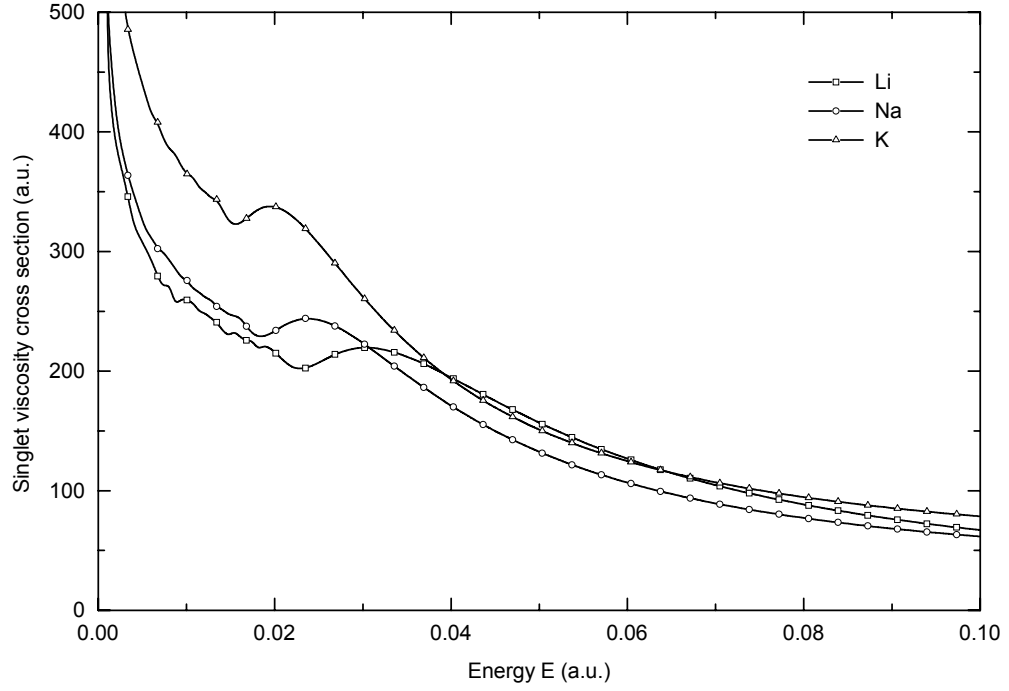


FIG. 4-10 – Section efficace de viscosité  $\sigma_V$  pour Li, Na et K en fonction de l'énergie  $E$  (u.a.) dans le cas d'interactions de type singulet.

variant exactement dans la direction opposée.

## B. Conductivité thermique

Pour un gaz pur composé d'atomes sans structure interne, le coefficient de la conductivité thermique  $\lambda$  est relié au coefficient de viscosité  $\eta$  et est défini par [6]

$$\lambda = \frac{5}{4} \frac{C_v}{\mu} \eta \quad (4.33)$$

où  $C_v$  est la chaleur spécifique par atome, prise égale à  $3k_B/2$  pour les gaz monoatomiques [6].

Si  $M = m_X/N_A$  désigne la masse atomique, la relation ci-dessus devient

$$\lambda = \frac{15}{4} \frac{R}{m_X} \eta \quad (4.34)$$

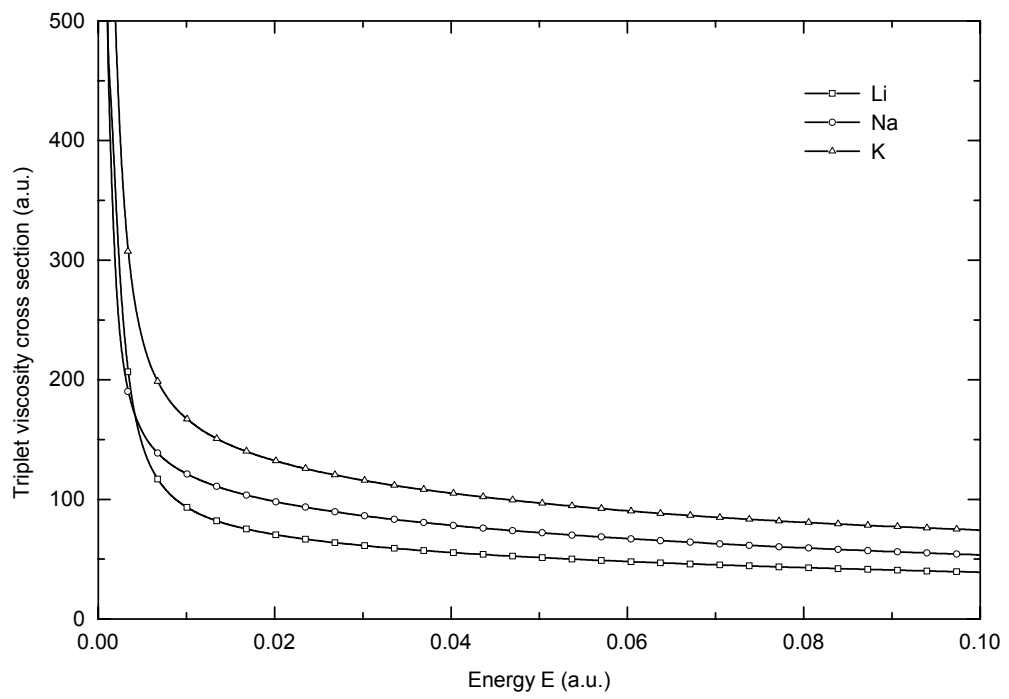


FIG. 4-11 – Section efficace de viscosité  $\sigma_V$  pour Li, Na et K en fonction de l'énergie  $E$  (u.a.) dans le cas d'interactions de type triplet.

Energie $E$ (u.a.)	Li	Na	K
0.0020	355.77	308.10	498.06
0.0067	157.50	179.69	250.87
0.0114	128.39	153.96	208.00
0.0161	114.32	139.84	187.41
0.0208	104.79	132.08	181.86
0.0255	100.92	128.74	167.30
0.0302	100.82	120.23	151.90
0.0349	96.80	110.80	138.72
0.0396	90.90	102.18	128.00
0.0443	84.71	94.75	119.23
0.0490	78.91	88.44	111.94
0.0537	73.71	83.09	105.80
0.0584	69.13	78.50	100.58
0.0631	65.13	74.55	96.10
0.0678	61.62	71.10	92.23
0.0725	58.54	68.06	88.86
0.0772	55.82	65.37	85.89
0.0819	53.39	62.95	83.26
0.0866	51.22	60.77	80.91
0.0913	49.27	58.80	78.80
0.0960	47.50	56.99	76.89
0.1000	46.10	55.56	75.40

TAB. 4.6 – Variation avec l'énergie  $E$  de la section efficace de viscosité totale  $\sigma_V$  (u.a.) pour les cas du Li, Na et K.

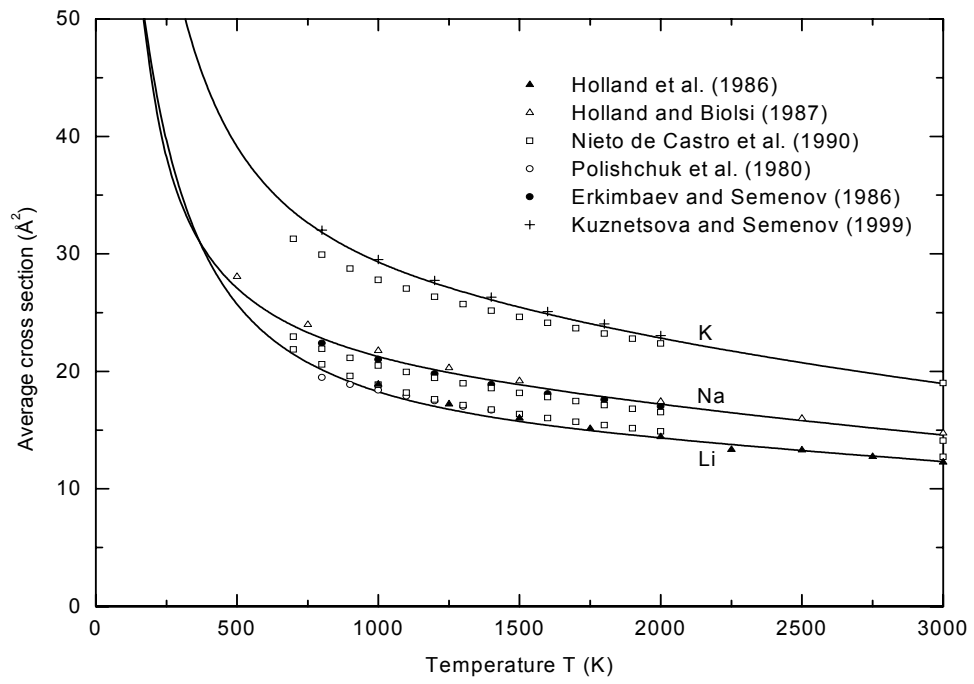


FIG. 4-12 – Variation de la section efficace de viscosité moyenne  $\bar{\sigma}_V/2\pi$ , en  $\text{Å}^2$ , avec la température. Les traits pleins représentent nos calculs.

Température $T$ (K)	Li				K	
	Ce calcul	[84]	[86]	[87] <sup>†</sup>	Ce calcul	[83] <sup>†</sup>
800	20.09		20.20		31.77	30.3
900	19.07				30.40	28.7
1000	18.25	18.0	18.3	15.3	29.28	27.2
1100	17.58	17.3		14.6	28.32	26.0
1200	17.01	16.8	17.1	13.8	27.49	24.9
1300	16.53	16.4		13.1	26.75	23.9
1400	16.11	16.0	16.2	12.3	26.07	23.1
1500	15.74	15.6			25.45	22.3
1600	15.41	15.3	15.5		24.87	
1800	14.83	14.8	14.9		23.80	
2000	14.33	14.5	14.4		22.83	

TAB. 4.7 – Section efficace de viscosité moyenne  $\bar{\sigma}_V/2\pi$  en  $\text{Å}^2$ . Les données des références marquées avec <sup>†</sup> sont expérimentales.

Température $T$ (K)	Li					
	Ce calcul	[76]	[78]	[83]	[84]	[88]
1000	123	117.7	118.0	122	124	127
1200	144		138.5	141	145	149
1400	164		157.5	159	164	170
1600	184		175.8	176	184	189
1800	202		193.7	192	202	208
2000	221	218.3	211.4	209	217	226
2200	239					
2400	257					
2600	276					
2800	295					
3000	314	314.5	303.2			

TAB. 4.8 – Coefficient de viscosité  $\eta$  d'un gaz atomique de lithium en micropoise.

Température $T$ (K)	Na					
	Ce calcul	[77]	[78]	[84]	[88]	[89]
1000	190	186.1	197.9	193	206	204
1200	220		228.6	224	238	237
1400	249		258.5	253	268	266
1600	277		288.1	283	297	297
1800	305		317.4	308	325	
2000	333	328.5	344.7	337	352	
2200	361					
2400	390					
2600	419					
2800	450					
3000	481	475.9	498.0			

TAB. 4.9 – Coefficient de viscosité  $\eta$  d'un gaz atomique de sodium en micropoise.

Température $T$ (K)	K			
	Ce calcul	[78]	[89]	[90]
1000	180	190.0	185	179
1200	210	220.1	214	208
1400	239	248.9	241	237
1600	268	277.2	265	266
1800	297	305.4		295
2000	326	333.9		324
2200	356			
2400	386			
2600	417			
2800	449			
3000	481	482.2		

TAB. 4.10 – Coefficient de viscosité  $\eta$  d'un gaz atomique de potassium en micropoise.

Température $T$ (K)	Li	Na	K
100	11.1	19.5	18.2
200	22.7	43.2	37.2
400	48.6	86.6	76.7
600	74.9	125	114
800	99.5	159	148
1000	123	190	180

TAB. 4.11 – Coefficient de viscosité  $\eta$  en micropoise.

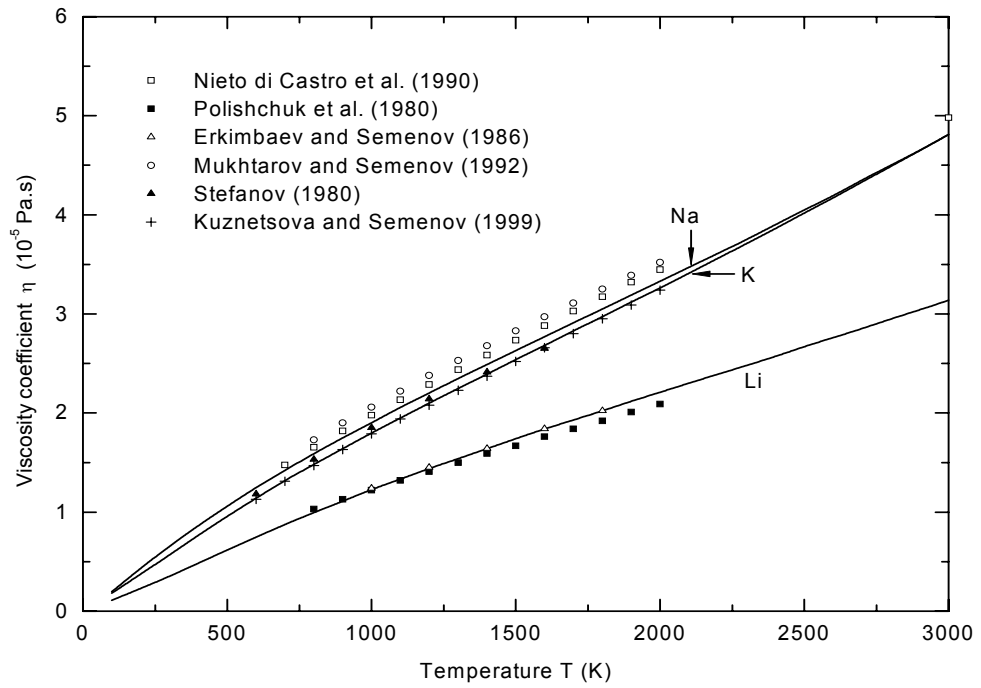


FIG. 4-13 – Coefficient de viscosité  $\eta$  du Li, Na et K en fonction de la température  $T$ .

$T$ (K)	Li			Na			K		
	Ce calcul	[78]	[88]	Ce calcul	[78]	[88]	Ce calcul	[89]	[90]
200	10.2			5.85			2.97		
400	21.8			11.7			6.12		
600	33.6			16.9			9.10	9.45	9.04
800	44.7	43.41	46.7	21.5	22.47	23.4	11.8	12.2	11.8
1000	55.0	53.03	57.3	25.8	26.88	27.9	14.4	14.8	14.2
1200	64.7	62.29	67.1	29.9	31.05	32.2	16.7	17.1	16.6
1400	73.8	70.81	76.3	33.7	35.11	36.4	19.1	19.2	18.9
1600	82.5	79.05	85.1	37.5	39.13	40.3	21.4	21.2	21.2
1800	90.9	87.09	93.5	41.3	43.10	44.2	23.7		23.6
2000	99.1	95.06	101.7	45.1	47.05	47.9	26.0		26.0

TAB. 4.12 – Coefficient de conductivité thermique  $\lambda$  en  $10^{-3}$  W·m $^{-1}$ ·K $^{-1}$ .

où  $m_X$  est le poids atomique de l'atome X considéré ( $m_{\text{Li}} = 6.941$  g·mol $^{-1}$ ,  $m_{\text{Na}} = 22.989768$  g·mol $^{-1}$  et  $m_{\text{K}} = 39.0983$  g·mol $^{-1}$ ),  $N_A = 6.022142 \times 10^{+23}$  mol $^{-1}$  est le nombre constant d'Avogadro et  $R = 8.314472$  J·mol $^{-1}$ ·K $^{-1}$  est la constante molaire des gaz [49].

L'équation (4.34) conduit au coefficient de la conductivité thermique. Les valeurs numériques que nous avons obtenues de  $\lambda$  en  $10^{-3}$  W·m $^{-1}$ ·K $^{-1}$  sont indiquées dans le Tableau 4.12. Elles sont aussi comparées avec les résultats des références [78] et [88] pour Li et Na et avec ceux des Réfs. [89] et [90] pour K.

### C. Dépendance avec la température

Comme nous l'avons vu avec la diffusion, la dérivée logarithmique du coefficient de viscosité  $\eta(T)$ , trouvée égale analytiquement à

$$\frac{d(\log_{10} \eta)}{d(\log_{10} T)} = \frac{9}{2} - \frac{\int_0^{\infty} \beta E^4 \sigma_V(E) e^{-\beta E} dE}{\int_0^{\infty} E^3 \sigma_V(E) e^{-\beta E} dE}, \quad (4.35)$$

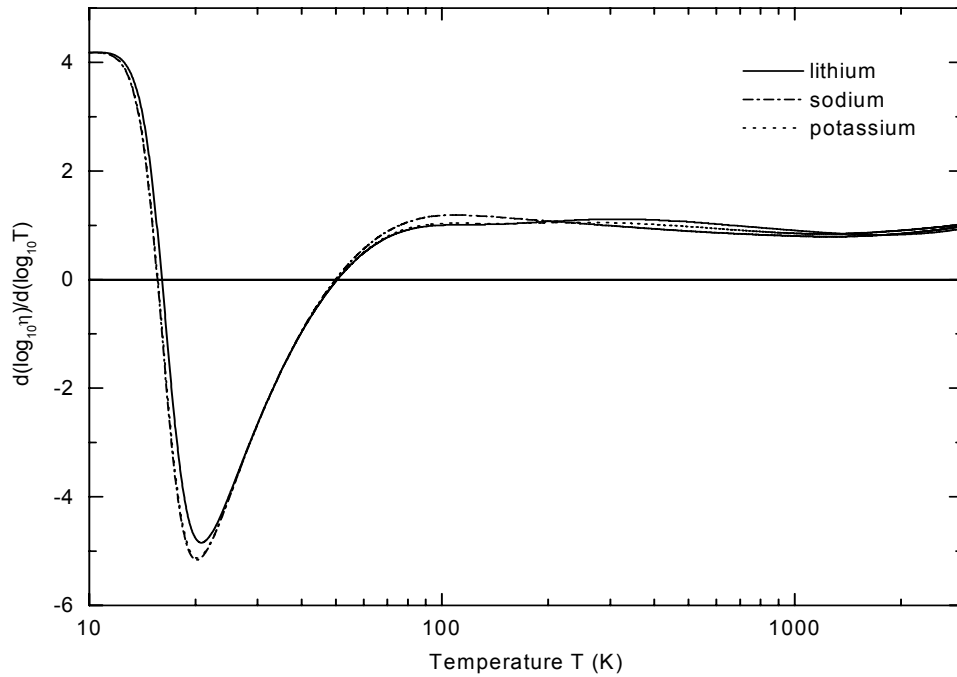


FIG. 4-14 – Dérivée logarithmique de  $\eta(T)$  pour le cas du Li, Na et K.

avec  $\beta = 1/k_B T$ , montre sur la Figure 4-14 qu'à haute température, bien que moins stable que celle de la diffusion, elle est approximativement constante et vaut environ 0.90.

Les valeurs numériques de  $\eta$  dans les Tableaux ci-dessus peuvent être reproduites par une formule simple de type  $\eta(T) = AT^\alpha$ . Si  $T$  est en kelvin et  $\eta$  en micropoise (1 P = 0.1 Pa·s), nous obtenons  $A = 0.314$  et  $\alpha = 0.863$  pour le lithium,  $A = 0.624$  et  $\alpha = 0.827$  pour le sodium et  $A = 0.400$  et  $\alpha = 0.883$  pour le potassium. Par ailleurs, les coefficients de conductivité thermique peuvent être directement obtenus en utilisant l'expression  $\lambda(T) = BT^\alpha$ . Si  $T$  est toujours en kelvin et  $\lambda$  en  $10^{-3} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , nous trouvons  $B = 0.1398$  pour le lithium,  $B = 0.0846$  pour le sodium et  $B = 0.0320$  pour le potassium. La Figure 4-15 montre la variation du coefficient de viscosité  $\eta$  avec la température. Nous montrons également sur la même Figure le lissage linéaire de chaque série de données.

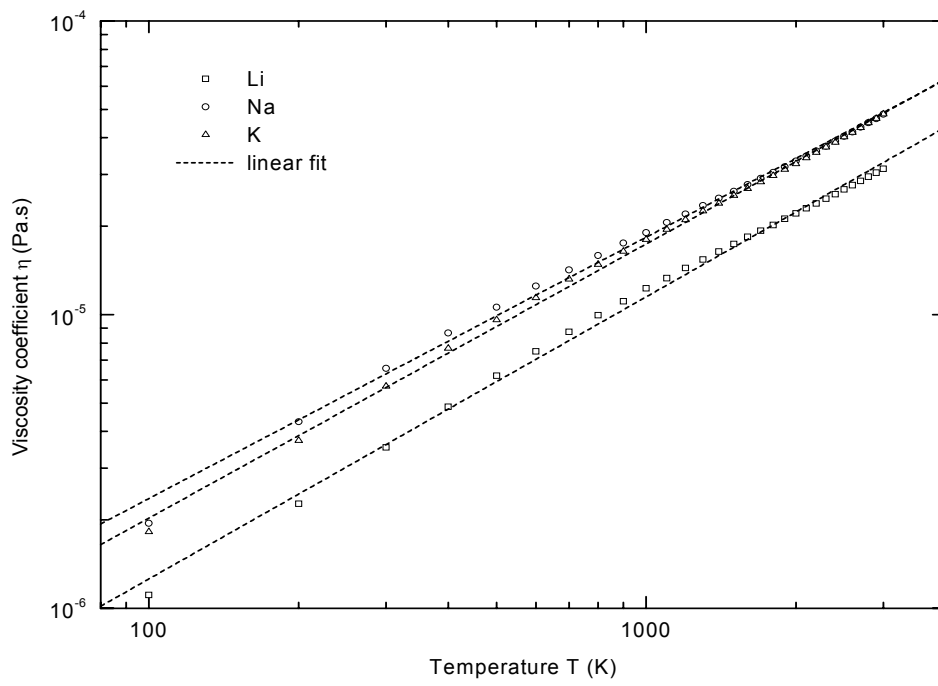


FIG. 4-15 – Lissage linéaire des coefficients de viscosité relatifs aux vapeurs monoatomiques du Li, Na et K.

### 4.3 Cas d'atomes similaires

Dans cette Section, nous nous attacherons à discuter le cas des vapeurs du sodium seulement. Toute notre attention sera particulièrement fixée sur le coefficient de diffusion des atomes excités  $\text{Na}(^2P)$  dans un gaz de sodium de densité  $n$  et à la température  $T$ . Les atomes en interaction sont par conséquent *similaires* mais pas identiques.

Nous admettons pour la collision  $\text{Na}(^2S) + \text{Na}(^2P)$  que les sections efficaces symétrique et antisymétrique sont égales, i.e.  $\sigma_D^{(S)} = \sigma_D^{(A)}$  [2]. Loin des basses températures, la section efficace est alors la moyenne pondérée de [2, 91]

$$\sigma_D^{(m)} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\text{tout } l} (l+1) \sin^2 \left[ \eta_l^{(m)g} - \eta_l^{(m)u} \right] \quad (4.36)$$

où  $(m)$  est l'un des états moléculaires possibles  $(m) = \{^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+, ^1\Pi, ^3\Pi\}$  et les indices  $g$  et  $u$  dénotent les symétries moléculaires. Rappelons que, pour calculer convenablement la section efficace totale effective dans la diffusion, Eq. (3.50) est applicable.

Le Tableau 4.13 montre pour plusieurs énergies les sections efficaces de diffusion  $\Sigma$  et  $\Pi$  dans les deux multiplicités singulet et triplet. Nous illustrons également sur Fig. 4-16 la variation avec l'énergie  $E$  de la section efficace de diffusion pondérée  $\sigma_D$  des atomes excités  $\text{Na}(^2P)$  diffusant dans leur gaz parent  $\text{Na}(^2S)$ . Comme nous pouvons le constater sur cette Figure, dans des échelles logarithmiques, il y a une dépendance linéaire de  $\sigma_D$  avec  $E$ . De là, il est possible de supposer que  $\sigma_D$  a la forme analytique  $\sigma_D(E) = AE^{-\alpha}$ . Le lissage de nos données génère facilement les constantes  $A = 16577.16$  et  $\alpha \simeq 0.500$ , toutes deux en unités atomiques. Si  $E$  est toujours en u.a., nous avons la relation [73]

$$\sigma_D(E) \simeq \frac{4.642 \times 10^{-13}}{\sqrt{E}} \text{ cm}^2. \quad (4.37)$$

Par ailleurs, sachant que la densité des atomes excités est généralement faible, donc négligeable devant la densité des atomes dans l'état fondamental, les équations (4.9) et (4.10) sont appliquées pour obtenir le coefficient de diffusion  $D$  en fonction de la température  $T$ . La section

efficace de diffusion moyenne (4.10) sur la distribution de Maxwell s'écrit maintenant

$$\bar{\sigma}_D(T) \simeq \frac{A}{2(k_B T)^3} \int_0^\infty E^{2-\alpha} \exp(-E/k_B T) dE. \quad (4.38)$$

En utilisant l'intégrale spéciale

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{\Gamma(n+1)}{a^{n+1}} \quad (4.39)$$

et la formule de la fonction gamma [25]

$$\Gamma(m + \frac{1}{2}) = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2m-1)}{2^m} \sqrt{\pi}, \quad (4.40)$$

avec  $m = 1, 2, 3, \dots$ , nous obtenons sans peine à partir de l'équation (4.38) la formule

$$\bar{\sigma}_D(T) \simeq \frac{3A}{8} \left( \frac{\pi}{k_B T} \right)^{1/2}. \quad (4.41)$$

De l'équation (4.11), le coefficient de diffusion est donc

$$D(T) \simeq \frac{k_B T}{A\sqrt{2\mu} n}. \quad (4.42)$$

Si  $n$  est donné en  $\text{cm}^{-3}$ , ce coefficient devient [73]

$$D(T) \simeq 7.290 \times 10^{12} \frac{T}{n} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.43)$$

où  $T$  étant en kelvin.

## 4.4 Calcul semi-classique

Lorsque les valeurs du moment angulaire  $l$  deviennent assez importantes, le mouvement des atomes en collision peut être considéré comme *semi-classique* [20]. Les déphasages  $\eta_l$ , comme nous l'avons déjà vu au Chapitre 2, sont ainsi déterminés par l'intégrale de Massey-Mohr (2.84),

Sections efficaces de diffusion $\sigma_D$ ( $\times 10^6$ a.u.)					
Energie $E$ (u.a.)	$^1\Sigma^+$	$^1\Pi$	$^3\Sigma^+$	$^3\Pi$	Moyenne
$10^{-6.5}$	44.80	21.98	44.82	22.07	29.65
$10^{-5.5}$	14.15	6.952	14.14	6.957	9.351
$10^{-4.5}$	4.470	2.201	4.435	2.202	2.949
$10^{-3.5}$	0.141	0.696	0.141	0.691	0.931
$10^{-2.5}$	0.456	0.221	0.456	0.221	0.299

TAB. 4.13 – Section efficace de diffusion de  $\text{Na}(3s)\text{--}\text{Na}(3p)$  en fonction de l'énergie  $E$ .

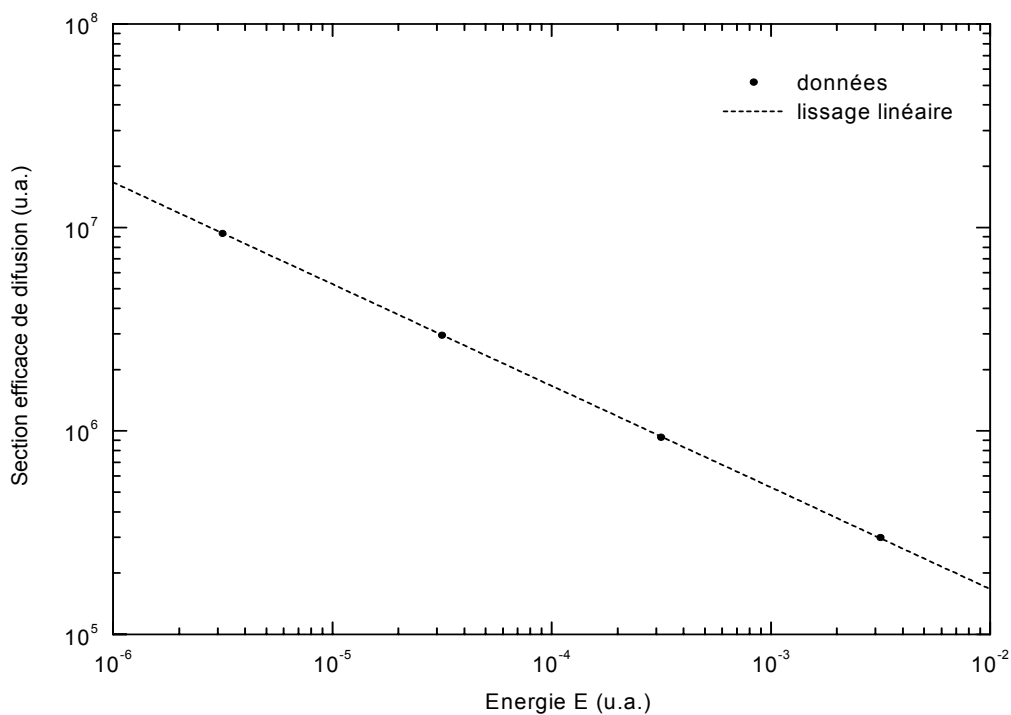


FIG. 4-16 – Section efficace de diffusion totale d'atomes  $\text{Na}(^2P)$  diffusant dans un gaz  $\text{Na}(^2S)$ . Le trait en pointillé représente le lissage linéaire des données calculées.

c'est-à-dire,

$$\eta_l \approx -\frac{\mu}{\hbar^2} \int_{R_0}^{\infty} \frac{V(R)}{\left[ k^2 - (l + 1/2)^2 / R^2 \right]^{1/2}} dR. \quad (4.44)$$

Rappelons que  $V(R)$  est le potentiel de diffusion et que  $kR_0 = l + 1/2$ . Si nous supposons que  $V(R)$  décroît pour les grandes distances de séparation comme  $1/R^n$ , avec  $n > 2$ , l'intégrale (4.44) converge et les déphasages sont dans ce cas finis et prennent leurs formes asymptotiques (3.48) et (3.49). On peut aussi montrer que, dans les mêmes conditions et pour de grandes valeurs de  $l$ , la valeur absolue  $|\eta_l|$  est très petite. En d'autres termes, les déphasages  $\eta_l$  sont très faibles pour  $l$  plus grand qu'une certaine valeur  $L$  et sont importants pour  $l < L$ .

Dans ce qui suit, nous allons appliquer ce traitement semi-classique au calcul de diverses sections efficaces en corrélation avec des atomes métaux alcalins excités se déplaçant dans leur gaz parent. Comme nous allons le voir plus loin, des formules approchées simples et fiables des sections efficaces de la diffusion des atomes par un centre d'interaction peuvent être développées et qui auront donc la possibilité de fournir des estimations utiles pour les autres atomes métaux alcalins [73].

Toutes les sections efficaces que nous avons utilisées jusque là peuvent être réécrites sous la forme

$$\sigma = A(k) \sum_l \sigma_l. \quad (4.45)$$

Les sections efficaces qui nous intéressent plus particulièrement dans ce paragraphe sont reportées dans leurs formes générales dans le Tableau 4.14. Celles qui figurent dans les deux dernières lignes, à savoir  $\sigma_w$  et  $\sigma_s$ , concernent les phénomènes d'*élargissements collisionnels* qui seront traités en détail dans le prochain Chapitre.

En adoptant les procédures décrites par Landau et Lifshitz [20] et par Mott et Massey [21], examinons les caractéristiques générales de la méthode de calcul à travers le cas de la section efficace élastique.

Section efficace $\sigma = A(k)\sum_l \sigma_l$	Coefficient $A(k)$	Section efficace partielle $\sigma_l$
Totale élastique $\sigma_{\text{tot}}$	$\frac{4\pi}{k^2}$	$(2l + 1) \sin^2 \eta_l$
Diffusion $\sigma_D$	$\frac{4\pi}{k^2}$	$(l + 1) \sin^2 (\eta_{l+1} - \eta_l)$
Transfert d'excitation $\sigma_{\text{tr}}$	$\frac{\pi}{k^2}$	$(2l + 1) \sin^2 (\eta_l^g - \eta_l^u)$
Largeur de raie $\sigma_w$	$\frac{4\pi}{k^2}$	$(2l + 1) \sin^2 (\eta_l^{\text{ex}} - \eta_l^{\text{gr}})$
Déplacement de raie $\sigma_s$	$\frac{\pi}{k^2}$	$(2l + 1) \sin [2 (\eta_l^{\text{ex}} - \eta_l^{\text{gr}})]$

TAB. 4.14 – Forme générale de toutes les sections efficaces utilisées dans ce travail.

#### 4.4.1 La méthode approximative

Pour un état moléculaire ( $m$ ), le long duquel un atome excité approche un autre atome dans un état fondamental, nous avons déjà défini la section efficace élastique comme

$$\sigma_{\text{tot}}^{(m)} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l^{(m)} \quad (4.46)$$

où les sections efficaces partielles  $\sigma_l^{(m)} = (2l + 1) \sin^2 \eta_l^{(m)}$ . Puisque les valeurs de  $l$  sont très grandes, nous pouvons remplacer la sommation sur  $l$  par une intégration

$$\sigma_{\text{tot}}^{(m)} \approx \frac{4\pi}{k^2} \int_0^{\infty} \sigma_l^{(m)} dl \quad (4.47)$$

et puis la scinder en deux parties à une valeur donnée  $l = L$  du moment cinétique orbital. Il vient

$$\sigma_{\text{tot}}^{(m)} \approx \frac{4\pi}{k^2} \int_0^L 2l \sin^2 \eta_l^{(m)} dl + \frac{4\pi}{k^2} \int_L^{\infty} 2l \sin^2 \eta_l^{(m)} dl \quad (4.48)$$

où l'approximation  $2l + 1 \simeq 2l$  a été utilisée. La première intégrale figurant dans le membre de droite de l'équation (4.48) correspond à  $l < L$  où, comme mentionné plus haut,  $\eta_l^{(m)}$  est grand. De ce fait,  $\sin^2 \eta_l^{(m)}$  oscille rapidement et peut donc être remplacé par sa valeur moyenne d'un demi. Dans la deuxième intégrale, puisque  $l > L$  et le déphasage est faible, nous pouvons

appliquer l'approximation  $\sin \eta_l^{(m)} \approx \eta_l^{(m)}$ . Par conséquent,

$$\sigma_{\text{tot}}^{(m)} \simeq \frac{2\pi}{k^2} L^2 + \frac{4\pi}{k^2} \int_L^\infty 2l \left[ \eta_l^{(m)} \right]^2 dl. \quad (4.49)$$

Pour les grandes valeurs de  $l$ , la collision  $\text{Na}(3s) + \text{Na}(3p)$  est caractérisée par le déphasage asymptotique  $\eta_l^{(m)} = \eta_l^{\text{ex}}$  donné par Eq. (3.49)

$$\eta_l^{(m)} = \mu C_3^{(m)} \frac{k}{l^2}. \quad (4.50)$$

Par substitution de cette expression du déphasage dans l'équation (4.49), nous obtenons pour la collision excité-fondamental

$$\sigma_{\text{tot}}^{(m)} \simeq \frac{2\pi}{k^2} L^2 + \pi \left[ 2\mu C_3^{(m)} \right]^2 \frac{1}{L^2}. \quad (4.51)$$

Il reste maintenant le choix du paramètre de coupure  $L$ . A vrai dire, la section efficace ci-dessus (4.51) n'est pas trop sensible à ce choix, qui est en quelque sorte arbitraire. Nous avons admis que pour  $l < L$ , la valeur moyenne de  $\sin^2 \eta_l^{(m)}$  est égale à  $1/2$ . Par conséquent, il est possible d'écrire en  $l = L$

$$\left| \eta_L^{(m)} \right| \simeq \frac{\pi}{4} = 0.785398. \quad (4.52)$$

Il s'ensuit de la relation (4.50)

$$L^2 = \frac{4\mu}{\pi} \left| C_3^{(m)} \right| k. \quad (4.53)$$

En remplaçant cette valeur de  $L$  dans l'expression (4.51), nous obtenons facilement

$$\sigma_{\text{tot}}^{(m)} \simeq 4 \left( 1 + \frac{\pi^2}{8} \right) \left| C_3^{(m)} \right| \left( \frac{2\mu}{E} \right)^{1/2}. \quad (4.54)$$

La moyenne statistiquement pondérée de la section efficace totale élastique est calculée en utilisant Eq. (3.50). La dépendance directe de cette formule approchée du coefficient de dispersion  $C_3$  montre clairement l'importance des forces de longue distance dans la détermination de la section efficace totale.

Illustrons cette procédure semi-classique et approximative via un exemple particulier. La Figure 4-17 représente l'allure des variations de la section efficace élastique partielle  $\sigma_l^{(m)}$  de

l'état moléculaire  $\text{Na}_2$  excité ( $m$ ) =  $\{^3\Pi_g\}$  pour l'énergie  $E = 10^{-5.5}$  u.a. Le graphe montre également la forme asymptotique de la section efficace élastique partielle, qui est tout simplement l'intégrant qui apparaît dans le second terme de l'équation (4.49). Le calcul de  $L$  à partir de l'équation (4.53) donne le résultat  $L \simeq 245$ , que l'on peut facilement vérifier sur la même Figure.

Il est important de noter que, au lieu du choix (4.52), nous pouvons égaler la section efficace partielle correspondant à  $l < L$  à celle correspondant à  $l > L$  en  $l = L$ . Il ressort

$$\sigma_L \simeq 2L \left[ \eta_L^{(m)} \right]^2 \simeq L \quad (4.55)$$

qui conduit à

$$\left| \eta_L^{(m)} \right| \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707107. \quad (4.56)$$

On peut aisément montrer que le résultat (4.54) obtenu avec cette condition (4.56) n'est pas trop différent de celui qu'on trouve lorsqu'on applique  $\left| \eta_L^{(m)} \right| \simeq \pi/4$ .

De plus amples détails sur cette méthode approximative sont fournis ci-dessous pour la diffusion d'atomes excités dans un gaz parent et dans le Chapitre suivant pour les propriétés radiatives.

#### 4.4.2 Diffusion d'atomes excités de sodium

Lorsqu'il y a collision entre deux atomes similaires, la section efficace  $\sigma_D$  effective dans la diffusion est déterminée par Eq. (4.36). Si les atomes interagissent entre eux le long de l'un des états moléculaires ( $m$ ), la section efficace  $\sigma_D^{(m)}$  a dans ce cas la forme

$$\sigma_D^{(m)} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (l+1) \sin^2 (\eta_l^g - \eta_{l+1}^u) \quad (4.57)$$

où  $g$  et  $u$  désignent les symétries moléculaires. La section efficace de diffusion totale est la moyenne calculée grâce à l'équation (3.50).

Comme nous l'avons fait dans la Section précédente, puisque  $l$  est grand, nous pouvons assimiler la sommation sur  $l$  dans l'équation ci-dessus à une intégrale et puis séparer le domaine

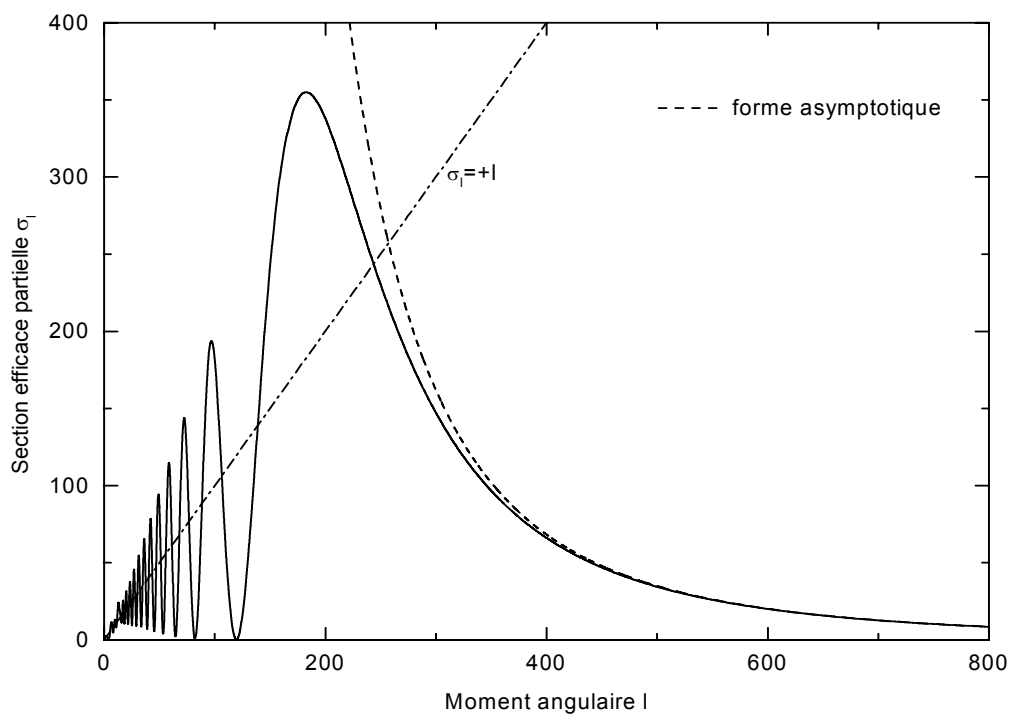


FIG. 4-17 – Section efficace élastique partielle de l'état  ${}^3\Pi_g$  à l'énergie  $E = 10^{-5.5}$  u.a.

d'intégration au moment angulaire de coupure  $l = L$  en deux parties. Nous obtenons

$$\sigma_D^{(m)} \simeq \frac{\pi}{k^2} L^2 + \frac{4\pi}{k^2} \int_L^\infty l \beta_l^2 dl \quad (4.58)$$

après avoir utilisé l'approximation  $l + 1 \simeq l$  et avoir posé

$$\beta_l = \eta_l^g - \eta_{l+1}^u \quad (4.59)$$

$$\simeq \eta_l^g - \eta_l^u. \quad (4.60)$$

L'équation (4.50) donne le déphasage asymptotique correspondant à la collision  $np + ns$  du sodium. Sachant que les valeurs des coefficients  $C_3$  pour les paires d'états  $g$  et  $u$  sont généralement de signes opposés, nous trouvons

$$\beta_l \simeq 2\mu C_3^{(m)} \frac{k}{l^2}. \quad (4.61)$$

En substituant cette phase  $\beta_l$  dans l'équation (4.58), nous déduisons pour l'état moléculaire  $(m)$

$$\sigma_D^{(m)} \simeq \frac{\pi}{k^2} L^2 + 2\pi \left[ 2\mu C_3^{(m)} \right]^2 \frac{1}{L^2}. \quad (4.62)$$

La valeur de  $L$  est aussi choisie ici en posant  $|\beta_{l=L}| \simeq \pi/4$ , ce qui conduit à

$$L^2 = \frac{8\mu}{\pi} \left| C_3^{(m)} \right| k. \quad (4.63)$$

En remplaçant ensuite cette valeur de  $L$  dans l'équation (4.62), nous obtenons la formule approchée de la section efficace de diffusion lorsque les atomes se rapprochent mutuellement le long de l'état moléculaire  $(m)$

$$\sigma_D^{(m)} \simeq 4 \left( 1 + \frac{\pi^2}{8} \right) \left| C_3^{(m)} \right| \left( \frac{2\mu}{E} \right)^{1/2}. \quad (4.64)$$

Enfin, en admettant les relations suivantes entre les différents coefficients de dispersion

$$|C_3(^1\Sigma)| = |C_3(^3\Sigma)| = C_3^\Sigma \quad (4.65)$$

$$|C_3(^1\Pi)| = |C_3(^3\Pi)| = C_3^\Pi = \frac{1}{2}C_3^\Sigma \quad (4.66)$$

comme étant généralement valables, la moyenne pondérée de la section efficace de diffusion est trouvée égale en unités atomiques à

$$\sigma_D \simeq \frac{8}{3} \left(1 + \frac{\pi^2}{8}\right) C_3^\Sigma \sqrt{\frac{2\mu}{E}}. \quad (4.67)$$

Si  $M$  est la masse de l'atome mesurée en unités de masse de proton et  $E$  est encore en unités atomiques, l'équation (4.67) s'écrit

$$\sigma_D \simeq 2.552 \times 10^2 C_3^\Sigma \sqrt{\frac{M}{E}} a_0^2, \quad (4.68)$$

avec  $a_0$  étant le rayon de Bohr. Pour  $\text{Na}(^2P) - \text{Na}(^2S)$ , la masse  $M = 23$ , le coefficient de dispersion  $C_3^\Sigma = 12.438$  u.a. et

$$\sigma_D(E) \simeq 15225.18 E^{-1/2}, \quad (4.69)$$

c'est-à-dire

$$\sigma_D(E) \simeq \frac{4.263 \times 10^{-13}}{\sqrt{E}} \text{ cm}^2. \quad (4.70)$$

Par ailleurs, l'analyse adoptée pour aboutir à l'équation (4.42) produit le coefficient de diffusion correspondant à l'équation (4.68)

$$D \simeq a \frac{T}{n} \quad (4.71)$$

où la constante  $a$  est définie par le rapport

$$a = \frac{2.271 \times 10^{15}}{MC_3^\Sigma} \text{ K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \quad (4.72)$$

avec  $C_3^\Sigma$  étant en unités atomiques et  $T$  en kelvin. Pour des atomes  $\text{Na}(^2P)$  diffusant dans un

gaz de  $\text{Na}(^2S)$ ,

$$D = 7.938 \times 10^{12} \frac{T}{n} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \quad (4.73)$$

avec la densité  $n$  du gaz en  $\text{cm}^{-3}$ .

Si nous utilisons les déphasages approchés (4.50) tout au long du domaine d'intégration, nous obtenons une expression légèrement différente

$$\sigma_D \simeq \frac{2}{3} \pi^2 C_3^\Sigma \sqrt{\frac{2\mu}{E}}, \quad (4.74)$$

qui est 10 % plus grande que l'équation (4.67). En conséquence, le coefficient de diffusion obtenu en utilisant cette approximation est 10 % plus faible que l'équation (4.73).

Nous avons déjà trouvé que les valeurs théoriques calculées de  $\sigma_D$  pour les collisions de  $\text{Na}(^2P)$  et  $\text{Na}(^2S)$  peuvent être exactement reproduites par la formule (4.37). Le coefficient est d'environ 8 % plus grand que la formule approchée (4.70) et de 3 % plus faible que les résultats obtenus à partir de l'équation (4.74). Le coefficient de diffusion (4.43) est de ce fait 8 % plus petit que la formule approchée (4.73) et 3 % plus grand que les résultats obtenus à partir de l'équation (4.74).

#### 4.4.3 Section efficace de transfert d'excitation

Des approximations similaires à celles utilisées pour l'obtention des résultats précédents peuvent être appliquées pour trouver la formule approchée du transfert d'excitation. En effet, pour un état moléculaire  $(m) = \{^1\Sigma_{g,u}^+, ^3\Sigma_{g,u}^+, ^1\Pi_{g,u}, ^3\Pi_{g,u}\}$ , la section efficace de transfert d'excitation est [21]

$$\sigma_{\text{tr}}^{(m)} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2(\eta_l^g - \eta_l^u) \quad (4.75)$$

où  $g$  et  $u$  dénotent la symétrie de l'interaction  $\text{Na}(3s) - \text{Na}(3p)$ . L'équation (3.50) convient pour le calcul de la section efficace complète pour le transfert d'excitation. L'équation (4.75) peut avoir la forme

$$\sigma_{\text{tr}}^{(m)} \simeq \frac{\pi}{2k^2} L^2 + \frac{2\pi}{k^2} \int_L^\infty l (\eta_l^g - \eta_l^u)^2 dl. \quad (4.76)$$

Sachant que  $C_3^g = -C_3^u = C_3^{(m)}$ , la différence entre les déphasages *gerade* et *ungerade* peut être approchée par

$$\eta_l^g - \eta_l^u \simeq 2\mu C_3^{(m)} \frac{k}{l^2}. \quad (4.77)$$

Introduite dans (4.76), cette équation conduit à

$$\sigma_{\text{tr}}^{(m)} \simeq \frac{\pi}{2k^2} L^2 + \pi \left[ 2\mu C_3^{(m)} \right]^2 \frac{1}{L^2}. \quad (4.78)$$

Comme le suggère l'équation (4.52), si en  $l = L$  nous égalons Eq. (4.77) à  $\pi/4$ , nous obtenons la valeur de  $L$  par l'expression

$$L^2 = \frac{8\mu}{\pi} C_3^{(m)} k. \quad (4.79)$$

Il en résulte automatiquement de l'équation (4.78)

$$\sigma_{\text{tr}}^{(m)} \simeq 2 \left( 1 + \frac{\pi^2}{8} \right) |C_3^{(m)}| \left( \frac{2\mu}{E} \right)^{1/2} \quad (4.80)$$

ce qui produit la section efficace totale de transfert d'excitation en unités atomiques

$$\sigma_{\text{tr}} \simeq \frac{4}{3} \left( 1 + \frac{\pi^2}{8} \right) C_3^\Sigma \sqrt{\frac{2\mu}{E}} \quad (4.81)$$

où nous avons utilisé les relations des coefficients de dispersion données par Eqs. (4.65) et (4.66). Une simple comparaison de cette formule approximative avec celle obtenue pour la section efficace de diffusion (4.67) indique que

$$\sigma_{\text{tr}}(E) \simeq \frac{1}{2} \sigma_D(E). \quad (4.82)$$

Le calcul numérique de l'équation (4.81) donne en unités atomiques

$$\sigma_{\text{tr}}(E) \simeq 7612.07 E^{-1/2}. \quad (4.83)$$

Cette formule devient, avec  $E$  en u.a.,

$$\sigma_{\text{tr}}(E) \simeq \frac{2.132 \times 10^{-13}}{\sqrt{E}} \text{ cm}^2 \quad (4.84)$$

qui est à peu près 9 % plus faible que l'équation (3.56).

## Chapitre 5

# Elargissements et déplacements collisionnels des raies du sodium

Nous discutons dans ce Chapitre l'*élargissement* et le *déplacement* des raies spectrales d'atomes émetteurs causés par l'interaction de ces derniers avec d'autres atomes environnants dans un gaz. Les premiers atomes sont appelés *radiateurs*, les seconds *perturbateurs*. Les perturbateurs peuvent être des atomes ou des molécules neutres, des ions ou des électrons.

Nous allons présenter ci-après le calcul détaillé de l'*auto-élargissement de pression* dans un gaz de sodium. Les mêmes propriétés de diffusion élastique par un potentiel, que nous avons vues précédemment, entrent dans la description théorique de la largeur et du déplacement des raies spectrales dans le cadre de l'*approximation d'impact*. Plus particulièrement, nous allons déterminer les valeurs de la largeur et du déplacement de la raie de résonance du sodium, lorsque celle-ci est influencée par d'autres atomes de sodium neutres et monoatomiques dans leurs états fondamentaux.

La théorie de l'élargissement de pression a été amplement étudiée et développée durant ces dernières décennies. Des exposés détaillés et plus élaborés sur ce sujet peuvent être trouvés dans les articles de Ch'en et Takeo [92] et Allard et Kielkopf [93], par exemple.

## 5.1 Notions théoriques

Si un atome individuel existe dans un état excité d'énergie  $E'$ , il peut spontanément passer vers un autre état inférieur d'énergie  $E''$ . La différence d'énergie apparaît sous forme d'un photon. Ce photon correspond à une radiation émise de fréquence  $\nu$  reliée aux deux énergies supérieure et inférieure par la formule bien connue de Bohr

$$E' - E'' = 2\pi\hbar\nu, \quad (5.1)$$

avec  $\hbar$  étant la constante réduite de Planck. Si maintenant l'atome existe dans l'état inférieur  $E''$  et s'il se trouve en même temps dans un champ de radiations qui comporte en particulier une radiation de fréquence  $\nu$ , il est possible qu'il s'excite vers l'état  $E'$  en absorbant un des photons d'énergie  $E' - E''$ .

En réalité, les atomes ne sont pas complètement isolés, mais sont plutôt en interaction avec les particules avoisinantes. Dans une telle situation, les raies spectrales émises et absorbées sont élargies, parfois même d'une façon asymétrique, et souvent déplacées. Plusieurs différents mécanismes physiques contribuent à l'élargissement d'une raie spectrale. Les trois principaux mécanismes sont [10, 94] :

- **l'élargissement naturel** : il surgit de la durée de vie finie des niveaux d'énergie atomiques, due à l'incertitude quantique d'Heisenberg dans la valeur de l'énergie ; cet élargissement correspond à la plus petite largeur possible de la raie spectrale ;
- **l'élargissement Doppler** : il est causé par l'effet bien connu de Doppler qui modifie la fréquence apparente de la radiation d'un atome en mouvement aléatoire avec des vitesses thermiques ;
- **l'élargissement de pression** : il est dû aux collisions et interactions d'un radiateur avec les proches constituants de son environnement gazeux.

L'importance de tout processus d'élargissement de raie est généralement mesurée par  $\Gamma$  et  $\Delta$ , la *largeur* totale à mi-hauteur et le *déplacement* du maximum du profil de la raie, respectivement. Dans un plasma réel, ces effets d'élargissement se produisent simultanément et la largeur de raie totale est donc une combinaison de tous ces effets. Cependant, en général, seulement l'un d'eux domine, dépendant de la température locale et de la densité du milieu, alors que les autres sont

vus comme de faibles corrections [9, 10].

Dans l'*approximation d'impact* [18, 19], qui est valable dans le cas d'un gaz dans les conditions de *faible densité* ( $10^{+14} \sim 10^{+19} \text{ cm}^{-3}$ ) ou de *grande vitesse*, on admet que la durée de la collision radiateur-perturbateur est beaucoup plus petite que le temps entre les collisions. Par conséquent, chaque collision implique un seul et unique perturbateur. Une telle restriction assure aussi que les raies spectrales possèdent un profil de Lorentz, quelle que soit la forme du potentiel interatomique.

Avec de telles suppositions, Baranger [18], en traitant quantiquement le mouvement des atomes perturbateurs, a montré que la largeur  $\Gamma$  et le déplacement  $\Delta$  Lorentziens peuvent être exprimés en fonction des deux amplitudes de diffusion du perturbateur avec l'atome émetteur dans ses états initial et final. Dans le cas de potentiels sphériquement symétriques, la formule de Baranger conduisant à  $\Gamma$  et  $\Delta$  s'écrit comme [19]

$$\frac{\Gamma}{2} + i\Delta = \left\langle n \frac{\pi \hbar}{\mu k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \{1 - \exp [2i(\eta_l' - \eta_l'')]\} \right\rangle \quad (5.2)$$

où  $\eta_l' = \eta_l^{\text{ex}}$  et  $\eta_l'' = \eta_l^{\text{gr}}$  sont les déphasages de diffusion associés respectivement avec les états supérieur (ex) et inférieur (gr) de l'atome émetteur. Dans cette équation, la moyenne  $\langle \dots \rangle$  est calculée grâce à la distribution des vitesses relatives  $v$  de Maxwell. D'après l'équation (5.2), nous pouvons conclure que  $\Gamma$  et  $\Delta$  dépendent de la densité  $n$  des perturbateurs et s'expriment comme [18, 19]

$$\Gamma = +n \langle v \sigma_w \rangle \quad (5.3)$$

$$\Delta = -n \langle v \sigma_s \rangle \quad (5.4)$$

où  $\sigma_w$  et  $\sigma_s$  sont les sections efficaces effectives dans la largeur et le déplacement de raie, respectivement. Si nous appliquons la relation déterminant le module du vecteur d'onde  $k =$

$\mu\nu/\hbar$ , ces sections efficaces auront pour chaque énergie  $E$  les formes

$$\sigma_w = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2(\eta'_l - \eta''_l) \quad (5.5)$$

$$\sigma_s = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin[2(\eta'_l - \eta''_l)]. \quad (5.6)$$

Donc, les mesures et/ou calculs de l'élargissement et le déplacement collisionnels des raies spectrales contiennent des informations concernant les forces d'interaction interatomiques radiateur-perturbateur. Ils peuvent de plus fournir des informations utiles sur les conditions, les températures et les concentrations du gaz.

Dans le but d'évaluer les deux grandeurs  $\Gamma$  et  $\Delta$  qui apparaissent dans les équations (5.3) et (5.4), nous devons en premier lieu calculer les valeurs moyennes du produit  $v\sigma_{w,s}$ . A partir de la mécanique statistique [28], on sait que la valeur moyenne de toute grandeur physique  $Q = Q(v)$  sur une distribution de Maxwell des vitesses thermiques à la température  $T$  du gaz est déterminée par le rapport

$$\langle Q \rangle = \frac{\int Q(v) f(v) d^3v}{\int f(v) d^3v} \quad (5.7)$$

où la distribution de Maxwell  $f(v)$  vérifie la condition de normalisation  $\int f(v) d^3v = 1$  et est définie par l'expression

$$f(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right), \quad (5.8)$$

avec  $m$  étant la masse d'une seule particule. De ce fait, la quantité  $\langle v\sigma_{w,s} \rangle$  devient

$$\langle v\sigma_{w,s} \rangle = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \sigma_{w,s} \exp\left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv. \quad (5.9)$$

En fonction de l'énergie relative  $E = \frac{1}{2}mv^2$ , cette équation se transforme en

$$\langle v\sigma_{w,s} \rangle = \frac{\bar{v}}{(k_B T)^2} \int_0^{\infty} E \sigma_{w,s}(E) \exp\left( -\frac{E}{k_B T} \right) dE \quad (5.10)$$

avec la vitesse moyenne  $\bar{v} = \sqrt{8k_B T/m\pi}$ .

Ainsi, la connaissance de la loi de variation des sections efficaces d'élargissement et de déplacement de raie avec l'énergie  $E$  rend possible la détermination des deux grandeurs  $\Gamma$  et  $\Delta$ .

## 5.2 Règles de sélection

Le calcul des largeurs et des déplacements des raies spectrales implique nécessairement les courbes d'énergie potentielle des états fondamental et excité. Concernant les métaux alcalins, les seuls états qui contribuent sont ceux qui sont connectés par des transitions dipolaires avec les états inférieurs  $X^1\Sigma_g^+$  et  $a^3\Sigma_u^+$ .

Dans la théorie de la spectroscopie diatomique [16], il est admis que les transitions entre les différents états électroniques ne sont pas toutes possibles. Ainsi, pour l'émission et l'absorption, il y a des *règles de sélection*. D'après les notations définies et décrites dans l'Annexe A pour les états quantiques moléculaires, parmi ces règles il y a

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \quad (5.11)$$

$$\Delta(2S + 1) = 0 \quad (5.12)$$

avec  $\Lambda$  est le “moment cinétique orbital” résultant et  $(2S + 1)$  est la multiplicité du spin. Pour une molécule diatomique symétrique, d'autres restrictions additionnelles sont disposées. En effet, les transitions  $g \rightarrow u$  et  $u \rightarrow g$  sont *permises*, par contre  $g \rightarrow g$  et  $u \rightarrow u$  sont *interdites* [16].

Par conséquent, pour la raie  $\text{Na}(3s) \rightleftharpoons \text{Na}(3p)$ , les transitions électroniques permises sont

$$\begin{aligned} &^1\Sigma_g^+ \longleftrightarrow ^1\Sigma_u^+ \quad \text{et} \quad ^1\Sigma_g^+ \longleftrightarrow ^1\Pi_u \\ &^3\Sigma_u^+ \longleftrightarrow ^3\Sigma_g^+ \quad \text{et} \quad ^3\Sigma_u^+ \longleftrightarrow ^3\Pi_g. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Par ailleurs, la section efficace de largeur de la raie spectrale pondérée relative aux transitions entre états singulets  $^1\Sigma_g^+ \longleftrightarrow ^1\Sigma_u^+$  et  $^1\Sigma_g^+ \longleftrightarrow ^1\Pi_u$  est

$$\sigma^{(1)} = \frac{1}{3}\sigma_{\Sigma\Sigma}^{(1)} + \frac{2}{3}\sigma_{\Sigma\Pi}^{(1)}, \quad (5.14)$$

et aux transitions entre états triplets  $^3\Sigma_u^+ \longleftrightarrow ^3\Sigma_g^+$  et  $^3\Sigma_u^+ \longleftrightarrow ^3\Pi_g$  est

$$\sigma^{(3)} = \frac{1}{3}\sigma_{\Sigma\Sigma}^{(3)} + \frac{2}{3}\sigma_{\Sigma\Pi}^{(3)}. \quad (5.15)$$

Les sections efficaces de déplacement de la raie spectrale pondérée relatives aux transitions entre états singulets et triplets sont définies de la même façon. Il s'ensuit que les sections efficaces de largeur et de déplacement de la raie spectrale totales sont données par

$$\sigma_{w,s} = \frac{1}{4}\sigma_{w,s}^{(1)} + \frac{3}{4}\sigma_{w,s}^{(3)}. \quad (5.16)$$

On rappelle que les équations (5.5) et (5.6) donnent ces sections efficaces,  $\sigma_w$  et  $\sigma_s$ , pour une transition entre les états électroniques supérieur et inférieur d'un émetteur.

### 5.3 Calculs numériques

Après avoir passé brièvement en revue la théorie d'élargissement de pression, appliquons maintenant ses résultats essentiels au calcul de la largeur  $\Gamma$  et le déplacement  $\Delta$  de la raie de résonance du sodium correspondant à la transition  $\text{Na}(3p) \longrightarrow \text{Na}(3s)$ .

#### 5.3.1 Largeur de raie

Nous reportons sur les Tableaux 5.1 et 5.2 les sections efficaces singulet et triplet pour la largeur de raie. Nous reportons aussi leurs valeurs moyennes calculées à l'aide des équations (5.14) et (5.15).

La section efficace totale  $\sigma_w$ , calculée en utilisant (5.16), est reportée sur la Figure 5-1. On remarque que, sur des échelles log-log,  $\sigma_w$  dépend linéairement de l'énergie  $E$ . Il est donc possible de supposer la loi de variation

$$\sigma_w(E) \sim A_w E^{-\alpha} \quad (5.17)$$

où  $A_w$  et  $\alpha$  sont deux constantes. Un simple lissage des données que nous avons calculées de la section efficace totale pour la largeur de raie à cette forme (5.17) détermine ces constantes. Nous trouvons  $A_w = 16253.20$  et  $\alpha = 0.492$ , toutes deux en unités atomiques. En d'autres termes,

$$\sigma_w(E) \simeq \frac{4.551 \times 10^{-13}}{\sqrt{E}} \text{ cm}^2, \quad (5.18)$$

avec  $E$  étant en u.a.

Après substitution de la forme (5.17) de la section efficace  $\sigma_w(E)$  dans Eq. (5.10), la valeur moyenne  $\langle v\sigma_w \rangle$  sera

$$\langle v\sigma_w \rangle = \frac{2A_w\Gamma(2-\alpha)}{(k_B T)^{\alpha-1/2}} \sqrt{\frac{2}{\mu\pi}} \quad (5.19)$$

avec  $\Gamma$  est, dans cette équation, la fonction gamma usuelle. Etant donné que  $\alpha \simeq 1/2$ , nous trouvons facilement

$$\langle v\sigma_w \rangle \simeq A_w \sqrt{\frac{2}{\mu}}. \quad (5.20)$$

Dans le cas de la largeur de raie, notre valeur de  $A_w$  engendre à partir de l'équation (5.3) de ci-dessus le coefficient du taux

$$\frac{\Gamma}{n} \simeq \begin{cases} 158.79 \text{ u.a.} \\ 9.728 \times 10^{-13} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}. \end{cases}$$

Nous obtenons enfin la largeur [73]

$$\Gamma = 9.728 \times 10^{-7} n \text{ s}^{-1}, \quad (5.21)$$

avec la densité  $n$  du gaz en  $\text{cm}^{-3}$ . Il est important de préciser ici que, en raison du fait que la section efficace varie comme  $E^{-1/2}$ , le taux  $\Gamma/n$ , obtenu par le calcul de la moyenne du produit de la vitesse et de la section efficace sur une distribution de Maxwell des vitesses, est indépendant de la température  $T$  du gaz.

Nous comparons dans le Tableau 5.3 notre valeur du taux  $\Gamma/n$  avec quelques résultats publiés dans la littérature. En établissant les équations de la largeur, nous avons ignoré le couplage entre les états  $\Sigma$  et  $\Pi$  et les effets de la structure fine. Huennekens et Gallagher [97] ont mesuré les largeurs de la raie  $\text{Na}(^2S_{1/2} - ^2P_{1/2})$  et  $\text{Na}(^2S_{1/2} - ^2P_{3/2})$  et ont obtenu des résultats en bon accord avec des calculs théoriques précédents plus soignés. La somme des taux qu'ils ont mesurés est  $7.74 \pm 1.16 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Notre expression (5.21) pour la largeur totale est plus large d'environ 25.7 %.

Energie $E$ (u.a.)	$^1\Sigma_g^+ \longleftrightarrow ^1\Sigma_u^+$	$^1\Sigma_g^+ \longleftrightarrow ^1\Pi_u$	Moyenne
$10^{-6.5}$	44.57	22.18	29.643
$10^{-5.5}$	14.09	7.050	9.3967
$10^{-4.5}$	4.465	2.277	3.0063
$10^{-3.5}$	1.412	0.769	0.9834
$10^{-2.5}$	0.448	0.292	0.3443

TAB. 5.1 – Section efficace singulet de la largeur de raie  $\sigma_w^{(1)}$  en unités  $10^6 a_0^2$ .

Energie $E$ (u.a.)	$^3\Sigma_u^+ \longleftrightarrow ^3\Sigma_g^+$	$^3\Sigma_u^+ \longleftrightarrow ^3\Pi_g$	Moyenne
$10^{-6.5}$	44.64	22.18	29.667
$10^{-5.5}$	14.09	7.052	9.3980
$10^{-4.5}$	4.463	2.276	3.0050
$10^{-3.5}$	1.413	0.761	0.9781
$10^{-2.5}$	0.448	0.292	0.3442

TAB. 5.2 – Section efficace triplet de la largeur de raie  $\sigma_w^{(3)}$  en unités  $10^6 a_0^2$ .

Références	$\Gamma/n$ ( $10^{-13} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )
Ce travail	9.73
Watanabe [95] <sup>†</sup>	10.9
Niemax et Pichler [96] <sup>†</sup>	12.6
Huenekens et Gallagher [97] <sup>†</sup>	7.74
Reck <i>et al.</i> [98]	8.67
Carrington <i>et al.</i> [99]	7.73

TAB. 5.3 – Comparaison de la somme des taux  $\Gamma/n$  avec quelques valeurs publiées. Les données des références marquées par <sup>†</sup> sont expérimentales.

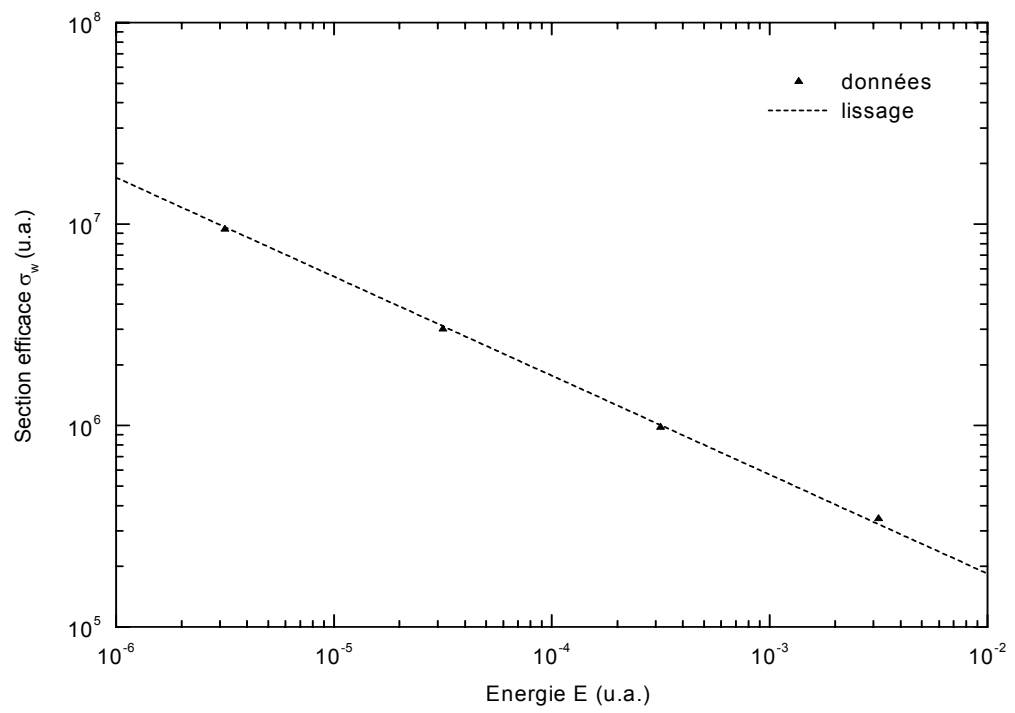


FIG. 5-1 – Section efficace totale  $\sigma_w(E)$  pour la largeur de raie.

### 5.3.2 Déplacement de raie

De la même manière, nous calculons les sections efficaces singulet et triplet,  $\sigma_s^{(1)}$  et  $\sigma_s^{(3)}$ , pour le déplacement de raie. Elles sont données dans les Tableaux 5.4 et 5.5, respectivement. Ensuite, la section efficace totale  $-\sigma_s$ , que nous illustrons sur la Figure 5-2, a été déterminée par Eq. (5.16).

Nous remarquons ici également la dépendance linéaire de la section efficace totale pour le déplacement avec l'énergie dans des échelles logarithmiques. Le lissage des données fournit en unités atomiques  $A_s = 1828.41$  et  $\alpha = 0.493 \simeq 1/2$ . Si l'énergie est toujours en u.a., nous obtenons la formule

$$\sigma_s(E) \simeq -\frac{5.120 \times 10^{-14}}{\sqrt{E}} \text{ cm}^2. \quad (5.22)$$

Appliqué au déplacement de raie, Eq. (5.20) conduit au résultat

$$\frac{\Delta}{n} \simeq \begin{cases} 17.863 \text{ u.a.} \\ 1.094 \times 10^{-13} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}. \end{cases}$$

Ainsi, si la densité  $n$  est en  $\text{cm}^{-3}$ , le déplacement de raie est obtenu par [73]

$$\Delta = 1.094 \times 10^{-7} n \text{ s}^{-1}. \quad (5.23)$$

A notre connaissance, il n'y a malheureusement pas d'autres valeurs théoriques ou expérimentales publiées du déplacement de raie du sodium avec lesquelles nous pouvons comparer nos résultats.

## 5.4 Formules d'approximation

Dans cette Section, nous allons appliquer la même méthode approximative décrite avec détail dans le paragraphe 4.4 du Chapitre précédent pour déduire les formules approchées des paramètres relatifs à l'élargissement de pression. Les sections efficaces concernées  $\sigma_w$  et  $\sigma_s$  sont données dans le Tableau 4.14.

Energie $E$ (u.a.)	$^1\Sigma_g^+ \longleftrightarrow ^1\Sigma_u^+$	$^1\Sigma_g^+ \longleftrightarrow ^1\Pi_u$	Moyenne
$10^{-6.5}$	77.40	-43.03	-2.8867
$10^{-5.5}$	19.29	-11.06	-0.9433
$10^{-4.5}$	4.454	-2.691	-0.3093
$10^{-3.5}$	0.892	-0.596	-0.0999
$10^{-2.5}$	0.123	-0.108	-0.0311

TAB. 5.4 – Section efficace singulet du déplacement de raie  $\sigma_s^{(1)}$  en unités  $10^6 a_0^2$ .

Energie $E$ (u.a.)	$^3\Sigma_u^+ \longleftrightarrow ^3\Sigma_g^+$	$^3\Sigma_u^+ \longleftrightarrow ^3\Pi_g$	Moyenne
$10^{-6.5}$	77.32	-43.03	-2.9133
$10^{-5.5}$	19.27	-11.06	-0.9500
$10^{-4.5}$	4.455	-2.691	-0.3090
$10^{-3.5}$	0.892	-0.585	-0.0925
$10^{-2.5}$	0.123	-0.108	-0.0312

TAB. 5.5 – Section efficace triplet du déplacement de raie  $\sigma_s^{(3)}$  en unités  $10^6 a_0^2$ .

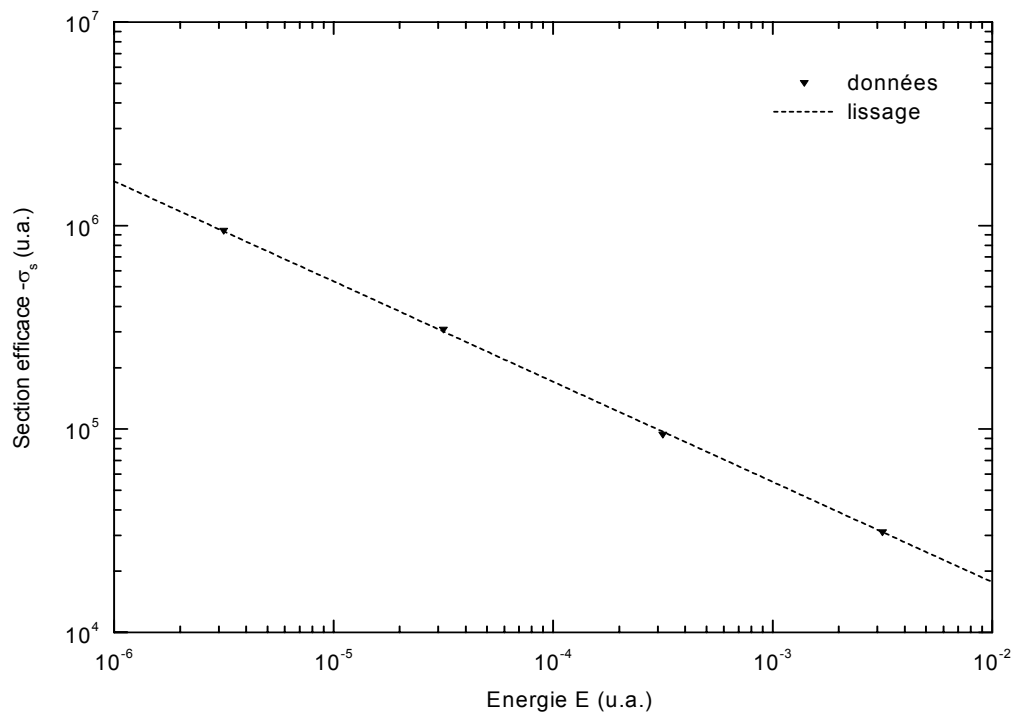


FIG. 5-2 – Section efficace totale  $-\sigma_s(E)$  pour le déplacement de raie.

### 5.4.1 Approximation de la largeur de raie

Les sections efficaces moyennes pour la largeur de raie relatives aux transitions entre états singulets et triplets sont déterminées respectivement par

$$\sigma_w^{(1)} = \frac{1}{3}\sigma_{\Sigma\Sigma}^{(1)} + \frac{2}{3}\sigma_{\Sigma\Pi}^{(1)} \quad (5.24)$$

$$\sigma_w^{(3)} = \frac{1}{3}\sigma_{\Sigma\Sigma}^{(3)} + \frac{2}{3}\sigma_{\Sigma\Pi}^{(3)}. \quad (5.25)$$

Le schéma (5.13) indique les transitions électroniques permises et l'expression (5.16) détermine la section efficace totale pour la largeur de raie  $\sigma_w$ .

Nous avons déjà vu que, dans l'approximation d'impact, la largeur de raie dépend des déphasages de diffusion  $\eta_l^{\text{ex}}$  des états excités et des déphasages de diffusion  $\eta_l^{\text{gr}}$  des états inférieurs  $X^1\Sigma_g^+$  et  $a^3\Sigma_u^+$  sur lesquels les émissions se font. Dans un tel cas, la section efficace de largeur de raie correspondant à la transition 'ex'  $\longrightarrow$  'gr' est

$$\sigma_w = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2(\eta_l^{\text{ex}} - \eta_l^{\text{gr}}). \quad (5.26)$$

Les deux déphasages  $\eta_l^{\text{ex}}$  et  $\eta_l^{\text{gr}}$  prennent les formes asymptotiques (3.48) et (3.49), respectivement, lorsque  $l$  est grand. De plus, en suivant la procédure de l'approximation semi-classique utilisée ci-dessus avec la diffusion et le transfert d'excitation, nous obtenons

$$\sigma_w \simeq \frac{2\pi}{k^2} L^2 + \frac{4\pi}{k^2} \int_L^\infty 2l (\eta_l^{\text{ex}} - \eta_l^{\text{gr}})^2 dl, \quad (5.27)$$

avec  $L$  étant toujours le moment angulaire de coupure. Pour de grandes valeurs de  $l$ , nous avons  $\eta_l^{\text{ex}} \gg \eta_l^{\text{gr}}$ . Par conséquent,

$$\sigma_w \simeq \frac{2\pi}{k^2} L^2 + \pi \frac{(2\mu C_3)^2}{L^2}. \quad (5.28)$$

La valeur de  $L$  est choisie de façon que

$$|\eta_l^{\text{ex}} - \eta_l^{\text{gr}}| \simeq |\eta_l^{\text{ex}}| \simeq \frac{\pi}{4}, \quad (5.29)$$

ce qui donne

$$L^2 \simeq \frac{4\mu}{\pi} |C_3| k. \quad (5.30)$$

Dans le cas d'une émission depuis un état moléculaire excité ( $m$ ) =  $\{^1\Sigma_u^+, ^3\Sigma_g^+, ^1\Pi_u, ^3\Pi_g\}$ , l'équation (5.28) se transforme comme

$$\sigma_w^{(m)} \simeq 4 \left(1 + \frac{\pi^2}{8}\right) |C_3^{(m)}| \left(\frac{2\mu}{E}\right)^{1/2}. \quad (5.31)$$

En admettant les relations (4.65) et (4.66) entre les coefficients de dispersion, les formules (5.16) et (5.24) produisent la section efficace approximative complète pour la largeur de raie

$$\sigma_w \simeq \frac{8}{3} \left(1 + \frac{\pi^2}{8}\right) C_3^\Sigma \sqrt{\frac{2\mu}{E}}. \quad (5.32)$$

Il est possible de noter que cette formule est identique à l'équation (4.67). Donc,

$$\sigma_w(E) \simeq \sigma_D(E). \quad (5.33)$$

Nous confirmons ce résultat sur la Figure 5-3. Cette dernière montre en effet que le rapport  $\sigma_w/\sigma_D$  ne dévie pas énormément de la droite unité horizontale dans le domaine d'énergie  $10^{-6} \leq E \leq 10^{-2}$  u.a. Exeption faite pour le cas d'énergie  $E \approx 3.162 \times 10^{-3}$  u.a., la différence relative ne dépasse pas 5.3 %. Nous illustrons aussi sur la même figure le rapport  $\sigma_{tr}/\sigma_D$ . Les données calculées de ce rapport semblent être alignées sur la droite représentant l'ordonnée constante 1/2; ce qui implique que l'égalité approximative (4.82) est correcte.

Par ailleurs, des formules de la section efficace de largeur de raie correspondant à des choix différents du moment angulaire de coupure  $L$  ont été obtenues auparavant et comparées à des mesures expérimentales [100].

En admettant en outre la forme (5.17) et utilisant les équations (5.3) et (5.20), nous arrivons à la formule approximative indépendante de la température pour la largeur

$$\Gamma \simeq 7.298 \times 10^{-8} C_3^\Sigma n \text{ s}^{-1} \quad (5.34)$$

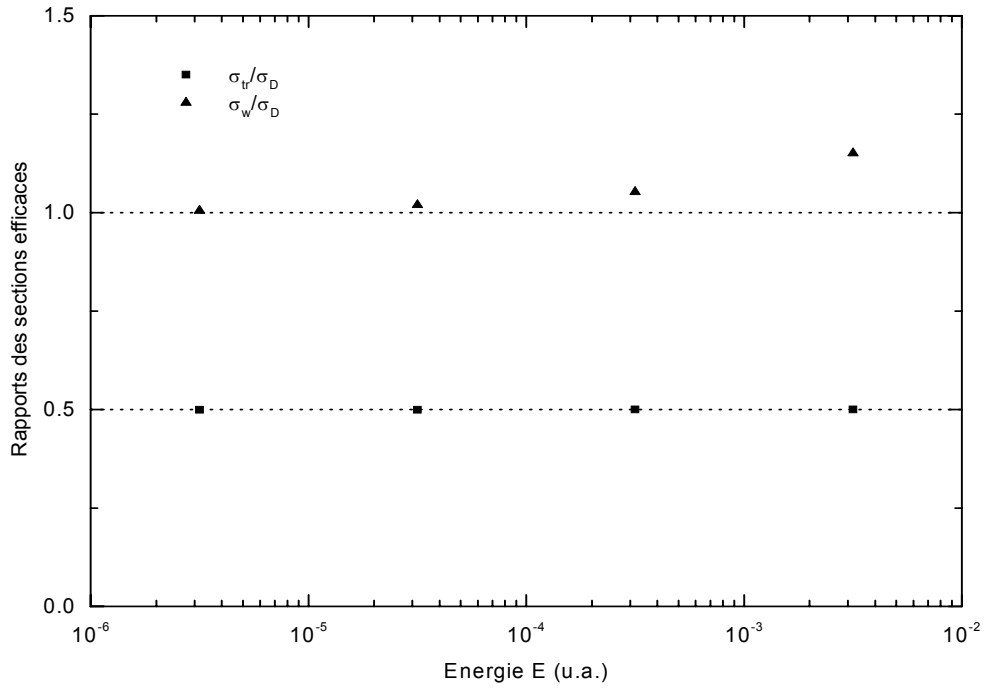


FIG. 5-3 – Comparaison des sections efficaces de transfert d’excitation et d’élargissement de raie avec celle de diffusion.

qui produit pour la raie de résonance du Na

$$\Gamma \simeq 9.077 \times 10^{-7} n \text{ s}^{-1}. \quad (5.35)$$

Dans ces deux dernières équations,  $n$  est en  $\text{cm}^{-3}$ . Ce résultat (5.35) est d’environ 6.7 % moins important que la valeur calculée de la largeur de raie (5.21).

### 5.4.2 Approximation du déplacement de raie

Selon l'équation (5.6), la section efficace pour le déplacement de raie associée à un état moléculaire supérieur ( $m$ ) est

$$\sigma_s^{(m)} = \frac{\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin [2(\eta_l^{\text{ex}} - \eta_l^{\text{gr}})]. \quad (5.36)$$

Les équations (5.14), (5.15) et (5.16) sont utilisées pour calculer la section efficace totale pour le déplacement de raie. En d'autres termes,

$$\sigma_s = \frac{1}{4} \left[ \frac{1}{3} \sigma_{\Sigma\Sigma}^{(1)} + \frac{2}{3} \sigma_{\Sigma\Pi}^{(1)} \right] + \frac{3}{4} \left[ \frac{1}{3} \sigma_{\Sigma\Sigma}^{(3)} + \frac{2}{3} \sigma_{\Sigma\Pi}^{(3)} \right]. \quad (5.37)$$

En utilisant la procédure que nous avons décrite auparavant dans ce Chapitre, la séparation de la sommation (5.36) en deux parties à la valeur particulière  $l = L_{(m)}$  du moment angulaire donne

$$\sigma_s^{(m)} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{L_{(m)}} \sigma_l^{(m)} + \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=L_{(m)}}^{\infty} \sigma_l^{(m)} \quad (5.38)$$

$$\equiv \sigma_s(L) + \sigma_s(\infty) \quad (5.39)$$

où  $\sigma_l^{(m)} = (2l+1) \sin [2(\eta_l^{\text{ex}} - \eta_l^{\text{gr}})]$  est la section efficace partielle pour le déplacement de raie et  $\sigma_s(L)$  et  $\sigma_s(\infty)$  expriment respectivement le premier et le second terme du membre de droite de l'équation (5.38). Si on suppose de grandes valeurs de  $l$ , cette équation (5.38) prend la forme

$$\sigma_s^{(m)} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{L_{(m)}} \sigma_l^{(m)} + \frac{4\pi\mu C_3^{(m)}}{k} \int_{L_{(m)}}^{\infty} \frac{dl}{l}. \quad (5.40)$$

On remarque que, pour chaque section efficace individuelle  $\Sigma$  et  $\Pi$ , le second terme de forme logarithmique tend vers l'infini lorsque le moment angulaire  $l$  augmente. Autrement dit, la contribution des grandes valeurs de  $l$  diverge. Pour contourner cette divergence, essayons de calculer par exemple l'expression particulière  $\frac{1}{3}\sigma_{\Sigma\Sigma}^{(1)} + \frac{2}{3}\sigma_{\Sigma\Pi}^{(1)}$  relative aux transitions entre états

singulets. Nous obtenons

$$\frac{1}{3}\sigma_{\Sigma\Sigma}^{(1)} + \frac{2}{3}\sigma_{\Sigma\Pi}^{(1)} = \frac{1}{3} \left[ \sigma_{\Sigma\Sigma}^{(1)}(L) + \sigma_{\Sigma\Sigma}^{(1)}(\infty) \right] + \frac{2}{3} \left[ \sigma_{\Sigma\Pi}^{(1)}(L) + \sigma_{\Sigma\Pi}^{(1)}(\infty) \right]. \quad (5.41)$$

C'est-à-dire, quand l'équation (5.40) est prise en compte, on aura l'expression

$$\begin{aligned} \frac{1}{3}\sigma_{\Sigma\Sigma}^{(1)} + \frac{2}{3}\sigma_{\Sigma\Pi}^{(1)} &\simeq \frac{1}{3} \left[ \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{L_\Sigma} \sigma_l + \frac{4\pi\mu C_3(^1\Sigma)}{k} \int_{L_\Sigma}^{\infty} \frac{dl}{l} \right] \\ &+ \frac{2}{3} \left[ \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{L_\Pi} \sigma_l + \frac{4\pi\mu C_3(^1\Pi)}{k} \int_{L_\Pi}^{\infty} \frac{dl}{l} \right]. \end{aligned} \quad (5.42)$$

Une approximation utile peut être obtenue si on reconnaît que les contributions de la part des petites valeurs de  $l < L_\Sigma$  pour le canal  $\Sigma$  et de  $l < L_\Pi$  pour le canal  $\Pi$  sont en moyenne nulles. D'un autre côté, sachant que  $C_3(^1\Pi) = -\frac{1}{2}C_3(^1\Sigma)$ , l'équation ci-dessus est simplifiée comme

$$\frac{1}{3}\sigma_{\Sigma\Sigma}^{(1)} + \frac{2}{3}\sigma_{\Sigma\Pi}^{(1)} \simeq \frac{4\pi\mu C_3(^1\Sigma)}{3k} \ln \left( \frac{L_\Pi}{L_\Sigma} \right). \quad (5.43)$$

Nous observons que les infinités logarithmiques s'annulent quand les contributions des deux diffusions  $\Sigma$  et  $\Pi$  pour les grandes valeurs de  $l$  sont additionnées. Cette relation révèle aussi que les sections efficaces pour le déplacement de raie sont moins certaines en raison de leurs sensibilités au choix du moment angulaire de coupure  $L_{(m)}$ . Si l'approximation (4.50) est utilisée pour les déphasages sur tout le domaine d'intégration, et si  $L_\Sigma$  et  $L_\Pi$  sont choisis égaux, la section efficace pour le déplacement de raie qui en résulte est nulle [100].

Pour un état moléculaire excité  $(m) = \{^1,^3\Sigma^+\}$  ou  $\{^1,^3\Pi\}$ , le paramètre  $L_{(m)}$  est déterminé en écrivant  $|\sigma_l| \lesssim 2l$  pour  $l \leq L_{(m)}$  et  $|\sigma_l| \simeq 2l|2\eta_l^{\text{ex}}|$  pour  $l > L_{(m)}$ . De ce fait, à la valeur particulière  $l = L_{(m)}$ , nous pouvons égaliser ces deux relations pour obtenir

$$L_{(m)} = \sqrt{2\mu |C_3^{(m)}| k}. \quad (5.44)$$

Nous reportons sur la Figure 5-4 les sections efficaces partielles pour le déplacement de raie relatives aux transitions  $^1\Sigma_g^+ \longleftrightarrow ^1\Sigma_u^+$  et  $^1\Sigma_g^+ \longleftrightarrow ^1\Pi_u$  à l'énergie  $E = 10^{-5.5}$  u.a. L'expression (5.44) produit la valeur  $L_\Sigma \simeq 438$  quand l'état initial supérieur est  $^1\Sigma_u^+$  et  $L_\Pi \simeq 307$  quand il

est  ${}^1\Pi_u$ . Les lignes droites  $\sigma_l = \pm 2l$  proviennent du fait que lorsque  $l < L_{(m)}$ , la fonction sinus dans l'expression de la section efficace partielle

$$\sigma_l^{(m)} = (2l + 1) \sin [2 (\eta_l^{\text{ex}} - \eta_l^{\text{gr}})] \quad (5.45)$$

$$\simeq 2l \sin [2 (\eta_l^{\text{ex}} - \eta_l^{\text{gr}})] \quad (5.46)$$

se trouve comprise entre  $-1$  et  $+1$ .

Par substitution des valeurs de  $L_\Sigma$  et  $L_\Pi$  à partir de (5.44) dans l'équation (5.43), nous obtenons aisément

$$\frac{1}{3}\sigma_{\Sigma\Sigma}^{(1)} + \frac{2}{3}\sigma_{\Sigma\Pi}^{(1)} \simeq \frac{2\mu\pi C_3({}^1\Sigma)}{3k} \ln \left| \frac{C_3^\Pi}{C_3^\Sigma} \right|, \quad (5.47)$$

ou, en terme de l'énergie  $E$ ,

$$\frac{1}{3}\sigma_{\Sigma\Sigma}^{(1)} + \frac{2}{3}\sigma_{\Sigma\Pi}^{(1)} \simeq -\frac{\pi \ln 2}{3} C_3({}^1\Sigma) \left( \frac{2\mu}{E} \right)^{1/2}. \quad (5.48)$$

De la même façon, le calcul du terme  $\frac{1}{3}\sigma_{\Sigma\Sigma}^{(3)} + \frac{2}{3}\sigma_{\Sigma\Pi}^{(3)}$  relatif aux transitions entre états triplets conduit à la même expression (5.48). Ceci est dû au fait que  $C_3({}^3\Sigma) = C_3({}^1\Sigma) = C_3^\Sigma$ . Par conséquent, l'équation (5.37) conduit à la forme finale de la section efficace moyenne pour le déplacement de raie

$$\sigma_s \simeq -\frac{\pi \ln 2}{3} C_3^\Sigma \sqrt{\frac{2\mu}{E}} \quad (5.49)$$

$$\simeq -31.103 C_3^\Sigma \sqrt{\frac{M}{E}} a_0^2, \quad (5.50)$$

avec  $M$  étant la masse en proton et  $C_3^\Sigma$  et  $E$  exprimées en unités atomiques. Pour  $\text{Na}({}^2P) - \text{Na}({}^2S)$ ,

$$\sigma_s(E) \simeq -\frac{5.195 \times 10^{-14}}{\sqrt{E}} \text{ cm}^2. \quad (5.51)$$

Cette formule approximative exprime la variation correcte avec l'énergie, mais elle surestime la section efficace théorique (5.22) de seulement 1.5 %.

Le déplacement de raie correspondant à l'équation (5.50),

$$\Delta \simeq 8.893 \times 10^{-9} C_3^\Sigma n \text{ s}^{-1}, \quad (5.52)$$

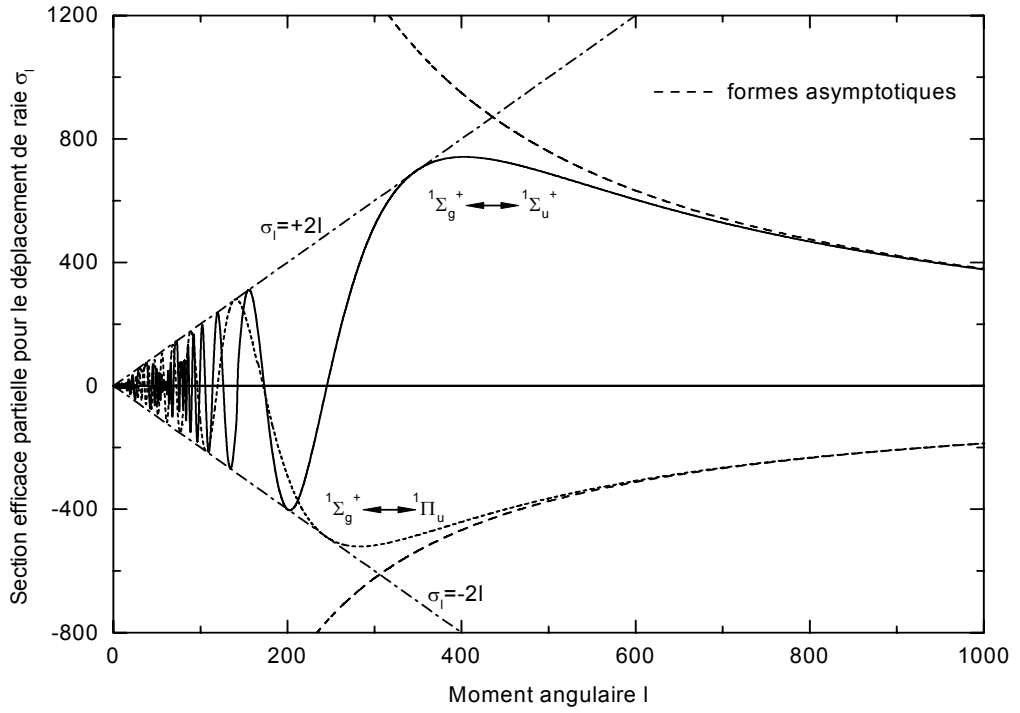


FIG. 5-4 – Section efficace partielle pour le déplacement de raie à l'énergie  $E = 10^{-5.5}$  u.a.

est indépendant de la température  $T$  et vaut pour le cas de la résonance du sodium

$$\Delta \simeq 1.106 \times 10^{-7} n \text{ s}^{-1}. \quad (5.53)$$

Les déplacements sont d'un ordre de grandeur plus petit que les élargissements.

Il est enfin important de noter que les formules approximatives de la diffusion, de l'élargissement et du déplacement dépendent étroitement du coefficient de dispersion  $C_3$ . Ceci montre que sur un domaine étendu des énergies la diffusion d'atomes excités de sodium en collision avec d'autres atomes de sodium dans leurs états fondamentaux est largement contrôlée par l'interaction de longue distance  $R^{-3}$ .

Métaux alcalins	Masse réduite $\mu$ [49]	$C_3^\Sigma$	Réfs.
Li <sub>2</sub>	6 326.33	11.00	[101]
Na <sub>2</sub>	20 953.89	12.44	[63]
K <sub>2</sub>	35 635.92	16.89	[102]
Rb <sub>2</sub>	77 899.13	17.88	[103]
Cs <sub>2</sub>	121 135.89	20.10	[104]
Fr <sub>2</sub>	203 252.07	17.69	[105]

TAB. 5.6 – Masses réduites et coefficients de dispersion des dimères métaux alcalins en unités atomiques.

## 5.5 Généralisation aux autres métaux alcalins

Nous avons vu précédemment que les formules approximatives déduites d’un traitement semi-classique des diverses sections efficaces, en particulier celles effectives dans la diffusion, le transfert d’excitation et l’élargissement de pression, ont la possibilité de reproduire correctement tous les résultats. En raison du succès incontestable de ces formules, des résultats très corrects pour les autres atomes métaux alcalins peuvent être obtenus par un simple “scaling” de la dépendance de la masse  $\mu$  et du coefficient de dispersion  $C_3^\Sigma$ , le terme dominant de l’interaction de longue distance.

Nous reproduisons dans le Tableau 5.6 les masses réduites et les coefficients de dispersion entre deux atomes métaux alcalins, où l’un des deux est excité à l’état  $P$ . Ces valeurs de  $\mu$  et de  $C_3^\Sigma$  conduisent au paramètre  $a$  de l’équation (4.72) et aux paramètres  $\Gamma$  et  $\Delta$  de l’élargissement et du déplacement de la raie  $3s \ ^2S - 3p \ ^2P$ , que nous reportons dans le Tableau 5.7 pour les métaux alcalins du lithium Li au francium Fr.

Nous comparons également nos résultats avec ceux de Côté [106] et de Ya’akobi [107] pour Li et avec ceux obtenus à partir de calculs quantiques pour Na. Un accord satisfaisant est généralement trouvé avec les résultats théoriques [73].

Métaux alcalins	$a$ ( $\text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\Gamma/n$ ( $10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\Delta/n$ ( $10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Réfs.
${}^7\text{Li}$	$2.93 \times 10^{13}$	8.03	0.98	
	–	8.87	1.02	[106]
	–	$115.5 \sim 125.3$	–	[107] <sup>†</sup>
${}^{23}\text{Na}$	$7.94 \times 10^{12}$	9.08	1.11	Ce travail <sup>‡</sup>
	$7.29 \times 10^{12}$	9.73	1.09	
${}^{39}\text{K}$	$3.45 \times 10^{12}$	12.3	1.50	
${}^{85}\text{Rb}$	$1.49 \times 10^{12}$	13.0	1.59	
${}^{133}\text{Cs}$	$8.50 \times 10^{11}$	14.7	1.79	
${}^{210}\text{Fr}$	$6.11 \times 10^{11}$	12.9	1.57	

TAB. 5.7 – Paramètres pour les métaux alcalins (isotopes les plus abondants). Toutes ces valeurs sont obtenues avec les formules approximatives. Les données marquées avec † sont expérimentales. Celles marquées avec ‡ dérivent de notre calcul quantique.

# Conclusion

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux collisions de type  $ns + ns$  et  $np + ns$  d'atomes métaux alcalins dans des plasmas très faiblement ionisés. Nous avons plus particulièrement établi et résolu numériquement l'équation différentielle du second ordre qui décrit le processus de diffusion élastique par un potentiel. Nous avons ainsi déterminé les déphasages  $\eta_l = \eta_l(E)$  qui permettent d'exprimer les diverses sections efficaces thermophysiques et spectroscopiques.

Dans le cadre du modèle développé par Chapman et Enskog [2, 6] pour des gaz suffisamment dilués, nous avons examiné en détail les propriétés de self-diffusion du lithium Li, du sodium Na et du potassium K neutres et fondamentaux dans leurs vapeurs monoatomiques respectives. Nous avons pour cela utilisé des potentiels interatomiques Li(2s) + Li(2s), Na(3s) + Na(3s) et K(4s) + K(4s) extrêmement précis construits récemment par Côté *et al.* [66, 74, 75] à partir de données essentiellement spectroscopiques. Ces potentiels ont rendu possible l'intégration numérique de l'équation d'onde radiale et, par conséquent, la détermination, pour chaque énergie  $E$  et moment angulaire  $l$ , des déphasages  $\eta_l$  nécessaires au calcul des différentes sections efficaces effectives dans la diffusion et dans la viscosité. Dans une première étape, nous avons négligé les effets de symétrie et de spin dus à l'identité des atomes en collision. Nous avons dans ce cadre déterminé les variations du coefficient de self-diffusion  $D(T)$  avec la température. Les valeurs ainsi obtenues sont très proches de celles déjà publiées par Holland *et al.* [76, 77] et par Nieto de Castro *et al.* [78]. Nous avons ensuite inclus dans le modèle les effets de symétrie et les spins nucléaires, en prenant comme amplitude de diffusion non pas  $f_k(\theta)$  mais  $f_k(\theta) \pm f_k(\pi - \theta)$ , selon que les états électroniques sont symétriques (+) ou antisymétriques (-). Ceci s'est traduit mathématiquement par le fait que les sommations impliquées dans la définition de la section

efficace de diffusion se font sur des valeurs paires de  $l$  dans le premier cas et impaires dans le second. Les calculs montrent que les résultats de  $D(T)$  sont plus faibles que ceux trouvés dans les mêmes conditions, effets de symétrie exclus.

Nous avons de plus analysé la loi de dépendance de  $D$  avec la température et établi que dans le domaine des hautes températures (150 K et plus) le coefficient de self-diffusion peut être reproduit par la formule analytique  $D \simeq aT^b$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), où  $a$  et  $b$  sont deux constantes. Ces dernières sont déterminées pour chaque type de métal alcalin par lissage simple. Nous avons trouvé  $a = 3.911 \times 10^{-8}$  et  $b = 0.692$  pour Li,  $a = 1.774 \times 10^{-8}$  et  $b = 0.681$  pour Na et  $a = 7.443 \times 10^{-9}$  et  $b = 0.700$  pour K.

Nous avons complété ce travail par l'étude des moments d'ordres supérieurs des sections efficaces totales, à savoir la viscosité  $\eta_V$  et la conductivité thermique  $\lambda$ . En utilisant les mêmes courbes d'énergie potentielle, nous avons calculé les valeurs des coefficients de viscosité et de conductivité thermique pour différentes températures comprises entre 200 K et 3000 K. La comparaison des résultats obtenus avec des calculs et des mesures déjà publiés montre qu'il y a une très bonne concordance.

Dans le domaine des températures qui nous intéresse, la présence dans les plasmas froids d'atomes excités n'est pas exclue. Pour cela, nous avons considéré le cas de la diffusion d'atomes de sodium excités  $\text{Na}(^2P)$  dans un gaz formé de monoatomes  $\text{Na}(^2S)$ . Nous avons en particulier construit les courbes d'énergie potentielle correspondant à toutes les symétries moléculaires possibles et étudié les sections efficaces de diffusion, de transfert d'excitation et d'élargissement de pression. Les calculs montrent que ces sections efficaces dépendent toutes de l'énergie  $E$  et varient comme  $\sigma \sim 1/\sqrt{E}$ . La section efficace de diffusion a permis de déterminer le coefficient de diffusion  $D(T)$ ; ce dernier est proportionnel à  $T/n$ ,  $n$  étant la densité du gaz. D'autre part, en supposant l'approximation d'impact, le modèle développé par Baranger [18] et par Szudy et Baylis [19] fournit la largeur  $\Gamma$  et le déplacement  $\Delta$  de la raie correspondant à la transition  $\text{Na}(3p \rightarrow 3s)$ . Il ressort de nos calculs que ces deux grandeurs radiatives sont indépendantes de la température  $T$ . La valeur que nous avons obtenue pour la largeur de raie n'excède pas 26 % de celle mesurée par Huennekens et Gallagher [97]. Nous avons également établi que le déplacement de raie est positif et est d'un ordre de grandeur plus faible que la largeur.

Enfin, par un traitement semi-classique du mouvement collisionnel des atomes, et en appliquant la méthode approximative décrite par Landau et Lifshitz [20] et par Mott et Massey [21], nous avons pu retrouver les formules des sections efficaces de diffusion, de transfert d'excitation, d'élargissement et de déplacement de raie. Nous avons apporté la confirmation que toutes ces sections efficaces peuvent être décrites par de simples expressions analytiques et qu'elles dépendent explicitement du coefficient de dispersion  $C_3$ . Ceci prouve que ces sections efficaces sont largement contrôlées par les forces de longue distance. Les calculs montrent notamment que le coefficient de diffusion des atomes excités est faible et que la section efficace de transfert d'excitation est importante et est égale à la moitié de la section efficace de diffusion, i.e.  $\sigma_{\text{tr}}(E) \simeq \frac{1}{2}\sigma_D(E)$ . En utilisant les valeurs les plus précises de  $C_3$ , nous avons déterminé le coefficient de diffusion  $D$ , la largeur  $\Gamma$  et le déplacement  $\Delta$  de tous les atomes métaux alcalins.

Enfin, il serait utile de compléter ce travail par le calcul des seconds coefficients de viriel  $B$  des différentes vapeurs [6], d'établir leurs lois de variation avec la température  $T$  et d'analyser le phénomène de viscosité dans un gaz formé d'atomes excités ou d'ions. Il serait aussi intéressant d'envisager les améliorations introduites par les corrections de Casimir (phénomènes de retard) [35, 38] qui deviennent relativement importantes lorsque les distances internucléaires sont grandes.

## Annexe A

# Nombres quantiques moléculaires

Lorsque deux atomes se combinent pour donner une molécule diatomique, les nombres quantiques atomiques, plus précisément le nombre quantique principal  $n$ , le nombre quantique azimutal  $l$  et le spin d'électron  $s$ , deviennent reliés à une nouvelle série de nombres quantiques qui caractérisent les états énergétiques des électrons du diatome.

- Le potentiel, dans lequel les électrons se meuvent, a une symétrie cylindrique autour de l'axe internucléaire, pris généralement comme axe des  $z$ . La composante sur  $z$  du moment angulaire électronique total  $\mathbf{L}$ ,  $L_z = M_L \hbar$ , est donc une constante de mouvement.  $M_L$  peut ainsi prendre seulement les valeurs

$$M_L = L, (L - 1), \dots, -(L - 1), -L. \quad (\text{A.1})$$

Dans le champ électrique des noyaux, si la direction du mouvement de tous les électrons est inversée, l'énergie du diatome reste inchangée, mais la valeur positive  $M_L$  est remplacée par une valeur négative. Il s'ensuit donc que seuls les états avec différentes valeurs  $M_L$  possèdent des énergies différentes. Ces états sont caractérisés par un nombre quantique  $\Lambda = |M_L|$ . Dans la plupart des molécules, le champ électrique dû aux noyaux est tellement fort que le moment angulaire total orbital aura un mouvement de précession très rapide, alors qu'au même moment sa composante  $M_L$  restera très bien définie. Il est alors plus approprié de classer les états électroniques des molécules diatomiques par  $\Lambda$  qui, selon

(A.1), peut prendre les valeurs

$$\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L. \quad (\text{A.2})$$

De la même manière qu'avec les termes atomiques [24], où nous utilisons les lettres latines  $S, P, D, \dots$  pour des valeurs de  $L$  égales à  $0, 1, 2, \dots$ , respectivement, on désigne les différentes valeurs de  $\Lambda$  par les lettres capitales grecques  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  correspondant à  $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$

- L'effet du spin de l'électron est aussi important quand on essaie de définir un état électronique moléculaire. Si la résultante du spin électronique de la molécule est  $S$ , les valeurs des composantes de ce moment angulaire de spin tout au long de l'axe des  $z$  sont gouvernées par le nombre quantique  $M_S$  qui prend les valeurs

$$M_S = S, (S - 1), \dots, -(S - 1), -S. \quad (\text{A.3})$$

Ainsi, quand la structure fine est négligée, il y a  $2S+1$  sous-niveaux pour chaque valeur de  $\Lambda$ . Ce nombre est appelé *multiplicité* et est adjoint comme exposant à gauche du symbole de l'état électronique. Par exemple,  $^3\Pi$  signifie  $\Lambda = 1$  et  $S = 1$ .

- Une autre inscription est également utilisée en plus de la multiplicité. Celle-ci est placée comme exposant à droite et peut être un signe '+' ou un signe '-'. Ces signes informent sur le caractère de symétrie de la fonction d'onde de l'état électronique moléculaire. Si le signe de la fonction d'onde ne change pas par réflexion des coordonnées par rapport à un plan passant par les deux noyaux, alors le signe '+' est donné. Par contre, l'état électronique est caractérisé par un signe '-' dans le cas contraire.
- Les molécules diatomiques homonucléaires ont des noyaux identiques. Pour ce type de molécules, une opération de symétrie additionnelle est l'inversion par rapport au milieu de l'axe internucléaire qui constitue un centre de symétrie. Après une telle inversion, il existe deux possibilités : ou bien la fonction d'onde électronique reste invariante, ou bien elle change de signe. Dans le premier cas, la fonction d'onde est dite *paire* et est notée  $g$  (pour *gerade* en allemand). Dans le deuxième cas, elle est dite *impaire* et est notée  $u$  (pour *ungerade*). Les deux notations  $g$  et  $u$  indiquant la *parité* sont placées en indice à droite du symbole de  $\Lambda$ , tels que  $\Sigma_g, \Pi_u$ , etc.

- Enfin, les termes moléculaires des électrons de même type sont distingués les uns par rapport aux autres par des lettres comme suit : l'état fondamental est désigné par  $X$ , les états excités de même multiplicité par  $A, B, C, \dots$ , ceux d'une multiplicité différente par  $a, b, c, \dots$ . Par exemple, le terme  $X^1\Sigma_g$  désigne l'état fondamental, singulet et pair,  $b^3\Pi_u$  l'excité, triplet et impair, et ainsi de suite.

En résumé, lorsque l'interaction spin-orbite est négligée, tout état moléculaire diatomique est représenté par

$$^{2S+1}\Lambda_{g,u}^{(\pm)}$$

où  $\Lambda$  est la projection sur l'axe des  $z$  du moment angulaire orbital total,  $2S + 1$  est l'état de multiplicité,  $(\pm)$  est la symétrie de la fonction d'onde électronique et, enfin, les indices  $g, u$  indiquent la parité dans le cas de diatomes homonucléaires.

De plus amples détails peuvent être trouvés dans les livres classiques de Landau et Lifshitz [20] et Herzberg [16].

## Annexe B

# Equation de Boltzmann

Les processus de transport dans un gaz quelconque sont basés sur l'équation de transport de Boltzmann. Cet annexe expose d'une manière concise ce qui doit être connu sur cette équation.

Les propriétés d'un gaz dilué sont complètement décrites par la fonction de distribution  $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$  dans l'espace de phase des coordonnées et des vitesses. Pour un mélange de gaz monoatomique se trouvant dans un état hors équilibre, où chaque atome de l' $i$ ème espèce est objet d'une force externe  $\mathbf{F}_i$ , le nombre total d'atomes  $dn_i$  dans le volume élémentaire  $d\mathbf{r}_i d\mathbf{v}_i$  est par définition

$$dn_i = f_i(t, \mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i) d\mathbf{r}_i d\mathbf{v}_i. \quad (\text{B.1})$$

De plus, si nous supposons que seules les collisions binaires peuvent avoir lieu dans le gaz, la fonction de distribution  $f_i(t, \mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i)$  est, selon le théorème de Liouville [6, 28], solution de l'équation intégral-différentielle

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \nabla_{\mathbf{r}_i} f_i + \mathbf{F}_i \nabla_{\mathbf{p}_i} f_i = 2\pi \sum_j \iint v_{ij} (f'_i f'_j - f_i f_j) b db d\mathbf{p}_j, \quad (\text{B.2})$$

appelée *équation de Boltzmann*. Dans cette équation,  $\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$  est l'impulsion de l' $i$ ème atome, avec  $m_i$  étant sa masse,  $b$  est le paramètre d'impact et

$$v_{ij} = v_{ji} = \left| \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} - \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} \right|. \quad (\text{B.3})$$

Les fonctions de distribution après collision sont dénotées  $f'_i(t, \mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i)$ . Les intégrales qui appa-

raissent dans le membre de droite de l'équation (B.2) portent le nom d'*intégrales de collision*.

Cette équation (B.2) constitue la base de discussion des propriétés de transport des gaz dilués. Plus de discussions détaillées et élaborées de cette équation sont exposées dans des livres spécialisés, tels que dans les références [6, 28].

## Annexe C

### Articles publiés

Certaines parties de cette thèse ont été récemment publiées. Les deux papiers, référencés ici comme [73] et [81], sont :

- [73] M. Bouledroua, A. Dalgarno, and R. Côté, *Diffusion and excitation transfer of excited alkali-metal atoms*, Phys. Rev. A **65**, 012701 (2001);
- [81] M. Bouledroua and T.H. Zerguini, *Self-diffusion properties of neutral monatomic alkali-metal plasmas*, Phys. Plasmas **9**, 4348 (2002).

Ces deux articles résument les méthodes et les résultats essentiels exposés avec détails dans ce travail.

# Bibliographie

- [1] *Atomic and Molecular Processes in Fusion Edge Plasmas*, R.K. Janev, Ed., (Plenum, New York, 1995)
- [2] E.A. Mason and E.W. McDaniel, *Transport Properties of Ions in Gases*, (Wiley and Sons, Inc., New York, 1988)
- [3] R. Celiberto, U.T. Lamanna, and M. Capitelli, *Phys. Rev. A* **58**, 2106 (1998)
- [4] P.S. Krstić and D.R. Schultz, *At. Plasma-Mater. Interaction Data Fusion* **8**, 1 (1998); *J. Phys. B* **32**, 3485 (1999); *Phys. Rev. A* **60**, 2118 (1999)
- [5] E.A. Mason and T.R. Marrero, *Adv. Atom. Mol. Phys.* **6**, 155 (1970)
- [6] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis, and R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, (Wiley and Sons, Inc., New York, 1964)
- [7] W. Hogervorst, *Physica* **51**, 77 (1971)
- [8] J.J. Hurly and M.R. Moldover, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **105**, 667 (2000)
- [9] H.R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1997)
- [10] D. Salzmann, *Atomic Physics in Hot Plasmas*, (Oxford University Press, New York, 1998)
- [11] A. Dalgarno and S. Lepp; P.D. Feldman; J.L. Fox, in *Atomic, Molecular, and Optical Physics Handbook*, G.W.F. Drake, Ed., (AIP Press, Woodbury, New York, 1996)
- [12] K. Lodders, *Astrophys. J.* **519**, 793 (1999)
- [13] C.A. Griffith and R.V. Yelle, *Astrophys. J.* **532**, L59 (2000)
- [14] A. Burrows, M.S. Marley, and C.M. Sharp, *Astrophys. J.* **531**, 438 (2000)

- [15] J.J. Camacho, A. Pardo, and I.P. Acín, *J. Phys. B* **34**, 2597 (2001)
- [16] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. I : *Spectra of Diatomic Molecules*, (D. Van Nostrand Co., Princeton, 1963)
- [17] B. Numerov, *Publ. Observ. Central Astrophys. Russ.* **2**, 188 (1933)
- [18] M. Baranger, *Phys. Rev.* **111**, 481 (1958) ; **111**, 494 (1958) ; **112**, 855 (1958)
- [19] J. Szudy and W.E. Baylis, *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer* **15**, 641 (1975) ; *Phys. Rep.* **266**, 127 (1996)
- [20] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Quantum Mechanics, Non-Relativistic Theory*, (Pergamon Press, Oxford, 1981)
- [21] N.F. Mott and H.S.W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions*, (Oxford University Press, Oxford, 1965)
- [22] S. Geltman, *Topics in Atomic Collision Theory*, (Academic Press, New York, 1969)
- [23] R. Côté, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (1995)
- [24] R.D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, (University of California Press, Berkeley, 1981)
- [25] M. Abramowitz and I.A. Stegun (Editors), *Handbook of Mathematical Functions*, (Dover Public., Inc., New York, 1972)
- [26] A. Dalgarno, M.R.C. McDowell, and A. Williams, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* **250**, 411 (1958)
- [27] H.S.W. Massey and C.B.O. Mohr, *Proc. Roy. Soc. A* **144**, 188 (1934)
- [28] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, (McGraw-Hill Book Co., New York, 1965)
- [29] M.J. Jamieson, A. Dalgarno, and J.N. Yukich, *Phys. Rev. A* **46**, 6956 (1992)
- [30] M.J. Jamieson, A. Dalgarno, B. Zygelman, P.S. Krstić, and D.R. Schultz, *Phys. Rev. A* **61**, 014701 (1999)
- [31] M.R. Flannery, in *Atomic, Molecular, and Optical Physics Handbook*, G.W.F. Drake, Ed., (AIP Press, Woodbury, New York, 1996)
- [32] P.S. Julienne, A.M. Smith, and K. Burnett, *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **30**, 141 (1993)

- [33] J. Weiner, *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.* **35**, 45 (1995)
- [34] H.M. Hulburt and J.O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* **35**, 1901 (1961)
- [35] H. Margenau and N.R. Kestner, *Theory of Intermolecular Forces*, (Pergamon Press, Oxford, 1971)
- [36] A.A. Radzig and B.M. Smirnov, *References Data on Atoms, Molecules, and Ions*, (Springer-Verlag, Berlin, 1985)
- [37] M.I. Chibisov and R.K. Janev, *Phys. Reports* **166**, 1 (1988)
- [38] H.B.G. Casimir and D. Polder, *Phys. Rev.* **73**, 360 (1948)
- [39] M. Marinescu, J.F. Babb, and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **50**, 3096 (1994)
- [40] A. Dalgarno and W.D. Davison, *Adv. Atom. Mol. Phys.* **2**, 1 (1966)
- [41] C. Laughlin and G.A. Victor, *Adv. Atom. Mol. Phys.* **25**, 163 (1988)
- [42] M. Marinescu, H.R. Sadeghpour, and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **49**, 982 (1994)
- [43] M. Marinescu and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **52**, 311 (1995)
- [44] B. Bussery and M. Aubert-Frécon, *J. Chem. Phys.* **82**, 3224 (1985)
- [45] S.H. Patil and K.T. Tang, *J. Chem. Phys.* **106**, 2298 (1997)
- [46] M. Mérawa and M. Rérat, *J. Chem. Phys.* **106**, 3658 (1997)
- [47] J.F. Ogilvie, *The Vibrational and Rotational Spectrometry of Diatomic Molecules*, (Academic Press, San Diego, 1998)
- [48] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling, *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1987)
- [49] P.J. Mohr and B.N. Taylor, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 2 (2000); [www.physics.nist.gov/constants](http://www.physics.nist.gov/constants)
- [50] S. Magnier, PhD Thesis, University Paris-Sud, Orsay (1993)
- [51] S. Magnier, Ph. Millé, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws, *J. Chem. Phys.* **98**, 7113 (1993)
- [52] C. Effantin, J. d'Incan, A.J. Ross, R.F. Barrow, and J. Vergès, *J. Phys. B* **17**, 1515 (1984)
- [53] D.D. Konowalow, M.E. Rosenkrantz, and M.L. Olson, *J. Chem. Phys.* **72**, 2612 (1980)
- [54] H.-K. Chung, K. Kirby, and J.F. Babb, *Phys. Rev. A* **63**, 032516 (2001)

- [55] G. Gerber and R. Möller, *Chem. Phys. Lett.* **113**, 546 (1985)
- [56] H.-K. Chung, Private communication (1999)
- [57] P. Kush and M.M. Hessel, *J. Chem. Phys.* **68**, 2591 (1978)
- [58] E. Tiemann, *Z. Phys. D.* **5**, 77 (1987)
- [59] H. Richter, H. Knöckel, and E. Tiemann, *Chem. Phys.* **157**, 217 (1991)
- [60] C. Effantin, O. Babaky, K. Hussein, J. d'Incan, and R.F. Barrow, *J. Phys. B* **18**, 4077 (1985)
- [61] T.-J. Whang, W.C. Stwalley, L. Li, and A.M. Lyyra, *J. Chem. Phys.* **97**, 7211 (1992)
- [62] A. Dalgarno, Private communication (1998)
- [63] K.M. Jones, P.S. Julienne, P.D. Lett, W.D. Phillips, E. Tiesinga, and C.J. Williams, *Europhys. Lett.* **35**, 85 (1996)
- [64] G.H. Jeung, *J. Phys. B* **16**, 4289 (1983)
- [65] H.J. Vedder, G.K. Chawla, and R.W. Field, *Chem. Phys. Lett.* **111**, 303 (1984)
- [66] R. Côté and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **50**, 4827 (1994)
- [67] R. J. Le Roy, *Can. J. Phys.* **52**, 246 (1974)
- [68] B. Ji, C.-C. Tsai, and W.C. Stwalley, *Chem. Phys. Lett.* **236**, 242 (1995)
- [69] O. Bouty, G. Hadinger, and M. Aubert-Frécon, *J. Mol. Structure (Theochem)* **330**, 97 (1995)
- [70] G.F. Gribakin and V.V. Flambaum, *Phys. Rev. A* **48**, 546 (1993)
- [71] C.E. Fellows, G.M. dos Santos, C.A. Massone, and J. Vergès, *Z. Phys. D* **32**, 321 (1995)
- [72] K. Alioua and M. Bouledroua, Adaptation of Le Roy's ALF subroutine (2002)
- [73] M. Bouledroua, A. Dalgarno, and R. Côté, *Phys. Rev. A* **65**, 012701 (2001)
- [74] R. Côté, A. Dalgarno, and M.J. Jamieson, *Phys. Rev. A* **50**, 399 (1994)
- [75] R. Côté, A. Dalgarno, H. Wang, and W.C. Stwalley, *Phys. Rev. A* **57**, R4118 (1998)
- [76] P.M. Holland, L. Biolsi, and J.C. Rainwater, *J. Chem. Phys.* **85**, 4011 (1986)
- [77] P.M. Holland and L. Biolsi, *J. Chem. Phys.* **87**, 1261 (1987)

- [78] C.A. Nieto de Castro, J.M.N.A. Fareleira, P.M. Matias, M.L.V. Ramires, A.A.C. Canelas Pais, and A.J.C. Varandas, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94**, 53 (1990)
- [79] A.J.C. Varandas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **76**, 129 (1980)
- [80] A.J.C. Varandas and J. Brandão, *Mol. Phys.* **45**, 857 (1982)
- [81] M. Bouledroua and T.H. Zerguini, *Phys. Plasmas* **9**, 4348 (2002)
- [82] G.L. Trigg, in *Systematics of Stable Nuclei*, D.W. Gray, Ed., AIP Handbook, (McGraw-Hill Book Co., New York, 1963)
- [83] A. Ya. Polishchuk, E.E. Shpil'rain, and I.T. Yakubov, *Inzhenerno Fiz. Zh.* **38**, 429 (1980)
- [84] A.O. Erkimbaev and A.M. Semenov, *Teplofiz. Vys. Temp.* **24**, 1090 (1986)
- [85] O.D. Kuznetsova and A.M. Semenov, *Teplofiz. Vys. Temp.* **37**, 56 (1999)
- [86] E.S. Mukhtarov and A.M. Semenov, *Teplofiz. Vys. Temp.* **28**, 56 (1990)
- [87] D.L. Timrot, V.V. Makhrov, and F.I. Pil'nenskii, *Teplofiz. Vys. Temp.* **22**, 40 (1984)
- [88] E.S. Mukhtarov and A.M. Semenov, *Teplofiz. Vys. Temp.* **30**, 476 (1992)
- [89] B. Stefanov, *High Temp.-High Press.* **12**, 189 (1980)
- [90] O.D. Kuznetsova and A.M. Semenov, *Teplofiz. Vys. Temp.* **37**, 393 (1999)
- [91] A. Dalgarno, in *Atomic and Molecular Processes*, D.R. Bates, Ed., (Academic Press, New York, 1962)
- [92] S. Ch'en and M. Takeo, *Rev. Mod. Phys.* **29**, 20 (1957)
- [93] N. Allard and J.R. Kielkopf, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 1103 (1982)
- [94] A. Thorne, U. Litzén, and S. Johansson, *Spectrophysics, Principles and Applications*, (Springer, Berlin, 1999)
- [95] K. Watanabe, *Phys. Rev.* **59**, 151 (1941)
- [96] K. Niemax and G. Pichler, *J. Phys. B* **8**, 179 (1975)
- [97] J. Huennekens and A. Gallagher, *Phys. Rev. A* **27**, 1851 (1983)
- [98] G.P. Reck, H. Takebe, and C.A. Mead, *Phys. Rev. A* **137**, 683 (1965)
- [99] C.G. Carrington, D.N. Stacey, and J. Cooper, *J. Phys. B* **6**, 417 (1973)
- [100] E.L. Lewis, *Phys. Rep.* **58**, 1 (1980)

- [101] Z.-C. Yan and G.W.F. Drake, *Phys. Rev. A* **52**, 3711 (1995)
- [102] H. Wang *et al.*, *Phys. Rev. A* **55**, R1569 (1997)
- [103] U. Volz and H. Schmoranzner, *Phys. Scr. T* **65**, 48 (1996)
- [104] R.J. Rafac *et al.*, *Phys. Rev. A* **50**, R1976 (1994)
- [105] J.E. Simsarian, L.A. Orozco, G.D. Sprouse, and W.Z. Zhao, *Phys. Rev. A* **57**, 2448 (1998)
- [106] R. Côté, Private communication (1999)
- [107] B. Ya'akobi, *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer* **9**, 309 (1969)