HAL
open science

Les résonances dans les collisions atomiques. II. Structures résonnantes et perturbations dans les collisions élastiques ions-atomes

D. Allab, M. Barat, J. Baudon

▶ **To cite this version:**

D. Allab, M. Barat, J. Baudon. Les résonances dans les collisions atomiques. II. Structures résonnantes et perturbations dans les collisions élastiques ions-atomes. Journal de Physique, 1968, 29 (1), pp.111-128. 10.1051/jphys:01968002901011100 . jpa-00206611

HAL Id: jpa-00206611

https://hal.science/jpa-00206611v1

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MISE AU POINT

LES RÉSONANCES DANS LES COLLISIONS ATOMIQUES

II. STRUCTURES RÉSONNANTES ET PERTURBATIONS DANS LES COLLISIONS ÉLASTIQUES IONS-ATOMES

Par D. ALLAB, M. BARAT et J. BAUDON,
Institut d'Électronique Fondamentale et Laboratoire de Physique Électronique,
bâtiment 220, Faculté des Sciences, 91-Orsay.

Résumé. — Dans cette seconde partie, notre étude porte sur les collisions élastiques par impact ionique. Leur aspect théorique est développé à partir de l'approximation dite de « l'état stationnaire perturbé » (P.S.S.). On obtient ainsi une expression approchée de la probabilité d'échange de charge en fonction de l'angle, qui explique le caractère oscillatoire de la section efficace différentielle élastique. D'autre part, on met en évidence l'existence de l'effet « Arc-en-ciel ». Enfin, on étudie d'autres anomalies de la section efficace différentielle élastique, en particulier celles liées à l'indiscernabilité des particules, ou celles dues à une perturbation induite par couplages d'états.

Nous décrivons rapidement les dispositifs utilisés par différents expérimentateurs pour mesurer soit la section efficace différentielle élastique, soit la probabilité d'échange de charge, et nous terminons par un résumé des principaux résultats obtenus jusqu'à présent.

Abstract. — In this part, the resonances in ion impact elastic differential cross-section are reviewed. The theory is developed from the perturbed stationary state approximation (P.S.S.). It gives an approximate expression of the charge transfer probability as a function of the scattering angle and explains the oscillations in the elastic differential cross-section. Furthermore, the "Rainbow Effect" is developed. In the last theoretical part, other perturbations in cross-section, caused by indiscernability or by coupling of states are studied.

We describe devices used by several workers to measure elastic differential cross-sections or charge-transfer probabilities, and their results are reviewed.

Introduction. — Lorsque deux particules A et B entrent en collision, on peut considérer qu'il se forme, pendant le temps très court que dure la collision, un édifice complexe « quasi moléculaire » (AB) qui se détruit pour redonner les particules initiales A et B, soit dans leurs états initiaux (collisions élastiques), soit dans des états excités (collisions inélastiques).

Si A est un électron et B une particule neutre, il peut ainsi se former momentanément un ion négatif B^-; une étude bibliographique des résonances élastiques par impact électronique a été faite récemment [1]; elle constituait la première partie de ce travail.

Si A est un ion (A^+), B un atome neutre, on peut avoir, dans certaines conditions que l'on déterminera, formation d'un état « quasi moléculaire » $(AB)^+$. Suivant la voie *(channel)* que suit $(AB)^+$, il peut se détruire en redonnant soit A^+ et B (collision élastique), soit B^+ et A (échange d'électron), soit des structures plus complexes. On exclut, dans cette seconde partie, le cas de collisions inélastiques.

Jusqu'à ces dernières années, les recherches dans le domaine des collisions ions-atomes s'étaient limitées à la détermination des sections efficaces totales. Un travail considérable a ainsi été fait, dans la perspective lointaine de la fusion thermonucléaire. Puis les techniques de mesure s'étant perfectionnées, grâce en particulier à l'apparition de multiplicateurs de particules à hautes performances, on a cherché à pénétrer plus avant le processus même de la collision : en effet, à une énergie donnée, le calcul de la section efficace totale fait intervenir toutes les distances r_0 de

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphys:01968002901011100

plus petite approche possible. L'étude de cette quantité ne peut donc pas mettre en évidence diverses particularités ne se produisant que pour certaines valeurs de r_0. Par contre, elles se manifesteront dans la section efficace différentielle et renseigneront, en particulier, sur les potentiels d'interaction. (Ces perturbations peuvent évidemment se manifester indépendamment de la théorie classique.)

Pratiquement, aucune mesure précise des sections efficaces différentielles élastiques de diffusion ion-atome n'avait été effectuée jusqu'à présent. Une des premières mesures précises a été effectuée récemment par Aberth et Lorents [2]. Les courbes obtenues (voir par exemple la figure 1) mettent en évidence des

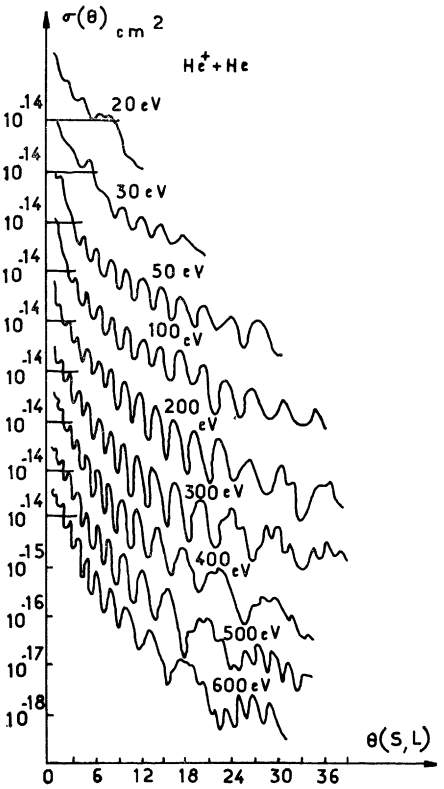

FIG. 1.

oscillations liées à l'échange d'un électron entre les particules incidente et cible (capture électronique résonnante).

Ces travaux peuvent être rapprochés des expériences de Everhart *et al.* et de Jones *et al.*, qui ont mis en évidence le caractère oscillatoire des probabilités de capture d'un électron par l'ion incident. Au moment de la collision, l'électron est soumis à l'action de deux potentiels identiques, et l'on conçoit qu'il puisse osciller entre les deux noyaux, et repartir avec l'un ou l'autre; s'il repart avec l'ion incident, il y aura une diminution de la section efficace différentielle élastique.

Outre ces oscillations dues à une symétrie de potentiel, Aberth et Lorents ont mis en évidence :

a) des oscillations dues à la symétrie des masses, et liées à l'indiscernabilité des particules;

b) une perturbation liée à l'intersection des niveaux d'énergie;

c) une perturbation liée à l'existence d'un puits de potentiel (effet « Arc-en-ciel »).

Dans cette mise au point bibliographique, nous nous proposons, après avoir développé l'aspect théorique, de décrire rapidement les appareils utilisés par les divers chercheurs, et enfin de résumer les résultats obtenus.

I. ASPECT THÉORIQUE

I.1. **Approximation adiabatique. Méthode de l'état stationnaire perturbé (« P.S.S. method »)** [3]. — La recherche des états stationnaires des molécules ou des ions moléculaires serait extrêmement compliquée si l'on n'y faisait intervenir une hypothèse simplificatrice. La masse des électrons est très inférieure à celle des noyaux, alors que les forces mises en jeu sont comparables; il s'ensuit que le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide (d'un facteur 100 au moins) que celui des noyaux. On peut donc, en bonne approximation, étudier les états stationnaires électroniques en considérant les *noyaux fixes*, puis le mouvement des noyaux, en remplaçant l'action instantanée des électrons par une valeur moyenne; cette méthode porte le nom *d'approximation adiabatique*.

On peut étendre cette approximation à l'étude de la collision entre un ion A^+ et un atome B en considérant qu'au moment de la collision se forme un ion quasi moléculaire $(AB)^+$. Évidemment, une telle hypothèse n'est justifiée que si la vitesse relative de A^+ et B avant la collision est beaucoup plus faible que celle des électrons, ou, en d'autres termes, que le temps τ de collision soit très supérieur à la période T de révolution des électrons. C'est généralement le cas dans le domaine d'énergie considéré.

Dans la méthode de l'état stationnaire perturbé (P.S.S.), la fonction d'onde totale Ψ est développée sur les fonctions d'ondes électroniques moléculaires $\psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B)$ déterminées en supposant R constant. $\mathbf{R}$ est le vecteur internucléaire, $\mathbf{r}_A$ et $\mathbf{r}_B$ sont les coordonnées électroniques dans A et B :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) = \sum_n F_n(\mathbf{R}) . \psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B). \qquad (1)$$

Il est donc nécessaire, avant d'étudier le mouvement des noyaux, de déterminer les fonctions d'ondes électroniques moléculaires ψ_n. Nous ne considérerons que les états S. La théorie peut être généralisée aux états S et P [49].

I.2. **Fonctions et énergies propres électroniques.** — Le cas qui interviendra le plus souvent dans la majeure partie de ce qui suit est celui où *le potentiel*

créé par A^+ est identique à celui créé par B^+ (symétrie de potentiel), sans pour cela que les masses A et B soient égales. Si on désigne par $H(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B)$ l'hamiltonien du système, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$H(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B)\, \psi_{AB} = E\psi_{AB}. \qquad (2)$$

Permutons A et B : H n'est pas modifié, et la nouvelle équation de Schrödinger s'écrit :

$$H(\mathbf{r}_B, \mathbf{r}_A)\, \psi_{BA} = H(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B)\, \psi_{BA} = E\psi_{BA}. \qquad (3)$$

Les équations (2) et (3) étant identiques, leurs solutions sont proportionnelles : $\psi_{BA} = \lambda\psi_{AB}$ où λ est réel (H est hermitique).

Les fonctions d'onde étant normalisées, on a $|\lambda|^2 = 1$, et $\lambda = \pm 1$. Deux cas peuvent donc se présenter :

$\psi_{AB} = \psi_{BA} = \psi_g$: la fonction d'onde est *paire (gerade)* (c'est le cas si le moment orbital du système est pair);

$\psi_{AB} = -\psi_{BA} = \psi_u$: la fonction d'onde est *impaire (ungerade)*, ce qui a lieu si le moment orbital est impair.

En séparant paires et impaires, le développement (1) s'écrit :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) = \sum_i F_i^u(\mathbf{R})\, \psi_{ui} + \sum_j F_j^g(\mathbf{R})\, \psi_{gj}. \qquad (4)$$

Supposons l'électron initialement lié à B : la fonction d'onde est donc initialement la fonction d'onde électronique de l'atome B, soit $\psi_B(\mathbf{r}_B)$. Après la collision, l'électron peut se trouver lié soit à B (collision élastique), soit à A (transfert de charge). Ceci détermine les formes asymptotiques (quand $R \to \infty$) de ψ_u et ψ_g :

$$\begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\psi_u + \psi_g) \underset{R\to\infty}{\sim} \psi_B & (5) \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\psi_u - \psi_g) \sim \psi_A & (6) \end{cases}$$

ou

$$\begin{cases} \psi_u \sim \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A + \psi_B) & (5') \\ \psi_g \sim \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\psi_B - \psi_A). & (6') \end{cases}$$

Le facteur $1/\sqrt{2}$ est un facteur de normalisation. La détermination des fonctions propres ψ_u et ψ_g et des valeurs propres électroniques E_u et E_g se fait alors à partir des considérations suivantes :

— Lorsque $R \to 0$, les orbitales moléculaires s'identifient avec celles de l'atome de masse atomique égale à la somme des masses atomiques de A et B; par exemple $He^+ + He \to Be^+$. Les niveaux d'énergie électronique seront donc, pour $R = 0$, ceux de « l'atome-somme » qui, souvent, sont bien connus.

— A une distance intermédiaire, voisine de la portée effective du potentiel, les orbitales moléculaires peuvent être déterminées, par exemple, à partir d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques (approximation L.C.A.O.) ou par la mésomérie. Pour plus de détails, on pourra se référer aux ouvrages généraux de spectroscopie moléculaire [4].

— A grande distance ($R \to \infty$), il n'y a pratiquement plus d'interaction, et les niveaux d'énergie sont ceux des particules séparées. Sur la figure 7 *b*, on a reporté les principaux niveaux d'énergie électronique $E(R)$ intervenant dans la collision He^+, He [5].

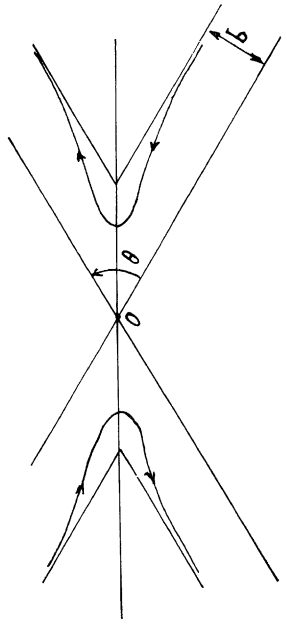

FIG. 2.

I.3. **Mouvement des noyaux.** — I.3.1. MÉTHODE DU PARAMÈTRE D'IMPACT (I.P.M.) [3], [6], [7], [8]. — I.3.1.1. *Équations générales* [5], [9]. — On suppose dans cette méthode que les noyaux suivent une trajectoire classique, ce qui implique que la vitesse relative des deux noyaux est assez grande pour que la longueur d'onde associée λ soit très inférieure à la distance d'action du potentiel : on doit donc s'attendre à ce qu'elle s'applique assez mal aux très basses énergies. D'autre part, la théorie des perturbations permet de déterminer la probabilité de transition d'un état à l'autre. L'équation de Schrödinger s'écrit $H\psi = -\dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\partial\psi}{\partial t}$. D'après l'approximation adiabatique, on peut supposer qu'à chaque instant t l'état du système est stationnaire, avec une certaine énergie $E_j[R(t)]$; autrement dit, la fonction d'onde à cet instant est :

$$\psi_j[\mathbf{R}, \mathbf{r}, t] = \psi_{0j}[\mathbf{R}(t), \mathbf{r}]\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_j[R(t)].t} \qquad (7)$$

R variant lentement avec t, il en est de même de E_j qui, bien avant la collision, est constante, de même

que bien après, et qui s'écrit, pendant le temps τ de collision, $E_j[R(t)]$ avec :

$$E_j[R(t+\delta t)] = E_j[R(t)] + \frac{\mathrm{d}E_j}{\mathrm{d}t}.\delta t$$

donc :

$$\psi_j(t+\delta t) = \psi_j(t)\, \mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\mathrm{d}E_j}{\mathrm{d}t}.t.\mathrm{d}t} = \psi_j(t).\mathrm{e}^{-i\,\delta\eta_j}.$$

Le déphasage entre $\psi_j(t+\delta t)$ et $\psi_j(t)$ est donc :

$$\delta\eta_j = \frac{1}{\hbar}\frac{\mathrm{d}E_j}{\mathrm{d}t}.t.\delta t.$$

$\psi_j(\infty)$ est donc déphasée par rapport à la fonction d'onde avant la collision $\psi_j(-\infty)$ de :

$$\eta_j = \frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\mathrm{d}E_j}{\mathrm{d}t}.t.\mathrm{d}t$$

où $\frac{\mathrm{d}E_j}{\mathrm{d}t}$ reste approximativement constant pendant le temps de collision et est nul en dehors, d'où :

$$\frac{\mathrm{d}E_j}{\mathrm{d}t}.t = E_j(t) - E_j(0) \quad \text{ou} \quad = 0$$

et :

$$\eta_j \simeq \frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\{E_j[R(t)] - E_j(\infty)\}\,\mathrm{d}t$$

$$= \frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}[E_j(R) - E_j(\infty)]\frac{\mathrm{d}R}{v} \qquad (8)$$

où $v = \mathrm{d}R/\mathrm{d}t$ est la vitesse relative, et la forme asymptotique $(R,\, t \to \infty)$ peut s'écrire :

$$(\psi_j)_{\text{finale}} \sim (\psi_j)_{\text{initiale}}\,\mathrm{e}^{i\eta_j}. \qquad (7')$$

Revenons aux fonctions ψ_A et ψ_B. En utilisant (5), (6) et (7') :

$$(\psi_A)_{\text{fin.}} \sim \frac{1}{\sqrt{2}}[(\psi_u)_{\text{fin.}} - (\psi_g)_{\text{fin.}}]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[(\psi_u)_{\text{in.}}\,\mathrm{e}^{i\eta_u} - (\psi_g)_{\text{in.}}\,\mathrm{e}^{i\eta_g}]. \qquad (9)$$

Les relations (5') et (6') permettent d'écrire (8), en fonction des états ψ_A, ψ_B :

$$(\psi_A)_{\text{fin.}} \sim \frac{1}{2}(\mathrm{e}^{i\eta_u} + \mathrm{e}^{i\eta_g})\,(\psi_A)_{\text{in.}}$$

$$+ \frac{1}{2}(\mathrm{e}^{i\eta_u} - \mathrm{e}^{i\eta_g})\,(\psi_B)_{\text{in.}}. \qquad (10)$$

On a donc écrit la fonction d'onde finale de A sous la forme d'une combinaison linéaire de ψ_A et ψ_B. La probabilité de collision élastique, pour laquelle $\psi_{A\text{fin.}} = \psi_A$, et celle d'échange de charge, pour laquelle $\psi_{A\text{fin.}} = \psi_B$, sont données par les carrés des modules des coefficients de (10) :

$$P_{AA} = \frac{1}{4}|\mathrm{e}^{i\eta_u} + \mathrm{e}^{i\eta_g}|^2 = \frac{1}{2}[1 + \cos(\eta_u - \eta_g)] \qquad (11)$$

$$P_{AB} = \frac{1}{4}|\mathrm{e}^{i\eta_u} - \mathrm{e}^{i\eta_g}|^2 = \frac{1}{2}[1 - \cos(\eta_u - \eta_g)] \qquad (12)$$

qui peuvent s'écrire également en fonction des sections efficaces élastique σ_{AA} et d'échange σ_{AB} :

$$P_{AA} = \frac{\sigma_{AA}}{\sigma_{AA} + \sigma_{AB}} = \cos^2\frac{\eta_u - \eta_g}{2} \qquad (13)$$

probabilité de diffusion élastique

$$P_{AB} = \frac{\sigma_{AB}}{\sigma_{AA} + \sigma_{AB}} = \sin^2\frac{\eta_u - \eta_g}{2} \qquad (14)$$

probabilité d'échange de charge

exprimées en fonction du déphasage $(\eta_u - \eta_g)$ entre fonctions paire et impaire. On a bien $P_{AA} + P_{AB} = 1$, ce qui justifie *a posteriori* le facteur de normalisation $1\sqrt{2}$ intervenant dans les expressions (5) et (6).

Dans ce calcul, seuls interviennent les états ψ_u et ψ_g : on a négligé les couplages avec les autres états (approximation des deux états). Nous verrons ultérieurement le rôle éventuel de ces couplages.

I.3.1.2. *Mouvement classique des noyaux* [9]. — Le problème consiste maintenant à calculer la différence de phase $\eta_u - \eta_g$. En reprenant les définitions de η_u et η_g (8), on a :

$$(\eta_u - \eta_g) = \frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}[E_u(R) - E_g(R)]\,\mathrm{d}t \qquad (15)$$

en tenant compte de ce que $E_u(\infty) = E_g(\infty)$.

Dans le système du centre de masse, la trajectoire $\mathbf{R}(t)$ est symétrique par rapport au point A d'approche minimum (*fig.* 2). Soit R_0 la distance de plus courte approche; (15) s'écrit :

$$(\eta_u - \eta_g) = \frac{2}{\hbar}\int_{R_0}^{\infty}\frac{E_u(R) - E_g(R)}{v}\,\mathrm{d}R. \qquad (16)$$

Les lois de la mécanique classique permettent d'écrire :

$$v = v_\infty\sqrt{1 - \frac{b^2}{R^2}\frac{V(R)}{E}} \quad \text{et} \quad R_0 = b\sqrt{1 - \frac{V(R_0)}{E}}. \qquad (16')$$

Diverses approximations peuvent alors être envisagées :

A) La collision a lieu à une *énergie assez élevée* pour que la vitesse reste pratiquement constante $(V(R)/E \ll 1)$ et que la collision soit assez forte pour que $R_0 \simeq 0$ (c'est-à-dire $b/R_0 \ll 1$).

Dans ces conditions, v peut être sorti de l'intégrale, et la probabilité d'échange P_{AB} s'exprime par la fonction périodique :

$$P_{AB} = \sin^2\frac{\langle E_a\rangle\pi}{\hbar V} \qquad (17)$$

où l'on a posé :

$$\langle E_a\rangle = 2\int_{R_0}^{\infty}[E_u(R) - E_g(R)]\,\mathrm{d}R. \qquad (18)$$

Cette approximation fut utilisée par Everhart dans l'interprétation des premières résonances H^+, H [11], où il utilise les niveaux d'énergie E_u et E_g calculés par

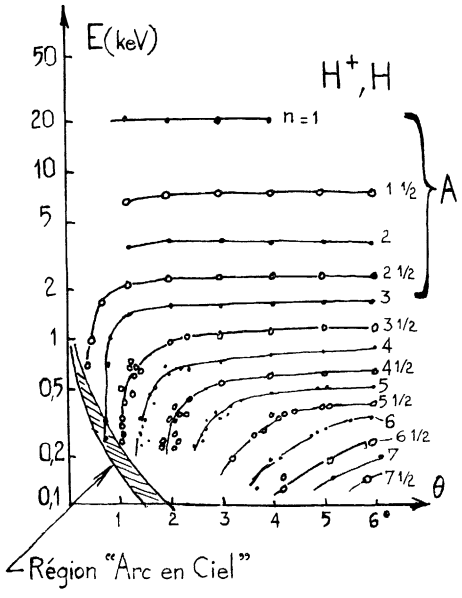

FIG. 3.

Bates *et al.* [12] pour effectuer numériquement l'intégration (18).

L'expression (17) montre en outre que (cf. la région (A) de la figure 3) :

— à haute énergie, P_{AA} est indépendant de l'angle de diffusion et ne dépend que de E;

— la distance entre deux extremums de P_{AA} est constante $\left(\text{et égale à } \frac{\langle E_a \rangle}{h}\right)$ si P_{AA} est exprimé en fonction de $1/v$.

B) Aux énergies légèrement inférieures, on peut écrire $R_0 \simeq b$, mais E est encore assez grande pour que $V/E \ll 1$, donc pour que :

$$v = v_\infty \sqrt{1 - \frac{b^2}{R^2}} \simeq v_\infty \sqrt{1 - \frac{R_0^2}{R^2}} \qquad (19)$$

d'où :

$$P_{AB} = \sin^2 \left[\frac{2\pi}{hv_\infty} \int_{R_0}^{\infty} \frac{(E_g - E_u)\, R\, dR}{\sqrt{R^2 - R_0^2}} \right]. \qquad (20)$$

Cette expression a été utilisée par Everhart dans l'interprétation des résonances He^+He [13]. Dans ce cas, la différence $(E_g - E_u)$ calculée par Lichten [5] à partir des données de Phillipson [14] est assez bien représentée par la fonction :

$$E_g - E_u = Ae^{-R/\lambda} \; (A = 103 \text{ eV};\ \lambda = 0{,}422 \text{ Å}). \qquad (21)$$

En reportant (21) dans (20), il est possible de calculer analytiquement l'intégrale et on obtient :

$$P_{AB} = \sin^2 \left[\frac{2\pi}{hv_\infty} AR_0 K_1(R_0/\lambda) \right] \qquad (22)$$

où K_1 est la fonction de Bessel modifiée, du 1er ordre et de 2e espèce. R_0 est proportionnel au produit $E\theta$ (θ est l'angle de diffusion). $K_1(R_0/\lambda)$ est proportionnel à $1/\sqrt{R_0}$, donc (22) devient :

$$P_{AB} \simeq \sin^2 \left[\text{Cte} \frac{E\theta}{v_\infty \sqrt{E\theta}} \right] = \sin^2 [\text{Cte} \sqrt{\theta}]. \qquad (23)$$

Le fait que P_{AB} ne dépende que de θ, et non de E, a été mis en évidence par Everhart [13] (cf. région où $E\theta = 2$ keV.d sur la figure 3).

C) Une approximation plus précise consiste à remplacer dans (16′), $V(R)$ par la moyenne des potentiels $V_u(R)$ et $V_g(R)$ correspondant aux deux états considérés [9] :

$$V(R) = \frac{1}{2}[V_u(R) + V_g(R)] = \frac{4}{R} + \frac{1}{2}(E_u + E_g) - E_\infty$$

(en unités atomiques). (24)

D) Au lieu de calculer la différence de phase à partir d'un potentiel moyen, c'est-à-dire à partir d'une trajectoire moyenne, chaque phase η_j est obtenue à partir de l'expression (8) où v est exprimée par :

$$v = v_\infty \sqrt{1 - \frac{b^2}{R^2} - \frac{V_j(R)}{E}}$$

où $$V_j(R) = \frac{4}{R} + E_j - E_\infty.$$

Dans cette méthode, on considère donc deux trajectoires différentes conduisant au même angle de diffusion (*fig.* 4), mais l'une correspond au potentiel V_u, l'autre au potentiel V_g. Nous reviendrons plus loin sur cette interprétation.

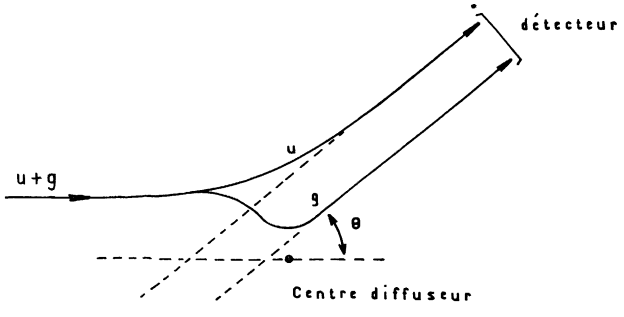

FIG. 4.

I.3.2. MOUVEMENT DES NOYAUX. MÉTHODE QUANTIQUE. — I.3.2.1. *Méthode générale.* — Reprenons le développement (1) de la fonction d'onde totale sur les états stationnaires électroniques, et considérons seulement les deux états ψ_u et ψ_g (approximation des deux états). (1) s'écrit alors :

$$\Psi = F_u(\mathbf{R})\, \psi_u + F_g(\mathbf{R})\, \psi_g. \qquad (25)$$

On cherche F_j ayant la forme asymptotique habituelle (onde plane incidente + onde diffusée) :

$$F_j \underset{R\to\infty}{\sim} \frac{1}{\sqrt{2}}\left[e^{ikz} + \frac{e^{ikR}}{R} f_j(\theta)\right] \tag{26}$$

où $1/\sqrt{2}$ est facteur de normalisation. L'expression asymptotique de Ψ est donc :

$$\Psi \sim \frac{1}{\sqrt{2}}\left[e^{ikz}(\psi_u + \psi_g) + \frac{e^{ikR}}{R}(f_u(\theta).\psi_u + f_g.\psi_g)\right] \tag{27}$$

soit, en remplaçant ψ_u et ψ_g d'après (5′) et (6′) :

$$\Psi \sim \psi_B e^{ikz} + \frac{1}{2}\frac{e^{ikR}}{R}(f_u + f_g)\psi_B + \frac{1}{2}\frac{e^{ikR}}{R}(f_u - f_g)\psi_A. \tag{28}$$

Cette expression asymptotique correspond à une onde plane incidente dans laquelle l'électron est lié à B, et à deux ondes diffusées, l'une correspondant à l'électron toujours lié à B, l'autre à l'électron lié à A. D'où l'expression des sections efficaces :

$$\sigma_{AA} = |f_u + f_g|^2 \tag{29}$$

section efficace élastique

$$\sigma_{AB} = |f_u - f_g|^2 \tag{30}$$

section efficace de transfert de charge.

Les amplitudes diffusées $f_j(\theta)$ peuvent être calculées à partir du développement en ondes partielles :

$$f_j(\theta) = \frac{1}{2ik}\sum_l (2l+1)(e^{i\delta_j^l} - 1) P_l(\cos\theta) \quad \text{où } j = u \text{ ou } g. \tag{31}$$

La valeur du déphasage δ_j^l est déterminée en résolvant l'équation d'onde radiale avec les deux potentiels V_j.

I.3.2.2. *Approximation « semi-quantique »* [15]. — A haute énergie, il est nécessaire de considérer un grand nombre d'ondes partielles. La somme (31) peut donc être remplacée par une intégrale sur l.

D'autre part, lorsque $\theta \ll 1$ et l grand, on a :

$$P_l(\cos\theta) \simeq J_0\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)\theta\right]$$

où J_0 est la fonction de Bessel d'ordre 0.

Dans la région $\theta l \gg 1$, J_0 peut elle-même être remplacée par sa valeur asymptotique, et alors :

$$P_l(\cos\theta) \simeq \frac{\sin\left[\left(l + \frac{1}{2}\right)\theta + \frac{\pi}{4}\right]}{\sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)\pi.\sin\theta}}.$$

Portant cette valeur dans (31), et reportant dans (30) les valeurs de f_u et f_g ainsi trouvées, on obtient :

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{8\pi k^2 \sin\theta}\left|\int_0^\infty \sqrt{l + \frac{1}{2}}\,[e^{i\beta_u} - e^{i\beta_g} - e^{i\alpha_u} + e^{i\alpha_g}]\,dl\right|^2 \tag{32}$$

où l'on a posé :

$$\begin{cases} \alpha_j = 2\eta_j - \left(l + \frac{1}{2}\right)\theta - \frac{\pi}{4} \\ \beta_j = 2\eta_j + \left(l + \frac{1}{2}\right)\theta + \frac{\pi}{4}. \end{cases} \tag{33}$$

Comme seule la région où les V_j sont répulsifs contribue au courant diffusé, il en résulte que les β_j sont fonctions monotones croissantes de l : l'intégrale des exponentielles $e^{i\beta_j}$ est nulle par interférences destructives [16].

Il reste donc à calculer, dans (32), les deux intégrales :

$$\int_0^\infty \sqrt{l + \frac{1}{2}}\, e^{i\alpha_j}\, dl.$$

L'intégrale n'est différente de zéro que s'il existe $l = l_j$, tel que la phase des fonctions exponentielles soit stationnaire :

$$\left(\frac{d\alpha_j}{dl}\right)_{l=l_j} = 0 \quad \text{ou} \quad \theta = 2\frac{d\eta_j}{dl}.$$

On peut alors développer $\alpha(l)$ au 2e ordre au voisinage de $l = l_j$:

$$\alpha_j = \alpha_j^0 + \frac{1}{2}\frac{d^2\alpha_j}{dl^2}(l - l_j)^2.$$

Reportons cette expression dans (32), l'intégrale est gaussienne et donne :

$$e^{i\alpha_j^0}\sqrt{l_j + \frac{1}{2}}\int_0^\infty e^{\frac{i}{2}\alpha_j''(l-l_j)^2} = \sqrt{\frac{\pi}{i\frac{\alpha_j''}{2}}}.\alpha_j^0\sqrt{l_j + \frac{1}{2}}. \tag{34}$$

Le calcul de $\frac{d^2\alpha_j}{dl^2} = \alpha_j''$ s'obtient par dérivation de (33) et donne $\alpha_j'' = -\left(\frac{d\theta}{dl}\right)_{l=l_j}$.

Faisant intervenir le paramètre d'impact b, à partir de la correspondance classique :

$$b = \lambda\!\!\!^{-}\sqrt{l(l+1)} \simeq \lambda\!\!\!^{-}\left(l + \frac{1}{2}\right)$$

et remplaçant l et dl par leurs expressions en b et db, et reportant dans (32) la valeur des intégrales ainsi trouvée, on obtient :

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{4}\left|\sqrt{S_g}\, e^{i\left(\alpha_g + \frac{\pi}{4}\right)} - \sqrt{S_u}\, e^{i\left(\alpha_u + \frac{\pi}{4}\right)}\right|^2$$

$$= \frac{1}{4}[S_u + S_g - 2\sqrt{S_g S_u}\cos(\alpha_g - \alpha_u)]$$

où on a posé : $\alpha_g = \alpha_g^0$, $\beta_g = \beta_g^0$, et

$$S_j = \left| \frac{b}{\sin\theta} \cdot \frac{db}{d\theta} \right| \qquad (J = u \text{ ou } g)$$

qui est la section efficace différentielle « classique ».

La section différentielle élastique σ_{AA} est obtenue à partir de (30) par la même méthode :

$$\sigma_{AA} = \frac{1}{4} [S_g + S_u + 2\sqrt{S_g S_u} \cos(\alpha_g - \alpha_u)]. \qquad (35)$$

(L'établissement de cette formule ne nécessite pas, en fait, toutes les approximations précédentes [48].) La probabilité d'échange s'exprime alors par :

$$P_{AB} = \frac{\sigma_{AB}}{\sigma_{AA} + \sigma_{AB}} = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{2\sqrt{S_g S_u}}{S_g + S_u} \cos(\alpha_g - \alpha_u)\right]$$

qui est de la forme $\frac{1}{2}[1 - \mathscr{A}(\theta, E) . \cos(\alpha_g - \alpha_u)]$.

P_{AB} oscille donc entre les valeurs $\frac{1}{2}(1 + \mathscr{A})$ et $\frac{1}{2}(1 - \mathscr{A})$. Si S_u et S_g étaient identiques, on aurait $\mathscr{A} = 1$ et P_{AB} oscillerait entre 0 et 1; mais, en général, $S_u \neq S_g$ ce qui réduit l'amplitude d'oscillation *(damping)*. Aux énergies élevées, cependant, E_u et E_g, ainsi que S_u et S_g sont peu différentes [15]. Prenant $l \simeq \frac{1}{2}(l_u + l_g)$ et $S_u \simeq S_g$, on obtient :

$$P_{AB} \simeq \frac{1}{2}[1 - \cos(2\delta_g - 2\delta_u)]$$

expression identique à la valeur classique (12), avec $\eta_j = 2\delta_j$. Le succès de la méthode classique suggère l'interprétation suivante : le paquet d'onde incident est formé de deux parties *cohérentes*, correspondant aux fonctions d'onde électroniques ψ_u et ψ_g. Sous l'action des deux potentiels V_u et V_g, on obtient, pour un même angle de diffusion θ, deux trajectoires (u) et (g), sur lesquelles le moment cinétique a deux valeurs différentes (cf. *fig.* 4).

Le détecteur, placé dans la direction θ, reçoit les deux ondes (u), (g), dont les amplitudes s'ajoutent ou se retranchent suivant la différence de phase. Ceci rappelle les interférences produites par un faisceau d'électrons passant à travers deux trous.

I.4. **Symétrie totale. Indiscernabilité.** — Nous avons supposé jusqu'à présent que les deux particules entrant en collision créaient le même potentiel mais possédaient des masses différentes. Si les potentiels et les masses sont identiques, les noyaux sont indiscernables et on ne peut distinguer, par exemple, un ion diffusé sous un angle θ vers le détecteur B (trajectoire en trait plein sur la figure 5) et une particule cible ayant échangé un électron et diffusée sous l'angle $\pi - \theta$ (dans le système du centre de masse) (trajectoire en pointillés sur la même figure).

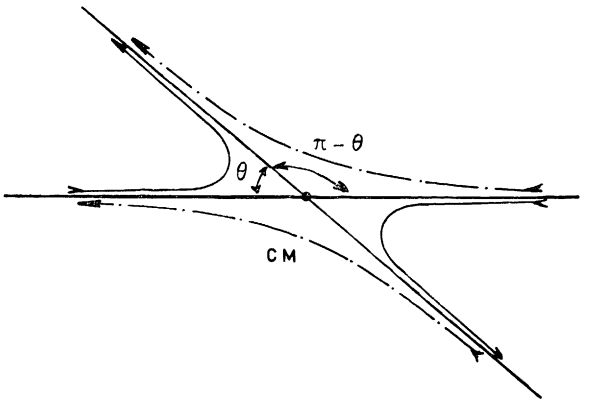

FIG. 5.

Pour tenir compte de l'indiscernabilité, il faut remplacer :

$$\begin{cases} f_g(\theta) \quad \text{par} \quad f'_g(\theta) = \frac{1}{2}[f_g(\theta) + f_g(\pi - \theta)] \\ f_u(\theta) \quad \text{par} \quad f'_u(\theta) = \frac{1}{2}[f_u(\theta) - f_u(\pi - \theta)]. \end{cases}$$

La section efficace élastique est alors donnée, d'après (29), par :

$$\sigma_{AA} = |f'_u + f'_g|^2$$
$$= \frac{1}{4}|f_u(\theta) + f_g(\theta) - f_u(\pi - \theta) + f_g(\pi - \theta)|^2$$

relation que l'on peut écrire :

$$\sigma_{AA}(\theta) = \sigma_d(\theta) + \sigma_e(\pi - \theta) + S_{de}(\theta, \pi - \theta)$$

où σ_d est la section efficace élastique dans la direction θ (d'après (29));

σ_e est la section efficace d'échange dans la direction $\pi - \theta$ (d'après (30)),

$$\text{et} \quad S_{de} = \frac{1}{4}\{f_u(\theta)[f_g^*(\pi - \theta) - f_u^*(\pi - \theta)] + f_g(\theta)[f_g^*(\pi - \theta) - f_u^*(\pi - \theta)] + f_u^*(\theta)[f_g(\pi - \theta) - f_u(\pi - \theta)] + f_g^*(\theta)[f_g(\pi - \theta) - f_u(\pi - \theta)]\}$$

est un terme d'interférence propre à l'aspect quantique de l'indiscernabilité.

Aux angles θ petits, σ_d est dominant, σ_e est négligeable et S_{de}, bien que supérieur à σ_e, est petit devant σ_d.

Pour des valeurs de θ plus grandes, σ_e est toujours négligeable, mais le terme d'interférence S_{de} est assez grand pour que ses oscillations modulent les oscillations principales de σ_d.

Demkov [42] a calculé la section efficace différentielle dans le cas d'une diffusion coulombienne de

deux particules identiques (généralisation de la formule de Rutherford) :

$$\Sigma(\theta) = \left(\frac{Ze^2}{E}\right)^2 \left[\frac{1}{\cos^4\theta} + \frac{1}{\sin^4\theta} \pm \frac{2}{\sin^2\theta . \cos^2\theta} \cos\left(\frac{Ze^2}{\hbar v} \operatorname{Log} \operatorname{tg} \theta\right)\right] \cos\theta.$$

Ces oscillations de S_{de} ont été mises en évidence par Aberth *et al.* [17] pour $20° < \theta < 60°$, dans la collision He^+, He; elles apparaissent sur la courbe de la figure 6; sur la même figure, on a porté la courbe

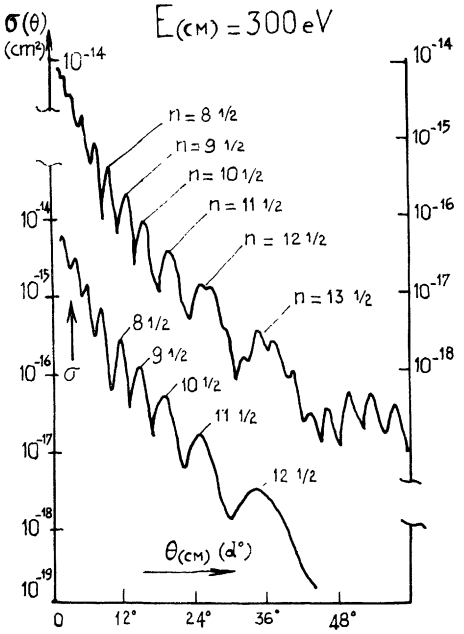

FIG. 6.

obtenue en remplaçant ^4He par ^3He; la symétrie des noyaux disparaît et avec elle les oscillations de S_{de}.

I.5. **Perturbation induite par couplage d'états.** — Dans le cadre de l'approximation adiabatique, considérons les courbes représentant, en fonction de la distance internucléaire R, les niveaux d'énergie du système AB (*fig.* 7 *a*). Si le point figuratif du système se déplace sur la courbe du niveau d'énergie incident $E_0(R)$, la collision est purement élastique. Il se peut que, lors de l'approche des deux particules, le point figuratif passe sur le niveau voisin supérieur $E_p(R)$, parcoure cette courbe jusqu'au point $R = R_0$ (distance de plus petite approche), puis revienne soit toujours sur cette courbe (collision élastique), soit sur la courbe $E_0(R)$ (collision élastique). En fait, ceci est approximatif : il faudrait en toute rigueur tenir compte, pour chaque valeur de R, de la probabilité de transition vers tous les états excités. Cependant, les seules transitions dont la probabilité ne soit pas négligeable se font vers le niveau le plus voisin. Dans le cas particulier où les courbes $E_0(R)$ et $E_p(R)$ se coupent en $R = R_c$, la probabilité de transition $0 \rightleftarrows p$ ne prend de valeur non négligeable qu'au voisinage de R_c.

I.5.1. PROBABILITÉ DE TRANSITION EN UN POINT DE CROISEMENT : THÉORIE DE LANDAU-ZENER. — Dans un premier temps, nous calculerons la probabilité de transition pour $R = R_c$. Pour que les niveaux $E_0(R)$ et $E_p(R)$ se coupent, il est nécessaire qu'ils possèdent des symétries différentes [38]. Soient ψ_0 et ψ_p les fonctions d'ondes électroniques moléculaires propres correspondant, pour une distance R donnée, aux énergies $E_0(R)$ et $E_p(R)$, donc vérifiant :

$$H\psi_0 = E_0\psi_0 \quad \text{et} \quad H\psi_p = E_p\psi_p.$$

Soient Φ_1 et Φ_2 les formes asymptotiques de ψ_1 et ψ_2 pour $R \to \infty$. Ces fonctions ne vérifient pas l'équation de Schrödinger pour R quelconque, mais on peut écrire (approximation d'ordre zéro) :

$$\psi_{0,p} = C_1(t)\,\Phi_1 + C_2(t)\,\Phi_2.$$

Il en résulte que :

$$\begin{cases} H\Phi_1 = \varepsilon_1\Phi_1 + \varepsilon_{12}\Phi_2 \\ H\Phi_2 = \varepsilon_{21}\Phi_1 + \varepsilon_2\Phi_2. \end{cases}$$

Les Φ étant orthogonaux et H étant hermitique : $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$ (énergie de couplage). En utilisant les relations précédentes, on peut écrire :

$$\begin{cases} C_1(\varepsilon_1 - E_{0,p}) + C_2\varepsilon_{12} = 0 \\ C_1\varepsilon_{12} + C_2(\varepsilon_2 - E_{0,p}) = 0. \end{cases}$$

La compatibilité des deux équations impose :

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_1 - E & \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_2 - E \end{vmatrix} = 0.$$

En un point de croisement ($R = R_c$) $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, ce qui entraîne que :

$$E_{0,p} = \frac{\varepsilon_1(R_c) + \varepsilon_2(R_c)}{2} \pm \varepsilon_{12}(R_c)$$

où $E_{0,p} = \frac{1}{2}[\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \pm \sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + 4\varepsilon_{12}^2}]$.

Il en résulte que les courbes $E_0(R)$ et $E_p(R)$ ne peuvent *rigoureusement* se croiser puisque la distance minimum qui les sépare est $\Delta E = 2\varepsilon_{12}(R_c)$.

Hypothèses simplificatrices :

— les niveaux sont assez proches pour que :

$$\varepsilon_{12}(R_c) \ll E \text{ cinétique}$$

— la région de transition étant très petite :

$$\varepsilon_1[R(t)] - \varepsilon_2[R(t)] \simeq \hbar\alpha . t$$

α est une constante ($\gtrless 0$).

L'origine des temps est prise quand :

$$R = R_c\,; \qquad \varepsilon_{12}(R) \simeq \varepsilon_{12}(R_c).$$

Remarquons qu'à cause de cette hypothèse, dès que $R - R_c \gg$ Région de transition, on devra consi-

dérer que $t = \pm \infty$. La fonction d'onde complète $\psi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{R})$ peut être développée sur Φ_1 et Φ_2 selon (cas quasi classique) :

$$\psi = C_1(t) . \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int \varepsilon_1 \, dt\right) . \Phi_1(r_a r_b) + C_2(t) \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int \varepsilon_2 \, dt)\right) \Phi_2(r_a r_b)$$

et ψ vérifie l'équation :

$$\left(H - \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\right)\psi = 0$$

en remplaçant ψ par son développement, on obtient :

$$\begin{cases} \dfrac{\hbar}{i}\dfrac{dC_1}{dt} = \varepsilon_{12} . \exp\left[-\dfrac{i}{\hbar}\displaystyle\int (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\, dt\right] . C_2 \\ \dfrac{\hbar}{i}\dfrac{dC_2}{dt} = \varepsilon_{12} . \exp\left[\dfrac{i}{\hbar}\displaystyle\int (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\, dt\right] . C_1. \end{cases}$$

Supposons qu'initialement le système soit décrit par $\psi_1 (\sim \Phi_1)$; on a alors :

$$|C_1(-\infty)| = 1 \quad \text{et} \quad |C_2(-\infty)| = 0.$$

En éliminant C_2 du système précédent, puis en posant :

$$\begin{cases} C_1 = \exp\left[-\dfrac{i}{2\hbar}\displaystyle\int (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\right] F_1 \\ \varepsilon_{12} = \hbar f, \quad n = i/\alpha f^2 \\ Z = \alpha^{1/2} \exp\left(-i\dfrac{\pi}{4}t\right) \end{cases}$$

on obtient l'équation :

$$\frac{d^2 F_1}{dZ^2} + (n + 1/2 - Z^2/4) F_1 = 0$$

(éq. de Weber [40]).

La solution particulière $D_{-n-1}(iZ)$ (fonction de Weber) tend vers zéro lorsque $Z \to \infty \exp -\dfrac{3i\pi}{4}$ et $\infty \exp -\dfrac{i\pi}{4}$. En utilisant cette propriété, la condition limite sur $C_1(-\infty)$ conduit à choisir une solution de la forme :

$$F_1(Z) = A_\pm D_{-n-1}(\mp iZ)$$

selon que $\alpha \gtrless 0$.

La condition sur $C_2(-\infty)$ impose alors :

$$|A_+| = |A_-| = \sqrt{\gamma} . \exp\left(-\frac{\pi}{4}\gamma\right) \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{f^2}{|\alpha|}.$$

On trouve que la probabilité de transition pour $R = R_c$ est :

$$P = 1 - |C_1(\infty)|^2 = \exp(-2\pi\gamma)$$

ou

$$\gamma = \frac{1}{\hbar}\left(\frac{\varepsilon_{12}^2}{\left|\dfrac{d\varepsilon_1}{dt} - \dfrac{d\varepsilon_2}{dt}\right|}\right)_{R_c}$$

si v_c est la vitesse relative pour $R = R_c$:

$$P = \exp\left[-\frac{2\pi}{\hbar v_c}\left(\frac{\varepsilon_{12}^2}{\left|\dfrac{d}{dR}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\right|}\right)_{R_c}\right].$$

I.5.2. Théorie de Stuckelberg (quasi classique) [41]. — La fonction d'onde complète étant développée sur les fonctions propres moléculaires électroniques selon (1), on cherche les coefficients F_n sous la forme :

$$F_n = \frac{1}{k_n R}\sum_l (2l + 1)\, G_{nl}(R)\, P_l(\cos\theta)$$

et, si on ne retient, dans ce développement, que les deux niveaux o et p susceptibles de donner une transition (approximation des deux états), on aboutit au système habituel :

$$\begin{cases} \dfrac{d^2 G_{0l}}{dR^2} + \left[k_0^2 - \dfrac{l(l+1)}{R^2} - U_{00}\right] G_{0l} = U_{0p} G_{pl} \\ \dfrac{d^2 G_{pl}^l}{dR^2} + \left[k_p^2 - \dfrac{l(l+1)}{R^2} - U_{pp}\right] G_{pl} = U_{0p} G_{0l} \end{cases}$$

les $U_{pq}(R)$ ayant la même définition que dans le système (25) de [1]. On élimine G_{pl} du système précédent, ce qui donne une équation d'ordre 4 en G_{0l}. On cherche alors (cas quasi classique) $G_{0l}(R)$ sous la forme :

$$G_{0l} = \mathrm{C^{te}} . \exp\left[\frac{1}{h}(S_0 + hS_1 + h^2 S_2 + \ldots)\right]$$

et on néglige dans l'équation les termes de degré > 1 en h. S'il existe un point de croisement, c'est-à-dire une valeur R_c telle que :

$$k_0^2 - U_{00}(R_c) = k_1^2 - U_{11}(R_c)$$

la section efficace inélastique partielle est :

$$\sigma_l^{0p} = \frac{2\pi}{k_0^2}(2l + 1)\, 2P_l(1 - P_l)\sin^2\tau_l \qquad (36)$$

où $P_l = e^{-\gamma_l}$.

$$\gamma_l = \frac{\hbar}{4M}\left[\frac{U_{0p}^2}{\dfrac{d}{dR}(U_{00} - U_{pp})}\right]_{R = R_c}$$

M étant la masse réduite.

$$\tau_l = \delta_l^a - \delta_l^b$$

δ_l^a et δ_l^b étant les déphasages respectifs des solutions particulières du système différentiel de forme asymptotique :

$$\begin{cases} G_{0l}^a \underset{R\to\infty}{\sim} \sin(k_0 r - l\pi/2 + \delta_l^a) \\ G_{pl}^a \underset{R\to\infty}{\sim} \chi_l \sin(k_p r - l\pi/2 + \delta_l^a) \end{cases}$$

et

$$\begin{cases} G_{0l}^b \underset{R\to\infty}{\sim} \sin(k_0 r - l\pi/2 + \delta_l^a) \\ G_p^l \underset{R\to\infty}{\sim} -1/\chi \sin(k_p r - l\pi/2 + \delta_l^b). \end{cases}$$

Interprétation des résultats obtenus (36). — Soit $\mathscr{P}_l$ la probabilité de transition $0 \rightleftarrows p$ en $R = R_c$. Le système étant initialement sur le niveau (0), il peut, en

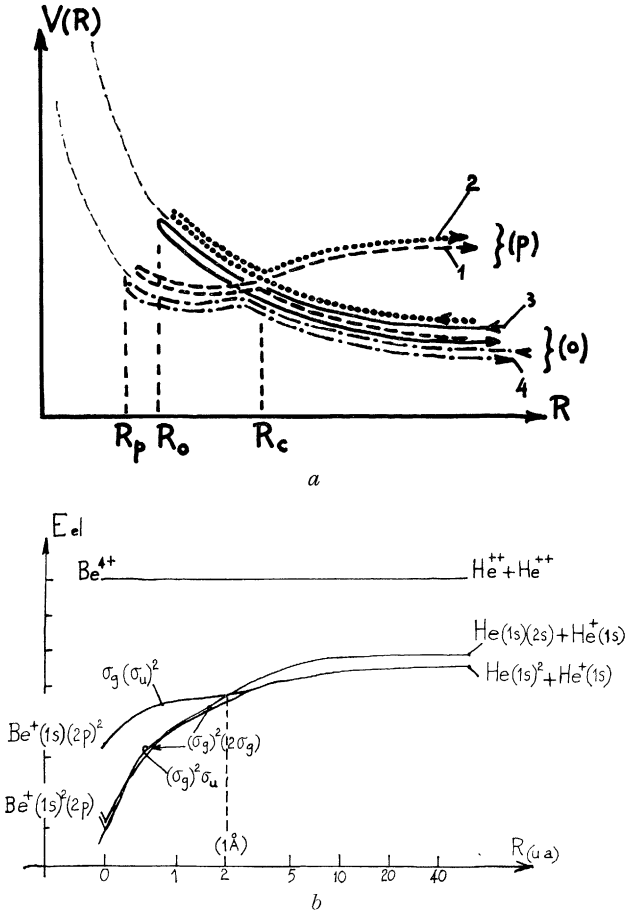

FIG. 7.

fin de collision, se trouver sur le niveau (p) de deux manières différentes (*fig.* 7 *a*) :

— Il subit la transition $0 \rightarrow p$ au premier passage en R_c avec la probabilité $\mathscr{P}_l$, puis reste sur le niveau (p) au second passage en R_c avec la probabilité $(1 - \mathscr{P}_l)$. Pour ce processus, la probabilité est donc $\mathscr{P}_l(1 - \mathscr{P}_l)$.

— Il reste sur le niveau (p) au premier passage en R_c (probabilité $1 - \mathscr{P}_l$) et subit la transition $0 \rightarrow p$ au second passage en R_c (probabilité $\mathscr{P}_l$), soit finalement une probabilité $\mathscr{P}_l(1 - \mathscr{P}_l)$ pour ce second processus.

La probabilité de transition $0 \rightarrow p$ globale est donc $2\mathscr{P}_l(1 - \mathscr{P}_l)$. Remarquant que la section efficace d'un processus de probabilité 1 est :

$$\sigma_l = \frac{2\pi}{k_0^2}(2l + 1)\sin^2\tau_l$$

on peut écrire $\mathscr{P}_l = P_l$, la probabilité P_l étant celle donnée par la formule de Landau-Zener.

I.5.3. CALCUL DE LA PERTURBATION INDUITE PAR UN CROISEMENT DE NIVEAUX [34]. — Si le couplage entre deux niveaux (0) et (p) est très faible, l'amplitude diffusée élastique n'est pratiquement pas modifiée (cas du couplage faible [34]) par la possibilité de transition. Par contre, si le couplage est assez fort, les amplitudes élastiques f_0 et inélastiques f_p dépendent de la même probabilité de transition pour la position $R = R_c$. On peut alors substituer à P l'expression donnée par Landau-Zener, mais le calcul qui suit n'impose pas d'expliciter cette fonction; il suffit de la supposer lentement variable avec l. D'après Stückelberg [41], les amplitudes diffusées calculées par la méthode de la phase stationnaire sont :

$$\begin{cases} f_p = -\sqrt{\dfrac{k_0}{k_p}}\sqrt{P(1-P)}\,[\sqrt{S_1}\,e^{i\alpha_1} - \sqrt{S_2}\,e^{i\alpha_2}] \\ f_0 = (1-P)\sqrt{S_3}\,e^{i\alpha_3} + P\sqrt{S_4}\,e^{i\alpha_4} \end{cases} \tag{37}$$

où :

$$\alpha_{1,2,3,4} = \left[\eta_l^0 + \eta_l^p - \tau - (l + 1/2)\,\Theta - \frac{\pi}{2}\right]_{l = l_{1,2,3,4}}.$$

Les valeurs $l_{1,2,3,\ldots}$ sont données par les conditions de phase stationnaire :

$$\begin{cases} \left[\dfrac{d}{dl}(\eta_l^0 + \eta_l^p \pm \tau)\right]_{= l_{1,2\ldots}} = \Theta \\ \left(\dfrac{d\eta_l^0}{dl}\right)_{l = l_3} = \Theta \\ \left[\dfrac{d}{dl}(\eta_l^0 + \eta_l^p + 2\tau\right]_{l = l_4} = \Theta \end{cases} \tag{38}$$

avec :

$$\tau = \int_{R_0}^{R_c}\mu_0\,dR - \int_{R_p}^{R_c}\mu_p\,dR$$

où :

$$\begin{cases} \mu_0 = [Mv_0(R)/\hbar]\,[1 - l(l+1)\,\hbar^2/M^2 v_0^2 R^2]^{1/2} \\ \mu_p = [Mv_p(R)/\hbar]\,[1 - l(l+1)\,\hbar^2/M^2 v_p^2 R^2]^{1/2} \end{cases}$$

R_0 et R_p sont les distances de plus courte approche annulant respectivement $\mu_0(R)$ et $\mu_p(R)$. S_1, S_2, S_3, S_4 sont les sections efficaces classiques pour le paramètre d'impact $b_{1,2,3,4}$ correspondant à $l_{1,2,3,4}$.

L'expression de f_0 conduit à considérer deux trajectoires « élastiques » possibles, l'une (3) déterminée par le seul potentiel (0), l'autre (4) par le potentiel (0) dans la région $R > R_c$, et par le potentiel (p) pour $R_p < R < R_c$, ces trajectoires étant « pondérées » par les probabilités P^2 et $(1 - P)^2$; l'interférence entre les deux ondes cohérentes qui leur correspond fait apparaître un *terme oscillatoire* dans la section efficace élastique $|f_0|^2$ ou dans la probabilité $P_{0p}(\Theta)$ de transition $0 \rightarrow p$ pour une collision d'angle de diffusion Θ.

Si l'énergie d'impact est grande et si $k_c \gg b_{1,2,\ldots}$, on peut écrire :

$$\begin{cases} S_1 = S_4 \simeq S_p \\ S_2 = S_3 \simeq S_0 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \alpha_1 = \alpha_4 \\ \alpha_2 = \alpha_3 \end{cases}$$

alors :

$$P_{0p}(\Theta) = \frac{S_0}{S_0 + S_p} G^2[1/4(D-1)^2 + D\sin^2(\tau - \varphi)] \tag{39}$$

avec :

$$G = 2\sqrt{P(1-P)}\,; \qquad D = \sqrt{S_p/S_0}$$

φ est un paramètre non explicité, mais lentement variable avec l.

Remarque : Les résultats obtenus à partir de la formule de Landau-Zener et de la théorie de Stückelberg doivent être interprétés avec circonspection; en effet, s'ils permettent de comprendre qualitativement la perturbation induite par transition en un point de croisement, ils se trouvent quantitativement en défaut lorsque, la vitesse étant élevée, la notion même de courbe « adiabatique » perd son sens, ainsi que la propriété de non-croisement de niveaux [43], [44]. Dans ces conditions, puisque nous ne pouvons plus développer la fonction d'onde totale sur celles de la « molécule somme », il faut essayer de déterminer les fonctions d'ondes électroniques (système d'équations couplées), tout en conservant le mouvement classique des noyaux. Actuellement aucune tentative n'a été faite dans ce sens.

I.5.4. Mise en évidence expérimentale des couplages entre états. — La perturbation due aux croisements de niveaux a été clairement mise en évidence par D. C. Lorents *et al.* [19] dans le cas de

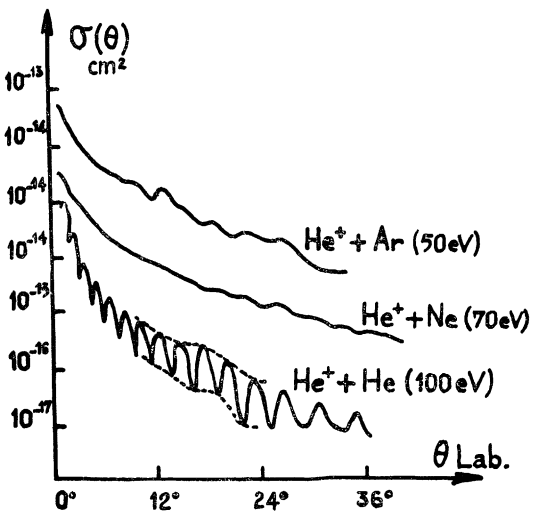

Fig. 8.

collisions résonnantes (He^+ He) (*fig.* 8) : les oscillations dues à la symétrie de potentiel sont modulées en amplitude par l'oscillation plus lente due au croisement de niveaux. Si on suppose que la perturbation

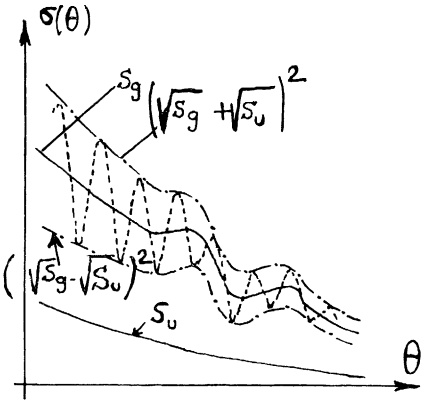

Fig. 9.

affecte le niveau pair (g) (*fig.* 9), l'expression (37) se généralise selon [45] :

$$f_0(\theta) = \frac{1}{2}[\sqrt{S_u}.e^{i\alpha_u} + P\sqrt{S_{g_3}}e^{i\alpha_{g_3}} + (1-P)\sqrt{S_{g_4}}e^{i\alpha_{g_4}}]$$

en faisant les hypothèses suivantes : $S_{g_3} \simeq S_{g_4} \simeq S_g$ et $\alpha_{g_3} \simeq \alpha_{g_4} \simeq \alpha_g$, on en déduit l'expression de la section efficace élastique :

$$\sigma_{AA} = |f_0|^2 = \frac{1}{4}\{S_u + [P^2 + (1-P)^2 + 2P(1-P) + \underbrace{2P(1-P)\cos(\alpha_{g_3} - \alpha_{g_4})}_{\text{perturbation induite}}]\, S_g \ldots + \underbrace{2\sqrt{S_u S_g}\cos(\alpha_u - \alpha_g)}_{\text{oscillation par symétrie de potentiel}}\}. \tag{40}$$

Cette formule généralise (35), que l'on retrouve en faisant dans (40) : $\alpha_{g_3} = \alpha_{g_4}$. Sur la figure 9, on a représenté les enveloppes de $\sigma(\theta)$ affectées par la perturbation : $(\sqrt{S_g} + \sqrt{S_u})^2$, $(\sqrt{S_g} - \sqrt{S_u})^2$. On constate que la perturbation relève aussi bien les minimums que les maximums, ce qui prouve bien qu'elle affecte S_g et non S_u.

Sur la figure 8, on a aussi reporté les $\sigma(\theta)$ correspondant aux interactions He^+Ar et He^+Ne. La symétrie de potentiel ayant disparu et avec elle la dégénérescence entre ψ_u et ψ_g, les oscillations sont supprimées; il ne reste que les perturbations dues aux couplages. Pour préciser leur nature, il faudrait étudier les processus inélastiques qui leur sont directement liés [20], [21].

On peut dire qu'un croisement de niveaux facilite la promotion vers un état excité : la section efficace correspondante aura une valeur « anormalement » élevée, en particulier si on se réfère au critère adiabatique qui peut ainsi être mis en défaut [50]. La mise en évidence de la favorisation d'un canal inélastique lors d'une collision relativement « douce » est faite en comparant les systèmes H^-He, Li^+He, He^+He lors

d'un choc de même dureté ($E.\theta = 4$ d° keV par exemple) ; dans les deux cas, H^+He [46] et Li^+He [47] où il n'existe pas de croisement de niveaux, on ne relève aucune trace de collision inélastique, alors qu'elles sont très importantes pour le système He^+He [2], [17].

Enfin, un dernier type de couplage a lieu lorsque deux états différents d'un système tendent, pour $R = 0$, vers le même état de l'atome, « somme ». En particulier, Bates et Williams [18] ont montré qu'un tel couplage entre les états $2p\sigma_u$ et $2p\pi_u$ de H^+, H, avait un effet considérable sur l'amortissemeut des oscillations $S_u - S_g$.

I.6. **Effet d' « Arc-en-ciel »** [16]. — Dans la région contribuant à la section efficace (§ I.3.2.2), les potentiels V_j étaient tous deux répulsifs, et les β_j étaient des fonctions monotones de l. Cependant, pour certaines valeurs de θ, V_g peut passer par un minimum, correspondant à la possibilité d'existence d'un ion moléculaire. Le potentiel de répulsif devient attractif et β_g présente un extremum. On a alors, d'après la définition de β_g :

$$\theta = -2\,\frac{\partial \eta_g}{\partial l}. \tag{41}$$

C'est à cette condition que le terme $e^{i\beta_g}$ contribuera à la section efficace. Plaçons-nous dans ce cas.

Reprenons l'expression de la section efficace différentielle classique :

$$S = \left|\frac{b\,.\,\mathrm{d}b}{\sin\theta\,.\,\mathrm{d}\theta}\right|.$$

On constate que, pour $\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}b = 0$, la section efficace classique devient infinie. Étudions cette singularité, dans l'hypothèse semi-quantique. b est lié à l par : $b = \lambda\!\!\!^{-}\left(l + \frac{1}{2}\right)$. Pour une certaine valeur l_a de l, supposons que $\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}b} = 0 = \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}l}$. Développons $\theta(l)$ au voisinage de $l = l_a$:

$$\theta = -\theta_a + \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}l^2}\right)_{l=l_a}.(l - l_a)^2$$

d'où, tenant compte de (41), et intégrant de l_a à l :

$$\eta_g = -\frac{1}{2}\left[-\theta_a(l - l_a) + \frac{1}{6}\left(\frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}l^2}\right)_{l_a}(l - l_a)^3\right] + \eta_g(l_a)$$

$$= \eta_g(l_a) + \frac{\theta_a}{2}(l - l_a) - \frac{1}{12}\left(\frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}l^2}\right)_{l_a}(l - l_a)^3.$$

En reportant cette expression de η_g dans (32), et ne retenant que le terme de phase stationnaire (en β_g), on obtient une intégrale analogue à (34) :

$$\sqrt{l_a + \frac{1}{2}}\,.\,e^{i\beta_a}.\int_0^\infty e^{i\left[\theta_a(l-l_a) - \frac{1}{6}\left(\frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}l^2}\right)_a(l-l_a)^3\right]}\,\mathrm{d}l$$

avec $\beta_a = \beta_g(l_a)$.

Considérons la fonction d'Airy $\mathscr{A}(u)$ définie par :

$$\mathscr{A}(u) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\left(uv + \frac{v^3}{3}\right)}\,\mathrm{d}v.$$

Posant $q = \left[\frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}l^2}\right)_a\right]^{-1/3}$, on peut écrire l'intégrale :

$$q^{-1/3}\sqrt{l_a + \frac{1}{2}}\,e^{i\beta_a}\mathscr{A}[q\,|\,\theta - \theta_a\,|]$$

d'où l'expression de la section efficace dans la région « d'arc-en-ciel » :

$$\sigma_{AA} = \frac{l_a + \frac{1}{2}}{8\pi k^2.\,\sin\theta}\,|\,q^{-2/3}\,|\,.\,|\mathscr{A}[q\,|\theta - \theta_a|]\,|^2.$$

Lorsque θ est suffisamment supérieur à θ_a, $\mathscr{A}$ décroît exponentiellement, et pour $\theta < \theta_a$, $\mathscr{A}$, donc σ, oscille de part et d'autre de la valeur classique S. Cet effet se traduit expérimentalement par une grande dispersion des valeurs de σ obtenues (cf. *fig.* 10).

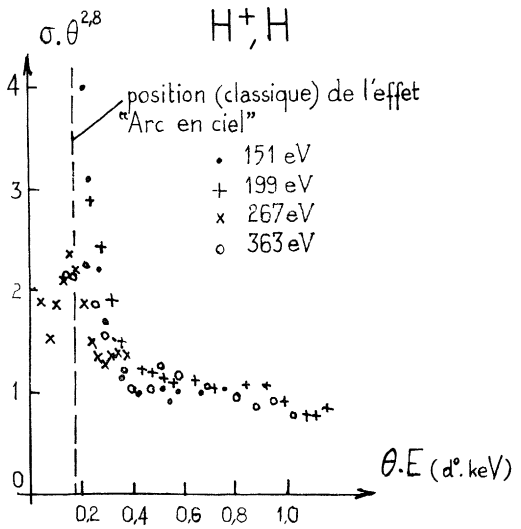

FIG. 10.

Remarque : La répartition de l'intensité lumineuse réfractée par une sphère d'indice n est régie par la même loi que σ_{AA} (n jouant le rôle d'un puits de potentiel sphérique constant), d'où le nom « d'arc-en-ciel » donné à cette singularité de la section efficace.

La détermination de la position (en θ et E) de cette singularité permet de connaître la profondeur U du puits de potentiel, après avoir choisi une expression analytique approchée du potentiel $V(R)$.

Exemples :

$$He^+ + He \rightarrow He_2^+$$

$(E.\theta)_a = 180$ eV. d° et $U = 2{,}3$ eV [2] ;

$$Ar^+ + Ar \rightarrow Ar_2^+$$

$(E.\theta)_a = 124$ eV. d° et $U = 1{,}6$ eV [22] ;

$$H^+ + H \rightarrow H_2^+$$

$(E.\theta)_a = 170$ eV. d° [23] et $U = 2{,}8$ eV [24].

Cet effet n'a pas été mis en évidence dans la collision He^+, Ne ni dans la collision He^+, Ar, pour lesquelles U est vraisemblablement très faible (quelques dixièmes d'eV).

II. DISPOSITIFS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

II. 1. **Groupe de Stanford :** D. C. Lorents, W. Aberth *et al.* [2] (*fig.* 11). — Le faisceau d'ions incidents est produit par bombardement électronique : un filament de tungstène émet des électrons. Une grille cylindrique entourant le filament et portée à un potentiel V (40 volts dans l'argon, 90 volts dans l'hélium) accélère les électrons qui ionisent le gaz, dont la pression est environ 2×10^{-3} T. L'extraction des ions se fait axialement, le faisceau est focalisé par une lentille unipotentielle, et deux fentes (1×5 mm^2) distantes de 28,6 cm assurent le parallélisme du faisceau incident. Son intensité varie entre 5×10^{-12} A à 10 eV et 2×10^{-8} A à 600 eV, la dispersion de l'énergie restant voisine de 2 eV. L'utilisation de gaz très purs et de très faibles tensions d'arc rend inutile un analyseur magnétique; le taux d'impuretés est en effet inférieur à 0,1 %. La chambre de collision, constituée de trois cylindres coaxiaux, permet d'analyser les particules diffusées sous un angle compris entre — 5° et + 110°. La pression du gaz cible reste fixée à la valeur 8×10^{-4} T, pour l'hélium. L'étanchéité de la chambre permet de maintenir dans l'enceinte un vide 100 fois meilleur.

La définition angulaire $d\theta$ du faisceau analysé est assurée par deux fentes ($0{,}5 \times 5$ et $0{,}5 \times 10$ mm) situées à 11,7 cm l'une de l'autre. Toutes les fentes sont recouvertes d' « aquadag », qui réduit considérablement les instabilités du faisceau à faible énergie.

Un analyseur électrostatique à 127° permet de séparer, parmi les ions diffusés, ceux qui ont subi une collision purement élastique. Le spectre donné par la figure 12 montre l'analyse en énergie des

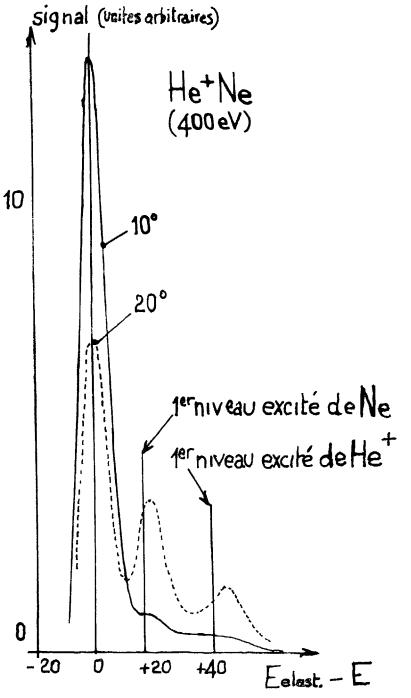

FIG. 12.

ions He^+ diffusés sous les angles compris entre 10° et 20° par des atomes de néon; on remarque, à côté du pic des ions diffusés élastiquement, la présence de deux bosses correspondant aux états excités de He^+ et Ne.

L'élimination des composantes inélastiques, surtout aux grands angles de diffusion où elles jouent un rôle prépondérant, est une supériorité de cette méthode.

La détection des particules diffusées est faite soit par une cage de Faraday, lorsque θ est faible et que le courant diffusé est important, soit par un multiplicateur de particules Bendix M-306-1 associé à un

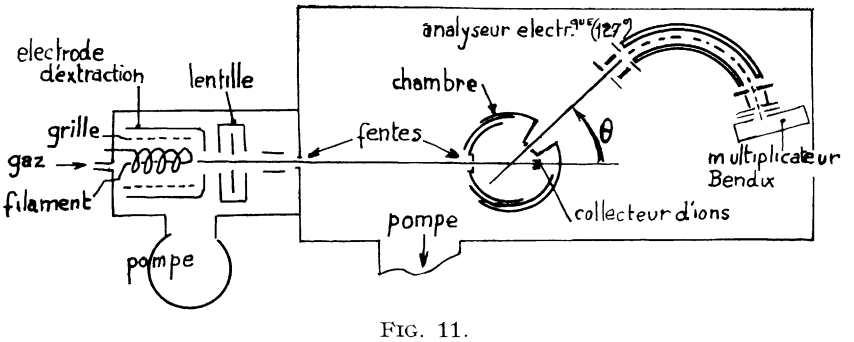

FIG. 11.

électromètre à condensateur vibrant, pour les grands angles. L'emploi de la cage de Faraday permet une détermination absolue de la section efficace différentielle élastique, puisque la densité n du gaz cible, les courants incident I_0 et diffusé $I(\theta)$ peuvent être déterminés de façon absolue, du moins pour les angles assez faibles. $\sigma(\theta)$ est donné par :

$$\sigma(\theta) = I(\theta) \left[I_0 n \int_{\Delta x} \omega . \mathrm{d}x \right]^{-1}$$

l'intégration de l'angle solide de diffusion ω étant faite sur la longueur Δx du volume de collision.

Par contre, la nécessité d'obtenir des courants non négligeables aux grands angles a obligé les auteurs à utiliser des fentes à la place de trous circulaires pour définir le faisceau diffusé. Il en résulte une dégradation de la résolution angulaire qui a pour effet d' « avaler » complètement les oscillations aux faibles valeurs de θ. Les résultats des deux autres groupes utilisant des diaphragmes circulaires sont nettement meilleurs aux angles inférieurs à 2°.

Les mesures faites par ce groupe concernent les gaz rares (He, Ne, Ar).

II.2. **Groupe du Connecticut** (Everhart *et al.*) [11], [25]. — Le faisceau d'ions incidents est produit par l'accélérateur de l'Université du Connecticut (dont l'énergie maximum est 200 keV), puis analysé en masse. L'extension vers les basses énergies ($\leqslant$ 700 eV) fut assez délicate. Cependant, après avoir modifié les potentiels des électrodes intermédiaires et réduit les instabilités (par revêtement d' « aquadag »), l'énergie a pu être abaissée jusqu'à 130 eV.

La chambre de collision est constituée d'un four en tungstène, chauffé par une résistance (325 ampères; 2,7 volts). Les théoriciens ont en effet toujours été intéressés par les expériences sur l'hydrogène atomique, à cause de sa configuration électronique particulièrement simple. L'utilisation de jets croisés dans une mesure de section efficace différentielle était proscrite à cause des faibles densités obtenues. Les auteurs ont montré [11] qu'à une température de 2 400 °C la quasi-totalité des molécules H_2 était décomposée. Il est, de plus, intéressant de pouvoir chauffer la chambre de collision dans tous les cas, car il en résulte une réduction notable des instabilités à faible énergie, sans qu'une explication rigoureuse en soit donnée.

Le faisceau diffusé est limité en angle par deux fenêtres (c) et (d) (voir *fig.* 13) distantes de 27,5 mm. Suivant la résolution angulaire désirée, les diaphragmes (c) et (d) sont différents : dans les expériences He^+, He, (a) est une fente (0,072 × 3,18 mm) et (b) un trou de diamètre 0,126 mm, ce qui conduit à $\Delta\theta = \pm 0{,}18°$. Dans les expériences H^+, H [11], (a) et (b) sont des trous de diamètres respectifs 0,25 et 0,61 mm. Plus récemment, la résolution a été améliorée ($\Delta\theta = \pm 0{,}07°$) [23] et permet une analyse fine du domaine angulaire inférieur au degré. Les mesures faites initialement à angle fixe (3° pour H^+, H) ont été étendues à l'intervalle 0,2°, 6°. Sortant de la fenêtre (b), les ions passent dans un déflecteur électrostatique, et leur intensité est mesurée soit par une cage de Faraday, soit par un multiplicateur d'électrons Dumont SP. 182.

Les auteurs n'ont pas cherché, comme ceux du précédent groupe, à déterminer la section efficace différentielle élastique mais la probabilité de capture électronique pour la particule incidente. Pour cela, on effectue deux mesures successives : aucune tension n'est appliquée à l'analyseur, le détecteur reçoit toutes les particules N (neutres et ionisées), une tension est appliquée à l'analyseur qui dévie les particules chargées; le détecteur ne reçoit plus que les particules N_0 qui ont capturé un électron. On détermine ainsi la *probabilité* P_{AB} *de capture électronique* :

$$P_{AB}(\theta) = \frac{N_0}{N} = \frac{\sigma_{AB}}{\sigma_{\text{totale}}} \simeq \frac{\sigma_{AB}}{\sigma_{AA} + \sigma_{AB}}$$

on suppose dans le calcul que la quantité d'ions incidents ionisés une ou plusieurs fois par la cible *(stripping)* est négligeable. D'ailleurs, les auteurs l'ont vérifié [25] en déplaçant le détecteur vers la position marquée + sur la figure 13. Lorsqu'une tension convenable est appliquée à l'analyseur, les ions doublement chargés N_2 sont reçus par le détecteur et la probabilité de *stripping* $P_2 = \dfrac{N_2}{N}$ est déterminée.

Ces auteurs se sont intéressés aux collisions faisant intervenir l'hydrogène et l'hélium.

II.3. **Groupe du M.I.T.** (P. R. Jones *et al.*) [26], [27]. — Le dispositif expérimental utilisé par P. R. Jones *et al.* est assez semblable à celui d'Everhart. Le faisceau d'ions est fourni par une source d'ions

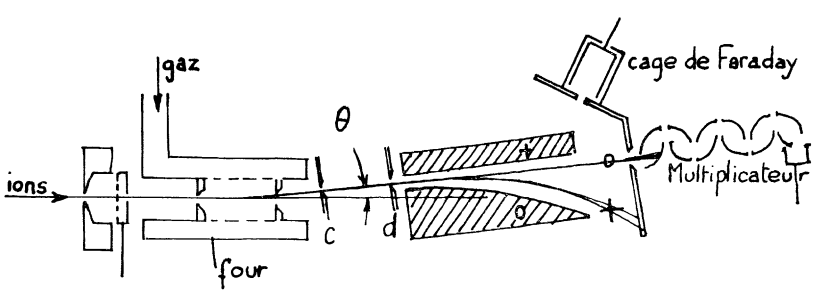

FIG. 13.

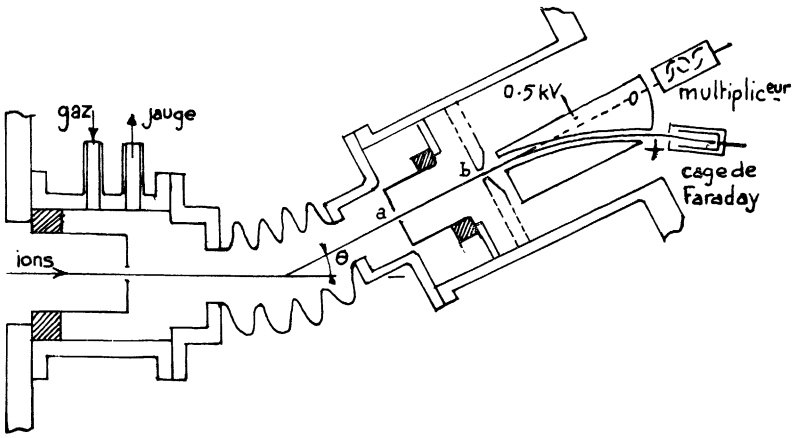

FIG. 14.

haute fréquence du type Oak-ridge, et porté à une énergie comprise entre 500 eV et 25 keV par l'accélérateur d'Hasbrouk. Le faisceau est analysé en masse avant de parvenir à la chambre de collision. L'étanchéité de la chambre est assurée par une membrane métallique souple qui permet une étude angulaire entre 0,75° et 15°. Les ions diffusés dans la direction θ (*fig.* 14) passent à travers deux fenêtres (a), (b), qui définissent la résolution angulaire; lors des premières expériences (Ne^+, Ne) [26], (a) et (b) sont des trous de diamètres respectifs 0,43 et 0,74 mm ($\Delta\theta = 2/3$ de degré). Dans les dernières expériences (Ne^+, Ne; Ar^+, Ar) [27], on a étendu le domaine angulaire étudié vers les petits angles ($\theta < 1°$). Pour augmenter la résolution, trois possibilités ont été retenues :

$$\Delta\theta = \pm 0{,}65°$$

(b = 0,44 × 0,76 mm), ⌀ a = 0,75 mm);

$$\Delta\theta = \pm 0{,}3°$$

(b = 0,15 × 0,76 mm, ⌀ a = 0,3 mm);

$$\Delta\theta = \pm 0{,}15°$$

(b = 0,08 × 0,76 mm, ⌀ a = 0,15 mm).

Le courant diffusé est mesuré soit par une cage de Faraday, soit par un multiplicateur de particules Dumont 6467. Un déflecteur électrostatique permet de compter soit les neutres (détecteur dans la position a), soit les ions (détecteur dans la position b). Lorsqu'une tension convenable est appliquée à l'analyseur, on peut déterminer l'intensité des ions de charge n; la méthode de mesure est semblable à celle utilisée par le groupe Everhart.

III. RÉSULTATS

III.1. **H^+, H.** — Les seules mesures disponibles sont celles d'Everhart *et al.* [11], [23]. Ils ont déterminé la probabilité de capture P_{AB} dans le domaine d'énergie 130 eV, 50 keV et le domaine angulaire 0,2°-6°. La figure 15 montre un exemple de courbe obtenue. Elle met en évidence les oscillations entre les états $1s\sigma_g$ — $2p\sigma_u$ (symétrie de potentiel). A haute énergie,

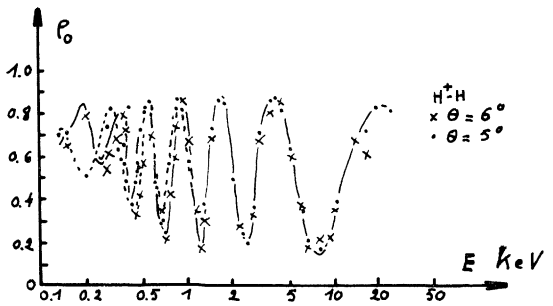

FIG. 15.

la périodicité des oscillations est bien rendue par l'expression (19) (approximation V = constante). Cependant, l'amortissement des oscillations montre que cette expression n'est qu'approchée, cet amortissement est bien mis en évidence par un traitement semi-quantique [15] aboutissant à l'expression (41). D'autre part, Bates et Williams [18] ont montré que cet amortissement pouvait provenir du couplage avec l'état $2p\pi_u$.

On a reporté dans le diagramme E, θ (*fig.* 3) les maximums (n entier) et les minimums (n demi-entier) de la probabilité d'échange. On remarque qu'à haute énergie, suivant l'expression (19), la position des extremums ne dépend que de E. Il est intéressant de noter que toutes les courbes s'incurvent au voisinage de la région $E.\theta = 1$ keV. d^0 correspondant à une distance de plus courte approche égale au rayon de la première orbite de Bohr. Les auteurs ont également mis en évidence une région de dispersion des valeurs de la section efficace différentielle, correspondant à l'effet « Arc-en-ciel ».

III.2. **He⁺, He.** — Nous possédons les résultats de deux groupes : Lockwood et Everhart [25] ont déterminé la probabilité d'échange P_{AB} dans la gamme 430 eV, 50 keV; 0,4°, 4° (*fig.* 16). L'interprétation

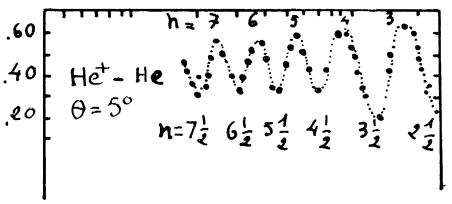

FIG. 16.

théorique des résultats obtenus a été faite par Everhart [28]. Lorents et Aberth [2] ont mesuré la section efficace différentielle élastique σ_{AA} dans la gamme 20 eV, 600 eV; 1,36° (*fig.* 8). Sur le même diagramme E, θ (*fig.* 17), on a reporté les maximums

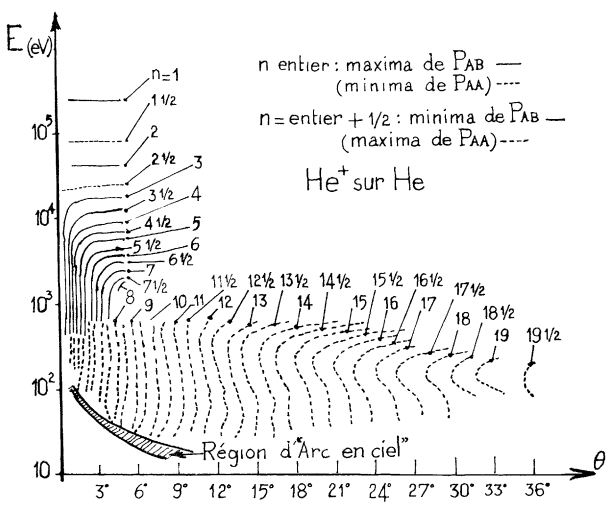

FIG. 17.

et les minimums de P_{AB} ainsi que les minimums et les maximums de σ_{AA}. On observe que, à un décalage près (d'origine purement expérimentale), les maximums de P_{AB} correspondent bien aux minimums de σ_{AA} et *vice versa*. Les courbes $\sigma_{AA}(\theta)$ montrent une brutale croissance dans la région $\theta = 1°$, correspondant à l'effet « Arc-en-ciel ». D'autre part, on a déjà mentionné les effets dus à la symétrie nucléaire [17] et au croisement de niveaux d'énergie [19]. On peut noter, à ce sujet, le bon accord entre la détermination expérimentale $R_0 \simeq 0{,}9$ Å, correspondant au croisement des niveaux $\sigma_g(\sigma_u)^2$, $(\sigma_g)^2\, 2\sigma_g$ et la valeur théorique calculée par Lichten ($R_0 = 1$ Å) [5].

III.3. **Ne⁺, Ne** [26], [27], [29]. — Jones *et al.* ont mis en évidence les résonances dans la probabilité d'échange P_{AB} correspondant à l'interférence des fonctions d'ondes associées aux états $\Sigma_{u,g}$ et $\Pi_{u,g}$.

Les ions Ne^+ peuvent être dans les états $2P_{1/2,3/2}$; il existe alors 6 états de l'ion moléculaire Ne_2^+ ($\Lambda = 0, \pm 1$), soit : ${}^2\Sigma_{u,g}$, ${}^2\Pi_{u,g,1/2}$, $\Pi_{u,g,3/2}$. Les auteurs n'ont pu distinguer entre les deux états $\Pi_{1/2}$, $\Pi_{3/2}$, la différence entre les niveaux d'énergie correspondants étant très faible. Dans ces conditions :

$$P_{AB} = \alpha \sin^2\left(\frac{1}{\hbar}\int \Delta E_\Sigma . dt\right) + \beta \sin^2\left(\frac{1}{\hbar}\int \Delta E_\Pi\, dt\right).$$

Les auteurs supposent que les états atomiques de Ne sont également probables, ce qui entraîne : $\alpha = \frac{1}{3}$ ($\Lambda = 0$) et $\beta = \frac{2}{3}$ ($\Lambda = \pm 1$). Jones *et al.* ont mis en évidence :

1) les oscillations de P_{AB} associée à l'interférence des fonctions d'onde Π_u et Π_g : l'amplitude de ces

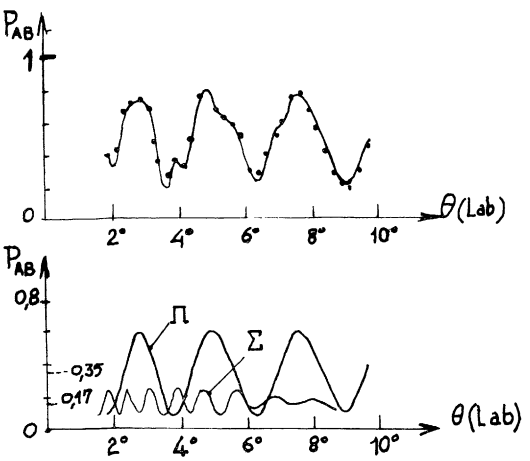

FIG. 18.

oscillations est modulée par interférence des fonctions Σ_u et Σ_g [29]. La figure 18 confirme les valeurs choisies pour α et β;

2) le croisement des niveaux d'énergie associés aux fonctions $\Sigma_{u,g}$ ($\theta \simeq 6°$).

III.4. **A⁺, A** [27], [22], [49]. — La source d'ions permet d'obtenir les ions A^+ dans les états ${}^2P_{1/2,3/2}$ (les états A^{++} et A^+, ${}^4D_{7/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^2F_{7/2}$ représentent 1 % des ions produits) [30], [31]. Il y a là encore formation des 6 états moléculaires ${}^2\Sigma_{u,g}$, ${}^2\Pi_{u,g,1/2}$ et ${}^2\Pi_{u,g,3/2}$, ce qui explique l'allure moins régulière de $\sigma(\theta)$. Lorents et Aberth mettent également en évidence la singularité de $\sigma(\theta)$ correspondant à l'effet « Arc-en-ciel ».

III.5. **Double capture résonnante** [32] : **He⁺⁺, He.** — Everhart *et al.* ont mesuré la probabilité de capture double résonnante He^{++}, He dans le domaine 2 keV $< E <$ 200 keV; 1,2° $< \theta <$ 3°, mettant en évidence l'interférence des fonctions paires et impaires. Les résultats montrent une fréquence d'oscillation égale

au double de celle de la probabilité de capture simple He^+, He, en accord avec les prévisions théoriques de Lichten [33].

III.6. **Édifices dissymétriques : H^+, He-He^+, H_2-He^+, Ne-He^+, A, etc.** — Les oscillations de $\sigma(\theta)$ correspondant à l'interférence des fonctions d'ondes paire et impaire (u et g) disparaissent : seules subsistent éventuellement les perturbations se produisant lorsque les niveaux d'énergie se coupent, ou tendent vers une même limite quand $R \to 0$. Une étude théorique de ces couplages a été faite par Bates [3] à l'aide de la méthode de l'état stationnaire perturbé (P.S.S.), dans le cas de l'échange électronique. L'auteur montre que, si le potentiel est symétrique, en choisissant convenablement l'origine des coordonnées, l'effet de couplage disparaît. Il n'en est plus de même s'il n'y a plus de symétrie de potentiel, et Green a étudié l'effet de ces couplages, dans le cadre de l'approximation I.P.M. [34], en particulier pour l'échange asymétrique H^+, He [35], en appliquant la théorie du croisement de niveau.

L'étude expérimentale de ces perturbations a été faite par Everhart *et al.* [36] et Lorents-Aberth [22]. Mentionnons le cas particulier de la quasi-résonance : lorsque les potentiels sont presque identiques, par exemple pour H^+, He [37], il se produit des oscillations semblables à celles du cas purement résonnant He^+-He. L'analyse théorique en a été faite par Lichten [33].

Conclusion. — La section efficace de diffusion élastique des ions par des neutres, ou la probabilité d'échange de charge, présente des oscillations — par exemple en fonction de θ à E donné — lorsqu'il y a symétrie du potentiel. L'étude de ces oscillations a déjà permis une vérification expérimentale de modèles théoriques proposés pour les potentiels V_u et V_g, dans divers cas.

Par contre, l'étude des perturbations de la section efficace, dues aux croisements de niveaux, et les résonances élastiques dans des cas plus complexes offrent encore un large champ d'investigation.

Enfin, l'étude des perturbations dans la section efficace différentielle de diffusion inélastique [20] permet de mieux connaître les niveaux d'énergie des édifices moléculaires.

Manuscrit reçu le 23 mars 1967.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BARAT (M.), BAUDON (J.), BLIMAN (S.), *J. Physique*, 1967, **28**, 363.

[2] LORENTS (D. C.), ABERTH (W.), *Phys. Rev.*, 1965, **139** A, 1017.

[3] BATES (D. R.), MASSEY (H. W.), STEWART (A. L.), *Proc. Roy. Soc.*, London, 1953, **216** A, 437.

[4] HERZBERG (G.), Molecular spectra and molecular structure, D. Van Nostrand, Cy. Inc. Princeton, New Jersey, 1950, 2e éd., chap. VI.

[5] LICHTEN (W.), *Phys. Rev.*, 1963, **131**, 229.

[6] MOTT (N. F.), *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1931, **27**, 553.

[7] FIRSOV (O. B.), *Zh. Eks. i. Teor. fiz.*, 1951, **21**, 1001.

[8] HOLSTEIN (T.), *J. Phys. Clem.*, 1952, **56**, 832.

[9] MARCHI (R. P.), SMITH (F. T.), *Phys. Rev.*, 1965, **139**, A.10.25.

[10] MCDANIEL (E. W.), Collision phenomena in ionized gases, Wiley, New York, 1964, p. 65.

[11] LOCKWOOD (G. J.), EVERHART (E.), *Phys. Rev.*, 1962, **125**, 567.

[12] BATES (D. R.), LEDSHAM (K.), STEWART (A. L.), *Phil. Trans. Soc.*, 1953, A **246**, 215.

[13] EVERHART (E.), *Phys. Rev.*, 1963, **132**, 2083.

[14] PHILLIPSON (P. E.), *Phys. Rev.* 1962, **125**, 1971.

[15] SMITH (F. J.), *Proc. Phys. Soc.*, 1964, **84**, 889.

[16] FORD (K. W.), WHEELER (J. A.), *Ann. Phys.*, N.Y., 1959, **7**, 259.

[17] ABERTH (W.), LORENTS (D. C.), MARCHI (R. P.), SMITH (F. T.), *Phys. Rev. Letters*, 1965, **14**, 776.

[18] BATES (D. R.), WILLIAMS (D. A.), *Proc. Phys. Soc.*, 1964, **83**, 425.

[19] SMITH (F. T.), LORENTS (D. C.), ABERTH (W.), MARCHI (R. P.), *Phys. Rev. Letters*, 1965, **15**, 742.

[20] LORENTS (D. C.), ABERTH (W.), HESTERMANN (V. W.), *Phys. Rev. Letters*, 1966, **17**, 849.

[21] JONES (P. R.), BATRA (T. L.), RANGA (H. A.), Proc. IVe Conf. on the Phys. of Elec. and At. collisions, Québec, Canada, août 1965 ; Science Book Crafters Inc. Hastings on Hudson, New York, 1965.

[22] ABERTH (W.), LORENTS (D. C.), *Phys. Rev.*, 1966, **144**, 109.

[23] HELBIG (H. F.), EVERHART (E.), *Phys. Rev.*, 1965, **140** A, 715.

[24] Rapport O.R.N.L., 3113.

[25] LOCKWOOD (G. J.), HELBIG (H. F.), EVERHART (E.), *Phys. Rev.*, 1963, **132**, 2078.

[26] JONES (P. R.), COSTIGAN (P.), VAN DYK (G.), *Phys. Rev.*, 1963, **129**, 211.

[27] JONES (P. R.), EDDY (N. W.), GILMAN (H. P.), JHAVERI (A. K.), VAN DYK (G.), *Phys. Rev.*, 1966, **147**, 76.

[28] EVERHART (E.), *Phys. Rev.*, 1963, **132**, 2083.

[29] JONES (P. R.), BATRA (T. L.), RANGA (H. A.), *Phys. Rev. Letters*, 1966, **17**, 281.

[30] MCGOWAN (J. W.), KERWIN (L.), *Can. J. Phys.*, 1963, **41**, 1535.

[31] HAGSTRUM (H. D.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 309.

[32] KEEVER (W. C.), EVERHART (E.), *Phys. Rev.*, 1966, **150**, 43.

[33] LICHTEN (W.), *Phys. Rev.*, 1965, **139**, A 27.

[34] GREEN (T. A.), JOHNSON (R. E.), *Phys. Rev.*, 1966, **152**, 9.

[35] GREEN (T. A.), *Phys. Rev.*, 1966, **152**, 18.

[36] EVERHART (E.), *Phys. Rev.*, 1960, **118**, 1552.

[37] HELBIG (H. F.), EVERHART (E.), *Phys. Rev.*, 1964, **136**, A 674.

[38] LANDAU (L.), LIFCHITZ (E.), Mécanique quantique (Éd. de Moscou), p. 381.

[39] ZENER (C.), *Proc. Roy. Soc.*, 1932, A **137**, 696.

[40] WHITAKER, WATSON, Modern Analysis, p. 347.

[41] STÜCKELBERG (E. C. G.), *Helv. Phys. Acta*, 1932, **5**, 370.

[42] DEMKOV (Y. N.), Ve I.C.P.E.A.C., Leningrad, 1967. Abstract, p. 185.

[43] MALLEY (T. F.), Ve I.C.P.E.A.C., Leningrad, 1967. Abstract, p. 348.

[44] THORSON (W. R.), BOORSTEIN (S. A.), IVe I.C.P. E.A.C., 1965. Abstract, p. 218.

[45] MARCHI (R. P.), SMITH (F. T.), Ve I.C.P.E.A.C., Leningrad, 1967. Abstract, p. 180.

[46] ABIGNOLI (M.), BARAT (M.), BAUDON (J.), PERNOT (A.), à paraître.

[47] ABERTH (W.), LORENTS (D. C.), IVe I.C.P.E.A.C., 1965. Abstract, p. 269.

[48] MCCARROLL (R. C.), SALIN (A.), *Proc. Phys. Soc.*, 1967, **90**, 63.

[49] SMITH (F. J.), Ve I.C.P.E.A.C., Leningrad, 1967. Abstract, p. 175.

[50] DWORETSKY, NOVICK, SMITH, TOLK, *Phys. Rev. Letters*, 1967, **18**, 939.

Le Directeur de la Publication : Jules-Jean CHOVIN. — Imprimerie des Presses Universitaires de France, Vendôme (France)
Dépôt légal : 1-1968
N° IMP. 20 595