



Étude comparative des sections efficaces d'élargissement et de dépolarisation par collisions

J. Butaux, F. Schuller, R. Lennuier

► To cite this version:

J. Butaux, F. Schuller, R. Lennuier. Étude comparative des sections efficaces d'élargissement et de dépolarisation par collisions. *Journal de Physique*, 1974, 35 (4), pp.361-364. <10.1051/jphys:01974003504036100>. <jpa-00208157>

HAL Id: jpa-00208157

<https://hal.science/jpa-00208157v1>

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.



HAL Authorization

Classification
Physics Abstracts
 5.280

ÉTUDE COMPARATIVE DES SECTIONS EFFICACES D'ÉLARGISSEMENT ET DE DÉPOLARISATION PAR COLLISIONS

J. BUTAUX, F. SCHULLER (*) et R. LENNUIER

Département de Recherches Physiques (**), Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu,
 Tour 22, 75230 Paris Cedex 05 France

(Reçu le 26 janvier 1973, révisé le 29 novembre 1973)

Résumé. — On écrit les expressions des sections efficaces d'orientation et d'alignement, dans le cadre du modèle considéré précédemment pour le calcul de la section optique. On montre comment la comparaison de ces sections permet d'obtenir des informations sur les potentiels.

Abstract. — We write down the expressions of the cross-sections for orientation and alignment, using the model considered previously for the calculation of the optical cross-section. We show that the comparison of these cross-sections can give information about interaction potentials.

Dans un précédent article [1], nous avons étudié l'influence de l'anisotropie du potentiel d'interaction sur l'élargissement et le déplacement, par collisions, des raies spectrales. Nous nous sommes intéressés en particulier au cas de la raie de résonance $\lambda = 2\,537\text{ Å}$ du mercure (isotopes pairs) en présence de gaz nobles.

L'anisotropie du potentiel est par ailleurs la cause directe de la relaxation des observables orientation et alignement [2], [3], [4]. Il existe donc, dans une certaine mesure, un lien entre les sections efficaces d'élargissement et de déplacement des profils d'absorption et celles concernant la dépolarisation de la radiation de résonance. Cela a fait l'objet d'une étude très détaillée de Rebane [5] qui toutefois se limite à un potentiel de London.

Dans notre étude sur les profils d'absorption, les sections efficaces « optiques » ont été calculées analytiquement pour un potentiel de type plus général [1].

Nous nous proposons d'écrire ici les expressions correspondantes pour les sections efficaces de dépolarisation. Ces expressions s'identifient d'ailleurs dans un certain nombre de cas particuliers à celles établies précédemment par Omont [2] et Faroux [4].

Cet article constitue un complément au premier ; il en conserve les notations qui ne seront donc pas toutes précisées à nouveau ici.

1. Expression générale des sections efficaces différentielles associées aux diverses composantes de tenseurs irréductibles. — Considérons une grandeur \mathcal{O}_{JM} assimilable à une composante d'un opérateur tensoriel irréductible, et supposons que les éléments de matrice évoluent sous l'influence des collisions, l'étude de cette évolution se faisant selon les principes énoncés dans la théorie d'Anderson.

On sait que la relation :

$$\langle \alpha_1 J_1 M_1 | \mathcal{O}_{JM} | \alpha_2 J_2 M_2 \rangle \propto C(J_2 J_1 ; M_2 M M_1)$$

décrit la dépendance des éléments de matrice par rapport aux nombres quantiques magnétiques M_1 et M_2 .

Par ailleurs, une collision sera caractérisée par le paramètre d'impact b , la vitesse initiale v et la direction initiale de la trajectoire. En effectuant une moyenne sur toutes ces directions, on peut alors calculer l'accroissement, correspondant à une collision, d'un élément de matrice :

$$\Delta \langle \alpha_1 J_1 M_1 | \mathcal{O}_{JM} | \alpha_2 J_2 M_2 \rangle = -\sigma_J(b) \langle \alpha_1 J_1 M_1 | \mathcal{O}_{JM} | \alpha_2 J_2 M_2 \rangle$$

$\sigma_J(b)$ joue le rôle d'une section efficace différentielle, la section efficace totale étant

$$\sigma_J = 2\pi \int_0^\infty \sigma_J(b) b \cdot db$$

(*) Laboratoire des Interactions Moléculaires et des Hautes Pressions, CNRS, 92-Bellevue.

(**) Laboratoire associé au CNRS (n° 71).

$\sigma_J(b)$ s'exprime en fonction d'éléments de matrice de l'opérateur d'évolution \mathbf{T} , opérateur défini par rapport au référentiel « de collision » (axe Oz parallèle à la direction initiale de la trajectoire) [7]

$$\begin{aligned} \sigma_J(b) = 1 - \frac{1}{2J_1 + 1} \sum_{\text{tous les } M} C(J_2 J J_1; M_2 M M_1) \times \\ \times C(J_2 J J_1; M'_2 M M'_1) \\ \times \langle \alpha_1 J_1 M_1 | \mathbf{T}^\dagger | \alpha_1 J_1 M'_1 \rangle \\ \times \langle \alpha_2 J_2 M'_2 | \mathbf{T} | \alpha_2 J_2 M_2 \rangle. \quad (1) \end{aligned}$$

CAS PARTICULIERS :

1.1 SECTION EFFICACE « OPTIQUE ». — On considère une transition dipolaire électrique entre les niveaux de nombres quantiques $\alpha_i J_i$ et $\alpha_f J_f$. La formule (1) où l'on fait $J = 1$ conduit, pour la section différentielle $\sigma_{\text{OPT}}(b)$, à la formule d'Anderson [6].

1.2 SECTIONS EFFICACES DE DÉPOLARISATION. — L'état excité de nombres quantiques $\alpha_f J_f$ est décrit par une matrice densité que l'on peut exprimer par une somme de composantes de tenseurs irréductibles :

$$\rho = \sum_{JM} \rho_{JM}^\dagger.$$

Les sections différentielles correspondantes s'obtiennent en remplaçant dans (1), J_1 et J_2 par J_f , ce qui donne sous une forme un peu différente le résultat obtenu par Omont [3]. Pour un niveau $J_f = 1$ on a ainsi les sections différentielles :

$\sigma_1(b)$: section différentielle pour la relaxation de l'orientation, $\sigma_{\text{OR}}(b)$;

$\sigma_2(b)$: section différentielle pour la relaxation de l'alignement, $\sigma_{\text{AL}}(b)$.

2. Etude des méthodes d'approximation dans le cas d'un niveau $J = 1$. — On peut, pour les valeurs extrêmes du paramètre d'impact, obtenir des expressions approchées simples pour les éléments de matrice de l'opérateur \mathbf{T}^f introduit dans l'article précédent [1].

2.1 APPROXIMATION « SCALAIRE » OU « SOUDAINE ». — A partir de l'expression de $\mathbf{T}_{(+\infty)}^f$ [7] on obtient pour la partie réelle de la section efficace optique :

$$\begin{aligned} \text{Re} [\sigma_{\text{OPT}}(b)] = \\ = \frac{2}{3} \left[\sin^2 \frac{1}{2} (\eta_0^i - \eta_1) + \right. \\ \left. + \sin^2 \frac{1}{2} \left(\eta_0^i - \eta_1 - \frac{\eta_0 - \eta_1}{2} - I \right) \right. \\ \left. + \sin^2 \frac{1}{2} \left(\eta_0^i - \eta_1 - \frac{\eta_0 - \eta_1}{2} + I \right) \right]. \quad (2) \end{aligned}$$

Les quantités η_0^i , η_0 , η_1 et I ont été définies dans la référence [1]. Cette expression, rappelons-le, s'identifie à la formule (4a) de l'article précédent où l'on

ne conserverait que les termes du premier ordre par rapport à l'anisotropie.

D'autre part, on obtient :

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{OR}}(b) = \frac{2}{3} \left[\sin^2 \frac{1}{2} \left(\frac{\eta_0 - \eta_1}{2} - I \right) + \right. \\ \left. + \sin^2 I + \sin^2 \frac{1}{2} \left(\frac{\eta_0 - \eta_1}{2} + I \right) \right] \\ \sigma_{\text{AL}}(b) = \frac{3}{5} \sigma_{\text{OR}}(b). \quad (3) \end{aligned}$$

2.2 APPROXIMATION ADIABATIQUE. — Elle constitue un cas limite important d'un point de vue général, et c'est elle qui permet de prévoir qualitativement que l'approximation scalaire qui sera utilisée ici se justifie mieux dans le cas des sections « optiques » que dans celui des sections de dépolarisation.

L'expression de $\mathbf{T}_{(+\infty)}^f$ [7] conduit à

$$\begin{aligned} \text{Re} [\sigma_{\text{OPT}}(b)] &= 1 + \frac{1}{3} \cos (\eta_0^i - \eta_0) \\ \sigma_{\text{OR}}(b) &= \frac{4}{3} \\ \sigma_{\text{AL}}(b) &= \frac{4}{5} \end{aligned}$$

(ces deux dernières valeurs ont déjà été obtenues par Faroux [4]).

Ces résultats appellent un commentaire. Bien que pour les faibles valeurs de b , il convienne d'utiliser l'approximation adiabatique, on peut se demander quelle serait l'importance de l'erreur commise en étendant l'approximation soudaine jusque dans ce domaine. Il faut alors comparer les sections efficaces différentielles dans les deux cas, étant entendu que s'il y a lieu on comparera les valeurs moyennes. Si, pour la section optique, ces valeurs sont identiques dans le cas de l'approximation soudaine et de l'approximation adiabatique, il n'en est pas de même pour les sections d'orientation et d'alignement. On peut donc penser, ainsi que nous l'annoncions, qu'un calcul des sections efficaces totales à partir de la seule approximation soudaine est mieux justifié dans le cas de σ_{OPT} que dans celui de σ_{OR} et σ_{AL} . Dans le dernier cas, il faut s'attendre à trouver ainsi une valeur trop faible.

D'autre part, dans les calculs plus détaillés de Faroux [4], il apparaît que la section totale σ_{OR} est moins sensible que σ_{AL} aux approximations utilisées. C'est donc σ_{OR} que nous allons comparer maintenant à $\text{Re} (\sigma_{\text{OPT}})$, en nous limitant, malgré les remarques qui viennent d'être faites, à l'approximation soudaine.

3. Comparaison, pour des potentiels particuliers, des sections efficaces $\text{Re} (\sigma_{\text{OPT}})$ et σ_{OR} . — Nous allons, à titre d'exemple, expliciter les formules (2) et (3) dans le cas d'un potentiel de London et dans celui d'un potentiel de Lennard-Jones.

3.1 POTENTIEL DE LONDON. — Représentons l'interaction entre l'atome « actif » et l'atome perturbateur par un potentiel de London :

$$V(R) = - C_6 R^{-6}.$$

Le coefficient relatif à l'état de base sera désigné par C_6^i et les coefficients relatifs à l'état excité par C_6^0 et C_6^1 [1]. Nous caractérisons l'anisotropie du potentiel dans l'état excité par le rapport $\gamma = C_6^0/C_6^1$ et l'importance de ce potentiel par rapport à celui dans l'état de base par le paramètre $p = C_6^1/C_6^i$.

On obtient les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} [\sigma_{\text{OPT}}(b)] &= \frac{2}{3} \left[\sin^2 \frac{A_1}{2b^5} + \sin^2 \frac{A_2}{2b^5} + \sin^2 \frac{A_3}{2b^5} \right] \\ \sigma_{\text{OR}}(b) &= \frac{2}{3} \left[\sin^2 \frac{A_4}{2b^5} + \sin^2 \frac{A_5}{2b^5} + \sin^2 \frac{A_6}{2b^5} \right] \end{aligned}$$

cette dernière étant analogue à celle obtenue par Omont [3].

Les coefficients A sont définis ainsi :

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{3\pi C^i}{8\hbar\nu} (p-1) & A_4 &= \frac{\pi C^i p}{16\hbar\nu} (1-\gamma) \\ A_2 &= \frac{3\pi C^i}{8\hbar\nu} \left(\frac{5+\gamma}{6} p - 1 \right) & A_5 &= 4 A_4 \\ A_3 &= \frac{3\pi C^i}{8\hbar\nu} \left(\frac{1+5\gamma}{6} p - 1 \right) & A_6 &= 5 A_4. \end{aligned}$$

Ces expressions conduisent au rapport des sections efficaces totales :

$$\frac{\operatorname{Re} [\sigma_{\text{OPT}}]}{\sigma_{\text{OR}}} = \frac{A_1^{2/5} + A_2^{2/5} + A_3^{2/5}}{A_4^{2/5} + A_5^{2/5} + A_6^{2/5}}.$$

Ce rapport peut s'exprimer en fonction du paramètre q introduit par Rebane [5], paramètre qui, avec nos notations, est donné par :

$$q = \frac{1 - (1/p)}{\gamma - 1}.$$

Soit :

$$\frac{\operatorname{Re} [\sigma_{\text{OPT}}]}{\sigma_{\text{OR}}} = 0,44 \left[q^{2/5} + \left(q + \frac{1}{6} \right)^{2/5} + \left(q + \frac{5}{6} \right)^{2/5} \right]. \quad (4)$$

Cette fonction est représentée par la courbe de la figure 1, dont l'allure est la même que celle de la courbe obtenue par Rebane à la suite d'un calcul numérique.

3.2 POTENTIEL DE LENNARD-JONES. — Les potentiels d'interaction étant de la forme

$$C_{12} R^{-12} - C_6 R^{-6},$$

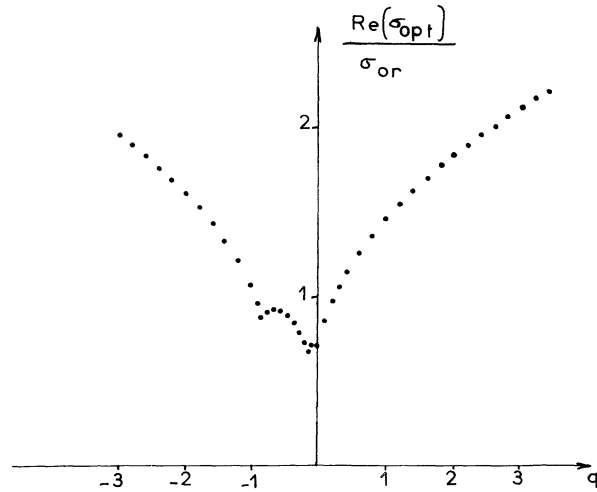


FIG. 1.

nous définissons de façon analogue à p et γ les grandeurs correspondantes :

$$p' = \frac{C_{12}^1}{C_{12}^i} \quad \text{et} \quad \gamma' = \frac{C_{12}^0}{C_{12}^1}$$

le rapport $\operatorname{Re} [\sigma_{\text{OPT}}]/\sigma_{\text{OR}}$ s'exprime de façon simple en fonction des intégrales $B(\alpha)$ calculées par Hindmarsh [8], et l'on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\operatorname{Re} [\sigma_{\text{OPT}}]}{\sigma_{\text{OR}}} &= \\ &= \frac{B(\alpha_1) + Q_2^{2/5} B(\alpha_2) + Q_3^{2/5} B(\alpha_3)}{Q_4^{2/5} B(\alpha_4) + Q_5^{2/5} B(\alpha_5) + Q_6^{2/5} B(\alpha_6)}. \quad (5) \end{aligned}$$

Les quantités intervenant dans σ_{OR} ont des définitions analogues à celles qui figurent dans $\operatorname{Re} (\sigma_{\text{OPT}})$ à savoir :

$$\begin{aligned} Q_4 &= \frac{p(1-\gamma)}{6(p-1)} & Q'_4 &= \frac{p'(1-\gamma')}{12(p'-1)} \\ Q_5 &= 4 Q_4 & Q'_5 &= 10 Q'_4 \\ Q_6 &= 5 Q_4 & Q'_6 &= 11 Q'_4 \\ \alpha_4 &= \alpha_1 Q_4^{-11/5} Q'_4 \\ \alpha_5 &= 0,047 \alpha_4 \\ \alpha_6 &= 0,029 \alpha_4. \end{aligned}$$

4. Résultats expérimentaux et discussion. — Nous avons déterminé les sections efficaces d'élargissement et de déplacement de la raie de résonance 2 537 Å du mercure en présence de gaz nobles [7]. Les sections efficaces pour la relaxation de l'orientation et de l'alignement ont été mesurées par Faroux [4]. Le tableau suivant rappelle les résultats qui seront

utilisés ici (le cas de l'hélium étant systématiquement exclu) :

Gaz	$\frac{\text{Re}(\sigma_{\text{OPT}})}{\pi}$	$\frac{\sigma_{\text{OR}}}{\pi}$	$\frac{\text{Re}(\sigma_{\text{OPT}})}{\text{Im}(\sigma_{\text{OPT}})}$	$\frac{\text{Re}(\sigma_{\text{OPT}})}{\sigma_{\text{OR}}}$
	\AA^2	\AA^2		
Ne	$28,6 \pm 1,6$	$17,9 \pm 0,8$	$-3,34 \pm 0,35$	$1,6 \pm 0,15$
A	$74,7 \pm 5,5$	$31,9 \pm 1,6$	$-2,05 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,3$
Kr	$72,2 \pm 3$	$42,7 \pm 2,2$	$-1,96 \pm 0,15$	$1,7 \pm 0,15$
Xe	$119,5 \pm 2$	$57 \pm 2,5$	$-2,26 \pm 0,15$	$2,1 \pm 0,15$

Les valeurs expérimentales de $\text{Re}(\sigma_{\text{OPT}})/\text{Im}(\sigma_{\text{OPT}})$ ne peuvent pas être interprétées à l'aide d'un simple potentiel de London, même anisotrope ; elles pourraient l'être par un potentiel du type Lennard-Jones isotrope mais l'existence de la relaxation de l'orientation et de l'alignement exclut ce modèle. On est ainsi conduit à envisager un potentiel de Lennard-Jones anisotrope. Nous avons montré dans [1] qu'ayant choisi le paramètre γ' (raisonnablement fixé à $\frac{6}{7}$), à chaque valeur arbitrairement fixée de γ' les valeurs expérimentales de $\text{Re}(\sigma_{\text{OPT}})$ et de $\text{Im}(\sigma_{\text{OPT}})$ font correspondre un jeu de coefficients $C_6^1, C_6^0, C_{12}^1, C_{12}^0$, du potentiel de Lennard-Jones anisotrope. Le tableau II de l'article [1] fait apparaître que les valeurs de C_{12}^1 et C_{12}^0 , ainsi que celles de la moyenne $\frac{1}{3}(C_{12}^0 + 2 C_{12}^1)$, dépendent notablement de γ' .

D'où l'intérêt d'une détermination de γ' faisant appel aux valeurs expérimentales de σ_{OR} ou mieux, en éliminant ainsi des termes inutiles, de $\text{Re}(\sigma_{\text{OPT}})/\sigma_{\text{OR}}$.

On calculera à partir de l'expression (5) les valeurs de ce rapport auxquelles conduisent divers choix de γ' ; la confrontation avec les résultats expérimentaux sera une indication des valeurs acceptables pour γ' .

Un calcul numérique, effectué pour les couples Hg-Kr et Hg-Xe, nous a permis de tester la sensibilité de la méthode. Ce calcul montre que $\text{Re}(\sigma_{\text{OPT}})$ varie peu avec γ' tant que ce coefficient ne s'écarte pas notablement de 1. Quant à σ_{OR} , proportionnelle à :

$$T^{-1/5} \{ Q_4^{2/5} B(\alpha_4) + Q_5^{2/5} B(\alpha_5) + Q_6^{2/5} B(\alpha_6) \}$$

elle dépend de γ' par le crochet précédent, où $\alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$ sont proportionnels à $T^{3/5}(1 - \gamma')$.

Ce crochet, indépendant de T lorsque $\gamma' = 1$ (seule la branche attractive est alors relaxante pour l'orientation), ne varie que de quelques pour cent lorsque T passe de 300 K à 900 K si $\gamma' = 1,1$ ou 1,2 — ce qui est compatible avec l'expérience (4). Par contre, à $T = 300$ K par exemple, la valeur du crochet varie considérablement (de 15 à 25 %) lorsque γ' passe de 1 à 0,9 ou 1,1. La méthode est donc susceptible de décider de l'existence d'une anisotropie de la branche répulsive.

Appliquée aux divers perturbateurs considérés dans le tableau, elle conduit à des valeurs de γ' de l'ordre de 1,1 à 1,2. Il est permis d'en conclure que, pour les couples en question, il existe probablement une anisotropie de la branche répulsive caractérisée par $\gamma' > 1$. Toutefois, étant données les différentes approximations que nous utilisons et en particulier celle des trajectoires rectilignes, nous considérons ce qui précède comme n'étant qu'une première approche qui illustre la possibilité d'exploiter à la fois les études de profils spectraux et les mesures de dépolarisation dans la recherche d'informations sur les potentiels d'interaction.

Une généralisation souhaitable de cette étude serait celle qui d'une part s'affranchirait de l'approximation soudaine (permettant ainsi d'exploiter les résultats concernant σ_{AL}) et d'autre part abandonnerait l'hypothèse des trajectoires rectilignes.

Bibliographie

- [1] BUTAUX, J., SCHULLER, F., LENNUIER, R., *J. Physique* **33** (1972) 635.
- [2] OMONT, A., Thèse, Paris, 1967.
- [3] OMONT, A., *J. Physique*, **26** (1965) 26.
- [4] FAROUX, J. P., Thèse, Paris, 1969.
- [5] REBANE, V. N., *Opt. & Spectroscopy* **26** (1969) 371.
- [6] ANDERSON, P. W., *Phys. Rev.* **76** (1949) 647.
- [7] BUTAUX, J., Thèse, Paris, 1972.
- [8] HINDMARSH, W. R., PETFORD, A. D., SMITH, G., *Proc. R. Soc. A* **297** (1967) 298.