

50376
1994
77

caagenb0ld039

n° d'ordre: 1288

50376
1994
77

THESE DE DOCTORAT

présentée à

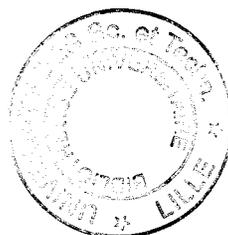
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR en PHYSIQUE

par

Thierry DUHOO



Etude théorique de processus dynamiques à deux atomes. Effets d'alignement dans le système Ca-He. Photodissociation de la molécule HCl.

soutenue le 24 février 1994 devant la Commission d'Examen

Membres du jury :

J.M. ROBBE	Professeur à l'UST de Lille	Président
F. MASNOU-SEEUWS	Directeur de Recherche à l'Université de Paris-Sud	Rapporteur
J. P. DAUDEY	Directeur de Recherche à l'Université de Toulouse	Rapporteur
B. POUILLY	Professeur à l'UST de Lille	Examinateur
M. H. ALEXANDER	Professeur à l'Université de Maryland (E.U.)	Examinateur
G. PARLANT	Chargé de Recherche à l'Université de Paris-Sud	Examinateur

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université de LILLE I au sein de l'équipe théorique du Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, équipe de recherche associé au C.N.R.S (URA N°779).

Je tiens à remercier monsieur J. Schamps de m'avoir accueilli alors qu'il était directeur du laboratoire, messieurs J. M. Delaval et G. Raseev de m'avoir initié à la recherche.

J'adresse mes plus vifs remerciements à madame F. Masnou-Seeuws et à monsieur J. P. Daudey d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et je remercie monsieur G. Parlant d'avoir accepté de la juger.

L'étude quantique de la photodissociation de la molécule HCl est le fruit d'une collaboration entre madame B. Pouilly et monsieur M. H. Alexander dans laquelle ils m'ont gentiment accepté. Je remercie monsieur M. H. Alexander qui m'a prodigué tout au long de ce travail des conseils précieux.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude envers madame B. Pouilly pour avoir rempli son rôle de directrice de recherche avec beaucoup d'enthousiasme et exprimer tout le plaisir que j'ai eu à travailler à ses cotés.

Enfin, je ne peux clore mes remerciements sans exprimer toute ma sympathie à l'égard des membres du laboratoire dirigé par monsieur J. M. Robbe qui a spontanément accepté de présider la soutenance de ma thèse.

Table des matières

INTRODUCTION	page 3
CHAPITRE I: Rappels sur la théorie quantique des collisions et des demi-collisions.	page 6
III-1 Formalisme des collisions.	page 7
a- La représentation adiabatique.	page 9
b- La représentation diabatique.	page 11
c- Le flux quantique.	page 12
III-2 Formalisme des demi-collisions.	page 15
CHAPITRE II: Collision Ca-He. Etude du transfert avec changement de spin ($\text{Ca}(4s5p \ ^1P) \rightarrow \text{Ca}(4s5p \ ^3P)$) en fonction de l'alignement initial et final de l'atome de calcium.	page 18
II-1 Introduction	page 19
II-2 Formalisme quantique de la collision d'un atome dans un état électronique ^{2S+1}P avec un partenaire sans structure.	page 25
a- Base asymptotique.	page 25
b- Base moléculaire.	page 29
c- Equations couplées, matrice de diffusion et section efficace totale.	page 30
d- Sections efficaces partielles exprimées dans un repère fixe de l'espace. Alignement initial.	page 32
e- Les changements de repères. Sections efficaces dans le référentiel de collision.	page 35
f- Contribution des états e et des états f aux sections efficaces.	page 40

II-3 Résultats des calculs quantiques.	page 42
a- Section efficace totale.	page 42
b- Sections efficaces en fonction de l'alignement initial de l'atome Ca.	page 45
c- Sections efficaces obtenues dans le référentiel de collision.	page 47
II-4 Conclusion.	page 58
Annexe A	page 63
 CHAPITRE III: Etude de la photodissociation de la molécule HCl.	
III-1 Introduction	page 67
III-2 Article : Spin-orbit branching in the photofragmentation of HCl	page 69
III-3 Modèle semi-classique	page 82
a- Le formalisme.	page 82
b- Changement de base diabatique ↔ adiabatique. Utilisation des angles d'Euler.	page 87
c- Modèle à trois niveaux. Probabilités et flux.	page 89
- Probabilités et flux dans la base adiabatique.	
- Probabilités et flux dans la base moléculaire.	
- Résultats.	
d- Calcul des probabilités dans le cas de la photodissociation de HCl	page 100
III-4 Conclusion	page 106
Annexe B	page 109
Annexe C	page 111
 CONCLUSION	 page 113

INTRODUCTION

L'une des orientations de recherche de notre laboratoire est l'étude théorique du transfert d'énergie dans le domaine de la dynamique moléculaire. C'est dans ce domaine que se situent les deux études qui composent ce mémoire. La première de ces études concerne la collision inélastique d'un atome et d'un partenaire atomique sans structure, la seconde est l'étude de la photodissociation d'une molécule où les fragments sont deux atomes à couches ouvertes. En fait, l'étude de la dynamique de ce type de processus à deux atomes a toujours suscité un vif intérêt tant dans les groupes de théoriciens que dans les groupes d'expérimentateurs. La résolution numérique pour des systèmes diatomiques est simple en raison du nombre limité de canaux à prendre en compte, par contre, l'interprétation théorique des mécanismes qui mettent en jeu les couplages dynamiques entre les différents moments cinétiques est souvent très complexe.

Puisque les moyens d'approche des deux problèmes exposés dans cette thèse reposent sur le formalisme quantique indépendant du temps, il nous a paru indiqué de consacrer le premier chapitre à un bref résumé de ce formalisme. Dans ce chapitre sont rappelées les notions d'équations couplées, de base *diabatique*, *adiabatique* et *totale* *adiabatique*, de *flux quantique* qui permet de suivre l'évolution du processus au cours de la collision en fonction de la distance entre les partenaires. Enfin, ce chapitre présente les modifications qu'il faut apporter au formalisme des collisions pour traiter un problème de photodissociation.

Ces dernières années, des progrès considérables, tant sur le plan expérimental que théorique ont été réalisés dans l'étude des processus collisionnels en fonction de l'alignement (ou de l'orientation) *initial* de l'un des partenaires de collision. Ce n'est toutefois que très récemment, que, dans le système Ca-He, les sections efficaces de transfert $\text{Ca}(4s5p\ ^1P) \rightarrow \text{Ca}(4s5p\ ^3P)$ ont été mesurées en fonction de l'alignement *initial* mais aussi de l'alignement *final* de l'atome de calcium. Les expériences ont été réalisées à l'université du Colorado. Ce sont des

expériences de jets croisés mettant en jeu deux lasers polarisés rectilignement, l'un pour aligner *initialement* l'atome dans l'état 1P l'autre pour sonder l'alignement *final* dans l'état 3P . Motivés par ces expériences, nous avons entrepris l'étude théorique des effets d'alignement lors du transfert avec changement de spin ($4s5p\ ^1P \rightarrow 4s5p\ ^3P$) dans l'atome Ca par collision avec un atome He. Tous ces effets peuvent être caractérisés par un jeu de sections efficaces exprimées dans un référentiel fixe de l'espace, *le référentiel de collision*. Par une approche quantique indépendante du temps, nous avons déterminé les sections efficaces de transfert dans le référentiel de collision pour trois jeux de potentiels des états électroniques du système Ca-He. Les résultats sont présentés dans le deuxième chapitre de cette thèse.

Le troisième chapitre est consacré à la dynamique de la dissociation de HCl après photoexcitation de la molécule dans l'état électronique répulsif $A^1\Pi$. La photodissociation de la molécule laisse les fragments dans leur état électronique le plus bas en énergie $H(^2S)$ et $Cl(^2P)$. En utilisant la théorie indépendante du temps de la photodissociation de molécules diatomiques nous avons déterminé la section efficace totale de photodissociation et les sections efficaces partielles de production de l'atome Cl dans l'une ou l'autre des deux composantes de structure fine ($^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$). Pour interpréter nos résultats et pour comprendre les mécanismes susceptibles d'affecter les populations dans les deux composantes $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ de l'atome Cl, deux approches différentes sont proposées: l'approche purement *quantique indépendante du temps* qui permet l'analyse de la photodissociation en terme de redistribution du *flux quantique* au cours de la collision et l'approche *semi-classique* dans laquelle le mouvement nucléaire est traité classiquement et qui donne à chaque instant, la probabilité de trouver le système dans un état donné. Les résultats obtenus par ces deux approches font l'objet d'une discussion à la fin du chapitre.

CHAPITRE I

*Rappels sur la théorie quantique des
collisions et demi-collisions.*

I-1 FORMALISME DES COLLISIONS.

Dans le formalisme quantique des collisions¹, il convient, pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps, donnée par [Eq.(I.1)], de développer la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{R})$ pour chaque distance R entre les partenaires de collision, sur une base d'états qui dépendent des différents degrés de liberté du système étudié. On a:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + U(\mathbf{R}) \right] \Psi(\mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{R}) \quad (\text{I.1})$$

et

$$\Psi(\mathbf{R}) = \sum_n \frac{1}{R} C_n(\mathbf{R}) |\phi_n\rangle \quad (\text{I.2})$$

Les coefficients du développement de la fonction d'onde notés $C_n(\mathbf{R})$ ne dépendent que de R et sont solutions d'un jeu d'équations différentielles dites *équations couplées radiales*^{2,3}. Dans l'équation (I.1) μ est la masse réduite et E l'énergie totale du système. D'autre part, le premier terme est l'opérateur énergie cinétique et le terme $U(\mathbf{R})$ contient le hamiltonien électronique interne des atomes isolés H_0 , le hamiltonien spin-orbite H_{SO} et le hamiltonien qui caractérise l'interaction entre les deux partenaires W . En réalité, lorsqu'on s'intéresse à une collision inélastique, c'est à dire lorsqu'il y a changement dans la structure interne d'un des partenaires, le terme $U(\mathbf{R})$ qui apparaît dans [Eq.(I.1)] n'est plus uniquement fonction des coordonnées des partenaires de collision, mais dépend aussi des coordonnées électroniques \mathbf{r} nécessaires pour décrire les états internes des partenaires. C'est en raison de cette dernière dépendance que l'on peut assister à des changements d'états internes du système considéré. Résoudre un problème de collision revient donc à résoudre l'équation (I.1), à en déduire les éléments de la matrice de diffusion¹ S puis les amplitudes de diffusion en terme desquelles on peut exprimer les différentes observables du système. La résolution de l'équation (I.1) est possible dans n'importe quelle représentation c'est à dire n'importe quelle base d'états $|\phi_n\rangle$ sur laquelle on développe la fonction d'onde. Toutefois pour extraire des éléments de la matrice de diffusion S les

informations dynamiques comme les sections efficaces, il convient, le cas échéant, de transformer la matrice de diffusion dans une base qui à l'infini diagonalise toutes les interactions, c'est à dire une base d'états internes des partenaires isolés que nous appellerons dans la suite base asymptotique. Si on traite le problème de collision dans cette base asymptotique qui notons le est indépendante de R , les équations couplées radiales s'écrivent sous la forme matricielle suivante:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E I - V(R)) \right] C(R) = 0 \quad (I.3)$$

où I est la matrice unité et $V(R)$ est la représentation matricielle dans la base des $|\phi_n\rangle$ du terme $(U(R) + H_{rot})$ où H_{rot} représente la partie angulaire de l'opérateur d'énergie cinétique.

Chaque colonne de la matrice $C(R)$ est une solution particulière qui correspond à un flux incident unitaire dans une voie d'entrée et à un flux sortant dans toutes les autres voies. Plus précisément, la $n^{\text{ième}}$ colonne représente les composantes de la fonction d'onde de diffusion particulière qui correspondra à un flux incident unitaire dans le $n^{\text{ième}}$ état interne des partenaires isolés⁴⁻⁷. Sous forme matricielle on peut écrire:

$$\lim_{R \rightarrow 0} C(R) = 0 \quad (I.4)$$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} C(R) = I(R) + O(R)S \quad (I.5)$$

avec I et O les matrices qui caractérisent les ondes rentrantes et sortantes. Ces matrices sont diagonales, leurs éléments sont proportionnels aux fonctions de Ricatti-Hankel.

Comme nous l'avons déjà indiqué, la résolution de l'équations (I.1) est possible dans n'importe quelle base d'états $|\phi_n\rangle$. La base utilisée au cours du calcul dépend du problème à traiter, de la complexité numérique pour résoudre les équations mais résulte aussi d'un choix personnel. En fait, il n'existe aucune base qui permette de décrire

correctement l'état du système tout au long de la collision. Lorsqu'on s'intéresse au calcul des sections efficaces qui contiennent l'information dynamique sur l'ensemble de la collision, on utilisera plutôt la base asymptotique. Par contre, si on s'intéresse à l'interprétation des résultats et aux mécanismes mis en jeu lors du déroulement de la collision on utilisera la base la mieux adaptée à la description du système dans chaque domaine de R , c'est à dire la base qui diagonalise au maximum les différentes interactions.

Il est bien connu en théorie des collisions que dans le cas d'un système à deux atomes, les différentes bases sont décrites par les différents cas de couplages de Hund (cas (e) \rightarrow cas (a), lorsque R diminue). Les différentes bases se répartissent en deux groupes: les *représentations diabatiques* et les *représentations adiabatiques*. Il faut avertir ici le lecteur que dans le domaine des calculs collisionnels, les termes *diabatique* et *adiabatique* ne s'appliquent pas aux mêmes représentations que dans le domaine des calculs *ab-initio*. Le but des deux paragraphes suivants est de présenter les différentes bases utilisées au cours de ce travail.

a- La représentation adiabatique.

Il est d'usage en théorie des collisions d'appeler base adiabatique, la base (notée $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$) qui diagonalise à chaque distance internucléaire R l'interaction électrostatique $W(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ entre les deux partenaires *plus* le hamiltonien interne $H_{int}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ des partenaires qui contient éventuellement le hamiltonien spin-orbite $H_{SO}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$. On a:

$$H_{int}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = H_0(\mathbf{r}) + H_{SO}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (I.6)$$

$$U(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = H_{int}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + W(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (I.7)$$

$$U(\mathbf{R}, \mathbf{r})\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \tilde{E}_n(\mathbf{R})\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (I.8)$$

avec $\tilde{E}_n(\mathbf{R})$ les énergies des états adiabatiques $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$.

Dans la représentation adiabatique, la fonction d'onde est donc développée sur la base des états propres $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$.

$$\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \sum_n C_n(\mathbf{R}) \Psi_n(\mathbf{R},\mathbf{r}) \quad (\text{I.9})$$

Il est important de noter que dans cette base l'opérateur énergie cinétique n'est pas diagonal. Les équations couplées radiales s'écrivent:

$$\left[\Delta + \tilde{k}_i^2(\mathbf{R}) \right] C_i(\mathbf{R}) = \sum_j \left[G_{ij}(\mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} + F_{ij}(\mathbf{R}) \right] C_j(\mathbf{R}) \quad (\text{I.10})$$

où les éléments de matrice $G_{ij}(\mathbf{R})$ et $F_{ij}(\mathbf{R})$ sont donnés par:

$$G_{ij}(\mathbf{R}) = -2 \int \Psi_i^*(\mathbf{R},\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}} \Psi_j(\mathbf{R},\mathbf{r}) \partial \mathbf{r} \quad (\text{I.11})$$

$$F_{ij}(\mathbf{R}) = - \int \Psi_i^*(\mathbf{R},\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \Psi_j(\mathbf{R},\mathbf{r}) \partial \mathbf{r} \quad (\text{I.12})$$

et $\tilde{k}_i(\mathbf{R})$ est le vecteur d'onde local pour le canal i donné par:

$$\tilde{k}_i^2(\mathbf{R}) = \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - \tilde{E}_i(\mathbf{R})) \quad (\text{I.13})$$

Les matrices $\mathbf{G}(\mathbf{R})$ et $\mathbf{F}(\mathbf{R})$ ⁸ qui contiennent une partie radiale et une partie angulaire représentent, les couplages non-adiabatiques produits par l'action de l'opérateur d'énergie cinétique sur les vecteurs $\Psi_n(\mathbf{R},\mathbf{r})$. En général les éléments de couplage $F_{ij}(\mathbf{R})$ sont faibles et peuvent être négligés.

On peut aussi développer la fonction d'onde sur une base qui diagonalise $V(\mathbf{R},\mathbf{r})$, c'est à dire l'interaction électrostatique entre les deux partenaires $W(\mathbf{R},\mathbf{r})$ plus le hamiltonien interne des partenaires $H_{\text{int}}(\mathbf{R},\mathbf{r})$ plus la partie rotationnelle de l'opérateur énergie cinétique $H_{\text{rot}}(\mathbf{R},\mathbf{r})$, la fonction d'onde s'exprime dans cette base comme:

$$\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \sum_n \frac{1}{R} C_n(\mathbf{R}) \Psi_n(\mathbf{R},\mathbf{r}) \quad (\text{I.14})$$

On parle alors de base *totale*ment *adiabatique*. Dans une telle base seule la partie radiale de l'opérateur énergie cinétique est non-diagonale. Les équations couplées radiales ont la même forme que précédemment mais dans les équations (I.10, I.11, I.12) le terme $\nabla_{\mathbf{R}}$ doit être remplacé par sa partie radiale d/dR . Les éléments de couplage non-adiabatiques permettent de mieux comprendre ce qui se passe au cours de la collision (*interprétation adiabatique*)^{8,9}.

Dans le troisième chapitre de ce travail nous utiliserons cette base totalement adiabatique pour interpréter le processus de photodissociation de la molécule HCl.

b- La représentation diabatique.

Par opposition à la base adiabatique, nous appellerons base diabatique toute base qui diagonalise *soit* l'interaction entre les deux partenaires $\mathbf{W}(\mathbf{R},\mathbf{r})$, *soit* le hamiltonien interne du système $\mathbf{H}_{\text{int}}(\mathbf{R},\mathbf{r})$.

En théorie des collisions on a coutume de définir comme base diabatique celle des états propres de $\mathbf{H}_{\text{int}}(\mathbf{R},\mathbf{r})$ ($\mathbf{H}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{H}_{\text{SO}}(\mathbf{R},\mathbf{r})$). Dans cette base, les termes de couplage proviennent de l'interaction électrostatique entre les deux partenaires et de la partie rotationnelle de l'opérateur d'énergie cinétique. On a :

$$\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \sum_n \frac{1}{R} C_n(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{R},\mathbf{r}) \quad (\text{I.15})$$

$$\mathbf{H}_{\text{int}}(\mathbf{R},\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{R},\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{R},\mathbf{r}) \quad (\text{I.16})$$

avec E_n l'énergie des états internes $\varphi_n(\mathbf{R},\mathbf{r})$, le système d'équation couplées radiales devient :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + k_i^2 \right] C_i(\mathbf{R}) = \sum_j C_j(\mathbf{R}) Q_{ij}(\mathbf{R}) \quad (\text{I.17})$$

où

$$Q_{ij}(\mathbf{R}) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \int \varphi_i^*(\mathbf{R},\mathbf{r}) (\mathbf{W} + \mathbf{H}_{\text{rot}}) \varphi_j(\mathbf{R},\mathbf{r}) \partial \mathbf{r} \quad (\text{I.18})$$

et $k_i(\mathbf{R})$ est le vecteur d'onde local pour le canal i donné par:

$$k_i^2(\mathbf{R}) = \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - E_i(\mathbf{R})) \quad (\text{I.19})$$

On notera que puisque l'interaction électrostatique $W(\mathbf{R},\mathbf{r})$ et la partie rotationnelle de l'opérateur énergie cinétique notée $H_{\text{rot}}(\mathbf{R},\mathbf{r})$ s'annulent lorsque R tend vers l'infini, la base diabatique qui diagonalise $H_{\text{int}}(\mathbf{R},\mathbf{r})$ est équivalente à l'infini à la base adiabatique:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E_n(\mathbf{R}) = \tilde{E}_n(\mathbf{R}) \quad (\text{I.20})$$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \varphi_n(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \Psi_n(\mathbf{R},\mathbf{r}) \quad (\text{I.21})$$

Lorsqu'on s'intéresse à un problème de photodissociation (Chapitre III) pour lequel le système est préparé par excitation dans la région Franck-Condon, il est judicieux d'utiliser comme base diabatique une base qui diagonalise l'interaction électrostatique $W(\mathbf{R},\mathbf{r})$ c'est à dire une base qui définit les états électroniques du système. Dans cette base, les couplages proviennent d'une part du hamiltonien interne $H_{\text{SO}}(\mathbf{R},\mathbf{r})$, d'autre part de la partie rotationnelle de l'opérateur énergie cinétique.

c- Le flux quantique.

Après la résolution des équations couplées par des méthodes de propagation (voir Annexe A), la dynamique du processus de collision est contenue dans la matrice de diffusion S déduite de la forme *asymptotique* des solutions $C(\mathbf{R})$. On ne peut donc, par cette technique, obtenir d'information sur la dynamique qu'une fois la collision terminée, c'est à dire lorsque les partenaires de collision sont suffisamment éloignés pour ne plus interagir.

Pour améliorer l'aspect descriptif du processus, Alexander et Pouilly⁴ ont développé une méthode permettant de suivre au cours de la collision l'évolution de l'état du système. L'originalité de la méthode

réside dans le calcul de la redistribution du flux quantique dans les différentes voies, en fonction de R et pour un état initial donné. Initialement limitée au calcul du flux quantique lorsque les deux atomes se rapprochent, la méthode a été étendue par Alexander⁵ à l'ensemble de la collision. La matrice du flux quantique $\mathbf{J}(R)$ dont l'élément $J_{jk}(R)$ représente, pour R donné, le flux ou densité de courant dans le canal j pour un flux incident d'amplitude \hbar/μ dans le canal k est défini par:

$$[\mathbf{J}(R)]_{jk} = \frac{i\hbar}{2\mu} [C(R) C'(R)^* - \text{c.c.}]_{jk} \quad (\text{I.22})$$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} [\mathbf{J}_i(R)]_{jk} = -\frac{\hbar}{\mu} \delta_{jk} \quad (\text{I.23a})$$

et

$$\lim_{R \rightarrow \infty} [\mathbf{J}_o(R)]_{jk} = +\frac{\hbar}{\mu} |S_{jk}|^2 \quad (\text{I.23b})$$

Dans l'expression (I.22), il faut noter que la multiplication $C(R)C'(R)^*$ n'est pas une multiplication matricielle mais la multiplication de deux éléments indicés par (jk) de la matrice $C(R)$ et du complexe conjugué de sa dérivée $C'(R)^*$. Alexander⁵ a montré que le flux total peut être séparé en un flux rentrant calculé *uniquement* à partir de la partie rentrante $C_i(R)$ de la fonction d'onde et en un flux sortant calculé *uniquement* à partir de la partie sortante $C_o(R)$ de la fonction d'onde et que cette séparation reste valable pour toutes les distances internucléaires.

$$[\mathbf{J}_i(R)]_{jk} = \frac{i\hbar}{2\mu} [C_i(R) C_i'(R)^* - \text{c.c.}]_{jk} \quad (\text{I.24a})$$

$$[\mathbf{J}_o(R)]_{jk} = \frac{i\hbar}{2\mu} [C_o(R) C_o'(R)^* - \text{c.c.}]_{jk} \quad (\text{I.24b})$$

Pour déterminer le flux quantique, il est bien sur nécessaire de connaître à chaque valeur de R les parties rentrante $C_i(R)$ et sortante $C_o(R)$ de la fonction d'onde correspondant à chaque solution particulière. Sur le plan numérique il s'agit pour déterminer la fonction d'onde à

chaque distance internucléaire de propager, par la méthode LOG. D.¹⁰⁻¹⁶, les solutions des équations couplées depuis les faibles distances jusqu'à l'infini et de stocker pour chaque intervalle de propagation les différents propagateurs utilisés dans la méthode LOG. D. (voir Annexe A). Les matrices $C(R)$ et $C'(R)$ peuvent alors être déterminées dans chaque intervalle à partir de la fonction d'onde asymptotique et des propagateurs. Pour plus de détails sur cette méthode le lecteur peut se reporter aux articles d'Alexander et de Manolopoulos¹³⁻¹⁶.

Cette méthode de calcul de redistribution du flux quantique est particulièrement intéressante puisqu'elle permet, dans une approche *indépendante du temps*, d'obtenir des informations sur les mécanismes mis en jeu dans le processus de collision.

I-2 FORMALISME DES DEMI-COLLISIONS.

Dans le paragraphe précédent nous avons décrit le processus de collision en termes de redistribution collisionnelle du flux entrant et sortant. Si la séparation du flux total en un flux rentrant et un flux sortant est tout à fait naturelle dans le cas d'une collision complète, cette description semble inappropriée dans le cas d'un problème de photodissociation puisque le système est préparé sur une surface de potentiel dans la région Franck-Condon et qu'après la fragmentation dans la région asymptotique le flux est purement sortant. Cette différence essentielle entre un problème de demi-collision et un problème de collision est bien expliquée dans l'approche de Band, Freed et Kouri^{17,18}. Dans cette approche, l'équation de Schrödinger homogène habituelle est remplacée par une équation inhomogène (*driven equation*) qui en notation matricielle s'écrit:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E \mathbf{I} - V(\mathbf{R})) \right] \mathbf{C}(\mathbf{R}) = \chi(\mathbf{R}) \quad (\text{I.25})$$

Dans cette équation $\mathbf{C}(\mathbf{R})$ représentent les coefficients du développement de la fonction d'onde sur la base des états rovibroniques qui corrént à l'infini aux états atomiques des fragments séparés. Enfin dans l'équation précédente, le vecteur source $\chi(\mathbf{R})$ met en jeu la fonction d'onde rovibrationnelle de l'état fondamental lié $\xi(\mathbf{R})$ et la projection du moment de transition dipolaire entre l'état initial et l'état final $\mathbf{M}(\mathbf{R})$ sur la direction de polarisation du photon incident \vec{E} .

$$\chi_{n\nu}(\mathbf{R}) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \vec{E} \cdot \mathbf{M}_n(\mathbf{R}) \xi_{\nu}(\mathbf{R}) \quad (\text{I.26})$$

C'est la présence du vecteur source dans l'équation (I.25) qui permet de résoudre cette équation en imposant à la fonction d'onde asymptotique une forme d'onde purement sortante.

Comme dans le cas d'un problème de collision on peut calculer la redistribution du flux quantique dans les différentes voies en fonction de la distance internucléaire. Ici encore se pose le problème du choix

des vecteurs de base pour décrire ces différentes voies. Si pour les faibles distances (région Franck-Condon), le choix d'une base moléculaire (base du cas (a) de Hund par exemple) semble judicieux, il est préférable lorsque R augmente de calculer le flux quantique dans une base totalement adiabatique. Nous présentons au chapitre (III) le calcul du flux quantique dans la base moléculaire et dans la base totalement adiabatique pour le problème de la photodissociation de la molécule HCl.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. S. Child, *Molecular Collision Theory*, 2nd edn (Academic, New York, 1974).
2. A. Arthurs and A. Dalgarno, Proc. Roy. Soc. (London Ser.) A **256**, 540 (1960).
3. See, for example, D. Secrest in *Atom-Molecule Collision Theory: A Guide for the Experimentalist*, edited by R. B. Bernstein (Plenum, New York, 1979) p. 265.
4. B. Pouilly, M. H. Alexander, Chem. Phys. **145**, 191 (1990).
5. M. H. Alexander, J. Chem. Phys. **95**, 8931 (1991).
6. M. H. Alexander, C. Rist, and D. E. Manolopoulos(1992).
7. M. H. Alexander, J. Chem. Phys. **96**, 6672 (1992).
8. M. H. Alexander, T. Orlikowski, and J. E. Straub, Phys. Rev. A **28**, 73 (1983).
9. D. Lemoine, J.-M. Robbe, and B. Pouilly, J. Phys. B. **21**, 1007 (1988).
10. B. R. Johnson, J. Comp. Phys. **13**, 445 (1973).
11. F. Mrugala and D. Secrest, J. Chem. Phys. **45**, 5954 (1983).
12. F. Mrugala and D. Secrest, J. Chem. Phys. **79**, 5960 (1983).
13. D. E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. **85**, 6425 (1986).
14. M. H. Alexander and D. E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. **86**, 2044 (1987).
15. D. E. Manolopoulos, Ph. D. thesis, University of Cambridge (1988).
16. D. E. Manolopoulos and M. H. Alexander(1992).
17. Y. B. Band, K. F. Freed, and D. J. Kouri, J. Chem. Phys **74**, 380 (1981).
18. Y. B. Band and F. H. Mies, J. Chem. Phys. **88**, 2309 (1987).

CHAPITRE II

Collision CaHe.

Etude du transfert avec changement de spin (Ca(4s5p ¹P) → Ca(4s5p ³P)) en fonction de l'alignement initial et final de l'atome de calcium.

II-1 INTRODUCTION

Ces vingt dernières années, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont été consacrées aux collisions mettant en jeu un atome dans un état électronique P^{1-40} . Les premiers travaux concernaient surtout les couples alcalin-gaz-rare et plus précisément l'étude du transfert entre les composantes de structure fine de l'atome alcalin ($2P$) par collision avec l'atome de gaz-rare^{1-4,7-9,11,18-20,24,34,38,39}. C'est le processus le plus simple qu'on puisse envisager puisqu'une transition unique ($2P_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}$) caractérise la collision. Plus tard, un certain nombre d'études ont été dédiées au transfert entre composantes de structure fine d'un atome dans un état électronique $3P$ par collision avec un partenaire sans structure^{12-15,22,41,66-68}, où là trois composantes spin-orbite interviennent au cours du processus de transfert. Enfin, plus récemment, Leone et collaborateurs^{23,25,30,31,42-44} ont réalisé toute une série d'expériences permettant l'étude des transitions avec changement de spin entre les états de Rydberg ($4s5p\ 1P$) et ($4s5p\ 3P$) de l'atome de calcium, transitions induites par collision avec un atome de gaz rare. Dans ces expériences, l'état initial excité $1P$ est pompé par un rayonnement laser à partir de l'état fondamental de l'atome de calcium ($4s^2\ 1S_0$). On observe lors de la collision un transfert vers l'état atomique de même configuration ($4s5p\ 3P$), état sondé à l'aide d'un second laser (voir figure (II.1)). Au cours de la collision Ca-He, le transfert $1P \rightarrow 3P$ avec changement de spin se produit d'une part au moyen d'un mélange spin-orbite entre les états atomiques $1P_1$ et $3P_1$, d'autre part, grâce au croisement des courbes de potentiel des états moléculaires 1Π et 3Σ qui, à l'infini, corrélerent respectivement aux états atomiques $1P$ et $3P$. La figure (II.2) donne l'allure schématique de ces courbes de potentiel.

Les premières expériences réalisées par Hale et Leone²³ étaient des expériences en cellule permettant de mesurer la section efficace totale de transfert $1P \rightarrow 3P$. Plus récemment, Hale, Hertel et Leone^{25,30-32,35,42-45} ont étudié ce même transfert en utilisant une technique de jets croisés et un laser de pompe polarisé rectilignement. L'intérêt essentiel de ce type d'expériences est que l'orientation initiale de l'orbitale p de l'atome excité peut être définie par la direction du vecteur de polarisation du laser et qu'il est donc possible d'étudier le processus de collision en fonction de l'*alignement initial* de l'atome. Une orientation de l'orbitale parallèle à l'axe internucléaire, c'est à dire

parallèle au vecteur vitesse relative initiale des partenaires de collision, correspond à un état moléculaire de caractère Σ , tandis qu'une orientation perpendiculaire correspond à un état de caractère Π (voir figure (II.3)). Pour toutes les collisions Ca-gaz rare Leone et *coll*²⁵ ont détecté d'importants effets d'alignement. En particulier, lorsque l'hélium est pris comme partenaire de collision ils ont observé, que le transfert d'énergie est maximum lorsque l'orbitale 5p de l'atome de calcium est orientée dans une direction perpendiculaire au vecteur vitesse relative initiale des deux partenaires de collision.

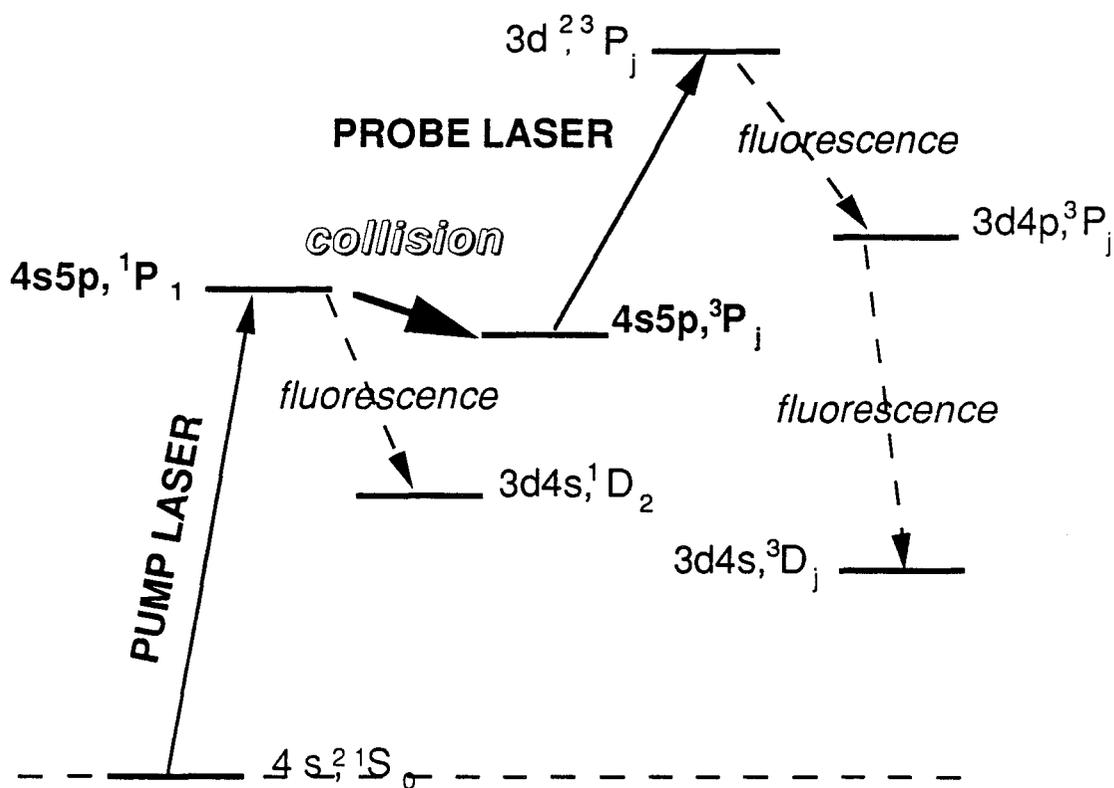


Figure (II.1): Diagramme des niveaux atomiques pour l'atome de calcium.

Jusqu'à récemment, les expériences mettant en jeu des atomes dans un état excité P, qu'elles concernent les collisions inélastiques ou réactives, étaient interprétées en utilisant le concept "orbital following"^{17,21,25,27,28,41}. Dans ce modèle, le processus de collision est analysé en terme de rotation de l'orbitale initialement alignée sur une direction fixe de l'espace. Bien que ce modèle permette une représentation qualitative des processus de collision, il demeure néanmoins trop simple pour décrire de manière exacte les phénomènes observés. En effet, sur le plan théorique, les mécanismes qui régissent ce

type de processus sont complexes. Ils mettent en jeu les couplages entre les différents moments cinétiques, l'interaction électrostatique entre les deux partenaires de collision qui dépend de l'orientation de l'orbitale p et le spin de l'atome. Dans une série de travaux théoriques Pouilly et Alexander^{22,29,36,37} ont développé le formalisme quantique du processus inélastique de transfert $^1P \rightarrow ^3P$ avec changement de spin. Par des considérations sur la symétrie électronique des états préparés en présence du rayonnement laser polarisé et guidés par l'utilisation des cas de couplages bien connus des spectroscopistes (cas de Hund), ils ont pu interpréter les résultats des expériences en polarisation décrites précédemment. Enfin par une nouvelle méthode de calcul de flux quantique au cours de la collision, Alexander et Pouilly^{46,47} ont pu suivre la redistribution du flux dans les états moléculaires pour une orientation initiale donnée de l'orbitale 5p (excitation parallèle ou excitation perpendiculaire).

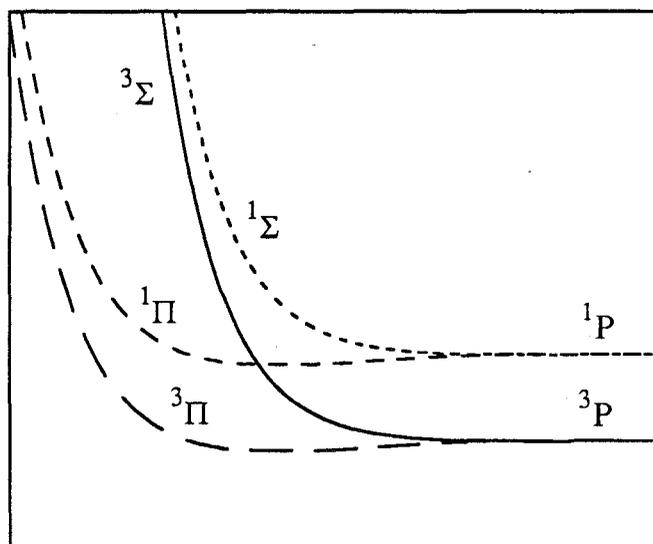


Figure (II.2): Allure schématique des courbes de potentiel.

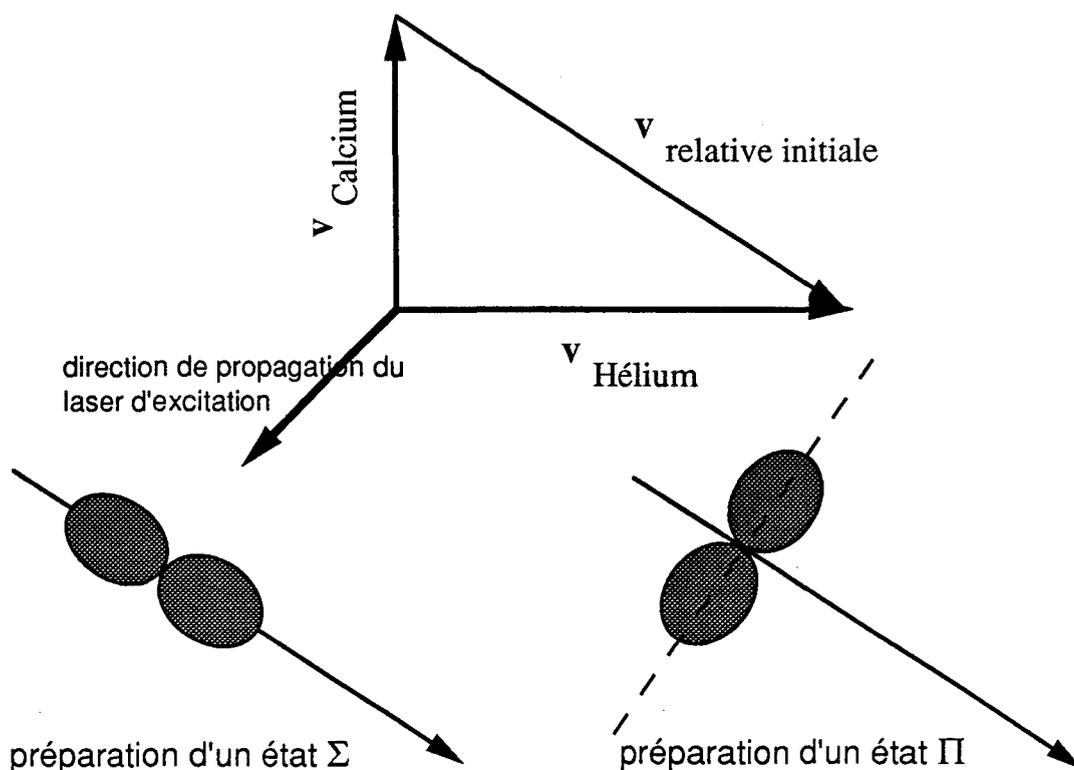


Figure (II.3): Représentation des deux états moléculaires préparés à l'infini, dans une expérience de jets croisés, avec un laser de pompe polarisé rectilignement.

Très récemment, de très belles expériences ont été réalisées par Smith, Driessen et *coll*⁴²⁻⁴⁴ dans le groupe de Leone. Dans ces expériences, l'état final de l'atome de calcium ($4s5p \ ^3P_2$) est sondé par un second laser polarisé rectilignement. Ce type d'expériences donne accès aux populations des sous-niveaux magnétiques de l'état final $\ ^3P_2$. En d'autres termes, il est désormais possible d'étudier le processus de transfert en fonction de l'*alignement initial* de l'atome, mais aussi grâce au second laser de détecter son *alignement final*. L'orientation du vecteur champ électrique du laser de pompe \mathbf{E}_1 (de sonde \mathbf{E}_2) définit un axe fixe de l'espace pris comme axe de quantification pour l'état initial (final) (figure (II.4)). Plus on multiplie les axes fixes de l'espace plus on obtient d'information sur le processus mis en oeuvre, mais en contre partie, les expérimentateurs se trouvent confrontés au problème de la détection de signaux de plus en plus faibles.

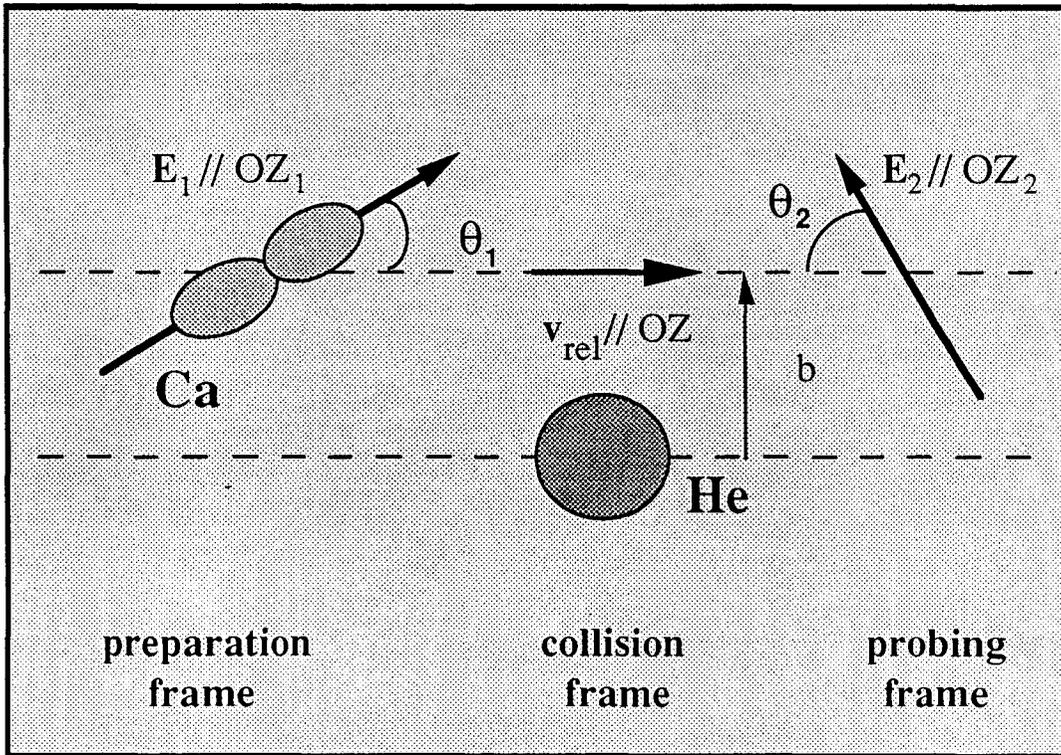


Figure (II.4): Représentation des trois repères utilisés lors de la collision Ca - He.

Pour différentes orientations relatives des trois vecteurs v_{rel} , E_1 , E_2 [Fig(II.4)], les sections efficaces partielles correspondant aux transitions $^1P_{1,\mu_1} \rightarrow ^3P_{2,\mu_2}$ ont été mesurées où μ_1 et μ_2 sont repérés par rapport aux vecteurs E_1 et E_2 . Leone et *coll*⁴²⁻⁴⁴ en ont déduit les sections efficaces $\sigma_{j_1 m_1 m'_1 \rightarrow j_2 m_2 m'_2}$ exprimées dans le référentiel de collision, là où les projections des moments cinétiques sont définies par rapport au vecteur vitesse relative initiale (v_{rel}) des deux partenaires de collision.

Motivés par ces dernières expériences, nous avons entrepris la détermination quantique des sections efficaces de transfert $^1P \rightarrow ^3P_2$ dans le référentiel de collision. Jusqu'à très récemment, les courbes de potentiel électroniques des états qui corrélerent à l'infini aux états de Rydberg ($4s5p \ ^1,3P$) de l'atome de calcium étaient inconnues. Les études théoriques antérieures^{36,46,48} étaient donc basées sur des potentiels modèles de type MSV (Morse à courte distance internucléaire, Van-der-Waals à grande distance et représentation par spline pour les distances moyennes). Les paramètres permettant de décrire ces potentiels étaient choisis de manière à rendre compte des sections efficaces

expérimentales (section efficace totale et sections efficaces en fonction de l'alignement initial de l'atome). Récemment, Daudey et Boutalib⁴⁹ d'une part, et Czuchaj et *coll*^{50,51} d'autre part, ont calculé par des techniques de pseudopotentiels les courbes des états moléculaires $1,3\Pi$ et $1,3\Sigma$ du système $\text{Ca}(4s5p\ 1,3P)\text{-He}$. Les calculs que nous présentons dans les sections suivantes sont basés sur trois jeux différents de courbes de potentiel. Deux des jeux correspondent aux courbes *ab-initio* calculées par Daudey et Boutalib⁴⁹ et par Czuchaj et *coll*^{50,51}, le troisième jeu correspond à des potentiels modèles déterminés récemment par Pouilly⁴⁸ dans une étude théorique de redistribution collisionnelle du rayonnement dans le système Ca-He . Pour chacun de ces jeux de potentiels, nous avons dans un premier temps repris l'étude du transfert $1P \rightarrow 3P$ en fonction de l'alignement initial de l'atome de calcium. Dans un deuxième temps, nous avons calculé les sections efficaces partielles exprimées dans le référentiel de collision. Nous rappelons dans la section suivante les grandes lignes du formalisme quantique pour la collision Ca-He avec changement de spin, puis nous présentons et discutons les résultats des calculs quantiques qui sont comparés aux résultats expérimentaux.

II-2 FORMALISME QUANTIQUE DE LA COLLISION D'UN ATOME DANS UN ETAT ELECTRONIQUE $2S+1P$ AVEC UN PARTENAIRE SANS STRUCTURE.

De nombreuses études théoriques ont été consacrées à l'étude de la collision dans un état électronique P et d'un partenaire sans structure. Nous ne rappellerons ici que les grandes lignes du formalisme quantique⁴⁶⁻⁴⁸. Le hamiltonien $V(\mathbf{R},\mathbf{r})$ se met sous la forme:

$$V(\mathbf{R},\mathbf{r}) = H_0(\mathbf{r}) + H_{\text{rot}}(\hat{\mathbf{R}}) + H_{\text{SO}}(\mathbf{R},\mathbf{r}) + W(\mathbf{R},\mathbf{r}) \quad (\text{II.1})$$

où $H_0(\mathbf{r})$ est le hamiltonien électronique des atomes isolés, le hamiltonien de rotation du mouvement relatif est noté $H_{\text{rot}}(\hat{\mathbf{R}})$ (où $\hat{\mathbf{R}}$ représente la partie angulaire de \mathbf{R}), $H_{\text{SO}}(\mathbf{R},\mathbf{r})$ représente l'hamiltonien spin-orbite. Enfin dans l'équation (II.1), $W(\mathbf{R},\mathbf{r})$ est le potentiel d'interaction électrostatique entre les deux atomes, il tend vers zéro lorsque les partenaires de collision s'éloignent l'un de l'autre. On a:

$$H_{\text{rot}}(\hat{\mathbf{R}}) = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} I^2 = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} (\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2 \quad (\text{II.2})$$

$$H_{\text{SO}}(\mathbf{R},\mathbf{r}) = a(\mathbf{R}) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = a(\mathbf{R}) (\mathbf{j}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)/2 \quad (\text{II.3})$$

avec \mathbf{J} moment cinétique total, I moment cinétique du mouvement relatif des deux partenaires de collision, \mathbf{L} et \mathbf{S} moments cinétiques électroniques orbital et de spin de l'atome à couche ouverte ($L=0$, $S=0$ pour l'atome sans structure). Dans l'équation (II.3) $a(\mathbf{R})$ est la constante spin-orbite et $\mathbf{j} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ le moment cinétique total de l'atome à couche ouverte.

a- Base asymptotique.

A grande distance internucléaire, là où l'interaction électrostatique $W(\mathbf{R},\mathbf{r})$ s'annule, la fonction d'onde du système formé par les deux atomes peut être développée dans une base dite *base non couplée*, dont les vecteurs sont obtenus par produit d'une fonction d'onde atomique, notée $|L S j m_j\rangle$, et d'une fonction d'onde $|l m_l\rangle$ décrivant le

mouvement relatif des deux partenaires, avec m_j et m_l les projections respectives de \mathbf{j} et \mathbf{l} sur l'axe fixe de l'espace (OZ). La fonction d'onde orbitale $|l m_l\rangle$ est une harmonique sphérique:

$$|l m_l\rangle = Y_{lm_l}(\alpha, \beta) \quad (\text{II.4})$$

avec α et β les angles polaire et azimutal qui décrivent l'orientation du vecteur \mathbf{R} dans le repère fixe de l'espace.

Dans la mesure où le moment cinétique total $\mathbf{J}^{6,16,22}$ est conservé au cours de la collision, il est plus judicieux de travailler dans une base dite *base couplée* dont les vecteurs sont fonctions propres du moment cinétique \mathbf{J} . Dans cette base, les équations couplées seront diagonales par bloc, chaque bloc correspondant à une valeur de J . Les vecteurs de la base couplée, qui ne sont autres que les vecteurs de base du cas (e) de Hund,⁵² s'écrivent:

$$|LSjJM\rangle = \sum_{m_l m_j} (j m_j l m_l | JM) |LSj m_j\rangle |l m_l\rangle \quad (\text{II.5})$$

où M est la projection de \mathbf{J} sur l'axe (OZ) et l'élément $(\dots | \dots)$ est un coefficient de Clebsch-Gordan⁵³. Les vecteurs de base du cas (e) de Hund définissent les différentes voies ou canaux du problème de collision. La table (II.1) indique pour les états singulet et triplet l'association des nombres quantiques j et l pour les différents canaux considérés.

Il est à noter que dans le cas de la collision d'un atome dans un état $(n s n' p \ 2S+1P)$ et d'un partenaire sans structure, la parité des fonctions d'onde de la base du cas (e) de Hund est donnée par $-(-1)^l$. On aura donc 6 canaux de parité $(-1)^J$ et 6 canaux de parité $-(-1)^J$, (voir table (II.1)).

Pour un atome dans un état électronique P , $L=1$ et bien qu'en toute rigueur, L ne soit pas un bon nombre quantique dans le domaine moléculaire (c'est à dire R petit), nous supposons ici qu'on peut appliquer la limite de pure précession dans laquelle L conserve sa valeur asymptotique. Dans la suite, pour simplifier l'écriture, on fera disparaître le nombre quantique L des vecteurs de base.

Dans la base du cas (e) le hamiltonien de rotation est diagonal. Les éléments de matrice de $\widehat{H}_{\text{rot}}(\widehat{R})$ sont donnés par:

$$\langle S_2 j_2 l_2 J M | \widehat{H}_{\text{rot}} | S_1 j_1 l_1 J M \rangle = \delta_{S_1 S_2} \delta_{l_1 l_2} \delta_{j_1 j_2} \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} l_1(l_1+1) . \quad (\text{II.6})$$

Lorsqu'on s'intéresse à la collision d'un atome dans un état électronique $2S+1P$ avec un partenaire sans structure, le hamiltonien spin-orbite défini dans l'équation (II.3) est diagonal dans la base du cas (e) de Hund. Par contre, dans le cas de la collision Ca-He pour laquelle il existe un transfert avec changement de spin, le hamiltonien spin-orbite n'est plus diagonal puisqu'il apparaît un élément de couplage entre l'état $1P$ et la composante $3P_1$ de l'atome de calcium. Les éléments de matrice de $H_{\text{SO}}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ s'écrivent:

$$\langle S_2 j_2 l_2 J M | H_{\text{SO}} | S_1 j_1 l_1 J M \rangle = \delta_{l_1 l_2} \left\{ \delta_{S_1 S_2} \delta_{j_1 j_2} \frac{1}{2} a_3(R) j_1(j_1+1) \right. \\ \left. + \delta_{l_1 j_1} \delta_{l_1 j_2} (1 - \delta_{S_1 S_2}) a_{13}(R) \right\} \quad (\text{II.7})$$

où $a_3(R = \infty)$ est la constante spin-orbite pour l'état $3P$ et $a_{13}(R = \infty)$ est la constante correspondante aux couplages non-diagonaux entre l'état $1P$ et l'état $3P$. Nous supposons dans la suite que les termes $a_3(R)$ et $a_{13}(R)$ gardent leur valeur asymptotique.

Dans la base du cas (e) de Hund, le hamiltonien électrostatique n'est pas diagonal ses éléments de matrice sont donnés par:

$$\langle S_2 j_2 l_2 J M | W | S_1 j_1 l_1 J M \rangle = \delta_{S_1 S_2} \left\{ \delta_{l_1 l_2} \delta_{j_1 j_2} \left[{}^{2S_1+1}W_{\Pi}(R) + \delta_{S_1} \Delta E_{13} \right] \right. \\ \left. + [l_1 l_2 j_1 j_2]^{1/2} \left[{}^{2S_1+1}W_{\Sigma}(R) - {}^{2S_1+1}W_{\Pi}(R) \right] \right\} \\ \sum_{\Omega} \begin{pmatrix} l_1 & j_1 & J \\ 0 & \Omega & -\Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & j_2 & J \\ 0 & \Omega & -\Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 & S_1 & j_1 \\ 0 & \Omega & -\Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 & S_1 & j_2 \\ 0 & \Omega & -\Omega \end{pmatrix} \quad (\text{II.8})$$

où $(\vdots \vdots \vdots)$ est un symbole $3-j^{53}$, $[x_1 x_2 \dots x_n] = (2x_1+1)(2x_2+1)\dots(2x_n+1)$, et ΔE_{13} représente l'écart en énergie entre l'état 1P et la composante 3P_0 de l'atome isolé. Enfin, dans l'équation (II.8), les termes $^{2S+1}W_{\Sigma}(R)$ et $^{2S+1}W_{\Pi}(R)$ désignent les courbes de potentiel *adiabatiques* des états électroniques de symétrie respective Σ et Π qui à l'infini corrélerent aux états atomiques 1P et 3P . Ce sont ces courbes qui sont accessibles par calculs *ab-initio*⁴⁹⁻⁵¹. Lorsque R tend vers l'infini, l'interaction électrostatique $W(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ s'annule et les éléments de matrice de $\mathbf{H}_{\text{rot}}(\hat{\mathbf{R}})$ tendent vers zéro [Eq(II.6)]. Le hamiltonien spin-orbite $\mathbf{H}_{\text{SO}}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ domine donc les autres interactions. D'autre part, dans la base du cas (e) le hamiltonien spin-orbite est non-diagonal [Eq(II.7)].

Pour rendre la base totalement diagonale à grande distance internucléaire, il convient de prendre pour vecteurs de base pour décrire l'état 1P et la composante 3P_1 des combinaisons linéaires des vecteurs du cas (e)^{29,36,37}. On définira les vecteurs de base correspondants par:

$$|F_0, j=1, 1 J M\rangle = \cos\theta |S=0, j=1, 1 J M\rangle + \sin\theta |S=1, j=1, 1 J M\rangle \quad (\text{II.9a})$$

$$|F_1, j=1, 1 J M\rangle = -\sin\theta |S=0, j=1, 1 J M\rangle + \cos\theta |S=1, j=1, 1 J M\rangle \quad (\text{II.9b})$$

et

$$|F_1, j\neq 1, 1 J M\rangle = |S=1, j\neq 1, 1 J M\rangle \quad (\text{II.9c})$$

où l'angle θ qui caractérise le mélange entre l'état 1P et la composante 3P_1 est donné par:

$$\theta = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{2a_{13}}{E(^1P_1) - E(^3P_1)}\right) \quad (\text{II.10})$$

avec $E(^1P) - E(^3P_1)$ l'écart d'énergie entre les niveaux 1P et 3P_1 de l'atome de calcium. C'est dans cette base F_S [Eq(II.9)] qui diagonalise toute les interactions à l'infini et qui définit la base asymptotique que seront effectués les calculs quantiques.

b- Base moléculaire.

Lorsque la distance entre les partenaires de collision diminue, l'interaction électrostatique $W(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ et l'interaction $H_{\text{rot}}(\hat{\mathbf{R}})$ dominent l'interaction spin-orbite $H_{\text{SO}}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$. Dans la base F_S des termes de couplage dus à $W(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ apparaissent entre des états qui corrélerent aux asymptotes 1P et 3P . Ce sont précisément ces termes de couplage qui sont responsables du transfert avec changement de spin $^1P \rightarrow ^3P$. Dans cette région que nous définirons comme région moléculaire, la base la plus adéquate pour décrire le système diatomique sera la base du cas (a) de Hund dont les vecteurs^{29,54} sont définis par:

$$|\Lambda S \Sigma \Omega \epsilon J M \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Lambda S \Sigma \rangle |J M \Omega \rangle + \epsilon |-\Lambda S -\Sigma \rangle |J M -\Omega \rangle) \quad (\text{II.11})$$

avec Λ , Σ les projections respectives de \mathbf{L} et \mathbf{S} sur l'axe internucléaire (Oz), et $\Omega = \Lambda + \Sigma$, ϵ peut prendre les valeurs ± 1 exception faite des cas où $\Omega = \Lambda = \Sigma = 0$ (états $^1\Sigma_0^+$ et $^3\Sigma_0^+$) pour lesquels:

$$|\Lambda=0, S, \Sigma=0, J M \rangle = |\Lambda=0, S, \Sigma=0 \rangle |J M 0 \rangle. \quad (\text{II.12})$$

En fait, ϵ caractérise les composantes de dédoublement Λ des états moléculaires qui en spectroscopie sont notés e ou f⁶³. Dans le cas d'états de multiplicité impaire, les états dont la parité est donnée par $(-1)^J$ sont notés e et ceux dont la parité est égale à $-(-1)^J$ sont notés f. La table (II.1) indique pour les états singulet et triplet les six états e et les six états f. Rappelons qu'il n'existe aucun couplage entre états e et états f.

Table (II.1): Différents canaux (base du cas (e) de Hund) et différents états moléculaires (base du cas (a) de Hund) pour le système Ca(4s5p ^{1,3}P) - He.

parités	$(-1)^J$	$(-1)^{J-1}$
niveaux	e	f
cas(e) de Hund		
S=0	j=1, l=J-1, J+1	j=1, l=J
S=1 j=1, l=J-1, J+1 j=2, l=J-1, J+1	j=0, l=J j=1, l=J j=2, l=J-2, J, J+2
cas(a) de Hund		
S=0	¹ Σ ₀ ⁺ , ¹ Π ₁ (ε=+1)	¹ Π ₁ (ε=-1)
S=1	³ Σ ₁ ⁺ (ε=-1), ³ Π _{0,1,2} (ε=-1)	³ Σ ₀ ⁺ , ³ Σ ₁ ⁺ (ε=+1), ³ Π _{0,1,2} (ε=+1)

c- Equations couplées, matrice de diffusion et section efficace totale.

Comme nous l'avons déjà indiqué au paragraphe (II-2-a), lors d'une collision le moment cinétique total du système **J** est conservé. De ce fait le hamiltonien total du système est diagonal en **J** et en **M**. Le traitement '*Close-Coupling*' (CC) consiste à résoudre le système d'équations différentielles radiales [Eq(I.3)] obtenues en développant la fonction d'onde sur la base de fonctions propres F_S définies précédemment. L'équation [Eq(I.2)] devient:

$$\Psi^{JM}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{Sjl} \frac{1}{R} C_{F_{Sjl}}^{JM}(\mathbf{R}) |F_S j l J M\rangle \quad (\text{II.13})$$

et on obtient ainsi le système suivant à résoudre^{6,22}:

$$\sum_{S_2 j_2 l_2} \left(\delta_{S_1 S_2} \delta_{l_1 l_2} \delta_{j_1 j_2} \mathbf{D}(\mathbf{R}) + V_{S_1 j_1 l_1, S_2 j_2 l_2}^J(\mathbf{R}) \right) C_{F_{S_2 j_2 l_2}}^{JM}(\mathbf{R}) = 0 \quad (\text{II.14})$$

où le terme $\mathbf{D}(\mathbf{R})$ contient la partie radiale de l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux:

$$\mathbf{D}(\mathbf{R}) = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} - E \quad (\text{II.15})$$

avec E l'énergie totale, et $V_{S_1 j_1 l_1, S_2 j_2 l_2}^J$ désigne les éléments de la matrice d'interaction totale [Eq(II.1)] donnés par:

$$V_{S_1 j_1 l_1, S_2 j_2 l_2}^J(\mathbf{R}) = \langle F_{S_2 j_2 l_2} J M | V | F_{S_1 j_1 l_1} J M \rangle. \quad (\text{II.16})$$

A chaque valeur du moment cinétique total J , il y aura autant d'équations couplées à résoudre que de vecteurs de base. Le problème complet se traitera donc pour chaque J , par la résolution de 2 jeux de 6 équations couplées (voir table (II.1)), un jeu pour les états e et un jeu pour les états f . Nous avons utilisé la méthode de la dérivée logarithmique (*méthode LOG.D.*)⁵⁵⁻⁵⁸ pour résoudre les jeux d'équations couplées (II.14). Les grandes lignes de la méthode sont rappelées dans l'annexe A.

A partir de la résolution de l'équation (II.14) et en imposant aux fonctions d'onde radiales $C_{F_{S_2 j_2 l_2}}^{JM}(\mathbf{R})$ la forme asymptotique⁴⁸:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} C_{F_{S_2 j_2 l_2}}^{JM}(\mathbf{R}) = \delta_{F_{S_1} F_{S_2}} \delta_{l_1 l_2} \delta_{j_1 j_2} (k_{j_1})^{-1/2} e^{-i(k_{j_1} R - l_1 \pi/2)} - (k_{j_2})^{-1/2} S_{F_{S_1} j_1 l_1, F_{S_2} j_2 l_2}^{JM} e^{+i(k_{j_2} R - l_2 \pi/2)} \quad (\text{II.17})$$

on peut déduire les éléments de la matrice de diffusion S .

Dans l'équation précédente, k_j , désigne l'amplitude du vecteur d'onde dans un canal $|F_{S_1} j_1 l_1 J M\rangle$ et l_1 et l_2 représentent le moment cinétique orbital pour l'état initial et pour l'état final. L'équation (II.17) correspond à la forme asymptotique de la fonction d'onde radiale pour un flux unitaire rentrant dans le canal $|F_{S_1} j_1 l_1 J M\rangle$ et pour un flux sortant dans le canal $|F_{S_2} j_2 l_2 J M\rangle$. Enfin, les éléments $S_{F_{S_1} j_1 l_1, F_{S_2} j_2 l_2}^{JM}$ représentent les éléments de la matrice de diffusion S associés à la transition $|F_{S_1} j_1 l_1 J M\rangle \rightarrow |F_{S_2} j_2 l_2 J M\rangle$.

La section efficace totale de transfert entre l'état $|F_{S_1} j_1\rangle$ et l'état $|F_{S_2} j_2\rangle$ est donnée par l'expression (II.18) dans laquelle, la sommation sur J est arrêtée lorsque les éléments de la *matrice de transfert* $T = I - S$ deviennent nuls (voir Annexe A).

$$\sigma_{F_{S_1} j_1, F_{S_2} j_2} = \left(\frac{\pi}{(2j_1 + 1)k_{j_1}^2} \right) \sum_{l_1, l_2, J} (2J + 1) \left| T_{F_{S_1} j_1 l_1, F_{S_2} j_2 l_2}^J \right|^2 \quad (II.18)$$

Par une sommation sur les composantes j_2 de l'état final ($j_1 = 1$ pour l'état initial), on obtient la section efficace totale de transfert $^1P \rightarrow ^3P$:

$$\sigma_{^1P \rightarrow ^3P} = \sum_{j_2} \sigma_{F_{S_1} j_1, F_{S_2} j_2} \quad (II.19)$$

d- Sections efficaces partielles exprimées dans un repère fixe de l'espace. Alignement initial.

Nous savons qu'il est désormais possible de lever la dégénérescence des sous-niveaux magnétiques des états initial et final par l'utilisation de deux lasers polarisés rectilignement. Nous supposons dans une première approche que les directions des deux vecteurs champs électriques E_1 et E_2 sont confondus et définissent l'axe fixe de l'espace (OZ_i). La fonction d'onde Ψ_{j_1, μ_1} associée à l'état initial peut être développée comme la somme d'une onde plane décrivant le mouvement relatif des deux atomes multipliée par la fonction d'onde qui décrit l'état atomique $|j_1, \mu_1\rangle$ et d'ondes de diffusion dans tous les canaux de sortie $|j_2, \mu_2\rangle$. Les projections μ_1, μ_2 des moments cinétiques

j_1, j_2 sont définies par rapport à l'axe fixe (OZ_i). En d'autres termes:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \Psi_{j_1, \mu_1}(\mathbf{R}) = \exp[i \mathbf{k}_{j_1} \cdot \mathbf{R}] |j_1, \mu_1\rangle + \sum_{j_2, \mu_2} \frac{i}{(k_{j_1} k_{j_2})^{1/2}} f_{j_1 \mu_1 \rightarrow j_2 \mu_2}(\hat{\mathbf{k}}_{j_1}, \hat{\mathbf{R}}) \frac{\exp[i \mathbf{k}_{j_2} \cdot \mathbf{R}]}{R} |j_2, \mu_2\rangle \quad (\text{II.20})$$

Où $\hat{\mathbf{k}}_{j_1} = (\varphi_i, \theta_i)$ précise l'orientation de l'axe (OZ_i) dans le référentiel de collision défini par l'axe (OZ) parallèle au vecteur vitesse relative initiale v_{rel} , c'est à dire encore l'orientation de l'orbitale 5p (voir figures (II.4) et (II.5)), $\hat{\mathbf{R}} = (\alpha, \beta)$ repère la direction de diffusion dans le référentiel de collision. Notons que dans l'équation précédente, la notation F_S a été supprimée pour plus de clarté. Le terme $f_{j_1 \mu_1 \rightarrow j_2 \mu_2}(\hat{\mathbf{k}}_{j_1}, \hat{\mathbf{R}})$ qui représente l'amplitude de diffusion pour la transition $|j_1, \mu_1\rangle \rightarrow |j_2, \mu_2\rangle$ dans la direction de diffusion $\hat{\mathbf{R}}$ et pour un alignement initial défini par $\hat{\mathbf{k}}_{j_1}$ est donnée par⁵⁹:

$$f_{j_1 \mu_1 \rightarrow j_2 \mu_2}(\hat{\mathbf{k}}_{j_1}, \hat{\mathbf{R}}) = 2\pi \sum_{J, \mu_J, l_1, \mu_{l_1}, l_2, \mu_{l_2}} (i)^{l_1 - l_2} (-1)^{l_1 + l_2 + j_1 + j_2} [J] \quad (\text{II.21})$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & l_1 & J \\ \mu_1 & \mu_{l_1} & -\mu_J \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & l_2 & J \\ \mu_2 & \mu_{l_2} & -\mu_J \end{pmatrix} Y_{l_1, \mu_{l_1}}^*(\hat{\mathbf{k}}_{j_1}) Y_{l_2, \mu_{l_2}}(\hat{\mathbf{R}}) T_{j_1 l_1 \rightarrow j_2 l_2}^J$$

Lorsque l'atome de calcium est préparé à l'aide d'un laser de pompe polarisé rectilignement^{25,30-32} à partir de son état fondamental ($4s^2 \ ^1S_0$) vers l'état excité ($4s5p \ ^1P$), seule la composante $\mu_1 = 0$ est préparée ($\mu_{L1} = 0, \mu_J = \mu_{l_1}$). Dans ce cas, l'expression de l'amplitude de diffusion se simplifie²⁹:

$$f_{j_1\mu_1=0 \rightarrow j_2\mu_2}(\hat{k}_{j_1}, \hat{R}) = 2\pi \sum_{J, l_1, \mu_1, l_2} (i)^{l_1-l_2} (-1)^{l_1+l_2+1+j_2} [J] \quad (\text{II.22})$$

$$\begin{pmatrix} 1 & l_1 & J \\ 0 & \mu_{l_1} & -\mu_{l_1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & l_2 & J \\ \mu_2 & \mu_{l_1}-\mu_2 & -\mu_{l_1} \end{pmatrix} Y_{l_1, \mu_{l_1}}^*(\hat{k}_{j_1}) Y_{l_2, \mu_{l_1}-\mu_2}(\hat{R}) T_{j_1 l_1 \rightarrow j_2 l_2}^J$$

La section efficace correspondante pour une orientation initiale \hat{k}_{j_1} , intégrée sur toutes les orientations \hat{R} est donnée par:

$$\sigma_{j_1\mu_1=0 \rightarrow j_2\mu_2}(\hat{k}_{j_1}) = \frac{4\pi^2}{2} \sum_{\substack{J, J' \\ k_{j_1} \\ l_2, l_1, l_1, \mu_{l_1}}} i^{l_1-l_1'} (-1)^{l_1+l_1'} [J][J'] \quad (\text{II.23})$$

$$\begin{pmatrix} 1 & l_1 & J \\ 0 & \mu_{l_1} & -\mu_{l_1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & l_1' & J' \\ 0 & \mu_{l_1'} & -\mu_{l_1'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & l_2 & J \\ \mu_2 & \mu_{l_1}-\mu_2 & -\mu_{l_1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & l_2 & J' \\ \mu_2 & \mu_{l_1'}-\mu_2 & -\mu_{l_1'} \end{pmatrix} \\ Y_{l_1, \mu_{l_1}}^*(\hat{k}_{j_1}) Y_{l_1', \mu_{l_1'}}(\hat{k}_{j_1}) T_{j_1 l_1 \rightarrow j_2 l_2}^J T_{j_1 l_1' \rightarrow j_2 l_2}^{J'}$$

Enfin si les composantes μ_2 ne sont pas résolues on obtient la section efficace correspondante par une sommation sur les nombres quantiques finals μ_2 :

$$\sigma_{j_1\mu_1=0 \rightarrow j_2}(\hat{k}_{j_1}) = \sum_{\mu_2} \sigma_{j_1\mu_1=0 \rightarrow j_2\mu_2}(\hat{k}_{j_1}) \quad (\text{II.24})$$

Ce sont ces sections efficaces (pour différentes orientations initiales \hat{k}_{j_1} qui ont été déterminées dans les premières expériences en jets croisés sur le système Ca-He par Hale, Hertel et Leone²⁵.

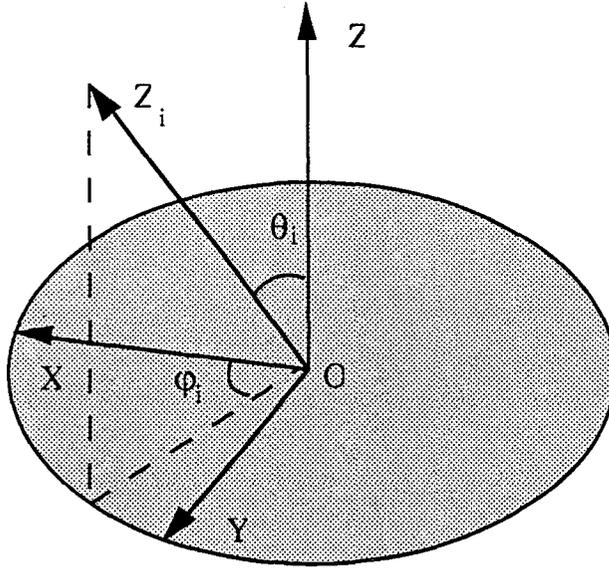


Figure (II.5): Représentation de l'axe (OZ_i) dans le repère de la collision par ses angles polaires (φ_i, θ_i).

e- Les changements de repères. Sections efficaces dans le référentiel de collision.

Nous allons aborder maintenant le cas général où les vecteurs champs électriques E_1 et E_2 ne sont plus confondus, c'est à dire que les projections respectives de $j_1 (\mu_1)$ pour l'état initial et de $j_2 (\mu_2)$ pour l'état final ne sont plus définies dans le même repère fixe de l'espace (OZ_i). Ce cas correspond aux expériences récentes de Driessen et *coll*⁴²⁻⁴⁴. Les directions des axes (OZ_1) et (OZ_2) sont alors repérées respectivement par les angles (φ_1, θ_1) et (φ_2, θ_2) [Fig(II.5)] dans le repère de collision. L'état $|j_1, \mu_1\rangle$ [$|j_2, \mu_2\rangle$] s'écrit dans ce repère comme une combinaison linéaire d'états $|j_1, m_1\rangle$ [$|j_2, m_2\rangle$]. En d'autres termes⁵³:

$$|j_1, \mu_1\rangle = \sum_{m_1} D_{m_1 \mu_1}^{j_1} |j_1, m_1\rangle \quad (\text{II.25a})$$

$$|j_2, \mu_2\rangle = \sum_{m_2} D_{m_2 \mu_2}^{j_2} |j_2, m_2\rangle \quad (\text{II.25b})$$

où $D_{m_i \mu_i}^{j_i} = D_{m_i \mu_i}^{j_i}(\varphi_i, \theta_i, 0)$ sont les éléments de la matrice de rotation associées aux changements de référentiels (référentiel de collision (OZ)

→ référentiel lié au laser de pompe (OZ_1) ou au laser de sonde (OZ_2)). Dans les équations (II.25) les nombres quantiques m_i correspondent aux projections des moments cinétiques sur l'axe (OZ) du référentiel de collision.

Les sections efficaces partielles pour le transfert $|j_1, \mu_1\rangle \rightarrow |j_2, \mu_2\rangle$, où l'état initial est défini dans le repère d'axe (OZ_1) et l'état final dans le repère d'axe (OZ_2) sont données par la relation suivante⁵⁹:

$$\sigma_{j_1\mu_1 \rightarrow j_2\mu_2} = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1', m_2'}} D_{m_1\mu_1}^{j_1} D_{m_1'\mu_1}^{j_1*} D_{m_2\mu_2}^{j_2*} D_{m_2'\mu_2}^{j_2} \sigma_{j_1 m_1 m_1' \rightarrow j_2 m_2 m_2'} \quad (\text{II.26})$$

Ces sections efficaces dépendent des angles (φ_1, θ_1) et (φ_2, θ_2) mais ce sont les éléments des matrices de rotation qui contiennent toutes les dépendances angulaires des sections efficaces. Dans le cas où v_{rel} , E_1 et E_2 sont coplanaires ($\varphi_1 = \varphi_2$), la donnée des angles θ_1, θ_2 est suffisante pour décrire la rotation des axes (OZ) → (OZ_1) et (OZ_2) et les équations (II.25) et (II.26) se simplifient en remplaçant les éléments de matrice $D_{m_i\mu_i}^{j_i}(\varphi_i, \theta_i, 0)$ par leur terme dépendant de θ_i à savoir les éléments $d_{m_i\mu_i}^{j_i}(\theta_i)$. Il faut souligner ici l'importance de l'équation (II.26) qui montre que toute section efficace correspondant à la transition d'un état initial défini dans un repère fixe de l'espace (OZ_1) vers un état final défini dans un repère fixe de l'espace (OZ_2), s'écrit comme une combinaison linéaire de sections efficaces partielles exprimées dans un référentiel unique (OZ), appelées *sections efficaces fondamentales*.

Ces sections efficaces fondamentales sont obtenues par des produits d'amplitudes de diffusion et par intégration sur tous les angles de diffusion⁵⁹:

$$\sigma_{j_1 m_1 m_1' \rightarrow j_2 m_2 m_2'} = k_{j_1}^{-2} \int f_{j_1 m_1' \rightarrow j_2 m_2'}^*(\hat{R}) f_{j_1 m_1 \rightarrow j_2 m_2}(\hat{R}) d\Omega \quad (\text{II.27})$$

Notons que par rapport aux équations (II.21) et (II.22), la dépendance en \hat{k}_{j_1} des amplitudes de diffusion disparaît puisque celles-

ci sont exprimées maintenant, dans le repère de la collision. Les amplitudes de diffusion $f_{j_1 m_1 \rightarrow j_2 m_2}(\hat{R})$ sont obtenues à partir de l'expression (II.21) en remplaçant l'indice μ par m . La formule (II.27) devient,⁵⁹

$$\sigma_{j_1 m_1 m'_1 \rightarrow j_2 m_2 m'_2} = \left(\frac{\Pi}{k_{j_1}} \right)^2 \sum_{\substack{J, J', l_1, \\ l'_1, l_2, m_{l_2}}} (i)^{l'_1 - l_1} [J][J'] ([l_1][l'_1])^{1/2} \quad (\text{II.28})$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & l_1 & J \\ m_1 & 0 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & l_2 & J \\ m_2 & m_{l_2} & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & l'_1 & J' \\ m'_1 & 0 & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & l_2 & J' \\ m'_2 & m_{l_2} & -M' \end{pmatrix} T_{j_1 l_1 \rightarrow j_2 l_2}^J T_{j_1 l'_1 \rightarrow j_2 l_2}^{* J'}$$

où $m_{l_1} = m_{l'_1} = 0$ puisque le moment cinétique orbital initial du mouvement relatif est perpendiculaire au vecteur v_{rel} . On obtient donc $M = m_1$ et $M' = m'_1$. D'autre part les éléments $Y_{l_1, \mu_{l_1}}(\hat{k}_{j_1})$ de l'expression (II.21) disparaissent de l'équation [Eq(II.28)] puisqu'ils sont tous égaux à 1 ($Y_{l, 0}(0)$). Enfin il est intéressant de noter dans l'équation [Eq(II.28)] que $m_{l_2} = m_1 - m_2$, mais aussi $m_{l_2} = m'_1 - m'_2$.

Avant de préciser le nombre de sections efficaces fondamentales nécessaires pour définir toutes les sections efficaces de transfert $|j_1, \mu_1\rangle \rightarrow |j_2, \mu_2\rangle$, il est intéressant de revoir rapidement la signification des différents termes $\sigma_{j_1 m_1 m'_1 \rightarrow j_2 m_2 m'_2}$. Pour plus de détails, le lecteur peut se reporter aux articles de Alexander, Dagdigian, DePristo⁵⁹ d'une part et Driessen, Eno, Smith, Leone et *coll*⁴²⁻⁴⁴ d'autre part.

Les éléments diagonaux pour lesquels $m_1 = m'_1$ et $m_2 = m'_2$ s'expriment simplement en termes de carrés d'amplitudes de diffusion. Ces quantités sont réelles, positives et définissent les *sections efficaces conventionnelles* pour les transitions entre un état initial $|j_1, m_1\rangle$ vers un état final $|j_2, m_2\rangle$, états définis dans le référentiel de collision.

D'autre part, dans l'équation (II.26), ces termes diagonaux sont multipliés par les éléments $|d_{m_1\mu_1}^{j_1}(\theta_1)|^2$ qui définissent les populations des états $|j_1, m_1\rangle$ dans l'état initial $|j_1, \mu_1\rangle$ [Eq(II.25a)] et par des éléments $|d_{m_2\mu_2}^{j_2}(\theta_2)|^2$ qui définissent les populations des états $|j_2, m_2\rangle$ dans l'état final $|j_2, \mu_2\rangle$ [Eq(II.25b)]. Ainsi, pour chaque transition $|j_1, \mu_1\rangle \rightarrow |j_2, \mu_2\rangle$, les éléments pour lesquels $m_1 = m_1'$ et $m_2 = m_2'$ [Eq(II.26)] décrivent les transferts de population entre les états $|j_1, m_1\rangle$ et $|j_2, m_2\rangle$.

Les éléments non-diagonaux $\sigma_{j_1 m_1 m_1' \rightarrow j_2 m_2 m_2'}$ sont des termes complexes qui interviennent dans le calcul de la section efficace $\sigma_{j_1 \mu_1 \rightarrow j_2 \mu_2}$ parce que chaque état $|j, \mu\rangle$ défini dans un des référentiels liés aux lasers est une *sommation cohérente* d'états $|j, m\rangle$ définis dans le référentiel de collision [Eq(II.25)]. Les termes non-diagonaux dans l'expression de la section efficace $\sigma_{j_1 \mu_1 \rightarrow j_2 \mu_2}$ [Eq(II.26)] dépendent donc de ces cohérences. C'est la raison pour laquelle les termes non-diagonaux $\sigma_{j_1 m_1 m_1' \rightarrow j_2 m_2 m_2'}$ sont appelés *sections efficaces de cohérence*.

La section efficace donnée dans l'équation (II.26) correspond au cas où la dégénérescence sur les sous-niveaux magnétiques des états initial et final peut être levée. Il est possible à partir de l'expression (II.26) par une sommation sur μ_2 , de calculer la section efficace $\sigma_{j_1 \mu_1 \rightarrow j_2}$. On peut montrer facilement que cette section efficace s'exprime uniquement en fonction des termes diagonaux. $\sigma_{j_1 m_1 m_1 \rightarrow j_2 m_2 m_2}$:

$$\sigma_{j_1 \mu_1 \rightarrow j_2} = \sum_{m_1, m_2} D_{m_1 \mu_1}^{j_1} D_{m_1' \mu_1}^{j_1*} \sigma_{j_1 m_1 m_1 \rightarrow j_2 m_2 m_2} \quad (\text{II.29})$$

En reportant l'équation (II.28) dans l'équation (II.29) et en imposant $\mu_1=0$, ce qui correspond à l'excitation $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ dans le cas du calcium^{25,30-32,35,42-44} on retrouve l'expression de la section $\sigma_{j_1 \mu_1=0 \rightarrow j_2}(\hat{k}_{j_1})$ donnée par les équations (II.23 et II.24). Enfin, la section

efficace totale pour la transition particulière $|F_{S_1 j_1} \rangle \rightarrow |F_{S_2 j_2} \rangle$, peut être obtenue à partir de l'expression (II.26) en moyennant sur les μ_1 de l'état initial et en sommant les μ_2 de l'état final.

Le nombre total N_T de sections efficaces fondamentales nécessaires à l'étude de la transition ${}^2S_{1+1}P_{j_1} \rightarrow {}^2S_{2+1}P_{j_2}$ est donné par la relation:

$$N_T = [(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)]^2. \quad (\text{II.30})$$

Il est possible de réduire ce nombre en appliquant les règles de sélection suivantes^{44,59}:

$$\sigma_{j_1 m_1 m_1' \rightarrow j_2 m_2 m_2'} = \sigma_{j_1, -m_1, -m_1' \rightarrow j_2, -m_2, -m_2'} \quad (\text{II.31a})$$

$$\sigma_{j_1 m_1 m_1' \rightarrow j_2 m_2 m_2'} = 0, \text{ si } m_1 - m_1' \neq m_2 - m_2' \quad (\text{II.31b})$$

$$\sigma^*_{j_1 m_1 m_1' \rightarrow j_2 m_2 m_2'} = \sigma_{j_1 m_1' m_1 \rightarrow j_2 m_2' m_2} \quad (\text{II.31c})$$

La première relation est obtenue à partir de l'équation (II.28) en prenant en compte la conservation de la parité et certaines propriétés de symétrie des symboles 3-j. La seconde relation provient du fait que l'amplitude de diffusion dépend de l'angle azimutal φ comme $\exp(i(m_1 - m_2)\varphi)$ [Eq(II.28)]. Enfin la dernière relation est simplement déduite en prenant le complexe conjugué de l'équation [Eq(II.27)]. On obtient facilement le nombre de sections efficaces conventionnelles fondamentales par la relation:

$$N_{CF} = [(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) - \text{ind}]/2 + \text{ind}. \quad (\text{II.32})$$

Avec $\text{ind} = 1$ si j_1, j_2 entiers, $\text{ind} = 0$ si j_1, j_2 demi-entiers.

f- Contribution des états e et des états f aux sections efficaces.

Avant d'aborder la présentation des résultats et la discussion, on peut s'intéresser à la description de l'état initial que l'on prépare avec un laser polarisé dans le cas d'une excitation parallèle ou dans celui d'une excitation perpendiculaire. Lorsque l'excitation est parallèle, c'est à dire lorsque le champ électrique du laser de pompe E_1 est parallèle à la direction du vecteur v_{rel} , l'orbitale p est orientée initialement le long de l'axe Ca-He, c'est à dire qu'elle se trouve dans le plan de collision quel que soit le paramètre d'impact [Fig(II.6)].

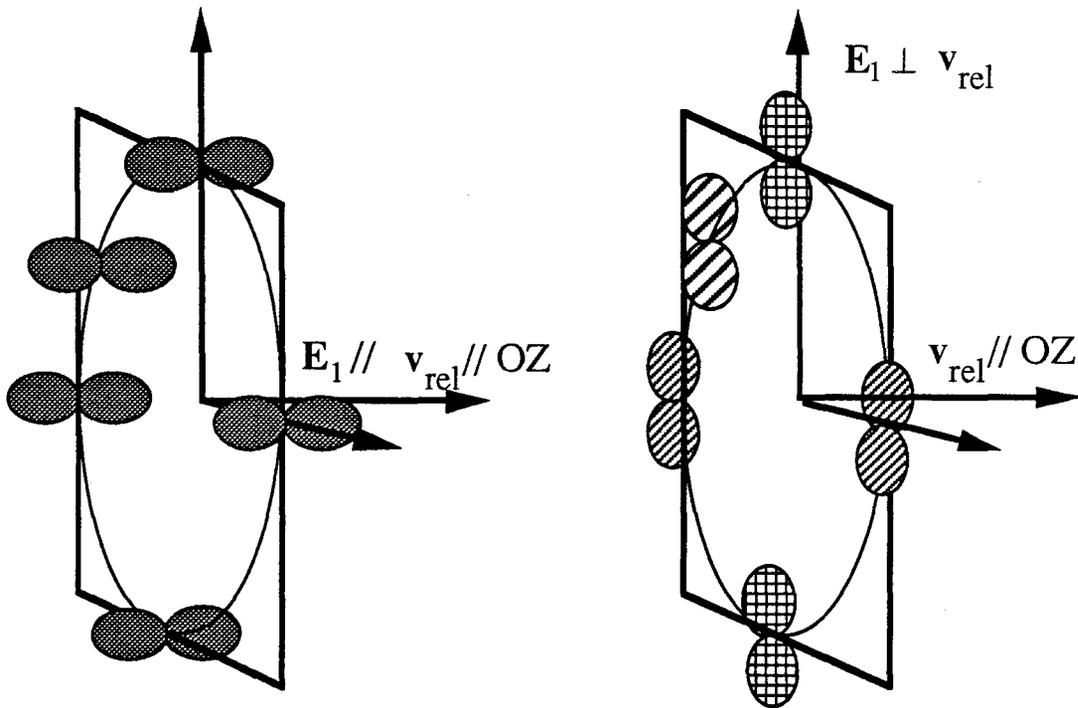


Figure (II.6): Représentation dans le plan perpendiculaire au vecteur vitesse relative initiale v_{rel} des états préparés à l'infini par un champ électrique polarisé suivant une direction parallèle (figure de gauche) ou perpendiculaire (figure de droite). Les états ainsi préparés sont donnés par: ■ états Σ_e , ▨ états Π_f , ▩ états Π_e , ▧ combinaison linéaire d'états e ou f.

Dans ce cas^{37,39}, on obtient une combinaison linéaire d'états moléculaires $^1\Sigma_e$. Puisqu'il n'existe pas de couplage entre des états moléculaires e et des états moléculaires f, seuls les états de caractère e interviendront dans le processus de transfert. Par contre, dans le cas d'une excitation perpendiculaire, l'orbitale p est orientée initialement perpendiculairement à l'axe Ca-He et peut donc, selon le paramètre d'impact, se trouver *dans le plan de collision* ou dans un plan *perpendiculaire au plan de collision* [Fig(II.6)]. Une excitation perpendiculaire prépare donc un mélange équiprobable d'états $^1\Pi(A')$ et $^1\Pi(A'')$ ^{60,61,65}. En d'autres termes, les états e ($^1\Pi_{A'}$) et les états f ($^1\Pi_{A''}$) participeront au processus de transfert et la section efficace correspondante sera donnée par une somme incohérente des contributions e et f.

II-3 RESULTATS DES CALCULS QUANTIQUES.

Pour calculer les différentes grandeurs présentées précédemment (voir Annexe A), nous avons besoin des courbes de potentiel électroniques des états de symétrie Π et Σ qui à longue distance internucléaire corrélerent aux états atomiques $(4s5p) \ ^1P$ et $(4s5p) \ ^3P$ du calcium. Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe d'introduction, nous avons utilisé trois jeux différents d'états $^{1,3}\Pi$ et $^{1,3}\Sigma$. Le premier jeu (Set I) correspond aux courbes de potentiel semi-empiriques de Pouilly et *coll*^{36,46,48}, le deuxième jeu (Set II) et le troisième (Set III) correspondent aux calculs *ab-initio* récents de Czuchaj et *coll*^{50,51}, d'une part et de Daudey et Boutalib⁵⁹ d'autre part, calculs basés sur une méthode de pseudopotentiel. Les figures (II.7) montrent pour les différents jeux les états moléculaires en fonction de la distance internucléaire.

Dans les calculs l'énergie de translation initiale a été fixée à celle des expériences de jets croisés de Smith, Driessen et *coll*⁴²⁻⁴⁴ (540 cm^{-1}). Cette énergie correspond à la vitesse relative des premières expériences en cellule de Hale et Leone²³. Enfin, les écarts d'énergies entre les composantes de structure fine dans l'état $(4s5p) \ ^3P$ du calcium (3P_0 , 3P_1 , 3P_2) et les écarts en énergie entre les états 1P et 3P correspondent aux valeurs expérimentales⁶¹. L'énergie de la composante 3P_0 étant prise comme origine, on a:

$$E(^3P_0) = 0, E(^3P_1) = 7 \text{ cm}^{-1}, E(^3P_2) = 27.5 \text{ cm}^{-1}, E(^1P_1) = 184 \text{ cm}^{-1}.$$

a- Section efficace totale.

La section efficace totale de transfert $^1P \rightarrow ^3P$ [Eq(II.19)] dépend non seulement de la localisation du point de croisement des deux états moléculaires $^1\Pi$ et $^3\Sigma$, mais aussi du degré de mélange spin-orbite entre l'état 1P et la composante 3P_1 de l'atome de calcium⁶¹. Dans des calculs antérieurs, basés sur des potentiels modèle de type MSV, Pouilly et *coll*^{48,61} ont montré que lorsque le croisement se situe à $R=8.6$ bohr, le pourcentage de mélange spin-orbite devait être fixé à 5%, valeur optimisée pour avoir un accord théorie-expérience sur la valeur de la section efficace totale. Les figures (II-7b, c) indiquent que le point de croisement entre les courbes des états $^1\Pi$ et $^3\Sigma$ se situe à plus grande distance dans le cas des courbes de potentiel *ab-initio* de Czuchaj et

*coll*⁵¹. (Set II) et, de Daudey et Boutalib⁴⁹ (Set III). Il a donc été nécessaire, dans un premier temps, d'optimiser pour ces deux jeux de potentiels le pourcentage de mélange spin-orbite 1P - 3P_1 afin d'avoir l'accord entre les résultats des calculs quantiques et la valeur expérimentale obtenue pour la section efficace totale de transfert $^1P \rightarrow ^3P$. Les résultats des calculs théoriques basés sur les différents jeux de potentiels sont reportés dans la table (II.2) et y sont comparés avec les résultats expérimentaux obtenus dans l'expérience en cellule de Hale et Leone²³.

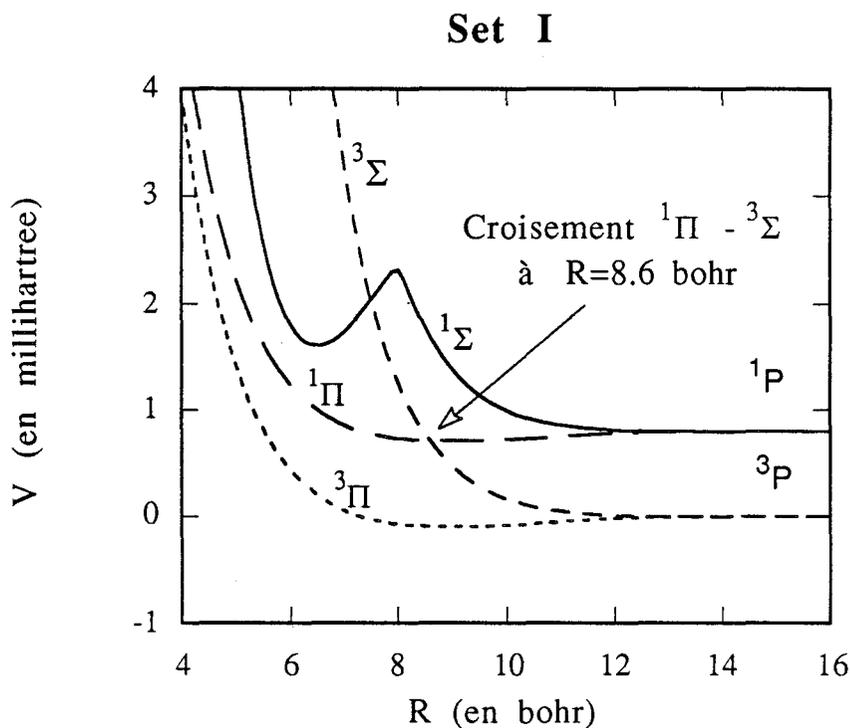
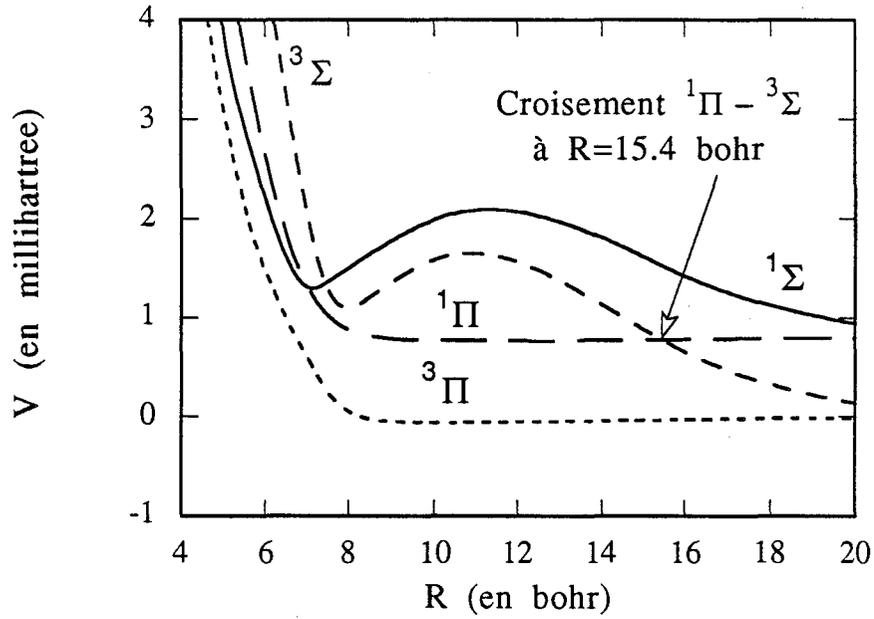
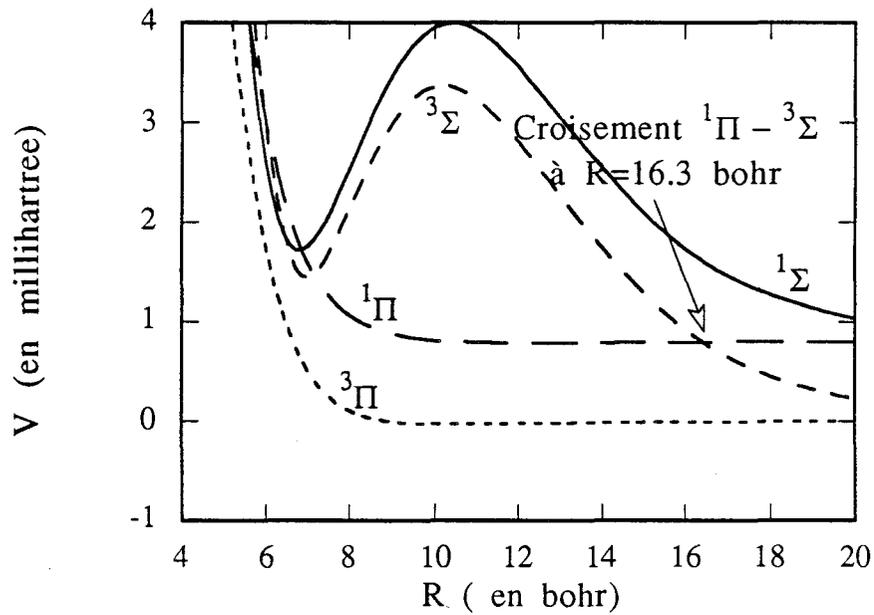


Figure (II.7a): Courbes de potentiel des états électroniques du système $\text{Ca}(4s5p \ ^1,^3P)\text{-He}$.

Set II



Set III



Figures (II.7b,c): Courbes de potentiel des états électroniques du système $\text{Ca}(4s5p \ ^1,^3\text{P})\text{-He}$.

b- Sections efficaces en fonction de l'alignement initial de l'atome Ca.

Les expériences en jets croisés de Hale, Hertel et Leone ont permis d'étudier la dépendance de la transition singulet-triplet en fonction de la polarisation initiale de l'orbitale 5p du calcium. Rappelons que dans ces expériences l'alignement initial de l'atome est donné par la direction du vecteur de polarisation (E_1) du laser de pompe. Hale et *coll*^{25,45} ont montré que le transfert se produisait préférentiellement pour une direction initiale de polarisation de l'orbitale perpendiculaire à la vitesse relative des deux partenaires de collision. La table (II.2) donne pour les différents jeux de potentiels, les rapports de la section efficace partielle en excitation parallèle ($\sigma_{//}$ [Eq(II.24)] avec $\hat{k}_{j_1} = (0^\circ, 0^\circ)$ et sommée sur toutes les composantes j_2) et de la section efficace partielle en excitation perpendiculaire (σ_{\perp} [Eq(II.24)] avec $\hat{k}_{j_1} = (90^\circ, 0^\circ)$ et sommée sur toutes les composantes j_2). Ces résultats sont comparés avec les valeurs expérimentales. Notons que nous avons effectué des tests qui montrent que les rapport de polarisation sont insensibles au pourcentage de mélange spin-orbite entre les deux états 1P et 3P .

Table (II.2): Section efficace totale $\sigma(^1P \rightarrow ^3P)$ en (\AA^2) [Eq(II.19)] et rapports de polarisation ($\sigma_{\perp} / \sigma_{//}$) pour les différents jeux de potentiels.

	Set I.	Set II.	Set III.	Expérience.
σ_{TOTAL}	19.7	22.9	23.5	25
$\sigma_{\perp} / \sigma_{//}$	1.5	1.8	1.9	1.6
Mélange spin-orbite $^1P_1 - ^3P_1$	5 %	0.5 %	0.5 %	

Nous pouvons remarquer que pour tous les jeux de potentiel, l'accord des rapports de polarisation ($\sigma_{\perp} / \sigma_{//}$) calculés avec le rapport expérimental est bon. Tous les rapports ($\sigma_{\perp} / \sigma_{//}$) sont supérieurs à un, c'est à dire qu'on obtient dans tous les cas un transfert préférentiel pour une excitation initiale perpendiculaire au vecteur vitesse relative initiale. Ces rapports de polarisation dépendent évidemment de l'allure des courbes de potentiel. Toutefois, dans un modèle purement statistique et en supposant que le transfert $^1P \rightarrow ^3P$ n'a lieu qu'au point de croisement entre les états $^1\Pi$ et $^3\Sigma$, on peut montrer facilement que le rapport ($\sigma_{\perp} / \sigma_{//}$) est égal à 1.5. En effet, comme nous l'avons indiqué au paragraphe (II-2-f), une excitation parallèle correspond initialement à la préparation d'un état de caractère Σ_e alors qu'une excitation perpendiculaire correspond initialement à la préparation d'un état de caractère Π avec un mélange équiprobable d'états Π_e et d'états Π_f . Si on considère qu'au cours de la collision, le flux pour les états e se répartit équitablement dans les états moléculaires Σ_e et Π_e , alors dans le cas d'une polarisation // on aura:

$$e \rightarrow 1/2 \Pi + 1/2 \Sigma \quad (\text{II.33})$$

et dans le cas d'une polarisation \perp :

$$\begin{aligned} 1/2 e + 1/2 f &\rightarrow 1/2(1/2 \Pi_e + 1/2\Sigma_e) + 1/2(\Pi_f) \\ &\rightarrow 3/4 \Pi + 1/4 \Sigma. \end{aligned} \quad (\text{II.34})$$

Si le taux de transfert $^1P \rightarrow ^3P$ ne dépend que du pourcentage de caractère Π au point de croisement $^1\Pi - ^3\Sigma$, ceci nous amène tout naturellement au rapport ($\sigma_{\perp} / \sigma_{//}$) = 3/2. En fait, il est possible de déterminer comment le flux quantique correspondant à l'état initial (pour une excitation parallèle ou perpendiculaire) se redistribue dans les états moléculaires $^1\Pi$ ou $^1\Sigma$ au cours de la collision. D'une précédente étude de calcul de flux quantique Alexander et Pouilly^{46,47}, concluent que l'orientation de l'orbitale p reste fixée dans l'espace jusqu'à la distance internucléaire correspondant au point tournant classique de la courbe moléculaire $^3\Sigma$. Ceci est en accord avec le modèle "orbital locking" de Hertel et Grosser^{17,21,27,28,45} [Fig(II.8)], mais pour un "locking radius" situé à une distance internucléaire beaucoup plus petite que celle qu'on s'attendrait à trouver.

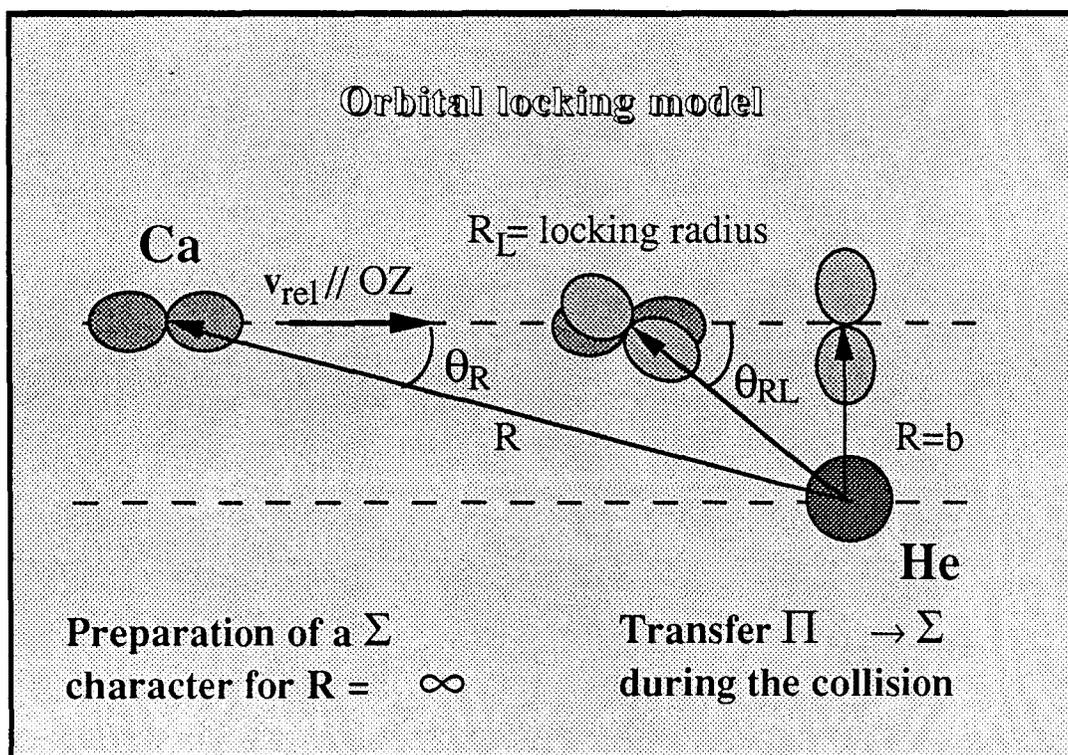


Figure (II.8): Représentation schématique du modèle "orbital following".

c- Sections efficaces obtenues dans le référentiel de collision.

En appliquant les règles de sélections données au paragraphe (II-2-2) [Eq(II.31)] pour le calcul du nombre de sections efficaces fondamentales, nous trouvons que 14 sections efficaces indépendantes sont nécessaires pour décrire d'une manière complète la transition $^1P_1 \rightarrow ^3P_2$. Pour chacun des trois jeux de potentiel présentés précédemment, nous avons calculé ces 14 sections efficaces fondamentales. La table (II.3) présente les valeurs des sections efficaces conventionnelles, c'est à dire rappelons-le, les éléments diagonaux $\sigma_{j_1 m_1 m_1 \rightarrow j_2 m_2 m_2}$. On peut démontrer facilement que ces sections efficaces conventionnelles appartiennent au groupe des 14 sections efficaces fondamentales. Avant de comparer les résultats théoriques et expérimentaux, il faut noter que si les premiers sont des valeurs de sections efficaces absolues, les résultats expérimentaux correspondent quant à eux à des sections efficaces relatives. En effet rappelons que dans les expériences de Driessen et coll⁴²⁻⁴⁴ les sections efficaces sont obtenues pour différentes orientations relatives des trois vecteurs ($\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2, \mathbf{v}_{rel}$) [Fig(II.4)],

orientations définies par les angles θ_1 et θ_2 . Les angles φ_1 et φ_2 n'interviennent pas car dans les expériences, les trois vecteurs \mathbf{E}_1 , \mathbf{E}_2 et \mathbf{v}_{rel} sont coplanaires.

Table (II.3): Sections efficaces conventionnelles $\sigma_{j_1 m_1 m_1 \rightarrow j_2 m_2 m_2}$ en (\AA^2) dans le référentiel de collision pour le transfert $^1P_1 \rightarrow ^3P_2$.^a

$m_1, m_1' \rightarrow m_2, m_2'$	Expérience ^b	Set I ^d	Set II ^e	Set III ^f
0, 0 \rightarrow 0, 0	0	0	0	0
\rightarrow 1, 1	1.18(0.09)	0.81	1.38	1.61
\rightarrow 2, 2	1.32(0.09)	3.68	3.78	3.45
1, 1 \rightarrow 0, 0	2.32(0.29)	2.82	4.71	4.76
\rightarrow 1, 1	2.52(0.30)	2.94	3.75	4.26
\rightarrow -1, -1	2.68(0.24)	2.90	3.73	4.21
\rightarrow 2, 2	1.71(0.14) ^c	2.52	3.57	3.55
\rightarrow -2, -2		2.56	3.59	3.59

a. The experimental results correspond to relative cross sections normalized in such way that

$$2(\sigma_{0,0 \rightarrow 1,1} + \sigma_{0,0 \rightarrow 2,2}) = (2j_2+1) = 5.$$

b. [Ref(42)]. The error bars are given in parentheses.

c. This value corresponds to the average value $(\sigma_{1,1 \rightarrow 2,2} + \sigma_{1,1 \rightarrow -2,-2})/2$ determined in the experiment.

d. Set I corresponds to our model potentials [Refs (48)].

e. Set II corresponds to the pseudopotentials of Czuchaj and co-workers [Ref(51)].

f. Set III corresponds to the pseudopotentials of Daudey and Boutalib [Ref(49)].

Examinons dans un premier temps les sections efficaces fondamentales nécessaires à la description des cas d'excitation parallèle et perpendiculaire. Que ce soit dans le cas d'une excitation parallèle ou dans le cas d'une excitation perpendiculaire, l'état atomique préparé à partir de l'état fondamental 1S_0 correspond à l'état $|j_1, \mu_1 = 0\rangle$. Puisque $S_1 = 0$ pour l'état 1P , l'état initial préparé correspond donc à $|L_1 = 1, \mu_{L_1} = 0\rangle$ avec μ_{L_1} la projection du moment cinétique L_1 sur l'axe (OZ_1) défini par le vecteur E_1 .

Dans le cas d'une excitation parallèle ($\theta_1 = 0^\circ$) les axes (OZ_1) et (OZ) sont confondus. L'orbitale, alignée suivant la direction de polarisation du laser ($\mu_{L_1} = 0$) est donc aussi alignée suivant v_{rel} , c'est à dire qu'elle correspond à une orbitale p_z ($m_{L_1} = 0$) (voir figure (II.9)). La fonction d'onde électronique initiale correspondant à l'atome de calcium dans l'état 1P est donc donnée par $|j_1, \mu_1 = 0\rangle$ dans le référentiel de préparation ou par $|j_1, m_1 = 0\rangle$ dans le référentiel de collision.

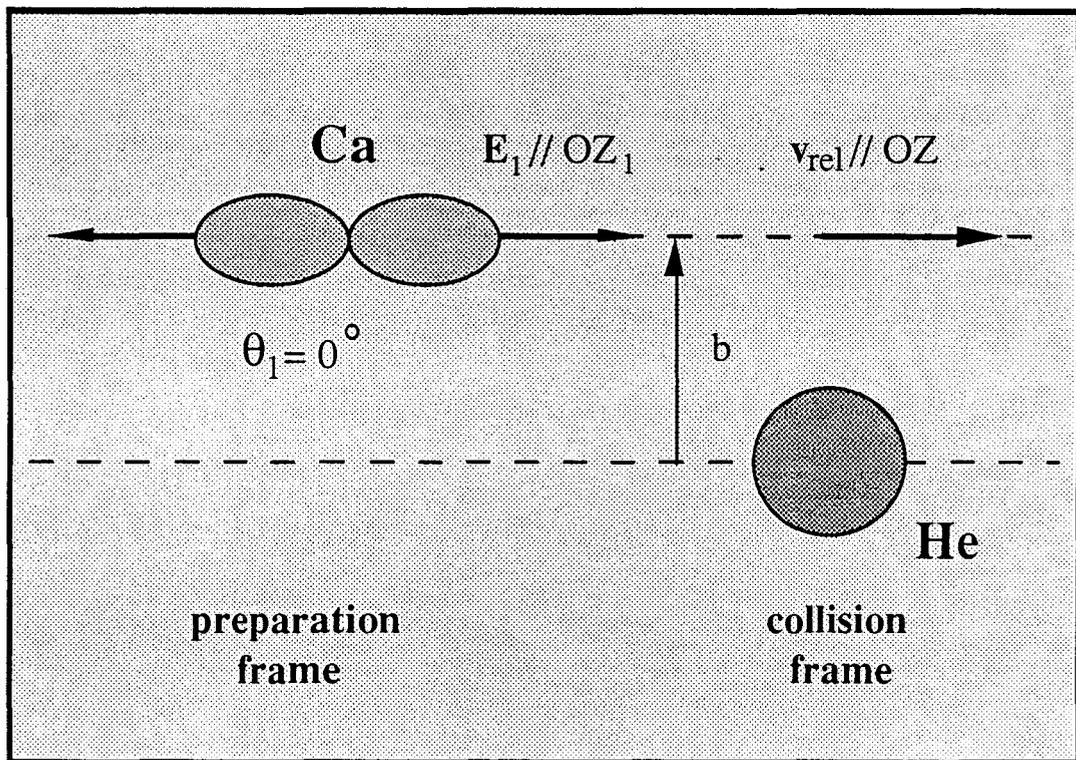


Figure (II.9): Orientation initiale de l'orbitale 5p dans le cas de l'excitation parallèle ($\theta_1 = 0^\circ$).

Dans ce cas, il est facile de montrer, à partir des relations (II.26) et (II.31b) que toute section efficace relative aux repères liés aux lasers

$\sigma_{j_1\mu_1 \rightarrow j_2\mu_2}$ s'exprime comme une combinaison linéaire de termes diagonaux du tenseur des sections efficaces dans le repère de la collision $\sigma_{j_1m_1m_1 \rightarrow j_2m_2m_2}$ et que la section efficace intégrale [Eq(II.29)] est donnée par:

$$\sigma_{//}(^1P_1 \rightarrow ^3P_2) = \sigma_{1,0,0 \rightarrow 2,0,0} + 2\sigma_{1,0,0 \rightarrow 2,1,1} + 2\sigma_{1,0,0 \rightarrow 2,2,2} \quad (\text{II.35})$$

Les résultats expérimentaux donnés dans la première partie de la table (II.3) ($m_1 = 0$ et $m'_1 = 0$) proviennent donc d'une expérience en polarisation initiale parallèle ($\theta_1 = 0^\circ$). En fait par des raisons de symétrie sur les symboles 3-j [Eq(II.28)] on peut, montrer que la section efficace $\sigma_{1,0,0 \rightarrow 2,0,0}$ est nulle et que seuls les deux derniers termes de l'équation (II.35) contribuent au transfert $^1P_1 \rightarrow ^3P_2$.

Lors d'une excitation perpendiculaire ($\theta_1 = 90^\circ$), la direction initiale de l'orbitale p forme un angle droit avec l'axe (OZ) [Fig(II.10)]. L'orbitale ainsi préparée est soit p_X ou p_Y dans le repère de la collision et s'écrit si on choisit arbitrairement la direction (OZ_1) suivant (OX) ou (OZ_1) suivant (OY) comme une somme cohérente de deux vecteurs de base du repère lié à la collision:

$$p_X = |j_1, \mu_1 = 0\rangle = [-|j_1, m_1 = 1\rangle + |j_1, m_1 = -1\rangle] / 2^{1/2} \quad (\text{II.36a})$$

$$p_Y = |j_1, \mu_1 = 0\rangle = i[+|j_1, m_1 = 1\rangle + |j_1, m_1 = -1\rangle] / 2^{1/2} \quad (\text{II.36b})$$

Dans ce cas, à partir des équations (II.26), (II.31) et (II.36) on peut montrer que toute section efficace relative aux repères liés aux lasers $\sigma_{j_1\mu_1 \rightarrow j_2\mu_2}$ s'exprime par une somme de 5 termes diagonaux $\sigma_{j_1m_1m_1 \rightarrow j_2m_2m_2}$ et de 2 termes non-diagonaux $\sigma_{j_1m_1m'_1 \rightarrow j_2m_2m'_2}$. Toutefois, comme pour l'excitation parallèle, la section efficace intégrale est donnée pour une excitation perpendiculaire par une somme de termes diagonaux [(II.29)]:

$$\sigma_{\perp}(^1P_1 \rightarrow ^3P_2) = \sigma_{1,1,1 \rightarrow 2,0,0} + \sigma_{1,1,1 \rightarrow 2,1,1} + \sigma_{1,1,1 \rightarrow 2,2,2} + \sigma_{1,1,1 \rightarrow 2,-1,-1} + \sigma_{1,1,1 \rightarrow 2,-2,-2} \quad (\text{II.37})$$

Les résultats expérimentaux donnés dans la seconde partie de la

table (II.3) proviennent donc d'une expérience en polarisation initiale perpendiculaire ($\theta_1 = 90^\circ$).

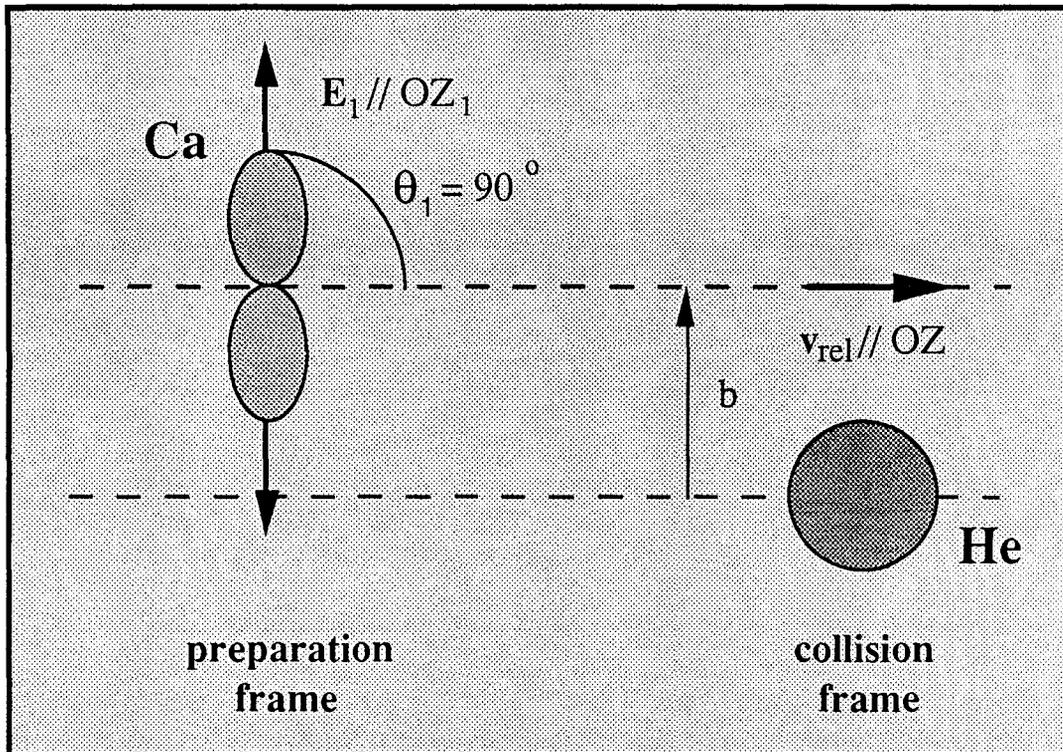


Figure (II.10): Orientation initiale de l'orbitale 5p dans le cas de l'excitation perpendiculaire ($\theta_1 = 90^\circ$). Ici l'état représenté correspond à un état Π_e (voir [Fig(II.6)]).

Dans le but de comparer nos calculs avec les résultats expérimentaux, nous avons tracé sur les figures (II.11) et (II.12), les *sections efficaces relatives* correspondant aux transferts vers les sous-niveaux $|j_2 = 2, m_2\rangle$ à partir des sous-niveaux $|j_1 = 1, m_1 = 0\rangle$ [Fig(II.11)] et $|j_1 = 1, m_1 = 1\rangle$ [Fig(II.12)]. Chaque section efficace relative est obtenue à partir des valeurs données dans la table (II.3) en divisant la section efficace partielle obtenue par le calcul par la section efficace intégrale correspondante ($\sigma_{//}$ [Eq(II.35)] ou σ_{\perp} [Eq(II.37)]).

Dans le cas d'un niveau initial $|j_1, m_1 = 0\rangle$, la figure (II.11) montre un désaccord important entre les résultats expérimentaux et théoriques. En effet, les calculs théoriques basés sur les différents jeux de potentiel (set I, set II, set III) s'accordent pour indiquer d'importants d'effets d'alignement puisqu'on obtient une probabilité de transition plus grande vers les sous-niveaux $|m_2| = 2$ que vers les sous-niveaux $|m_2| = 1$. Par

contre, dans les expériences, les transitions vers les sous-niveaux $|m_2| = 2$ et $|m_2| = 1$ sont équiprobables aux incertitudes de mesure près. On peut remarquer aussi que les probabilités de transfert sont sensibles au potentiel choisi.

Les différences entre théorie et expérience sont beaucoup moins marquées dans le cas d'un niveau initial $|j_1, m_1 = 1\rangle$ voir figure (II.12). De plus, on observe sur cette figure que les effets d'alignement sont moins importants que dans le cas de l'état initial $|j_1, m_1 = 0\rangle$ puisque les sections efficaces relatives vers les différentes composantes $|j_2, m_2\rangle$ sont ici toutes comprises entre 15% et 25%. Au-delà d'une comparaison théorie-expérience, l'un de nos objectifs en commençant cette étude était d'analyser les résultats des sections efficaces dans le référentiel de collision en termes de réorientation de l'orbitale 5p au cours de la collision.

Dans le cas d'un état initial $|j_1, m_1 = 0\rangle$ on peut effectivement relier les résultats des sections efficaces [Fig(II.11)] et table (II.3) à une réorientation de l'orbitale p. Comme nous l'avons déjà indiqué, dans le cas d'un état initial $|j_1, m_1 = 0\rangle$ l'orbitale 5p correspond à une orbitale de type p_Z avec $m_{L_1} = 0$.

Pour l'état final, le développement en une combinaison linéaire de produits $|L_2, m_{L_2}\rangle |S_2, m_{S_2}\rangle$ permet de trouver le poids de chaque composante $|L_2, m_{L_2}\rangle$ dans l'état $|j_2, m_2\rangle$. On trouve:

$$|j_2 = 2, m_2 = \pm 2\rangle : |L_2 = 1, m_{L_2} = \pm 1\rangle \quad (\text{II.38a, b, c})$$

$$|j_2 = 2, m_2 = \pm 1\rangle : (1/2)^{1/2} (|L_2 = 1, m_{L_2} = \pm 1\rangle + |L_2 = 1, m_{L_2} = 0\rangle)$$

$$|j_2 = 2, m_2 = 0\rangle : (1/6)^{1/2} (|L_2 = 1, m_{L_2} = 1\rangle + |L_2 = 1, m_{L_2} = -1\rangle) \\ + (2/3)^{1/2} |L_2 = 1, m_{L_2} = 0\rangle$$

Des relations précédentes, on peut donc conclure qu'au cours des transferts à partir de l'état $|j_1, m_1 = 0\rangle$ vers les composantes de l'état 3P_2 ($|m_2| = 2$ ou $|m_2| = 1$), il y a réorientation de l'orbitale p puisque ces transferts s'accompagnent d'un changement de projection m_L .

L'analyse des résultats en termes de réorientation de l'orbitale p est dans le cas d'un état initial $|j_1, m_1 = 1\rangle$ beaucoup plus délicate que

dans celui d'un état initial $|j_1, m_1 = 0\rangle$. En effet, l'orbitale p initiale ne possède plus une orientation donnée, mais décrit un tore autour de l'axe (OZ). La fonction d'onde s'écrit comme une combinaison linéaire de fonctions de type p_X et p_Y :

$$|j_1, m_1 = 1\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} [p_X + i p_Y] \quad (\text{II.39})$$

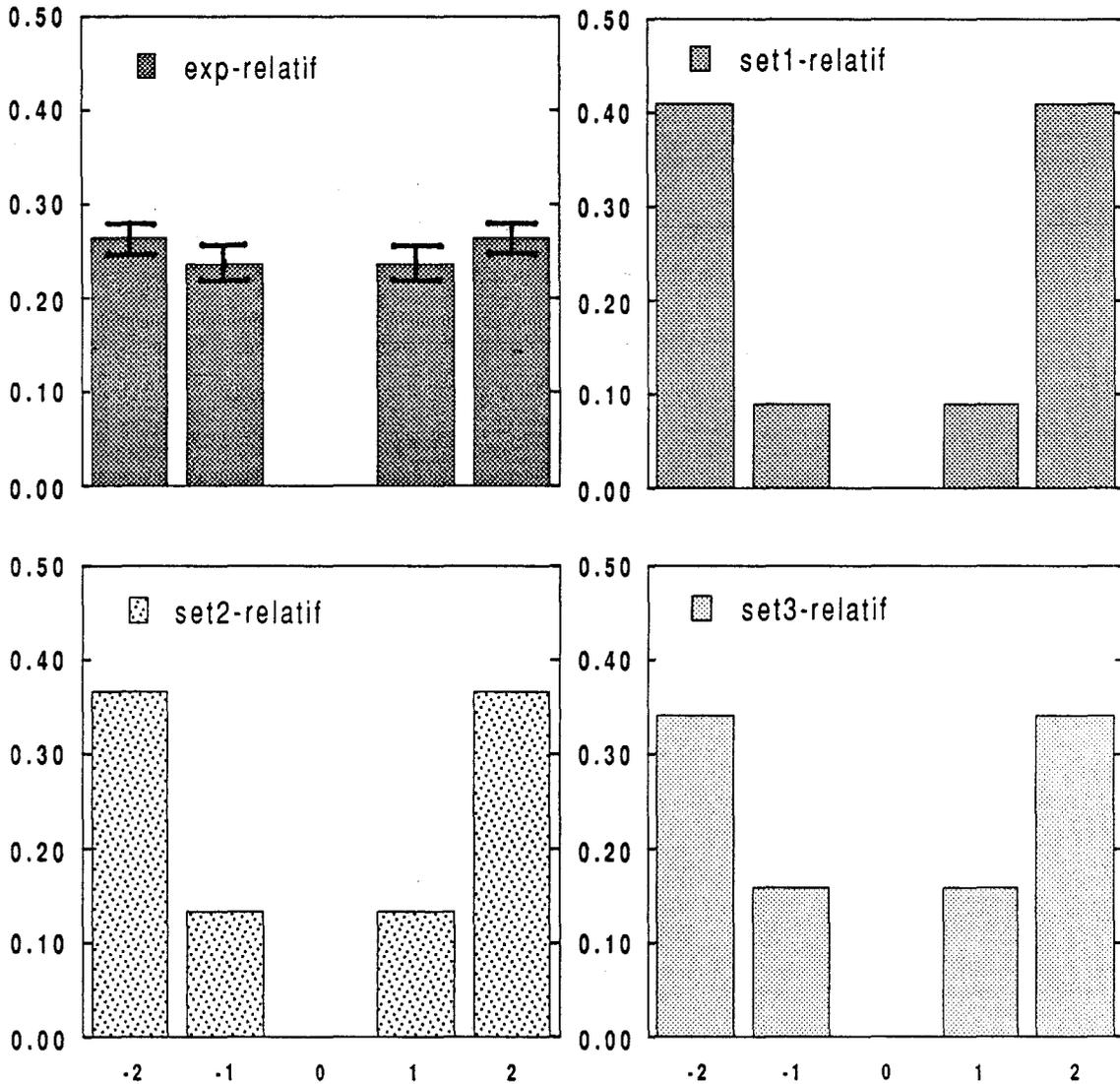


Figure (II.11): Sections efficaces relatives de transfert vers les niveaux $|j_2 = 2, m_2\rangle$ à partir de l'état initial $|j_1 = 1, m_1 = 0\rangle$, exp) expérimentales, set 1) calculées à partir du jeu de potentiel I, set 2) calculées à partir du jeu de potentiel II, set 3) calculées à partir du jeu de potentiel III.

Les résultats reportés dans la table (II.3) et sur la figure (II.12) sont obtenus par une sommation de sections efficaces correspondant aux excitations initiales p_X et p_Y . En fait une des deux orientations initiales (p_X ou p_Y) correspond à une orbitale dans le plan de collision et l'autre (p_Y ou p_X) correspond à une orbitale perpendiculaire au plan de collision. En d'autres termes, une des excitations correspond à la préparation d'un état $\Pi_{A'}(e)$, et l'autre à la préparation d'un état $\Pi_{A''}(f)$ (voir section (II-2-f))

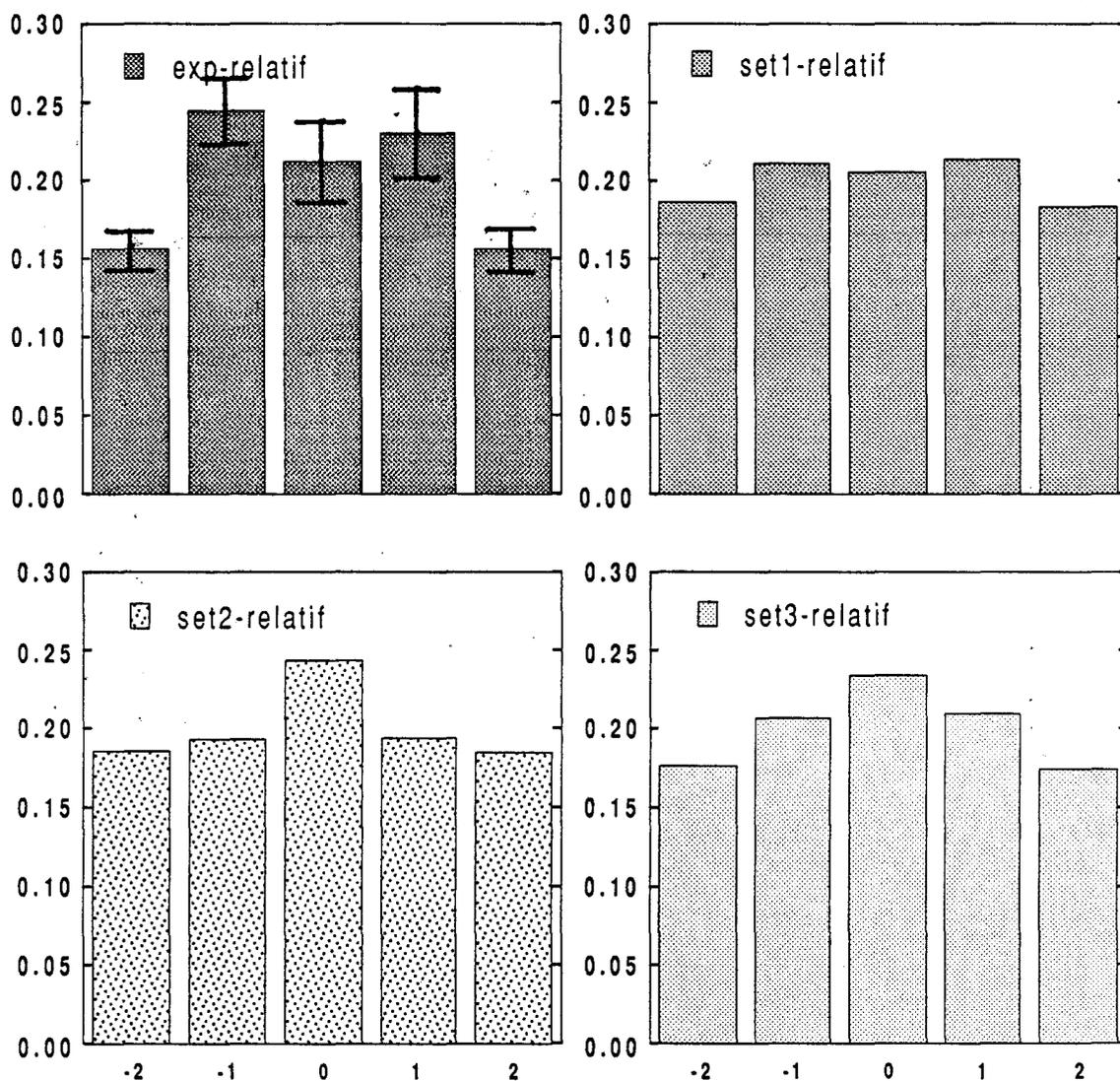


Figure (II.12): Sections efficaces relatives de transfert vers les niveaux $|j_2=2, m_2\rangle$ à partir de l'état initial $|j_1=1, m_1=1\rangle$, exp) expérimentales, set 1) calculées à partir du jeu de potentiel I, set 2) calculées à partir du jeu de potentiel II, set 3) calculées à partir du jeu de potentiel III.

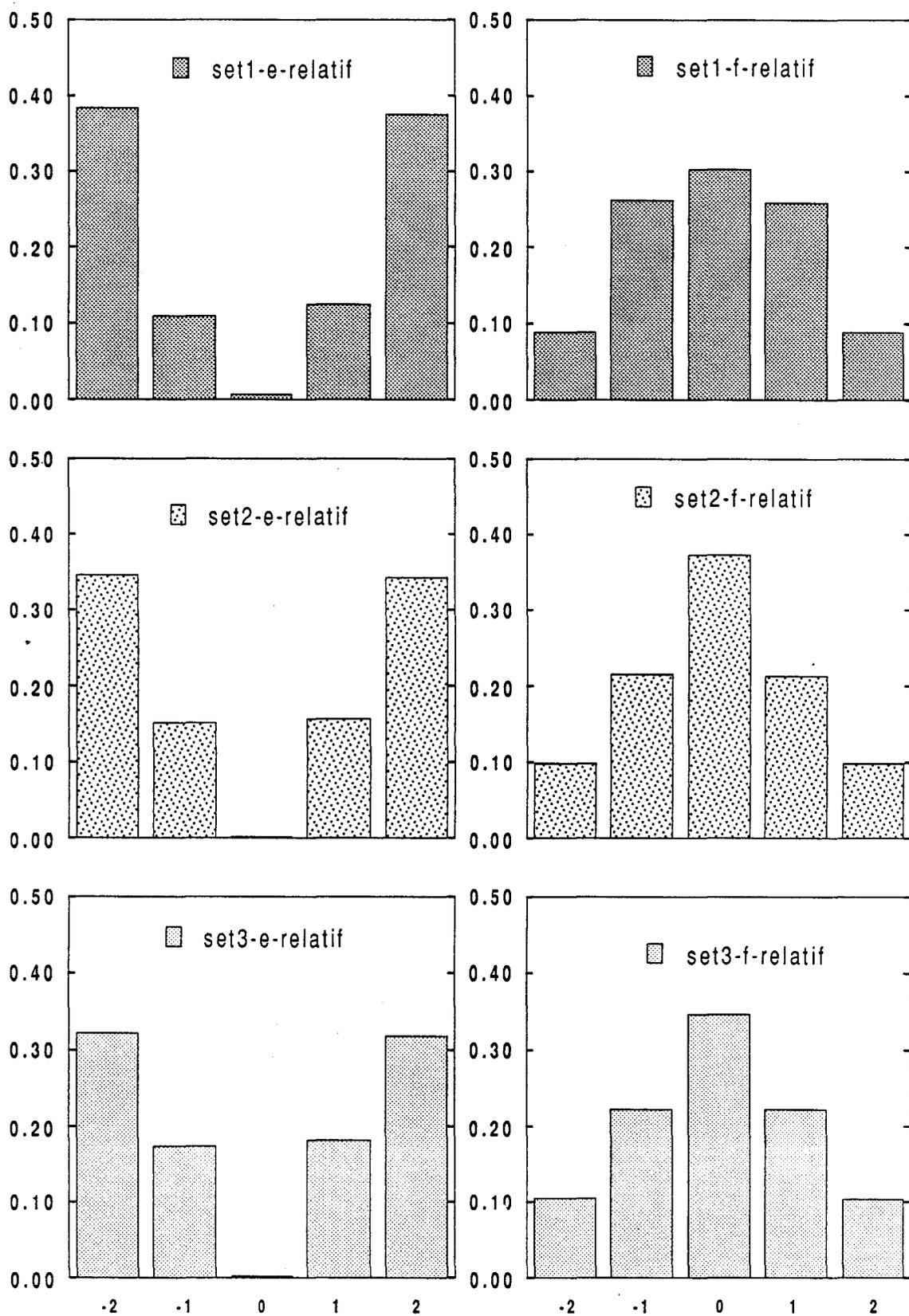


Figure (II.13): Sections efficaces relatives de transfert vers les composantes $|j_2, m_2\rangle$ à partir de l'état initial $|j_1, m_1=1\rangle$ pour les différents jeux de potentiel, à gauche états e, à droite états f.

Nous avons reporté sur la figure (II.13), pour les différents jeux de potentiels, les sections efficaces partielles e et f, pour l'état initial $|j_1, m_1=1\rangle$. On constate, que les contributions des états e et des états f aux sections efficaces sont totalement opposées puisque lorsqu'on passe de la composante $|j_2, m_2=0\rangle$ aux composantes $|j_2, m_2=2\rangle$ et $|j_2, m_2=-2\rangle$, les sections efficaces augmentent pour les états e alors qu'elles diminuent pour les états f. Bien que dans les deux cas, la fonction d'onde électronique de l'état initial corresponde à $|L_1=1, m_{L_1}=1\rangle$, la distribution des composantes $|L_2, m_{L_2}\rangle$ dans l'état 3P_2 final est complètement différente.

En conclusion, les résultats présentés sur la figure (II.12), c'est à dire ceux qu'on peut obtenir par une expérience en polarisation perpendiculaire, ne permettent pas de déduire, s'il y a eu ou non, réorientation de l'orbitale 5p au cours de la collision, puisque ces résultats contiennent la contribution de deux effets opposés. Enfin, Il est intéressant de constater sur les figures (II.11) et (II.13) que les sections efficaces à partir de l'état initial $|j_1, m_1=1\rangle$ dans le cas des états e ont le même comportement que les sections efficaces obtenues à partir de l'état initial $|j_1, m_1=0\rangle$. A première vue, ce résultat peut paraître surprenant puisqu'il indique que la distribution relative finale des niveaux $|j_2, m_2\rangle$ est *indépendante* de la projection m_1 de l'état initial. En fait, qualitativement ce résultat peut être facilement compris si on se souvient que le transfert vers l'état 3P a lieu au point de croisement entre les états $^1\Pi$ et $^3\Sigma$ [Fig(II.2)]. Au fur et à mesure que les deux atomes se rapprochent, le flux initialement dans une voie d'entrée [$|j_1, m_1=0\rangle$ ou $|j_1, m_1=1\rangle$] se distribue dans les états moléculaires $^1\Pi$ et $^1\Sigma$. Le flux résiduel dans l'état $^1\Pi$ au point de croisement avec l'état $^3\Sigma$ est différent selon le niveau préparé initialement [$|j_1, m_1=0\rangle$ ou $|j_1, m_1=1\rangle$]. Toutefois, on conçoit que si le transfert total vers l'état triplet (3P_2) dépend de ce flux résiduel, la population relative dans les différents niveaux $|j_2=2, m_2\rangle$ ne dépend que de la *redistribution ultérieure* du flux dans les différentes voies de sortie qui corrélerent à l'état 3P_2 . Dans le cas des états initiaux de caractère e [$|j_1, m_1=0\rangle$ ou $|j_1, m_1=1\rangle$] les différentes voies de sortie sont les mêmes (états moléculaires $^3\Sigma_1$ et $^3\Pi_2$) et la distribution finale relative est donc la même (voir [Fig(II.11)] et [Fig(II.13)]).

Par contre, dans le cas d'un état initial $f |j_1, m_1 = 1\rangle$, il existe une voie de sortie moléculaire supplémentaire (état moléculaire ${}^3\Sigma_0^+$). Si on suppose qu'un état de caractère Σ apporte plus de contribution $m_{L_2} = 0$ qu'un état de caractère Π , on doit obtenir une population finale plus importante dans les niveaux $|j_2, m_2 = 0\rangle$ et $|j_2, |m_2| = 1\rangle$ que dans les états initiaux e . C'est bien ce que l'on observe sur la figure (II.13).

II-4 CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre l'étude du transfert avec changement de spin $\text{Ca}(4s5p \ ^1P) \rightarrow \text{Ca}(4s5p \ ^3P)$ en fonction de l'alignement initial de l'atome de Ca. Les sections efficaces ont été calculées pour trois jeux de surfaces de potentiel, le premier correspondant à des potentiels modèles de type Morse-Spline-Van-der-Waals⁴⁸, les deux autres correspondant à des calculs pseudopotentiels SCF-CI et déterminés récemment par Daudey et Boutalib⁴⁹ et par Czuchaj et coll^{50,51}. Les principales conclusions de notre étude sont les suivantes:

- Les rapports de polarisation calculés pour le transfert $^1P \rightarrow ^3P$ définis comme le rapport de la *section efficace totale* pour une excitation perpendiculaire ($E_1 \perp v_{\text{rel}}$) et de la *section efficace totale* pour une excitation parallèle ($E_1 // v_{\text{rel}}$) sont du même ordre de grandeur et en bon accord avec les résultats expérimentaux.

- Malgré ce bon accord sur les rapports de polarisation, il existe, sur les sections efficaces $\sigma_{j_1 m_1 m_1' \rightarrow j_2 m_2 m_2'}$ exprimées dans le référentiel de collision des différences marquées entre les résultats théoriques et les données expérimentales. Les différences sont particulièrement importantes dans le cas d'un état $|j_1, m_1 = 0\rangle$.

- Tous les résultats présentés peuvent être interprétés en termes de transfert de flux. Les rapports de polarisation $\sigma_{\perp} / \sigma_{\parallel}$ sont directement reliés à la redistribution du flux quantique entre les différentes voies d'entrée (états singulets).

Par contre, les résultats présentés dans les derniers paragraphes de la section (II-3-c) indiquent que les populations relatives dans les états finals $|j_2, m_2\rangle$ ne dépendent que de la redistribution du flux quantique entre les différentes voies de sortie (états triplets).

- Les transferts entre les différentes voies ont lieu à longue distance, là où les courbes de potentiels des états de Rydberg mis en jeu ne sont pas déterminées de façon précise. Ceci est probablement à l'origine des désaccords observés.

- Enfin, l'idée originale dans la détermination des sections efficaces dans le référentiel de collision était d'analyser les résultats en termes de réorientation de l'orbitale 5p au cours de la collision et d'apporter éventuellement une justification au modèle "orbital locking". En fait, cette analyse est très complexe puisque les sections efficaces résultent d'une intégration sur tous les paramètres d'impact et les informations obtenues au cours de cette étude ne permettent pas de justifier la validité d'un tel modèle dans la collision Ca-He.

BIBLIOGRAPHIE

1. E. E. Nikitin, J. Chem. Phys. **43**, 744 (1965).
2. R. H. G. Reid and A. Dalgarno, Phys. Rev. Lett. **22**, 1029 (1969).
3. R. H. G. Reid and A. Dalgarno, Phys. Rev. Lett. **6**, 85 (1970).
4. R. H. G. Reid, J. Phys. B **6**, 2018 (1973).
5. F. H. Mies, Phys. Rev. A **7**, 957 (1973).
6. F. H. Mies, Phys. Rev. A **7**, 942 (1973).
7. F. Masnou-Seeuws and R. MacCarroll, J. Phys. B **7**, 2330 (1974).
8. R. H. G. Reid, J. Phys. B **8**, 2255 (1975).
9. E. E. Nikitin, Adv. Chem. Phys. **28**, 317 (1975).
10. A. Spielfiedel, D. Gilbert, E. Roueff, and F. Rostas, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **12**, (1979).
11. E. E. Nikitin and A. I. Reznikov, J. Phys. B **13**, L57 (1980).
12. V. Aquilanti and G. Grossi, J. Chem. Phys. **73**, 1165 (1980).
13. V. Aquilanti, P. Casavecchia, G. Grossi, and A. Laganá, J. Chem. Phys. **73**, 1173 (1980).
14. V. Aquilanti, E. Luzzatti, F. Pirani, and G. G. Volpi, J. Chem. Phys. **73**, 1181 (1980).
15. V. Aquilanti, G. Grossi, and A. Laganá, Nuovo Cimento **63B**, 7 (1981).
16. C. T. Rettner and R. N. Zare, J. Chem. Phys. **75**, 3636 (1981).
17. J. Grosser, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **14**, 1449 (1981).
18. J. M. Mestdagh, Ph. D. thesis, Université de Paris-Nord (1982).
19. A. I. Reznikov, *ibid.* **15**, L157 (1982).
20. R. W. Anderson, J. Chem. Phys. **77**, 5426 (1982).
21. H. W. Hermann and I. V. Hertel, Comments At. Mol. Phys. **12**, 61 (1982).
22. M. H. Alexander, T. Orlikowski, and J. E. Straub, Phys. Rev. A **28**, 73 (1983).
23. M. O. Hale and S. R. Leone, J. Chem. Phys. **79**, 3352 (1983).
24. J. Pascale, J. M. Mestdagh, J. Cuvelier, and P. D. Pujó, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **17**, 2627 (1984).
25. M. O. Hale, I. V. Hertel, and S. R. Leone, Phys. Rev. Lett. **53**, 2296 (1984).

26. M. L. Campbell and P. J. Dagdigian, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4703 (1986).
27. J. Grosser, *Z. Phys. D* **3**, 39 (1986).
28. R. Witter, E. E. Campbell, C. Richter, H. Schmidt, and I. V. Hertel, *Z. Phys. D* **5**, 101 (1987).
29. B. Pouilly and M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **86**, 4790 (1987).
30. W. Bussert, D. Neuschäfer, and S. R. Leone, *J. Chem. Phys.* **87**, 3833 (1987).
31. W. Bussert and S. R. Leone, *Chem. Phys. Lett.* **138**, 269 (1987).
32. S. R. Leone in *Selectivity in Chemical Reactions*, edited by J. C. Whitehead (Kluwer Academic, Dordrecht, 1988) p. 245.
33. M. H. Alexander and B. Pouilly in *Selectivity in Chemical Reactions*, edited by J. C. Whitehead (Kluwer Academic, Dordrecht, 1988) p. 265.
34. D. Lemoine, J.-M. Robbe, and B. Pouilly, *J. Phys. B.* **21**, 1007 (1988).
35. K. C. Lin, P. D. Kleiber, J. X. Wang, W. C. Stwalley, and S. R. Leone, *J. Chem. Phys.* **89**, 4771 (1988).
36. B. Pouilly, J.-M. Robbe, and M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **91**, 1658 (1989).
37. M. H. Alexander and B. Pouilly, *J. Chem. Phys.* **90**, 5373 (1989).
38. L. J. Kovalenko, S. R. Leone, and J. B. Delos, *J. Chem. Phys.* **91**, 6948 (1989).
39. G. C. Schatz, L. J. Kovalenko, and S. R. Leone, *J. Chem. Phys.* **91**, 6961 (1989).
40. S. Ananthamurthy, P. D. Kleiber, W. C. Stwalley, and K. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **90**, 7605 (1989).
41. B. Pouilly, T. Orlikowski, and M. H. Alexander, *J. Phys. B* **18**, 1953 (1985).
42. C. J. Smith, J. P. Driessen, L. Eno, and S. R. Leone, *J. Chem. Phys.* **96**, 8212 (1992).
43. J. P. Driessen and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.* **XX**, xxxx,xxxx (1992).
44. J. P. J. Driessen and L. Eno, *J. Chem. Phys.* **97**, 5532 (1992).
45. I. V. Hertel, H. Schmidt, A. Bähring, and E. Meyer, *Rep. Prog. Phys.* **48**, 375 (1985).
46. B. Pouilly and M. H. Alexander, *Chem. Phys.* **145**, 191 (1990).
47. M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **95**, 8931 (1991).
48. B. Pouilly, *J. Chem. Phys.* **95**, 5861 (1991).
49. Boutalib and J. P. Daudey, *communication privée* (1992).
50. E. Czuchaj, F. Rebentrost, H. Stoll, and H. Preuss, *Chem. Phys.* **138**, 303 (1989).

51. E. Czuchaj, F. Reberstrost, H. Stoll, and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **182**, 191 (1991).
52. G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd (Van Nostrand, Princeton, 1968).
53. D. M. Brink and G. R. Satchler, *Angular Momentum*, 2nd (Clarendon, Oxford, 1968).
54. H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*, (Academic, New York, 1986).
55. B. R. Johnson, *J. Comp. Phys.* **13**, 445 (1973).
56. F. Mrugala and D. Secrest, *J. Chem. Phys.* **45**, 5954 (1983).
57. F. Mrugala and D. Secrest, *J. Chem. Phys.* **79**, 5960 (1983).
58. D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **85**, 6425 (1986).
59. M. H. Alexander, P. J. Dagdigian, and A. E. DePristo, *J. Chem. Phys.* **66**, 59 (1977).
60. M. H. Alexander, P. Andresen, R. Bacis, R. Bersohn, F. J. Comes, P. J. Dagdigian, R. N. Dixon, R. W. Field, G. W. Flynn, K.-H. Gericke, B. J. Howard, J. R. Huber, D. S. King, J. L. Kinsey, K. Kleinermanns, A. C. Luntz, A. J. MacCaffery, B. Pouilly, H. Reisler, S. Rosenwaks, E. Rothe, M. Shapiro, J. P. Simons, R. Vasudev, J. R. Wiesenfeld, C. Wittig, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **89**, 1749 (1988).
61. B. Pouilly, P. J. Dagdigian, and M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **87**, *J. Chem. Phys.* 7118 (1987).
62. C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, Ser. 35 (U.S GPO, Washington, D.C., 1971), Vol 1, p. 243.
63. J. M. Brown, J. T. Hougen, K.-P. Huber, J. W. C. Johns, I. Kopp, H. Lefebvre-Brion, A. J. Merer, D. A. Ramsay, J. Rostas, and R. N. Zare, *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 500 (1975).
64. R. L. Dubs, P. S. Julienne and F. H. Mies, *J. Chem. Phys.* **93**, *J. Chem. Phys.* 8784 (1990).
65. B. Pouilly, P. J. Dagdigian, and M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **87**, *J. Chem. Phys.* 7118 (1987).
66. M. P. I. Manders, J. P. J. Driessen, H. C. W. Beijerinck, and B. J. Verhaar, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1577 (1986).
67. M. P. I. Manders, W. M. J. Ruyten, F. v. d. Beucken, J. P. J. Driessen, W. J. T. Veugelers, P. H. Kramer, E. J. D. Vredenburg, W. B. M. v. Hoek, G. J. Sandker, H. C. W. Beijerinck, and B. J. Verhaar, *J. Chem. Phys.* **89**, 4777 (1988).
68. W. Boom, Ph. D. thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (1993).

Annexe A

Dans un problème de collision, on est amené à résoudre les équations couplées données par (I.3). Différentes méthodes permettent d'obtenir la solution de telles équations. Notre but ici, n'est pas d'en établir une liste exhaustive, mais simplement de présenter en quelques lignes, deux des méthodes les plus connues (Numerov et LOG. D.). Ces méthodes ont été revues par B. R. Johnson⁵⁵ et sont basées sur la propagation des solutions des équations (I.3) sur un certain nombre d'intervalle. Pour appliquer correctement ces méthodes, il faut s'assurer que le nombre d'itération est suffisant (ou que le pas d'intégration est suffisamment petit) pour que le calcul converge.

On écrit tout d'abord les équations couplées sous la forme matricielle suivante :

$$\left[\mathbf{I} \frac{d^2}{dR^2} + \mathbf{Q}(R) \right] \mathbf{C}(R) = 0 \quad (\text{A.1})$$

avec

$$\mathbf{Q}(R) = (2\mu / \hbar^2) [\mathbf{E} \mathbf{I} - \mathbf{V}(R)] \quad (\text{A.2})$$

Où les colonnes de la matrice carrée $\mathbf{C}(R)$ sont les solutions des équations couplées.

a- La méthode de Numerov.

Pour cette méthode il s'agit de trouver une forme récurrente pour les matrices $\mathbf{C}(R)$ calculées dans chaque intervalle. B. R. Johnson⁵⁵ propose une variante de la méthode Numerov qui permet elle aussi, de résoudre (A.1) de la manière suivante:

$$[\mathbf{I} - \mathbf{T}_{n+1}] \mathbf{C}_{n+1} - [2\mathbf{I} + 10\mathbf{T}_n] \mathbf{C}_n + [\mathbf{I} - \mathbf{T}_{n-1}] \mathbf{C}_{n-1} = 0 \quad (\text{A.3})$$

où

$$C_n \equiv C(R_n) \quad (A.4)$$

avec h le pas d'intégration et,

$$T_n = - (h^2/12) Q(R_n) \quad (A.5)$$

b- La méthode de la dérivée logarithmique.

La matrice des dérivées logarithmiques est définie par :

$$Y(R) = \left[\frac{d}{dR} \cdot C(R) \right] C^{-1}(R) \quad (A.6)$$

A l'aide des équations (A.1) et (A.6), on trouve l'expression matricielle de l'équation de Riccati :

$$\frac{d}{dR} \cdot Y(R) + Q(R) + Y^2(R) = 0 \quad (A.7)$$

On ne peut à cause de l'existence de points singuliers appliquer les techniques usuelles d'intégration d'équations différentielles du premier ordre pour une telle équation. L'algorithme proposé par B. R. Johnson permet de résoudre cette difficulté, nous ne rentrerons pas ici dans le détail de cette méthode très utilisée, le lecteur peut se reporter aux articles de B. R. Johnson⁵⁵.

Dans le cas d'un calcul de flux quantique, il est nécessaire de faire apparaître les propagateurs LOG. D.:

$$\begin{bmatrix} \dot{C}_{n-1} \\ \dot{C}_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{1n} & L_{2n} \\ L_{3n} & L_{4n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -C_{n-1} \\ C_n \end{bmatrix} \quad (A.8)$$

Pour le $n^{\text{ième}}$ intervalle ces propagateurs sont représentés par les 4 matrices carrées L_{kn} de dimension n égale au nombre de canaux étudiés. Pour déterminer les flux, il est nécessaire de stocker pour tous

les intervalles les 3 propagateurs L_{1n}, L_{2n}, L_{4n} ($L_{2n} = L_{3n}$, pour les potentiels réels). Les relations (A.9) et (A.6) nous donnent les relations suivantes:

$$C_{n-1} = - [L_{3n}]^{-1} [C'_n - L_{4n}C_n] \quad (\text{A.10})$$

et

$$C'_{n-1} = - L_{1n}C_{n-1} + L_{2n}C_n \quad (\text{A.11})$$

La détermination de la matrice S permet de calculer la fonction d'onde $C(R)$ et sa dérivée $C'(R)$ pour chaque intervalle, puis le flux par la relation (I.22). L'effort numérique nécessaire à l'étude d'un problème à N canaux par l'étude de la redistribution du flux est inférieur à $2N^3$.

c- Application à la détermination des sections efficaces partielles.

Dans le cas de la collision Ca-He, nous avons déterminé la matrice de diffusion S car cette matrice est nécessaire au calcul des sections efficaces données par les équations (II.18, II.23, II.28). Le tableau suivant regroupe les différents paramètres optimisés nécessaires au calcul des sections efficaces pour la collision Ca-He.

Potentiel	Pas d'intégration en fonction de la distance	J_{\min}, J_{\max}
Set I	1 ua \rightarrow 16 ua \rightarrow 50 ua $h_1=0.015$ ua, $h_2=0.04$ ua	2, 95
Set II	1 ua \rightarrow 16 ua \rightarrow 50 ua $h_1=0.015$ ua, $h_2=0.04$ ua	2, 125
Set III	1 ua \rightarrow 16 ua \rightarrow 50 ua $h_1=0.015$ ua, $h_2=0.04$ ua	2, 125

CHAPITRE III

*Etude de la photodissociation de la
molécule HCl.*

III-1 INTRODUCTION

Au cours de nombreux processus de photodissociation, l'un au moins des produits de la fragmentation apparaît dans un état électronique à couche ouverte. Dans ce type de processus, plusieurs surfaces de potentiel sont alors nécessaires pour décrire les phénomènes et bien que la photoexcitation prépare la molécule dans un état électronique donné, au cours de la dissociation, le flux se redistribue parmi les différentes surfaces de potentiel accessibles. C'est cette redistribution du flux qui est responsable des rapports de branchement observés après la photofragmentation de la molécule.

Nous nous sommes intéressés à la photodissociation de la molécule HCl qui laisse les fragments dans leur état électronique le plus bas en énergie $H(^2S)$ et $Cl(^2P)$. Le but de cette étude était, d'une part de déterminer la section efficace totale de photodissociation mais aussi le taux de production de l'atome de chlore dans l'une ou l'autre des deux composantes de structure-fine ($^2P_{1/2}$ ou $^2P_{3/2}$). Il existait pour ce système un désaccord entre les mesures expérimentales et les résultats théoriques de Givertz et Balint-Kurti¹ basés sur un traitement simplifié de la dissociation .

Dans une première étape, Alexander² a déterminé, par des méthodes de calcul *ab-initio* , les courbes de potentiel électroniques et les éléments de matrice de couplages en fonction de la distance internucléaire. Pour le système considéré, un seul état moléculaire est un état lié ($X^1\Sigma^+$), tous les autres ($^1\Pi$, $^3\Pi$, $^3\Sigma^+$) sont des états dissociatifs (voir figure (1) de l'article).

Les courbes de potentiel et les paramètres spectroscopiques déduits des calculs pour l'état $^1\Sigma^+$ sont en bon accord avec les résultats expérimentaux³⁻⁷ et les résultats théoriques de van Dishoeck, van Hemert, Dalgarno⁸.

La photoabsorption se fait à partir de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$, principalement dans l'état moléculaire $^1\Pi$, mais au cours de la dissociation, les couplages (rotationnel, spin-orbite) mélangent les différentes composantes des états moléculaires, donnant lieu à des transferts entre des états qui, à l'infini, corréleraient à l'une ou l'autre des deux composantes de structure-fine du chlore ($j=1/2$, $j=3/2$) (voir figure (1) de l'article).

Dans une seconde étape, nous avons déterminé, par une approche indépendante du temps, d'une part la section efficace totale de photodissociation en fonction de l'énergie du photon et d'autre part, toujours en fonction de l'énergie du photon absorbé, le rapport de branchement entre les deux composantes de structure fine du chlore.

Les résultats présentés dans cette étude sont interprétés d'une part par un calcul de redistribution du *flux quantique*^{9,10} dans les états adiabatiques au cours de la dissociation (section III.2), et d'autre part, par la détermination de l'évolution temporelle des probabilités de transition dans une base adiabatique par une *approche semi-classique*^{11-19,27} (section III.3).

III-2 Spin-orbit branching in the photofragmentation of HCl

Millard H. Alexander

Department of Chemistry, The University of Maryland, College Park, Maryland 20742

Brigitte Pouilly and Thierry Duho

Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique, URA 779, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

(Received 8 March 1993; accepted 8 April 1993)

The dynamics of the photofragmentation of HCl and DCl, subsequent to $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ electronic excitation, is treated exactly based on new multireference, configuration-interaction *ab initio* calculations of the relevant electronic potential energy curves and off-diagonal matrix elements. The calculated total cross section agrees well with both earlier calculations and experiment. By contrast, the relative cross sections for formation of the two accessible fine-structure channels [$\text{Cl}(^2P_{1/2})$ and $\text{Cl}(^2P_{3/2})$] disagree with the most recent experimental results, and, more dramatically, with the results of prior theoretical predictions. Analysis of the redistribution of the photofragment flux, as a function of the H-Cl separation, reveals that the product branching is determined at relatively large HCl distances, considerably beyond the Franck-Condon region, and is governed by the spin-orbit coupling between the initially excited $A^1\Pi$ state and the $\Omega=1$ components of the $a^3\Pi$ and $1^3\Sigma^+$ states.

I. INTRODUCTION

In many photodissociation processes, one (or both) fragments appear in open-shell electronic states. In such processes, more than one electronic potential energy surface will correlate with a given fine-structure level of one (or both) fragments. Although photoexcitation will normally occur to a particular electronic state, as the fragments recoil the photodissociation flux can redistribute among all the accessible potential surfaces. The relative branching ratio into the various fragment fine-structure levels can, in principle, provide valuable information on the manner in which this flux redistribution occurs. The dissociation of a hydrogen halide molecule into $\text{H}(^2S)$ and $\text{X}(^2P)$ fragments provides a relatively simple prototype for the more complicated case of polyatomic dissociation. Four potential energy curves ($1^3\Sigma^+$ and $1^3\Pi$) correlate with the $\text{H}(^2S)\text{X}(^2P)$ asymptote as shown in Fig. 1. For the hydrogen halides only the $X^1\Sigma^+$ state is bound. Dissociation occurs after excitation from this state to the repulsive $A^1\Pi$ state. Branching of the nascent photofragmentation flux among the other electronic states occurs preponderantly at long range, where the definite- Λ electronic states, which are well separated in the molecular region, coalesce and are mixed by the atomic spin-orbit Hamiltonian, which is the dominant term at long range.

The general, time-independent theory of the photodissociation of diatomic molecules into open-shell, atomic fragments has been developed in great detail by Freed and co-workers.^{1,2} A particular application to the photodissociation of HCl has been reported by Givertz and Balint-Kurti (GB-K),³ using a formal development somewhat different from that of Freed and co-workers.^{1,2} The calculations of GB-K were based on an earlier determination of the underlying HCl potential curves and electronic transition moments by van Dishoeck, Hemert, and Dalgarno (vDHD).⁴ The electronically homologous dissociation of

the electronically excited K_2 dimer has been studied by Kleiber *et al.*⁵ using semiclassical techniques and by Dubs and Julienne⁶ using a fully quantum approach. Freed and co-workers have likewise investigated the photodissociation of the electronically similar CH^+ ion,^{7,8} for which the lowest energy dissociation channel is $\text{C}^+(^2P)+\text{H}$.

There has also been considerable experimental interest in the photodissociation of HCl. A number of laser-based techniques have been used to measure the relative yield of Cl atoms in the ground ($^2P_{3/2}$) and excited ($^2P_{1/2}$) states following photoexcitation at 193 and 157 nm.⁹⁻¹³ Although some of the experiments appeared to agree quite nicely with the calculated³ branching ratios, both for HCl and DCl, a recent correction for the relative detection efficiency of the two fine-structure levels has resulted in significantly revised values for these branching ratios.¹³ The agreement with theory is now less satisfactory.

The present article reports a new theoretical investigation of photodissociation of HCl. Multireference, configuration-interaction calculations with large atomic orbital basis sets are used to provide the necessary molecular electronic potential curves and nonadiabatic coupling matrix elements. With these we then determine photodissociation cross sections using, as will be discussed in the next section, a recent extension¹⁴⁻¹⁶ of the driven equation approach to photofragmentation, due originally to Band, Freed, and Kouri.¹⁷ In Sec. III, we discuss the Hamiltonian for the HCl molecule, in a Hund's case (a) basis, and the transformation into a Hund's case (e) basis, in which the asymptotic analysis is made. The *ab initio* calculations and results are presented in Sec. IV. After a short discussion of the details of the calculations of the photodissociation cross sections in Sec. V, these and the branching ratio for the two spin-orbit states of the Cl atom are presented and compared with the results of previous calculations^{3,4} and experiment^{9-13,18} in Sec. VI. In a final section, we discuss briefly how the total photofragmentation

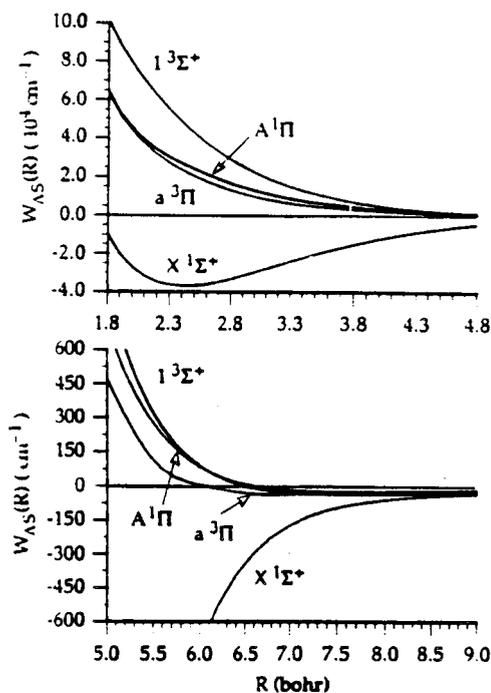


FIG. 1. Potential energy curves for the $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$, $a^3\Pi$, and $1^3\Sigma^+$ states of HCl as determined by the MR-ACPF calculations reported here. The lower panel displays in more detail the long range behavior of the curves.

cross section and the product branching ratio are governed separately by the behavior of the underlying potential curves and coupling matrix elements over different ranges of the photofragment separation.

II. FORMULATION OF THE PHOTODISSOCIATION

Within the driven equations approach of Band, Freed, and Kouri,¹⁷ the photodissociation amplitude can be obtained from the solution $\psi(R)$ to a set of inhomogeneous equations. These are, in matrix notation,

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + W(R) \right] \psi(R) = \chi(R). \quad (1)$$

The column vector $\psi(R)$ represents the coefficients in the expansion of the wave function for the dissociating molecule in terms of the set of electronic states which correlate with the fragment atomic states of interest, namely,

$$\Psi(R) = \frac{1}{R} \sum_n \psi_n(R) |\phi_n\rangle. \quad (2)$$

In the present case, $|\phi_n\rangle$ designate the accessible electronic/rotational/fine-structure states of the HCl molecule. In Eq. (1), $W(R)$ designates the $N \times N$ real symmetric wave vector matrix

$$W(R) = k^2 - l^2/R^2 - (2\mu/\hbar^2) [V(R) + H_{so}(R)], \quad (3)$$

where k is the diagonal matrix of asymptotic wave vectors, l is the angular momentum operator for the nuclear orbital

motion of the diatom, μ is the collision reduced mass $V(R)$ is the electronic interaction potential, and $H_{so}(R)$ is the spin-orbit Hamiltonian.

Finally, in Eq. (1), $\chi(R)$ is a column vector with elements given by

$$\chi_{nv}(R) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \mathcal{E} \cdot \mathbf{M}_n(R) \xi_v(R), \quad (4)$$

where \mathcal{E} is the electric field vector of the excitation laser, $\mathbf{M}_n(R)$ is the electronic transition moment between the electronic ground state ($X^1\Sigma^+$ for HCl) and the n th electronic excited state, and $\xi_v(R)$ is the wave function of the v th vibrational level of the electronic ground state. The Franck-Condon region is defined as the range of values of R over which $\chi_{nv}(R)$ is significant in size.

Equation (1) is solved subject to the following boundary conditions:

$$\lim_{R \rightarrow 0} \psi(R) = 0 \quad (5)$$

and

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \psi(R) = O(R)\tau. \quad (6)$$

Here $O(R)$ is a diagonal matrix with elements proportional to velocity normalized purely outgoing waves. The n th row of the column vector τ represents the amplitude for dissociative excitation into electronic state n of the fragments. Recently, we have described^{14-16,19} several algorithms for the determination of the photodissociation amplitude and, subsequently, the photofragmentation wave function. These algorithms are based on the use of log-derivative propagators for the driven equation (1).^{14,19-23}

The partial photodissociation cross section, defined as the ratio of the energy absorbed in the transition from the initial bound state wave function into the final photofragment channel n at energy $E = \hbar\omega$ above the energy of the ground state, divided by the incident radiation intensity in the frequency range $\omega \rightarrow \omega + d\omega$,²⁴ is given by

$$\sigma_n(\omega) = \frac{\pi \hbar \omega}{c \epsilon_0 \mathcal{E}^2} |\tau_n(E)|^2, \quad (7)$$

where ϵ_0 is the permittivity of the vacuum.

III. FRAGMENTATION OF HCl

As discussed briefly in the Introduction, in the molecular region it is most convenient to expand the total scattering wave function in a Hund's case (a) representation.²⁵⁻²⁷ The states are labeled by the multiplicity ($2S+1$), where S is the total electronic spin, by the total angular momentum J , by the quantum numbers Λ and Ω which are the projections along the molecular axis of the electronic orbital angular momentum \mathbf{L} and the total electronic angular momentum \mathbf{J} ($\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$), and by the e/f label²⁸ which designates the parity of the molecular wave function. The e levels have parity $(-1)^J$, and the f levels have parity $-(-1)^J$. In the absence of an external field, there will be no coupling between levels of different J and/or e/f labels. There are six e -labeled states which

TABLE I. Matrix elements of rotational and spin-orbit Hamiltonians in a Hund's case (a) basis.^{a,b,c}

	$^1\Sigma_1$	$^1\Pi_0$	$^1\Pi_1$	$^1\Pi_2$	$^1\Sigma_{0e} (^1\Sigma_{0f})$	$^1\Pi_1$
$^1\Sigma_1$	$B(x+L_1^2 (^1\Sigma^+))$	$-2B\sqrt{x}L_1^+$ $+2B\sqrt{x}L_1^+$	$\sqrt{2}(-2B+\frac{1}{2}A)L_1^+$	$2B(x-2)^{1/2}L_1^+$	0	$-2^{-1/2}AL_1^+$
$^1\Pi_0$		$B(x+1+L_1^2 (^1\Pi)) + \frac{1}{2}A$	$-B\sqrt{2x}$	0	$-2B\sqrt{x}$ AL_1^+	0
$^1\Pi_1$			$B(x+1+L_1^2 (^1\Pi))$	$-2B(x-2)^{1/2}$	$(-4B+A)L_1^+$ 0	$-A/2$
$^1\Pi_2$				$B(x-3+L_1^2 (^1\Pi)) - \frac{1}{2}A$	$2B(2x)^{1/2}L_1^+$ 0	0
$^1\Sigma_{0e}$					$B(x+L_1^2 (^1\Sigma))$	$2B\sqrt{2x}L_1^+$
$^1\Sigma_{0f}$					$B(x+2+L_1^2 (^1\Sigma))$	0
$^1\Pi_1$						$B(x-1+L_1^2 (^1\Pi))$

^aFor further details, see Refs. 25-27 as well as Table II of K. F. Freed, J. Chem. Phys. 45, 4214 (1966). The present table corrects some typographical errors in the latter reference.

^bThe matrix is symmetrical; for brevity, only the upper triangle is given. We assume the following notation: $x=J(J+1)$; $B=h^2/2\mu R^2$. The matrix elements L_1^+ and L_1^- are defined by Eqs. (9) and (10). The L_1^2 matrix elements are defined by $L_1^2 = \langle ^{2S+1}\Lambda | L^2 - L_1^2 | ^{2S+1}\Lambda \rangle$. Finally, A designates the spin-orbit constant of the isolated Cl atom [$A = \frac{3}{2}881 \text{ cm}^{-1}$ (Ref. 29)].

^cWhen two entries are given, the upper entry corresponds to the e labeled states; the lower to the f labeled states.

correlate with the lowest dissociation asymptote of $\text{HCl}(\text{H}(^2S) + \text{Cl}(^2P))$, namely, $^3\Sigma_1^+$, $^3\Pi_{\Omega=0,1,2}$, $^1\Sigma_0^+$, and $^1\Pi_1$, and six f -labeled states, namely, $^3\Sigma_1^+$, $^3\Pi_{\Omega=0,1,2}$, $^3\Sigma_0^+$, and $^1\Pi_1$. If the molecular states are designated $|J\Lambda\Sigma\Omega e/f\rangle$, the matrix elements of the full Hamiltonian in Eq. (1) can be written²⁷

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \langle J\Lambda'\Sigma'\Omega'e/f | W | J\Lambda\Sigma\Omega e/f \rangle = \delta_{\Lambda\Lambda'}\delta_{\Sigma\Sigma'}\delta_{\Omega\Omega'} [E - W_{\Lambda S}(R)] - \langle J\Lambda'\Sigma'\Omega'e/f | H_{so} + B l^2 | J\Lambda\Sigma\Omega e/f \rangle. \quad (8)$$

Here, E is the total energy, $W_{\Lambda S}(R)$ designates the molecular electrostatic potential curves which are assumed to go to zero asymptotically, H_{so} is the spin-orbit Hamiltonian, B is the rotational constant ($B = \hbar^2/2\mu R^2$), and the operator $l = J - L - S$ describes the relative orbital angular momentum of the nuclei. For reference, Fig. 1 displays the four $W_{\Lambda S}(R)$ potential energy curves for HCl as determined by the *ab initio* calculations which will be described in the next section.

In a simple molecular orbital description of HCl, the nominal electron occupancy for the $^1,^3\Pi$ states under study here is ... $4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma 1\pi^4 2\pi^3$, which corresponds to $\text{H}(1s)\text{Cl}(\dots 3p_x^2 3p_y^2)$. For the $^1,^3\Sigma^+$ states, the nominal electron occupancy is ... $4\sigma^2 5\sigma 6\sigma 1\pi^4 2\pi^4$ which corresponds to $\text{H}(1s)\text{Cl}(\dots 3p_x 3p_y^4)$. The presence of a deep well in the $X^1\Sigma^+$ state reflects the increasing importance at short range of the electron occupancy ... $4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^4 2\pi^4$ which corresponds to $\text{H}^+\text{Cl}^-(\dots 3p_x^2 3p_y^4)$. Within this simple picture, the off-diagonal matrix elements of the electronic orbital angular momentum are given by

$$\langle ^1\Pi_{\Lambda=1} | L^+ | ^1\Sigma_{\Lambda=0} \rangle \equiv L_1^+ \equiv \frac{1}{2} [-C_1 \langle 2\pi | l^+ | 5\sigma \rangle + 2^{1/2} C_2 \langle 2\pi | l^+ | 6\sigma \rangle], \quad (9)$$

where C_1 and C_2 are the relative weights of, respectively, the covalent (HCl) and ionic terms in the electronic wave function for the $^1\Sigma$ state and

$$\langle ^3\Pi_{\Lambda=1, \Sigma=1} | L^+ | ^3\Sigma_{\Lambda=0, \Sigma=1} \rangle \equiv L_3^+ \equiv -\frac{1}{2} \langle 2\pi | l^+ | 5\sigma \rangle. \quad (10)$$

The spin-orbit Hamiltonian can be written as²⁷

$$H_{so} \approx \sum_i a_i(R) l_i \cdot s_i = \sum_i a_i(R) \left[l_{iz} s_{iz} + \frac{1}{2} (l_i^+ s_i^- + l_i^- s_i^+) \right], \quad (11)$$

where the spin-orbit interactions between unpaired electrons have been neglected. At the present time, we do not have the capability to determine the dependence on the HCl separation of the electronic spin-orbit parameter a . As will be discussed later, the product branching ratio in HCl will be governed by the behavior of the potential curves at relatively long range, where the splitting between the curves becomes comparable to the spin-orbit splitting in the Cl atom. In this region, the magnitude of the spin-orbit operator will not be significantly different from its magnitude in the isolated Cl atom [$A = \frac{3}{2}881 \text{ cm}^{-1}$ (Ref. 29)] so that we can write, to a good degree of approximation,

$$H_{so} \approx A \sum_i \left[l_{iz} s_{iz} + \frac{1}{2} (l_i^+ s_i^- + l_i^- s_i^+) \right]. \quad (12)$$

Within this approximation and further assuming the validity of the simple molecular orbital picture of the states of HCl introduced earlier in this section, we can express²⁷ the matrix elements of H_{so} in terms of the spin-orbit constant A and the electronic matrix elements L_1^+ and L_3^+ defined above. Finally, to complete the Hamiltonian in a case (a) basis, we require matrix elements of the operator $L_1^2 = L^2 - L_2^2$. Explicit expressions for the full case (a) Hamiltonian matrix elements for HCl are given in Table I.

At long range, the electronic orbital angular momentum matrix elements can be determined analytically within the "pure precession" limit,²⁷ namely (in atomic units),

$$\lim_{R \rightarrow \infty} L_3^+ = \lim_{R \rightarrow \infty} L_1^+ = -2^{-1/2} \quad (13)$$

and

TABLE II. Transformation between case (e) and case (a) bases for a molecule which fragments into 2S and 2P atoms.

e labeled states (all rows should be divided by $(2J+1)^{1/2}$)									
j	j_{12}	l	$^1\Sigma_1$	$^1\Pi_0$	$^3\Pi_1$	$^3\Pi_2$	$^1\Sigma_0$	$^1\Pi_1$	
1/2	1	$J-1$	$-[(J+1)/3]^{1/2}$	$(2J/3)^{1/2}$	$[(J+1)/3]^{1/2}$	0	$-(J/3)^{1/2}$	$-[(J+1)/3]^{1/2}$	
1/2	1	$J+1$	$-(J/3)^{1/2}$	$-[2(J+1)/3]^{1/2}$	$(J/3)^{1/2}$	0	$[(J+1)/3]^{1/2}$	$-(J/3)^{1/2}$	
3/2	1	$J-1$	$-[(J+1)/6]^{1/2}$	$(J/3)^{1/2}$	$[(J+1)/6]^{1/2}$	0	$(2J/3)^{1/2}$	$[2(J+1)/3]^{1/2}$	
3/2	1	$J+1$	$-(J/6)^{1/2}$	$-[(J+1)/3]^{1/2}$	$(J/6)^{1/2}$	0	$-[2(J+1)/3]^{1/2}$	$(2J/3)^{1/2}$	
3/2	2	$J-1$	$[(J-1)/2]^{1/2}$	0	$[(J-1)/2]^{1/2}$	$(J+2)^{1/2}$	0	0	
3/2	2	$J+1$	$-[(J+2)/2]^{1/2}$	0	$-[(J+2)/2]^{1/2}$	$(J-1)^{1/2}$	0	0	
f labeled states									
j	j_{12}	l	$^3\Sigma_0$	$^3\Sigma_1$	$^3\Pi_0$	$^3\Pi_1$	$^3\Pi_2$	$^1\Pi_1$	
1/2	0	J	$-(1/3)^{1/2}$	0	$(2/3)^{1/2}$	0	0	0	
1/2	1	J	0	$-(1/3)^{1/2}$	0	$(1/3)^{1/2}$	0	$-(1/3)^{1/2}$	
3/2	1	J	0	$-(1/6)^{1/2}$	0	$(1/6)^{1/2}$		$(2/3)^{1/2}$	
3/2	2	$J-2$	$[J(J-1)]^{1/2}$	$[(J+1)(J-1)]^{1/2}$	$[J(J-1)/2]^{1/2}$	$[(J+1)(J-1)]^{1/2}$	$[(J+1)(J+2)/2]^{1/2}$	0	
3/2	2	J	$-[2J(J+1)/3]^{1/2}$	$-(3/2)^{1/2}$	$-[J(J+1)/3]^{1/2}$	$-(3/2)^{1/2}$	$[3(J+2)(J-1)]^{1/2}$	0	
3/2	2	$J+2$	$[(J+1)(J+2)]^{1/2}$	$-[J(J+2)]^{1/2}$	$[(J+1)(J+2)/2]^{1/2}$	$-[J(J+2)]^{1/2}$	$[J(J-1)/2]^{1/2}$	0	

$$\lim_{R \rightarrow \infty} [L_1^2(^{2S+1}\Sigma^+) - L_1^2(^{2S+1}\Pi)] = 1. \quad (14)$$

At long range, where the splitting between the electrostatic potentials $W_{AS}(R)$ becomes less than the spin-orbit splitting in the Cl atom fragment [881 cm^{-1} (Ref. 29)], it is more appropriate to use a Hund's case (e) basis to expand the molecular wave function.³⁰⁻³³ Here the states are labeled by j the total electronic angular momentum of the Cl atom, j_{12} the vector sum of j and the spin of the hydrogen atom ($j_{12} = j + s_H$), l the orbital angular momentum, J the total angular momentum; and the e/f label. In the case of a system which fragments into 2S and 2P atoms, the transformation between the case (e) and case (a) bases is a special case of the general transformation given by Freed and co-workers.³⁴ After correcting for a normalization error in the latter, we obtain the explicit transformation matrix contained in Table II.

In our treatment of the photodissociation, the $X^1\Sigma^+$ state is both the state out of which photoexcitation occurs and the lowest of the manifold of states within which the subsequent fragmentation occurs.

IV. AB INITIO CALCULATIONS

Previous *ab initio* studies of both the ground and many of the excited states of HCl have been carried out by Hirst and Guest,³⁵ vDHD,⁴ and, in the same year as the latter study, by Bettendorf, Peyerimhoff, and Buenker.³⁶ In present study, we're interested only in four HCl potential curves which correlate with the lowest $[H(^2S) + Cl(^2P)]$ asymptote ($X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$, $a^3\Pi$, and $1^3\Sigma^+$). We report here new *ab initio* determinations of the potential energy curves for these states, carried out with the augmented correlation-consistent quadruple-zeta (avqz) basis sets of Dunning and co-workers.^{37,38} For the H atom, the (7s4p3d2f) subset of the primitive basis was contracted

as recommended to (5s4p3d2f). For the Cl atom, the (17s12p4d3f2g) subset of the primitive basis was contracted as recommended to (7s6p4d3f2g). This avqz basis included a total of 130 contracted functions.

Using the basis set as described above, complete active space self-consistent field³⁹ (CASSCF) calculations with 16 electrons in the full space of 6σ and 2π orbitals (with the exclusion of the 1s orbital of Cl) were performed. The earlier calculations^{4,36} showed that at very short distances the $1^3\Sigma^+$ state begins to acquire some Rydberg character, as witnessed by the increasing importance of the electron occupancy $\dots 4\sigma^2 5\sigma^2 7\sigma^2 1\pi^4 2\pi^4$ which corresponds to the Rydberg state $H(1s)Cl(\dots 3p^0 3p^4 4s)$. If we include the 7σ orbital in the active space in the CASSCF calculations, we find that it does indeed correspond to a Cl(4s) orbital at very short distances, in the calculations for triplet multiplicity, but becomes a Cl 3d_z orbital at larger R . Since we were reluctant to extend the active space to include all the Cl 3d orbitals (which would be necessary for an even-handed description of the contribution of 3d orbitals to both the Σ and Π states) and since the contribution of the 4s orbital is important only at very small R , we limited the active space to six σ orbitals, assuming that the contribution of the $6\sigma-7\sigma$ excitation could be picked up in the subsequent configuration interaction. In the determination of the electronic matrix elements, state averaging⁴⁰⁻⁴² was used to obtain a single set of CASSCF orbitals for the Σ and Π states of, separately, singlet and triplet multiplicity. However, a slightly better representation of each state can be obtained by optimizing the CASSCF orbitals separately, for each of the four states. This will be particularly true for the singlet states whenever the ionic H^+Cl^- component of the Σ state is considerable. This latter procedure was followed in the determination of the energies of each state.

Starting with these CASSCF orbitals and wave functions, we then carried out multireference, internally con-

TABLE III. Calculated HCl interaction energies (cm^{-1}).^a

R (bohr)	$X^1\Sigma^+$	$1^3\Sigma^+$		$A^1\Pi$	$a^3\Pi$
		MR-ACPF	MR-CI(D) ^b		
1.1	286 910.0			363 710.0	362 400.0
1.3	134 566.9			210 449.2	209 325.9
1.7	4 093.2			78 586.3	77 683.1
1.75			108 183.0		
1.9	-20 179.4			53 025.5	51 838.0
2.0			78 947.7		
2.1	-31 886.9			38 881.4	36 863.3
2.25			58 529.0		
2.3	-36 344.8			30 097.0	27 038.4
2.4	-36 882.5	47 708.0		26 786.5	23 319.2
2.5	-36 657.5	42 285.7		23 845.8	20 104.3
2.6	-35 866.2	37 367.7		21 163.5	17 351.2
2.8	-33 160.2	28 982.1		16 565.0	12 958.7
3.0	-29 621.4	22 301.3		12 899.4	9 704.9
3.5	-20 080.8	11 292.1		6 757.1	4 743.9
4.0	-12 044.5	4 901.1		3 395.6	2 296.3
4.3	-8 409.8	3 020.5		2 188.4	1 460.6
4.8	-4 292.4	1 278.4		994.9	659.0
5.0	-3 215.5	885.1		708.5	471.9
5.5	-1 518.7	321.3		275.8	111.3
6.0	-709.7	87.2		84.5	4.1
6.5	-340.4	-2.0		7.2	-31.3
7.0	-172.5	-31.1		-19.4	-37.5
8.0	-59.6	-35.8		-23.8	-27.5
8.5	-42.0	-32.4		-20.3	-21.9
9.0	-32.9	-29.2		-16.8	-17.5
10.0	-25.2	-24.6		-11.7	-11.9
11.0	-22.2	-22.1		-9.0	-9.0
12.0	-20.8	-20.8		-7.6	-7.6
15.0	-19.4	-19.4		-6.1	-6.1

^aAll energies determined from MR-ACPF calculations are described in Sec. IV, except as indicated. The CASSCF orbitals in these MR-ACPF calculations were optimized separately for each state.

^bMultireference CI calculations with Davidson correction.

tracted, configuration-interaction calculations⁴³ excluding only the $1s$ electrons of Cl. The reference spaces consisted of 21, 10, 10, and 16 configuration state functions (CSFs) for the $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi$, $a^3\Pi$, and $1^3\Sigma^+$ states, respectively. The effect of higher excitations was included in the calculations of the potential curves, but not in the calculation of the electronic matrix elements, by use of the averaged coupled pair functional (ACPF) method of Gadnitz and Ahlrichs.⁴⁴ The total number of contracted (uncontracted) configurations was 85 391 (1 152 023) for the $X^1\Sigma^+$ state; 84 969 (744 450) for the $A^1\Pi$ state, 86 821 (1 241 722) for the $a^3\Pi$ state, and 87 138 (1 686 246) for the $1^3\Sigma^+$ state. All calculations were carried out with the MOLPRO suite of *ab initio* programs.⁴⁵

The interaction energy can be written as

$$V(R) = E_{\text{H-Cl}}(R) - E_{\text{H}}(R) - E_{\text{Cl}}(R) - \Delta E_{\text{SC}}. \quad (15)$$

Since the fine-structure branching in the dissociation of HCl will be strongly influenced by the behavior of the potential curves at long range, where the splitting is comparable in magnitude to the fine-structure splitting in the Cl atom [881 cm^{-1} (Ref. 29)], it is essential to obtain an accurate representation of the curves in this region. Toward this goal, we include in Eq. (15) the standard counterpoise correction⁴⁶ to the calculated interaction energies

by subtracting from the calculated energy of the HCl molecule the energies of the atomic fragments determined in the full orbital space of the supermolecule at the same internuclear distance R . Furthermore, in Eq. (15), ΔE_{SC} designates a correction for the remaining size consistency of the MR-ACPF calculations, namely,

$$\Delta E_{\text{SC}} = E_{\text{H-Cl}}(\infty) - E_{\text{H}}(\infty) - E_{\text{Cl}}(\infty). \quad (16)$$

This was found to be -40.8 cm^{-1} for all four states.

The resulting interaction potentials are listed in Table III and displayed in Fig. 1. In the calculations for the $1^3\Sigma^+$ state, for distances less than 2.3 bohr, we encountered convergence difficulties in the MR-ACPF calculations, due likely to increasing importance of the 7σ orbital discussed above. Accordingly, for $R < 2.4$ bohr, the energies of the $1^3\Sigma^+$ state were determined using a multireference, internally contracted CI calculation with the same active space as in the MR-ACPF calculations. The effect of higher order excitations was estimated using the Davidson correction.⁴⁷ As can be seen in Table III, the MR-ACPF and MR-CI(D) curves for the $1^3\Sigma^+$ state are extremely similar. In the subsequent scattering calculations, the $1^3\Sigma^+$ curves were interpolated from the MR-CI(D) values at $R < 2.4$ bohr and from the MR-ACPF values at $R > 2.4$ bohr, smoothly joined in between.

TABLE IV. A comparison of experimental and calculated parameters for the $X^1\Sigma^+$ state of HCl.

Method ^a	R_e (Å)	D_e (eV)	ω_e (cm ⁻¹)	b (cm ⁻¹ bohr ⁻²) ^b
MR-CI	1.285	4.444	2947.8	30 250
MR-ACPF	1.280	4.495	2937.9	31 810
MR-CI ^c	1.275	4.566	2988.8	36 179
MR-ACPF ^c	1.279	4.575	2980.9	35 432
vDHD ^d	1.32	3.9		
	1.29	4.2		
Hirst and Guest ^e	1.288	4.232	3004.9	
Bettendorf <i>et al.</i> ^f	1.282	4.34	2961	
Experiment	1.2746 ^g	4.6177 ^g	2990.95 ^g	35 243 ^h

^aSee Sec. IV.

^bCubic coefficient in expansion of potential. $V(R-R_e) = \frac{1}{2}k(R-R_e)^2 - b(R-R_e)^3 + \dots$

^cCASSCF orbitals optimized solely for the $X^1\Sigma^+$ state. The MR-ACPF parameters are determined from the energies given in Table III.

^dCalculations of vDHD (Ref. 4); the first entry refers to a calculation with Slater atomic orbitals, the second to a calculation with Gaussian atomic orbitals.

^eReference 35.

^fReference 36.

^gReference 48.

^hDetermined from the Dunham expansion given in Ref. 60.

Table IV presents a comparison between the calculated spectroscopic parameters for the $X^1\Sigma^+$ state of HCl and the cubic distortion of the potential curve in the region of the minimum with the results of the earlier calculations of vDHD⁴ as well as with the experimental values of these quantities.⁴⁸ As anticipated earlier in this section, the best agreement with the experiment is obtained when the CASSCF orbitals are optimized separately for this state. The calculated dissociation energy is only 34 cm⁻¹ smaller and the equilibrium internuclear distance, only 0.0045 Å larger than the experimental values. If the calculated MR-ACPF $X^1\Sigma^+$ potentials are shifted to smaller R , to correct for the slight inaccuracy in the calculated value of R_e , and the origin taken as the bottom of the well, the calculated curves are virtually *indistinguishable* from the experimentally derived potential curve of Ogilvie and Koo.⁴⁹

The vertical excitation energies from the $X^1\Sigma^+$ state at $R=2.4$ (close to the calculated minimum) to the $a^3\Pi$ and $A^1\Pi$ states are, respectively, 60 200 and 63 670 cm⁻¹, which are slightly larger than the comparable values of Bettendorf *et al.*,³⁶ namely, 59 603 and 63 223.

The upper panel of Fig. 2 shows the dependence on the HCl bond distance R of the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ electronic transition moment defined as⁵⁰

$$M_{\Sigma\Pi}(R) = -2^{-1/2}e\langle A^1\Pi_{\Lambda=1} | x+iy | X^1\Sigma^+ \rangle \\ = -e\langle A^1\Pi_r | x | X^1\Sigma^+ \rangle, \quad (17)$$

where e is the electronic charge. The definition of the transition moment used by Van Dishoeck and co-workers⁴ (and, presumably, also by GB-K,³ although the latter do not explicitly give a definition)

$$M_{\Sigma\Pi}(R) = -2^{-1/2}e\langle A^1\Pi_{r,r} | x+iy | X^1\Sigma^+ \rangle, \quad (18)$$

is $\sqrt{2}$ larger in magnitude than the accepted⁵⁰ definition of the transition moment given in Eq. (17). After compensa-

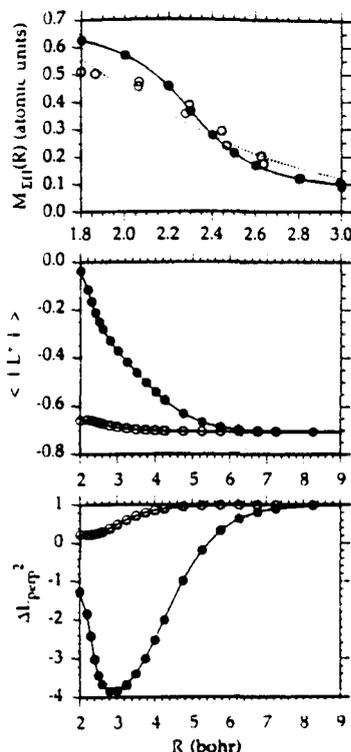


FIG. 2. (Upper panel) The $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ electronic transition moment, as a function of the HCl bond distance, as predicted by the MR-CI calculations reported here. For comparison, the dashed curve depicts the dipole moment function used by GB-K (Ref. 3) and the open circles indicate the results of the earlier *ab initio* calculations of vDHD (Ref. 4). The numerical values given by these authors have been multiplied by $2^{-1/2}$ to conform to the recommended definition of the electronic transition moment [Ref. 50, Eq. (17)]. (Middle panel) Dependence on the HCl bond distance of the electronic matrix elements $\langle A^1\Pi | L^+ | X^1\Sigma^+ \rangle$ (filled circles) and $\langle a^3\Pi | L^+ | 1^3\Sigma^+ \rangle$ (open circles). In the pure-precession limit (Refs. 25 and 27), both these matrix elements are equal to $-2^{-1/2}$. (Lower panel) Dependence on R of the difference between the diagonal matrix elements $\langle X^1\Sigma^+ | L^2 | X^1\Sigma^+ \rangle$ and $\langle A^1\Pi | L^2 | A^1\Pi \rangle$ (filled circles) and the difference between the $\langle 1^3\Sigma^+ | L^2 | 1^3\Sigma^+ \rangle$ and $\langle a^3\Pi | L^2 | a^3\Pi \rangle$ matrix elements (open circles). In the pure-precession limit, both these differences are equal to 1.

tion for this difference, our transition dipole moment is compared, also in the upper panel of Fig. 2, with the transition dipole moment functions reported by vDHD⁴ and that used by GB-K³ to obtain a best fit of the experimentally available total dissociation cross section for HCl, from calculations based on the earlier *ab initio* work of vDHD. The present calculations yield a transition dipole moment which resembles the earlier transition moments, particularly over the classically allowed range of motion in the lowest vibrational level of the X state of HCl, but is somewhat smaller than the transition moment of vDHD. The classical turning points of the $v=0$ vibrational level of the $X^1\Sigma^+$ state, as predicted by our MR-ACPF calculations, are 2.23 and 2.66 bohr. This range of internuclear separation defines the Franck-Condon region over which the major fraction of the excitation to the $A^1\Pi$ state will occur.

The lower two panels of Fig. 2 display the dependence on R of the $\langle A^1\Pi | L^+ | X^1\Sigma^+ \rangle$ and $\langle a^3\Pi | L^+ | 1^3\Sigma^+ \rangle$ electronic coupling matrix elements and the difference be-

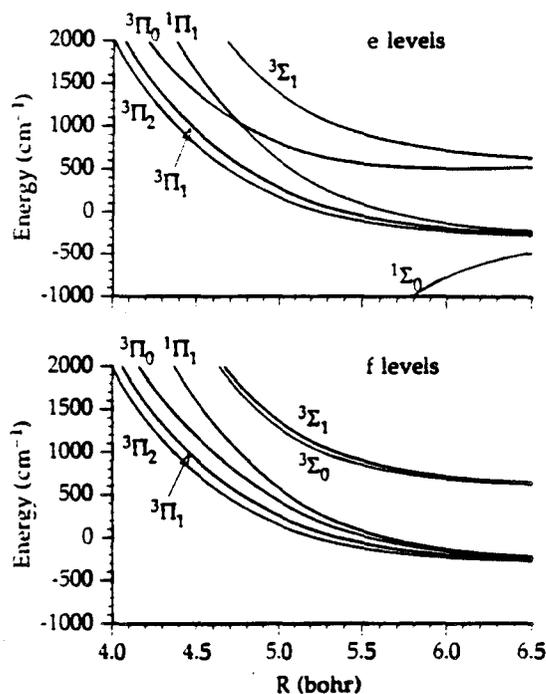


FIG. 3. Adiabatic potential curves for $J=2$ for the e states (upper panel) and f states (lower panel) in the region where the transformation from case (a) to case (e) occurs. The nominal case (a) labeling is indicated. The crossing between the ${}^1\Pi_1$ and ${}^3\Pi_0$ e -labeled curves is only weakly avoided, since there is no direct coupling between these two states (Table I).

tween the diagonal matrix elements of L_1^2 (Table I).⁵¹ We observe that the pure precession limit applies well to HCl, particularly for the triplet states. For the singlet state, the increasing admixture of H^+Cl^- ionic character into the wave function results in a more pronounced quenching of the L^+ matrix element at shorter distances.

In the discussion of photodissociation^{1,5,6,14,15,52,53} processes, it is useful to expand the wave function in a *fully adiabatic* basis

$$\phi^a(R) = T(R)\phi(r), \quad (19)$$

where $T(R)$ is the matrix which continuously diagonalizes the $W(R)$ matrix at each value of R . We have

$$TW(R)T^T = (\hbar^2/2\mu)\lambda(R), \quad (20)$$

with $\lambda(R)$ designating the diagonal matrix of adiabatic energies. For simplicity, in Eq. (19) we have dropped the state label n of Eq. (2).

Figure 3 illustrates the behavior of the fully adiabatic energies for both the e and f levels for $J=2$. For the f -labeled states, the nominal $A\,{}^1\Pi$ state correlates adiabatically with the lower (${}^2P_{3/2}$) Cl spin-orbit state. For the e -labeled state, the nominal $A\,{}^1\Pi$ state undergoes an avoided crossing with the $a\,{}^3\Pi_0$ state. This crossing is only weakly avoided because there is no direct coupling between a ${}^1\Pi$ and a ${}^3\Pi_0$ state (Table I). Hence we would anticipate, from adiabatic correlation arguments, that photodissocia-

tion of HCl via the unbound $A\,{}^1\Pi$ state would lead predominantly to Cl atoms in the lower (${}^2P_{3/2}$) spin-orbit state.

V. PHOTODISSOCIATION CALCULATIONS

With the calculated *ab initio* potentials and nonadiabatic matrix elements, and explicitly assuming that the magnitude of the spin-orbit constant A in Table I remains equal to its asymptotic value (587 cm^{-1}), we have solved Eq. (1) to obtain the photodissociation cross sections. In the determination of the solution to Eq. (1), the propagation was carried out in the case (a) basis using the Hamiltonian of Table I. Asymptotically, the solution was transformed to the asymptotically diagonal case (e) basis before determination of the photofragmentation amplitudes. All scattering calculations were carried out with our Hibridon code.⁵⁴

In our treatment of the photodissociation, the $X\,{}^1\Sigma^+$ state is both the state out of which photoexcitation occurs and the lowest of the manifold of states within which the subsequent fragmentation occurs. For excitation out of the $v=0$ level of the $X\,{}^1\Sigma^+$ state, the vibrational wave function [$\xi_v(R)$ in Eq. (4)] was taken to be the lowest wave function for a Morse oscillator with parameters (in atomic units) $D_e=0.168\text{ 11}$, $R_e=2.4154$; $\beta=0.994\text{ 71}$, which resulted from a fit of the *ab initio* MR-CPF curve for the $X\,{}^1\Sigma^+$ state in the vicinity of R_e . This is virtually identical to the exact (numerically integrated) ground state vibrational wave function. Givertz and Balint-Kurti³ have argued that, in addition to the $A\,{}^1\Pi-X\,{}^1\Sigma^+$ transition moment, one must also take into account the $a\,{}^3\Pi-1\,{}^3\Sigma^+$ moment, due to the presence of a significant degree of triplet character in the ground electronic state, induced by spin-orbit coupling (Table I). However, with our calculated potential energy curves, diagonalization of the case (a) Hamiltonian revealed that the largest admixture of triplet character (that of the ${}^3\Pi_0$ state) was negligibly small ($<0.5\%$ within the Franck-Condon region).

For a given initial $J''M''$ rotational level of the HCl molecule in its $X\,{}^1\Sigma^+$ state, photoexcitation to the $A\,{}^1\Pi$ state at frequency ω will populate e parity levels by either P or R branch excitation with $J'=J''\mp 1$, respectively, or f parity levels by Q branch excitation with $J'=J''$. We can add explicitly the initial and final rotational and projection quantum numbers to the notation for the photodissociation cross section of Eq. (7) to write $\sigma_n(J''M''-J'M',\omega,\mathcal{E})$. In the calculation of this cross section, we must use the transition dipole appropriate to a ${}^1\Pi-{}^1\Sigma^+$ transition from rotational level $J''M''$ to rotational level $J'M'$ with the electric field direction given by \mathcal{E} . For an isotropic distribution of molecules, the effective photodissociation cross section out of initial rotational level J'' can be obtained by summing over all final rotational quantum number and averaging over initial projection states, namely,

$$\sigma_n(\omega,\mathcal{E}) = (2J''+1)^{-1} \sum_{J',M',M''} \sigma_n(J''M''-J'M',\omega,\mathcal{E}), \quad (21)$$

where the sum extends over values of J' consistent with all three spectroscopic branches.

The present calculations showed that, for a given transition dipole moment, the state resolved photodissociation cross sections were virtually identical for all three allowed final rotational quantum numbers ($J' = J'', J'' \pm 1$) and independent of the e/f label. In this case, the explicit expressions for the rotational line strength factors^{25,55} for a ${}^1\Pi - {}^1\Sigma^+$ transition can be used to show that the effective photodissociation cross section is equal to 4/3 of the cross section given by Eq. (7), calculated for a particular (e or f) parity using a transition dipole moment of magnitude equal to the purely electronic transition moment of Eq. (17). This factor of 4/3 is consistent with that used in earlier work on molecular photodissociation^{56,57} and assumes a definite direction for the electric field vector \mathcal{E} of the excitation light source. Summing over all possible directions of \mathcal{E} , as is conventional in the definition of spectroscopic line strength factors,^{50,58} would result in multiplication by an additional factor of 3. This was *not* done in the results to be presented here.

In addition to the total photodissociation cross section, an important experimentally accessible parameter is the branching ratio between the two fine-structure levels ($j = 1/2, 3/2$) of the Cl atom. This ratio is defined as the photodissociation cross section summed over the two $j = 1/2$ case (e) levels divided by the photodissociation cross section summed over the four $j = 3/2$ case (e) levels. In a purely statistical limit, this ratio will equal 1/2, the ratio of the rotational degeneracies of the two fine-structure levels. Deviations from this statistical limit shed light on the redistribution of the photodissociation flux, as the system crosses from the molecular region, where a Hund's case (a) description is appropriate, into the asymptotic region, where a Hund's case (e) description is suitable. By contrast, as discussed at the end of Sec. IV, adiabatic correlation arguments would predict a branching ratio of zero.

VI. COMPARISON WITH EARLIER CALCULATIONS AND EXPERIMENT

Givertz and Balint-Kurti³ considered a somewhat simplified model for the photodissociation of HCl, treating excitation out of the $J=0$ rotational level of the $X {}^1\Sigma^+$ ground state into just the $\Omega=1$ projection states of the $J=1$ level. They neglected all off-diagonal rotational coupling terms (the off-diagonal terms in Table I which depend on the rotational constant B) and further assumed that the spin-orbit constant was independent of R . We too made this latter approximation. Although GB-K did not take use parity adapted basis functions (which allows one to block diagonalize the Hamiltonian into e and f states), they reduced the dimensionality of the close coupled expansion by restricting themselves to just the $\Omega=1$ projection states of the $J=1$ level (${}^3\Pi_{1e} + {}^3\Pi_{1f}$, ${}^1\Sigma_{1e} + {}^1\Sigma_{1f}$, and ${}^1\Pi_{1e} + {}^1\Pi_{1f}$) and the four possible case (a) states for $J=0$ (${}^1\Sigma_0$, ${}^3\Pi_{0e} \pm {}^3\Pi_{0f}$, and ${}^3\Sigma_{0f}$). As can be seen in Table I, this block diagonalization of the Hamiltonian is justified, if one neglects all off-diagonal rotational coupling terms.

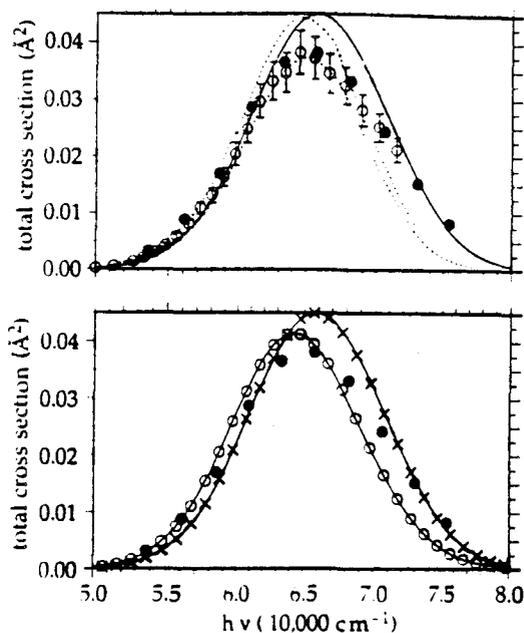


FIG. 4. (Upper panel) Total cross section for $A-X$ dissociation out of the $v=0$ level of the HCl molecule as a function of photon energy. The solid curve refers to a total angular momentum of $J=2$. For comparison, the filled circles indicate the earlier predictions of GB-K (Ref. 3) and the open circles indicate the experimental values of Inn (Ref. 18) with error bars of $\pm 10\%$, as recommended therein. The dashed curves indicate the range of cross sections predicted by vDHD (Ref. 4). (Lower panel) A comparison of total cross sections determined by the present *ab initio* calculations (solid curves) with the results (\times 's) of equivalent calculations, but neglecting all rotational coupling matrix elements in the Hamiltonian [Eqs. (13) and (14)]. In addition, the open circles represent cross sections determined with the full molecular Hamiltonian (Table I), but using the $A {}^1\Pi - X {}^1\Sigma^+$ transition electric dipole moment function of GB-K (Ref. 3), while the filled circles, as in the upper panel, indicate the earlier predictions of the latter authors.

The upper panel of Fig. 4 displays the calculated photodissociation cross sections for $J=2$ and excitation of the ${}^1\Pi$ state. Comparison calculations at several energies indicated that the calculated cross sections were virtually identical for excitation of the e or f levels and displayed an almost negligible variation with the total angular momentum. The curves shown represent the sum over all six final states of the partial cross sections given by Eq. (7), further divided by a factor of 2π , so that the displayed cross sections refer to a unit incident radiation intensity over the frequency range $\nu \rightarrow \nu + d\nu$. Also displayed are the total photodissociation cross sections from the earlier calculations of vDHD^{4,59} and GB-K³ and the experimental values of Inn.¹⁸ Our calculated cross sections agree well with the previous values, both in the position of the maximum absorption and the width of the absorption profile. In the region of the maximum, the calculated cross sections lie slightly outside of the experimental error bars.

To ensure the visibly excellent agreement with experiment, GB-K adjusted the $X-A$ transition dipole moment function as well as the functional form of the A state potential curve. As is illustrated in the upper panel of Fig. 3, the transition dipole function used by GB-K differs in

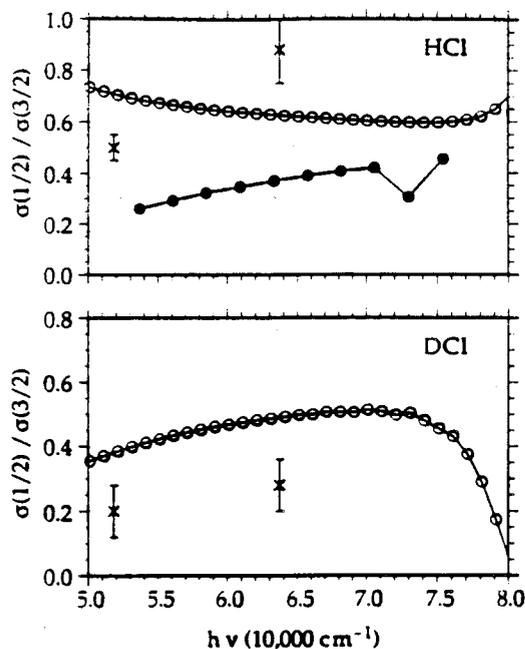


FIG. 5. (Upper panel) Predicted Cl atom branching ratio $\{\sigma(j=1/2)/\sigma(j=3/2)\}$ in the photofragmentation of HCl ($\nu=0$) as a function of collision energy at a total angular momentum of $J=2$ (open circles). The filled circles indicate the earlier predictions of GB-K.³ The experimental values and error bars are taken from Refs. 9, 12, and 13. (Lower panel) An equivalent graph, but for the DCl isotope. The experimental values and error bars are taken from Ref. 13.

shape from the *ab initio* function. To explore the sensitivity of the photodissociation cross sections on the $X-A$ transition dipole, we repeated our present calculations with the dipole moment function of GB-K.³ The resulting cross sections are displayed in the lower panel of Fig. 4. We observe a noticeable difference in the frequency dependence of the photodissociation cross section. Since the modified results are based on the transition dipole moment of GB-K and the present *ab initio* potentials, they also differ from the earlier predictions of GB-K,³ which were based on their transition moment and the potential curves of vDHD.⁴

The lower panel of Fig. 4 also compares (\times 's) the photodissociation cross sections calculated under the neglect of all rotational coupling terms in the Hund's case (a) molecular Hamiltonian (Table I). As discussed at the beginning of this section, this was the dynamical approximation made by GB-K.³ It is clear from the lower panel of Fig. 4 that neglect of these terms has *no effect* on the photodissociation cross section. As might then be anticipated, the calculated photodissociation cross section is also unaffected (not shown) by the replacement of the exact values of the diagonal and off-diagonal rotational coupling matrix elements by values appropriate to the pure-precession limit.

Figure 5 displays the calculated branching ratios for both HCl and DCl as a function of the excitation energy. Also shown are the predictions of GB-K,³ and the available experimental data for photoexcitation at wavelengths of 157 and 192 nm.⁹⁻¹³ The quantitative comparison with experiment is given in Table V. We observe considerable disagreement, both in magnitude and energy dependence, between our results and the experimental branching ratios as well as those calculated by GB-K.³ Our calculations predict a smaller tendency for population of the upper spin-orbit state, in the case of DCl, which is also in agreement with experiment. Simple semiclassical considerations might also predict that at low energy, the photodissociation flux would tend to evolve *adiabatically*. From the adiabatic curves shown in Fig. 3, we see that this would imply a strong propensity toward population of the lower ($j=3/2$) multiplet levels. As the energy increases, the tendency toward nonadiabaticity would also increase, as seen in the calculated results. At higher energies, in the high frequency tail of the absorption profile (Fig. 4), there appears to be a dramatic drop in the DCl branching ratios.

By contrast, in the case of HCl, the tendency toward adiabaticity actually *increases* with increasing energy, in contrast to both the experimental results and the predictions of GB-K.³ Notwithstanding the noticeable variation with excitation frequency, to a first approximation, the fine

TABLE V. Product branching ratios $\{\sigma(j=1/2)/\sigma(j=3/2)\}$ in the photodissociation of HCl ($\nu=0$) and DCl ($\nu=0$).

Determination	J	HCl		DCl	
		193 nm	157 nm	193 nm	157 nm
<i>ab initio</i> ^a	10	0.66	0.59	0.28	0.45
	2	0.64	0.58	0.28	0.44
GB-K M_{211} ^b	2	0.64	0.57		
GB-K ^{c,d}	1	0.24	0.37		< 0.20
Experiment		$0.50 \pm 0.05^{e,f,g}$	0.88 ± 0.13^e	0.20 ± 0.08^e	0.28 ± 0.08^e

^aPresent calculations. The branching ratios for $J=1$ are identical to those for $J=2$.

^bPresent formulation, but using the dipole moment function of Ref. 3.

^cReference 3.

^dValues taken from Ref. 11.

^eReference 13.

^fReference 9.

^gReference 12.

structure branching ratios, for both isotopes, lie close to the statistical limit of 1/2.

Although, as shown by the lower panel of Fig. 4, there were notable differences between the total photodissociation cross sections determined with our *ab initio* transition dipole moment function and the dipole moment function of GB-K, the predicted branching ratios are almost identical. Similarly, and also not shown in Fig. 5, replacement of the rotational coupling matrix elements by their pure precession limits and, more dramatically, the neglect of these matrix elements altogether, have a *negligible* effect on the predicted branching ratios.

VII. DISCUSSION

Within the Franck-Condon region ($2.23 < R < 2.66$ bohr), there is little non-Born-Oppenheimer mixing of the $X^1\Sigma^+$ or the $A^1\Pi$ state with the triplet states. Thus the extent of photoexcitation to the unbound A state and, consequently, the *total* photodissociation cross section, is little affected by these other states. It is for this reason that our predicted total cross section, as a function of excitation frequency, is independent of the *e/f* label (parity) of the excited A state level and also virtually unaffected if the non-Born-Oppenheimer coupling to the triplet states is approximated by the pure-precession limit, or more drastically, if the rotationally coupling is neglected entirely. The unimportance of the triplet states in the description of the photoexcitation is further confirmed by the good overall agreement between our calculations and the previous calculations of vDHD⁴ and GB-K,³ who used a considerably simplified description of the coupling between the X and A states and the neighboring triplet states.

Thus the photoexcitation can be treated as a two-state process involving only the potential curves of the $X^1\Sigma^+$ and the $A^1\Pi$ states, and *independent* of the electronic symmetry of the latter. As seen in Fig. 4, the total photodissociation cross section will be sensitive only to the shape of the A state potential curve, and the magnitude and shape of the X - A transition dipole in the Franck-Condon region.

On the other hand, the branching between the two fine-structure levels of the Cl atom photofragment will be governed by the non-Born-Oppenheimer coupling between the initially excited $A^1\Pi$ state and the neighboring triplet states in the region where these coalesce and then separate onto the two Hund's case (e) asymptotes. As can be seen in Fig. 3, this occurs over the range $4 < R < 6$ bohr, well outside the Franck-Condon region. Since the product branching ratio was found to be unchanged if all the rotational coupling terms in the Hamiltonian were neglected (Table I), this ratio must be governed only by the magnitude of the spin-orbit coupling term in the Hamiltonian and, of course, by the shape of the molecular potentials over the range $4 < R < 6$ bohr. As can be seen in Table I, the spin-orbit Hamiltonian couples the initially excited $A^1\Pi$ state only with the $\Omega = 1$ components of the triplet states. In the case of the *f* labeled states, the $A^1\Pi$ state correlates with the lower spin-orbit state of the fragments (lower panel of Fig. 3). Since the product branching ratio was found to be virtually independent of the *e/f* label of the

initially excited state, we can also assert that this correlation [$A^1\Pi \rightarrow \text{Cl}(^2P_{3/2})$] will be virtually unaffected by the weak avoided crossing between the $^1\Pi_1$ and $^3\Pi_0$ *e*-labeled curve seen in the upper panel of Fig. 3.

Thus the formation of photofragments corresponding to the upper [$\text{Cl}(^2P_{1/2})$] spin-orbit channel will be governed principally by the degree to which photofragment flux is removed from the initially excited $A^1\Pi$ state by the spin-orbit coupling with the $\Omega = 1$ component of the $1^3\Sigma^+$ state, which correlates with the $\text{Cl}(^2P_{1/2})$ asymptote. Since there is no direct coupling between the $A^1\Pi$ state and the $\Omega = 0$ component of the $1^3\Sigma^+$ state, the presence of the $^3\Sigma_0^+$ curve in the *f*-labeled states (lower panel of Fig. 3) will have little effect on the product branching.

Since our calculated branching ratios were only slightly affected when the *ab initio* transition dipole moment function was replaced with the phenomenological dipole moment function of GB-K,³ and since the branching ratios are insensitive to the inclusion of rotational coupling, at least for low to moderate values of J , the sizable difference between our predicted branching ratios and those predicted by GB-K³ likely reflect differences in the behavior of the H-Cl potential curves in the region ($4 < R < 6$ bohr).

A significantly smaller product branching ratio into the upper spin-orbit state is predicted for DCl as compared to HCl, although the potential curves and off-diagonal spin-orbit couplings are *identical*. This can be explained by a reduced tendency for the system with heavier reduced mass to undergo nonadiabatic transitions, especially at lower values of the excitation frequency, where the relative velocity of the nascent fragments will be smaller.

In several recent papers,^{14,15,53} we have demonstrated how the current density associated with the solution $\psi(R)$ to Eq. (1) provides a means to investigate the dependence of the photodissociation process on the interfragment separation. Flux rises in the various channels of the unbound excited state as the initially bound fragments move through the region where the photon is absorbed, and then is redistributed because of interactions in the excited state. The total photofragment flux at an interparticle separation $R, J(R)$, is the sum of photofragment fluxes associated with each internal state n , namely,^{14,15,53}

$$J(R) = \sum_n J_n(R), \quad (22)$$

where

$$J_n(R) = \frac{\hbar}{\mu} \text{Im}[\psi_n(R)^* \psi'_n(R)]. \quad (23)$$

At large interparticle separations, these channel fluxes become equal to the squares of the photodissociation amplitudes which appear in Eq. (7)^{14,15,53}

$$J_n(R \rightarrow \infty) = |\tau_n|^2. \quad (24)$$

Figure 6 illustrates the dependence on the H-Cl distance R of the photofragment flux subsequent to Q branch absorption by a HCl molecule with $J=2$ of a photon of wavelength 157 nm. The upper panel traces the evolution of the flux in the fully adiabatic basis [Eq. (19), Fig. 3] as

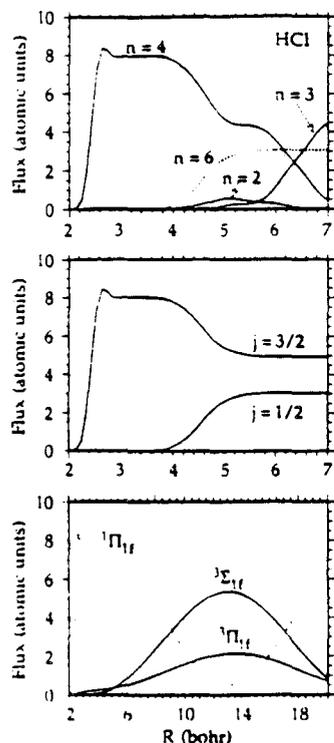


FIG. 6. (Upper panel) Dependence on the H-Cl internuclear distance of the photofragment flux associated with the f parity adiabatic states with $J=2$ (Fig. 3) subsequent to absorption of a photon of wavelength 157 nm. There is no perceptible distribution of flux into the $n=1$ or $n=5$ states. (Middle panel) A similar plot in which the displayed photofragment fluxes represent the sum of the fluxes associated with the two adiabatic states ($n=5$ and 6) which correlate asymptotically with the $j=1/2$ fine-structure level of Cl (lower curve), and the four adiabatic states ($n=1-4$) which correlate asymptotically with the $j=3/2$ fine-structure level. (Lower panel) A similar plot illustrating the redistribution of the photofragment flux, but in terms of the Hund's case (a) molecular states. The redistribution of flux into the $^3\Sigma_u$, $^1\Pi_u$, or $^3\Pi_u$ states is negligibly small.

a function of R . Flux appears initially in the $n=4$ state, which corresponds, in the molecular region, to the $^1\Pi_{1f}$ state. The flux remains exclusively in this state from the outer edge of the Franck-Condon region ($R=2.7$ bohr) until $R \approx 4$ bohr, at which point, flux begins to appear in the $n=6$ state, which corresponds to the $^3\Sigma_{1f}$ state. At larger distances, the flux associated with this state, which correlates with the upper ($j=1/2$) spin-orbit level of the Cl atom (Fig. 3), remains constant. On the other hand, at larger distances, we observe considerable redistribution of flux associated with the adiabatic levels ($n=1-4$) which correlate with the lower ($j=3/2$) spin-orbit level of Cl.

To show that this latter redistribution will not affect the spin-orbit branching ratio, we display in the middle panel of Fig. 6 the fluxes summed over the two adiabatic states ($n=5$ and 6) which correlate with the upper spin-orbit channel and, separately, summed over the four adiabatic states ($n=1-4$) which correlate with the lower spin-orbit channel. This figure reveals how the spin-orbit branching occurs over a relatively broad, but confined range of internuclear separation, well outside of the Franck-Condon region.

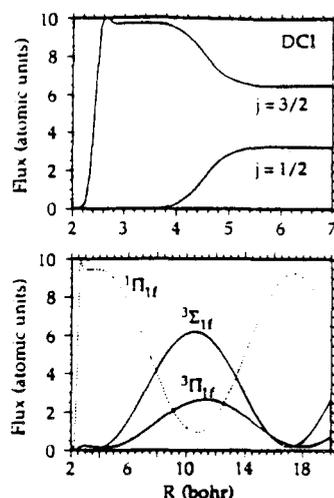


FIG. 7. (Upper panel) Dependence on the D-Cl internuclear distance of the photofragment flux associated with the f parity adiabatic states with $J=2$ (Fig. 3) subsequent to absorption of a photon of wavelength 157 nm. The displayed photofragment fluxes represent the sum of the fluxes associated with the two adiabatic states ($n=5$ and 6) which correlate asymptotically with the $j=1/2$ fine-structure level of Cl (lower curve), and the four adiabatic states ($n=1-4$) which correlate asymptotically with the $j=3/2$ fine-structure level. (Lower panel) a similar plot illustrating the redistribution of the photofragment flux, but in terms of the Hund's case (a) molecular states. The redistribution of flux into the $^3\Sigma_u$, $^1\Pi_u$, or $^3\Pi_u$ states is negligibly small.

In the lower panel, the flux redistribution is displayed in the molecular [Hund's case (a) basis]. Flux appears initially in the $^1\Pi_{1f}$ state, but also, to a much smaller extent, in the $^3\Pi_{1f}$ state. The appearance of flux in the latter state reflects the near degeneracy of the $^1\Pi$ and $^3\Pi$ potential curves at short range (Fig. 1) and the presence of spin-orbit coupling between these two states (Table I). At longer range, flux is increasingly transferred out of the $^1\Pi$ state into both the $^3\Pi_{1f}$ and $^3\Sigma_{1f}$ states, both of which are spin-orbit coupled to the $^1\Pi_{1f}$ state. As R increases, the rotational coupling terms, which vary as R^{-2} become negligibly small, and the flux flows in an oscillatory manner among these three states. Since the off-diagonal spin-orbit coupling is independent of R , at least in the pure-precession limit, the dependence of R of this oscillatory flux transfer displays a regular periodicity.

Figure 7 illustrates the flux redistribution which accompanies the fragmentation of DCl, again for Q -branch excitation of the f levels with $J=2$ at a wavelength of 157 nm. Comparing the upper panel of Fig. 7 with the middle panel of Fig. 6, we observe a great degree of qualitative similarity in the dissociation of the HCl and DCl isotopes. In particular, the curves which describe the rise in flux associated with the upper two ($n=5$ and 6) adiabatic states are almost identical for the two isotopes. Since, however, the initial photoexcitation is slightly more efficient in the case of DCl at the particular wavelength chosen, the relative degree of flux transfer out of the initially populated $n=4$ level into the is slightly less.

The lower panel of Fig. 7 displays the redistribution of the DCl photofragment flux in the molecular basis. Com-

parison of this panel with the lowest panel of Fig. 6 reveals a similar oscillatory structure, but with a shorter wavelength. Since the reduced mass of DCl is almost twice that of HCl for a given energy, the relative fragment recoil velocity will be roughly $\sqrt{2}$ times slower in the case of DCl. Consequently, since the strength of the spin-orbit coupling is the same for both isotopes, the beat wavelength will be shorter in the case of DCl, by roughly the same factor of $\sqrt{2}$.

The flux redistribution plots confirm the prediction, made at the beginning of this section, that the spin-orbit branching in the fragmentation of HCl following $A-X$ excitation is governed by the behavior of the HCl potentials at relatively long range, considerably outside the Franck-Condon region. In particular, it is the coupling between the initially excited $A^1\Pi$ state and the repulsive triplet states ($a^3\Pi$ and $1^3\Sigma^+$) which is critical. By contrast, the behavior of the potential curve for the attractive $X^1\Sigma^+$ state will have little influence.

It would be interesting to extend the present calculations, particularly the analysis of the redistribution of the photofragment flux, to the investigation of the photofragmentation of other diatomic molecules which correlate to a 2S and a 2P atom as, e.g., the excited states of K_2 or NaK , or the molecular ions CH^+ or SiH^+ . Although the Hamiltonian matrix will be identical, the relative topology of the potential curves, as well as the energy ordering of the two fine-structure levels, will be different. However, it is likely that in these other cases, as in the case of HCl investigated here, the product branching ratio will be established only at relatively long range at distances where the splitting between the molecular Hund's case (a) potential curves becomes comparable to the spin-orbit splitting in the atom. This distance will be proportionally larger, the smaller the spin-orbit splitting in the 2P atomic product.

Although our predicted spin-orbit branching ratios for the photodissociation of HCl differ significantly from the earlier predictions of GB-K,³ there persists a sizable disagreement with the experimental measurements⁹⁻¹³ at both published excitation wavelengths (193 and 157 nm), even after a recent revision of some of these values.^{12,13} In particular, in the case of HCl, the energy dependence of the experimental branching ratios (both in magnitude and slope) differ dramatically from our predictions. The quality of the *ab initio* potential curves (at least for the $X^1\Sigma^+$ state where a comparison with the experimentally derived potential is possible) and the demonstrated insensitivity of the calculated branching ratios to the deviation of the electronic coupling matrix elements from the pure precession limit lend credence to the calculated spin-orbit branching ratios. We are hopeful that future experimental work will provide additional values of this branching ratio over a wider range of energies.

ACKNOWLEDGMENTS

Millard Alexander is grateful to the U.S. Army Research Office for partial support of this work under Contract No. DAAL03-91-G-0129 and to the Université de Lille for a Visiting Professorship without which the re-

search reported here would not have been initiated. He also wishes to thank Hans-Joachim Werner for his invaluable technical advice about the *ab initio* calculations reported here, Gabriel Balint-Kurti for communication of the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ dipole moment function displayed in Fig. 2, and Robert Gordon and George Flynn for illuminating discussions concerning the ongoing experimental study of the photodissociation of HCl.

- ¹S. J. Singer, K. F. Freed, and Y. B. Band, *Adv. Chem. Phys.* **61**, 1 (1985).
- ²C. J. Williams, K. F. Freed, S. J. Singer, and Y. B. Band, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **82**, 51 (1986).
- ³S. C. Givertz and G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **82**, 1231 (1986).
- ⁴E. F. van Dishoeck, M. C. van Hemert, and A. Dalgarno, *J. Chem. Phys.* **77**, 3693 (1982).
- ⁵P. D. Kleiber, J.-X. Wang, K. M. Sando, V. Zafirooulos, and W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.* **95**, 4168 (1991).
- ⁶R. L. Dubs and P. S. Julienne, *J. Chem. Phys.* **95**, 4177 (1991).
- ⁷S. J. Singer, K. F. Freed, and Y. B. Band, *Chem. Phys. Lett.* **105**, 158 (1984).
- ⁸C. J. Williams and K. F. Freed, *J. Chem. Phys.* **85**, 2699 (1986).
- ⁹E. Tiemann, H. Kanamori, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **88**, 2457 (1988).
- ¹⁰Y. Matsumi, P. K. Das, and M. Kawasaki, *J. Chem. Phys.* **92**, 1696 (1990).
- ¹¹Y. Matsumi, K. Tonokura, M. Kawasaki, and T. Ibuki, *J. Chem. Phys.* **93**, 7981 (1990).
- ¹²J. Park, Y. Lee, and G. W. Flynn, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 441 (1991); **192**, 138 (1992) (erratum).
- ¹³Y. Matsumi, P. K. Das, M. Kawasaki, K. Tonokura, T. Ibuki, G. Inoue, S. Satyapal, and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **97**, 5261 (1992).
- ¹⁴D. E. Manolopoulos and M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **97**, 2527 (1992).
- ¹⁵M. H. Alexander, C. Rist, and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **97**, 4836 (1992).
- ¹⁶M. H. Alexander, *Comput. Phys. Commun.* **75**, 87 (1993).
- ¹⁷Y. B. Band, K. F. Freed, and D. J. Kouri, *J. Chem. Phys.* **74**, 4380 (1981).
- ¹⁸E. C. Y. Inn, *J. Atmos. Sci.* **32**, 2375 (1975).
- ¹⁹D. E. Manolopoulos, Ph.D. thesis, University of Cambridge, 1988.
- ²⁰B. R. Johnson, *J. Comput. Phys.* **13**, 445 (1973).
- ²¹F. Mrugala and D. Secrest, *J. Chem. Phys.* **78**, 5954 (1983).
- ²²F. Mrugala and D. Secrest, *J. Chem. Phys.* **79**, 5960 (1983).
- ²³F. Mrugala, *J. Comput. Phys.* **58**, 113 (1985).
- ²⁴M. Shapiro and R. Bersohn, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **33**, 409 (1982).
- ²⁵J. T. Hougen, *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monograph* **115** (1970).
- ²⁶D. L. Albritton, W. J. Harrop, A. L. Schmeltekopf, and R. N. Zare, *J. Mol. Spectrosc.* **46**, 37 (1973).
- ²⁷H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules* (Academic, New York, 1986).
- ²⁸J. M. Brown, J. T. Hougen, K.-P. Huber, J. W. C. Johns, I. Kopp, H. Lefebvre-Brion, A. J. Merer, D. A. Ramsay, J. Rostas, and R. N. Zare, *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 500 (1975).
- ²⁹C. E. Moore, *Atomic Energy Levels* (NSRDS-NBS 35, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1971).
- ³⁰F. H. Mies, *Phys. Rev. A* **7**, 942 (1973).
- ³¹V. Aquilanti and G. Grossi, *J. Chem. Phys.* **73**, 1165 (1980).
- ³²V. Aquilanti, P. Casavecchia, G. Grossi, and A. Lagana, *J. Chem. Phys.* **73**, 1173 (1980).
- ³³M. H. Alexander and B. Pouilly, in *Selectivity in Chemical Reactions*, edited by J. C. Whitehead (Kluwer, Dordrecht, 1988), p. 265.
- ³⁴S. J. Singer, K. F. Freed, and Y. B. Band, *J. Chem. Phys.* **77**, 1942 (1982).
- ³⁵D. M. Hirst and M. F. Guest, *Mol. Phys.* **41**, 1483 (1980).
- ³⁶M. Bettendorf, S. D. Peyerimhoff, and R. J. Buenker, *Chem. Phys.* **66**, 261 (1982).
- ³⁷R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- ³⁸D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1992).
- ³⁹P. J. Knowles and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 259 (1985).

- ⁴⁰R. N. Duffenderfer and D. R. Yarkony, *J. Phys. Chem.* **86**, 5098 (1982).
- ⁴¹B. H. Lengsfeld, *J. Chem. Phys.* **77**, 4073 (1982).
- ⁴²H.-J. Werner and W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **74**, 5794 (1981).
- ⁴³H.-J. Werner and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1988).
- ⁴⁴R. J. Gagnitz and R. Alrichs, *Chem. Phys. Lett.* **143**, 413 (1988).
- ⁴⁵MOLPRO is a package of *ab initio* programs written by H.-J. Werner and P. J. Knowles, with contributions from J. Almlöf, R. Amos, S. Elbert, W. Meyer, E. A. Reinsch, R. Pitzer, and A. Stone.
- ⁴⁶S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- ⁴⁷E. R. Davidson and D. W. Silver, *Chem. Phys. Lett.* **53**, 403 (1977).
- ⁴⁸K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979).
- ⁴⁹J. R. Ogilvie, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **378**, 287 (1981).
- ⁵⁰E. E. Whiting, A. Schadee, J. B. Tatum, J. T. Hougen, and R. W. Nicholls, *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 249 (1980).
- ⁵¹Tables of these matrix elements, as well as a FORTRAN program to determine these, and the four HCl potential energy curves, as a function of *R* is available on request from the authors by electronic mail (address: mha@hibridon.umd.edu or pouilly@lsm350.citilille.fr). Please supply a return electronic mail address.
- ⁵²A. Untch, K. Weide, and R. Schinke, *J. Chem. Phys.* **95**, 6496 (1991).
- ⁵³C. Rist and M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **98**, 6196 (1993).
- ⁵⁴HIBRIDON is a package of programs for the time-independent quantum treatment of inelastic collisions and photodissociation written by M. H. Alexander, D. E. Manolopoulos, H.-J. Werner, and B. Follmeg, with contributions by P. F. Vohralik, D. Lemoine, G. Corey, B. Johnson, T. Orlikowski, W. Kearney, A. Berning, A. Degli-Esposti, C. Rist, and P. Dagdigian.
- ⁵⁵M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **76**, 429 (1982).
- ⁵⁶E. F. van Dishoeck and A. Dalgarno, *J. Chem. Phys.* **79**, 873 (1983).
- ⁵⁷E. F. van Dishoeck, *J. Chem. Phys.* **86**, 196 (1987).
- ⁵⁸R. N. Zare, *Angular Momentum* (Wiley, New York, 1988).
- ⁵⁹In Ref. 4, the expression for the photodissociation cross section is *missing* the rotational line-strength factor of 2/3 discussed in Sec. V. Since this factor is routinely present in publications from the same group (Refs. 56 and 57), we here assume that it was included in the calculations, but inadvertently omitted from the publication.
- ⁶⁰J. F. Ogilvie and D. Koo, *J. Mol. Spectrosc.* **61**, 332 (1976).

III-3 MODELE SEMI-CLASSIQUE.

Les premiers travaux dans une approche semi-classique, portaient sur les collisions Na - gaz rare. Nikitin¹¹ a été le premier à utiliser des approximations de type semi-classique pour déterminer la section efficace de transfert entre composantes de structure fine du sodium dans la collision avec l'argon. Masnou-Seeuws et Roueff^{12,13} ont traité la collision Na-He en utilisant une *méthode du paramètre d'impact* semi-classique, redéfinie par la suite par Masnou-Seeuws et Mac Carroll¹⁴ pour tenir compte des effets de trajectoire. Récemment Kovalenko, Leone et Delos¹⁸ en s'appuyant sur les travaux de ce dernier^{15,16} ont étudié les effets d'alignement dans la collision Na-He. Enfin, dans l'étude de la redistribution du rayonnement dans le système Ca-He, S. Ananthamurthy, K. M. Sando et P. D. Kleiber¹⁹ ont obtenu, par une théorie semi-classique appliquée cette fois à une demi-collision, des résultats en excellent accord avec ceux de Pouilly⁹ obtenus par un traitement quantique exact.

a- Le Formalisme.

Le formalisme semi-classique présenté ici est une extension de celui développé par Delos^{15,16}, dans lequel le mouvement relatif des noyaux est traité classiquement (trajectoire unique), tandis que les termes de couplages (rotationnel, spin-orbite) sont eux, traités quantiquement. Cette approche procure des résultats d'autant meilleurs que l'énergie de translation des noyaux est grande devant l'écart en énergie des voies étudiées. C'est cette dernière condition qui justifie l'application de l'approche semi-classique au processus de photodissociation de la molécule HCl (voir article). Puisque lors du mouvement des noyaux la coordonnée \mathbf{R} change avec le temps, le hamiltonien électronique \mathbf{H}_e devient lui aussi dépendant du temps et la fonction d'onde électronique est solution de l'équation dépendant du temps:²⁰⁻²⁴

$$i \hbar \frac{\partial \Psi_e(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = [\mathbf{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))] \Psi_e(\mathbf{r}, t) \quad (\text{III.1})$$

avec

$$\mathbf{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) = \mathbf{H}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{H}_{SO}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) + \mathbf{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \quad (\text{III.2})$$

Dans l'équation (III.1), le terme $\mathbf{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))$ contient la partie électronique du hamiltonien, celle qu'on appelle hamiltonien Born-Oppenheimer (hamiltonien électronique des atomes séparés $\mathbf{H}_0(\mathbf{r})$ + potentiel d'interaction $\mathbf{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))$) et contient aussi le hamiltonien spin-orbite $\mathbf{H}_{SO}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))$. La variable \mathbf{r} caractérise ici toutes les coordonnées électroniques, c'est à dire les variables spatiales et les variables de spin.

La méthode consiste à résoudre l'équation (III.1) dans laquelle la coordonnée \mathbf{R} qui apparait comme paramètre est solution d'un jeu d'équations obtenues en traitant de façon classique le mouvement relatif des noyaux¹⁸. Pour résoudre l'équation électronique (III.1), la fonction d'onde est développée sur une base d'états φ_n :

$$\Psi_e(\mathbf{r}, t) = \sum_n C_n(t) \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \quad (\text{III.3})$$

En reportant l'équation (III.3) dans l'équation (III.1), en multipliant par φ_k^* et en intégrant sur les variables électroniques \mathbf{r} on obtient l'équation différentielle suivante:

$$i \hbar \frac{\partial C_k(t)}{\partial t} = \sum_n \left[\langle \varphi_k | \mathbf{H}_e | \varphi_n \rangle - i \hbar \langle \varphi_k | \frac{\partial}{\partial t} | \varphi_n \rangle \right] C_n(t) \quad (\text{III.4})$$

Notons que si les vecteurs de base φ_n dépendent du temps par l'intermédiaire du vecteur \mathbf{R} , il est nécessaire pour calculer les termes du second membre de (III.4), d'expliciter l'opérateur $\frac{\partial}{\partial t}$ en fonction des coordonnées d'espace. Définissons maintenant \mathbf{R} , par la donnée de ses coordonnées sphériques (R, θ, φ) exprimées dans le référentiel fixe de l'espace pour lequel l'axe (OZ) coïncide avec l'orientation du vecteur vitesse initiale relative des partenaires:

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial R}{\partial t} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial \theta}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (\text{III.5})$$

où l'on reconnaît le produit scalaire du vecteur vitesse relative des partenaires \mathbf{v} avec le vecteur opérateur gradient $\nabla_{\mathbf{R}}$. En effet, la

représentation vectorielle exprimée en coordonnées sphériques de $\nabla_{\mathbf{R}}$ et de \mathbf{v} est donnée par:^{21,22}

$$\nabla_{\mathbf{R}} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial R}, \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{R \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (\text{III.6})$$

$$\mathbf{v} \equiv \left(\frac{\partial R}{\partial t}, R \frac{\partial \theta}{\partial t}, R \sin \theta \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) \quad (\text{III.7})$$

Le premier terme du second membre de l'expression (III.5) représente la partie radiale de $\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{R}}$, tandis que les deux derniers termes représentent la partie angulaire. Il est intéressant de noter que l'opérateur $-i \hbar \nabla_{\mathbf{R}}$ n'est autre que l'opérateur impulsion \mathbf{P} ^{21,22}. Compte tenu de ce qui a été dit l'expression (III.4) peut être réécrite sous la forme matricielle suivante:^{15,16,18}

$$i \hbar \frac{\partial \mathbf{C}(t)}{\partial t} = \left[\mathbf{H}_e(\mathbf{R}(t)) + \mathbf{X}_{\text{rad}}(\mathbf{R}(t)) + \mathbf{X}_{\text{ang}}(\mathbf{R}(t)) \right] \cdot \mathbf{C}(t) \quad (\text{III.8})$$

et où les éléments des matrices \mathbf{X}_{rad} et \mathbf{X}_{ang} sont donnés par:

$$\mathbf{X}_{\text{rad}}^{k n} = \langle \varphi_k | \frac{\partial R}{\partial t} \frac{\partial}{\partial R} | \varphi_n \rangle \quad (\text{III.9a})$$

$$\mathbf{X}_{\text{ang}}^{k n} = \langle \varphi_k | \frac{\partial \theta}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \varphi} | \varphi_n \rangle \quad (\text{III.9b})$$

$$\mathbf{X}^{kn} = \mathbf{X}_{\text{rad}}^{k n} + \mathbf{X}_{\text{ang}}^{k n} = \langle \varphi_k | -i \hbar \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} | \varphi_n \rangle \quad (\text{III.9c})$$

et les éléments de la matrice \mathbf{X} [Eq(III.9c)] représentent l'ensemble des couplages dynamiques entre les vecteurs de base. Physiquement, ces couplages traduisent la déformation des fonctions de base électroniques φ_n lors du mouvement des noyaux. Il existe, plusieurs bases d'états φ_n sur lesquelles on peut développer la fonction d'onde Ψ_e . Lorsque la fonction d'onde Ψ_e est développée sur la base des états électroniques $|\Lambda\rangle |\Sigma\rangle$ pour lesquels l'orientation de l'axe de quantification (Oz) dirigé suivant la direction du vecteur \mathbf{R} change avec le temps, les termes de couplage non-diagonaux de l'équation (III.8) proviennent d'une part du

hamiltonien spin-orbite contenu dans H_e [Eq.(III.2)] et d'autre part des termes de la matrice X_{ang} [Eq.(III.9b)] exprimée dans la base des états électroniques $|\Lambda\Sigma\rangle$. On peut inclure le hamiltonien de rotation H_{rot} dans l'expression du hamiltonien [Eq.(III.1)] et développer la fonction d'onde Ψ_e sur une base de vecteurs produits de fonctions électroniques et de fonctions de rotation (base du cas (a) de Hund des états moléculaires $|\Lambda S \Sigma, \Omega J M\rangle \pm |-\Lambda S -\Sigma, -\Omega J M\rangle/\sqrt{2}$, [Eq.(II.11)]). Dans cette base *diabatique*, les couplages de la partie radiale représentée par la matrice X_{rad} [Eq.(III.9a)] sont nuls, en effet, dans la base électronique les états sont de symétrie *angulaire* différente. D'autre part, Les couplages angulaires représentés par X_{ang} sont donnés par les termes du hamiltonien de rotation H_{rot} (voir article HCl Table (I))

Dans le cas de la photodissociation de la molécule HCl, la base *adiabatique* diagonalise le hamiltonien électronique H_e plus la partie angulaire H_{rot} . Lorsque la fonction d'onde Ψ_e est développée dans cette base, les termes non-diagonaux ne proviennent que de la partie radiale des couplages représentée par la matrice X_{rad} . L'équation (III.8) devient:

$$i \hbar \frac{\partial C(t)}{\partial t} = [E_a(R(t)) + X_{rad}(R(t))] \cdot C(t) \quad (III.10)$$

où E_a est la matrice des énergies des états adiabatiques.

Dans l'une ou l'autre des deux bases (*diabatique* ou *adiabatique*), il s'agit dans l'approche semi-classique de résoudre l'équation différentielle du 1^{er} ordre sur les coefficients $C_k(t)$ du développement de la fonction d'onde [Eq(III.3)] en imposant les conditions initiales correctes pour ces coefficients.^{21,22}

Dans le cas d'un problème de collision dans lequel on prépare les atomes à l'infini, les conditions initiales sont connues dans la base asymptotique (base du cas (e) de Hund), c'est à dire encore dans la base *adiabatique* puisque ces deux bases sont équivalentes lorsque R tend vers l'infini. En revanche, dans un problème de photodissociation, pour lequel l'excitation se produit dans la région Franck-Condon, là où le système est plus correctement décrit par des vecteurs du cas (a) de

Hund, les conditions initiales sont fixées dans la base *diabatique* moléculaire. Enfin, une trajectoire classique commune à toutes les voies de dissociation, est utilisée pour définir la dépendance temporelle de la variable \mathbf{R} . La résolution de l'équation (III.4) donne accès à l'évolution en fonction du temps des coefficients $C_k(t)$ du développement de la fonction d'onde et donc aux probabilités ($|C_k(t)|^2$) de trouver à chaque instant t le système dans un état donné (moléculaire ou *adiabatique* selon la base choisie). Ce sont ces probabilités instantanées qui seront comparées aux flux quantiques présentés dans l'article.

b- Changement de base diabatique ↔ adiabatique.
Utilisation des angles d'Euler.

Pour calculer les flux et les probabilités dans la base diabatique moléculaire et dans la base adiabatique, nous serons amenés au cours du traitement semi-classique à changer de base à chaque valeur de la distance internucléaire. Nous proposons dans cette section, une méthode permettant de trouver l'expression analytique des éléments de la matrice de passage base diabatique moléculaire ↔ base adiabatique. Lors de l'interprétation du processus de photodissociation en terme de transfert de flux entre les états qui corrélerent aux composantes $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ du chlore, nous avons constaté, que seuls 3 états moléculaires, $^1\Pi_1$, $^3\Sigma_1$ et $^3\Pi_1$ participent au processus. La petite dimension du problème (3×3), nous a donné l'idée, d'exprimer dans l'approche semi-classique, les changements de base (diabatique ↔ adiabatique) en terme de *rotation des états de la molécule*, à l'aide de la matrice de rotation d'Euler $\mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma)^{22,25}$. En effet, lors du passage de la base diabatique vers la base adiabatique, les coefficients de la combinaison linéaire d'états diabatiques qui permettent de trouver les états propres d'un hamiltonien (base adiabatique) peuvent être interprétés comme les éléments de la matrice $\mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma)$. On se propose dans cette section d'exprimer de façon analytique, les trois angles d'Euler (α, β, γ) en fonction des éléments de la matrice du hamiltonien exprimée dans la base diabatique. Dans une étape *préparatoire*, il s'agit d'exprimer, les valeurs propres et les coefficients des vecteurs propres d'une matrice pleine réelle et symétrique, en fonction des éléments qui la composent. Notons que ce calcul, ne fait pas appel aux nombreuses procédures numériques utilisées habituellement. On pose \mathbf{H} la représentation matricielle d'un hamiltonien dans la base des états diabatiques que nous noterons φ_i dans la suite, donnée par:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} h_1 & h_4 & h_5 \\ h_4 & h_2 & h_6 \\ h_5 & h_6 & h_3 \end{pmatrix} \quad (\text{III.11})$$

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la matrice de passage diabatique ↔ adiabatique s'écrit sous la forme d'une matrice de rotation d'Euler:

(III.12)

$$\mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} \cos(\gamma) \cdot \cos(\beta) \cdot \cos(\alpha) - \sin(\gamma) \cdot \sin(\alpha) & -\sin(\gamma) \cdot \cos(\beta) \cdot \cos(\alpha) - \cos(\gamma) \cdot \sin(\alpha) & \sin(\beta) \cdot \cos(\alpha) \\ \cos(\gamma) \cdot \cos(\beta) \cdot \sin(\alpha) + \sin(\gamma) \cdot \cos(\alpha) & -\sin(\gamma) \cdot \cos(\beta) \cdot \sin(\alpha) + \cos(\gamma) \cdot \cos(\alpha) & \sin(\beta) \cdot \sin(\alpha) \\ -\cos(\gamma) \cdot \sin(\beta) & \sin(\gamma) \cdot \sin(\beta) & \cos(\beta) \end{pmatrix}$$

qui possède la propriété intéressante suivante:²²

$$\mathcal{R}^t = \mathcal{R}^{-1} \quad (III.13)$$

Pour exprimer le hamiltonien dans la base adiabatique (base des états Ψ_i), nous avons à diagonaliser \mathbf{H} . Nous sommes donc tout naturellement amenés à résoudre le système suivant:

$$\mathbf{E}_a = \mathcal{R}^t \cdot \mathbf{H} \cdot \mathcal{R} \quad (III.14a)$$

où \mathbf{E}_a est la matrice diagonale (voir annexe B)²⁶ des valeurs propres de \mathbf{H} . Cependant on préférera lors de la détermination des 3 angles d'Euler (α, β, γ) , (voir annexe C) la forme équivalente suivante,

$$\mathcal{R} \cdot \mathbf{E}_a = \mathbf{H} \cdot \mathcal{R} \quad (III.14b)$$

Notons que dans la base complète (6×6), les matrices \mathcal{R}^t et \mathbf{E}_a sont équivalentes respectivement aux matrices \mathbf{T} et λ de l'article (voir article [Eq(20)]). Les 3 éléments E_i de la matrice \mathbf{E}_a sont les racines du déterminant de $[\mathbf{H} - \lambda \mathbf{I}]$ ²⁶, où \mathbf{I} est la matrice identité. Ce déterminant n'est autre qu'un polynôme du troisième degré en λ dont les racines sont exprimées de façon analytique dans l'annexe B. Lorsqu'on connaît les valeurs propres de la matrice \mathbf{H} , il est alors possible de résoudre l'équation (III.14b) et de déterminer de ce fait les trois angles d'Euler (α, β, γ) . En fait, trois équations (voir annexe C) parmi les (3×3) que génère le système [Eq(III.14b)] suffisent à la résolution:

$$\alpha = \text{atan} \left(\frac{h_6(h_1 - E_3) - h_5 h_4}{h_5(h_2 - E_3) - h_6 h_4} \right) + k\pi \quad (III.15a)$$

$$\beta = \text{atan} \left(\frac{E_3 - h_3}{h_6 \sin \alpha + h_5 \cos \alpha} \right) + k\pi \quad (III.15b)$$

$$\gamma = \text{atan}\left(\frac{(h_1 - E_1) \cos\alpha \cos\beta + h_4 \sin\alpha \cos\beta - h_5 \sin\beta}{(h_1 - E_1) \sin\alpha - h_4 \cos\alpha}\right) + k\pi \quad (\text{III.15c})$$

c- Modèle à 3 niveaux. Probabilités et flux.

Avant d'aborder l'étude de la photodissociation de HCl, nous nous proposons dans cette section, d'illustrer et d'appliquer le formalisme développé dans les sections (III-3-a) et (III-3-b) à l'étude d'un modèle à 3 niveaux, c'est à dire un modèle dans lequel les énergies des 3 états adiabatiques sont indépendantes de R. Le but de cette étude préliminaire est de mieux comprendre les similitudes et les différences qui existent entre une approche indépendante du temps, dans laquelle on calcule les flux et une approche semi-classique dépendante du temps, dans laquelle on calcule les probabilités instantanées. Le système à trois niveaux choisi correspond au cas de HCl à grande distance internucléaire, là où les énergies des états électroniques $^3\Sigma$, $^3\Pi$ et $^1\Pi$ sont dégénérées et où les couplages dûs au hamiltonien de rotation sont négligeables. La matrice \mathbf{H} [Eq(III.11)] exprimée, dans la base moléculaire $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ correspondant respectivement aux états ($^3\Sigma_{1e,f}$, $^3\Pi_{1e,f}$, $^1\Pi_{1e,f}$) est obtenue à partir de la table (I) de l'article:

$$\mathbf{H}(R \rightarrow \infty) = \begin{matrix} & \begin{matrix} \varphi_1 & \varphi_2 & \varphi_3 \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ -\frac{a}{2} & 0 & -\frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} & 0 \end{pmatrix} & \end{matrix} \quad (\text{III.16})$$

où les seuls éléments de couplages sont dus au hamiltonien spin-orbite et sont indépendants de R. Notons que l'énergie des états électroniques a été prise arbitrairement égale à zéro. Le système [Eq(III.16)] considéré ici, se réduit à un modèle à trois niveaux dont 2 niveaux sont dégénérés. En effet, deux des états adiabatiques du système HCl corrélerent à la composante $^2P_{3/2}$ du chlore, alors qu'un seul état adiabatique corréle à la composante $^2P_{1/2}$. Les énergies des états atomiques ($^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$), sont obtenues en exprimant $\mathbf{H}(R \rightarrow \infty)$ dans la base adiabatique [Eq(III.14a)]:

$$\begin{array}{ccc}
 & \Psi_1 & \Psi_2 & \Psi_3 \\
 \mathbf{E}_a = & \begin{pmatrix} -\frac{a}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{a}{2} & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} & &
 \end{array} \quad (\text{III.17})$$

Les angles (α, β, γ) de la matrice de passage diabatique \leftrightarrow adiabatique sont obtenus à partir des expressions analytiques [Eq(III.15)]. Ce qui donne $\alpha = \text{atan}(-1) + k\pi$, $\beta = \text{atan}(\sqrt{2}) + k\pi$. En raison de la dégénérescence des énergies E_1 et E_2 , la valeur de la tangente de l'angle γ est indéterminée [Eq(III.15c)]. D'autre part, les angles (α, β, γ) sont déterminés à $k\pi$ près (voir annexe C) et donc, les éléments de la matrice de rotation $\mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma)$ ne sont pas déterminés de façon unique. On pose de manière arbitraire, $\cos\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $\sin\alpha = -\frac{1}{\sqrt{2}}$, $\cos\beta = \frac{1}{\sqrt{3}}$, $\sin\beta = \sqrt{\frac{2}{3}}$, $\sin\gamma = 0$ et $\cos\gamma = 1$. L'expression de la matrice de rotation $\mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma)$ est donnée par:

$$\begin{array}{ccc}
 & \Psi_1 & \Psi_2 & \Psi_3 \\
 \mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma=0) = & \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} & \begin{matrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{matrix} &
 \end{array} \quad (\text{III.18})$$

Il est à noter que pour le modèle simple choisi ici, les éléments de $\mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma)$ ne dépendent pas de la distance internucléaire R (les h_i sont constants), et que les termes de couplage de l'équation (III.10) sont tous nuls:

$$i \hbar \frac{\partial \mathbf{C}(t)}{\partial t} = [\mathbf{E}_a] \cdot \mathbf{C}(t) \quad (\text{III.19})$$

Dans un problème de photodissociation l'état initial du système est défini dans la base moléculaire. La combinaison linéaire d'états

moléculaires suivante donne l'état du système à l'instant initial t_0 ,²¹

$$|\Psi(t=t_0)\rangle = c_1 |\varphi_1\rangle + c_2 |\varphi_2\rangle + c_3 |\varphi_3\rangle \quad (\text{III.20})$$

où les coefficients c_1, c_2, c_3 fixent les conditions initiales du système. De plus, ils remplissent la condition de normalisation:

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 = 1 \quad (\text{III.21})$$

Lorsque l'on développe la fonction d'onde [Eq(III.20)] dans la base adiabatique on obtient une expression analogue:

$$|\Psi(t=t_0)\rangle = r_1 |\Psi_1\rangle + r_2 |\Psi_2\rangle + r_3 |\Psi_3\rangle \quad (\text{III.22})$$

où les coefficients r_1, r_2, r_3 sont obtenus à partir des éléments de la matrice de passage $\mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma)$ (base adiabatique \rightarrow base moléculaire):

$$r_1 = (c_1 \frac{1}{\sqrt{6}} - c_2 \frac{1}{\sqrt{6}} - c_3 \sqrt{\frac{2}{3}}) \quad (\text{III.23a})$$

$$r_2 = (c_1 \frac{1}{\sqrt{2}} + c_2 \frac{1}{\sqrt{2}}) \quad (\text{III.23b})$$

$$r_3 = (c_1 \frac{1}{\sqrt{3}} - c_2 \frac{1}{\sqrt{3}} + c_3 \frac{1}{\sqrt{3}}) \quad (\text{III.23c})$$

avec les conditions [Eq(III.13)] et [Eq(III.21)], on retrouve bien sûr, la relation de normalisation:

$$|r_1|^2 + |r_2|^2 + |r_3|^2 = 1 \quad (\text{III.24})$$

* Probabilités et flux dans la base adiabatique.

La résolution dans la base adiabatique de l'équation de Schrödinger dépendante du temps (III.19), avec les conditions initiales imposées par [Eq(III.22)], nous donne l'évolution du système au cours du temps:

$$(\text{III.25})$$

$$|\Psi(t)\rangle = r_1.\exp(iat/2\hbar) |\Psi_1\rangle + r_2.\exp(iat/2\hbar) |\Psi_2\rangle + r_3.\exp(-iat/\hbar) |\Psi_3\rangle$$

où les coefficients de la combinaison linéaire des états adiabatiques $|\Psi_i\rangle$ représentent les éléments de $C(t)$ (voir [Eq(III.3)]). Ces coefficients sont directement reliés aux probabilités de trouver à l'instant t le système dans l'un ou l'autre des états adiabatiques. Les probabilités P_{ai} sont ici, indépendantes du temps, et sont obtenues à partir de [Eq(III.25)]:

$$P_{a1} = |\langle\Psi_1|\Psi(t)\rangle|^2 = |r_1|^2 \quad (\text{III.26a})$$

$$P_{a2} = |\langle\Psi_2|\Psi(t)\rangle|^2 = |r_2|^2 \quad (\text{III.26b})$$

$$P_{a3} = |\langle\Psi_3|\Psi(t)\rangle|^2 = |r_3|^2 \quad (\text{III.26c})$$

Afin de comparer les probabilités aux flux de probabilité accessibles dans une approche indépendante du temps, il est nécessaire de résoudre les équations radiales [Eq(I.2)]. Dans un modèle simple à trois niveaux, cette résolution est aisée dans la base adiabatique puisque les équations sont dans cette base, totalement découplées. Si on considère que la fonction d'onde $\Psi(R)$ s'exprime sous la forme d'une onde sortante pour chacune des voies de dissociation, on obtient:

$$(\text{III.27})$$

$$|\Psi(R)\rangle = r_1.\exp(ik_1R) |\Psi_1\rangle + r_2.\exp(ik_2R) |\Psi_2\rangle + r_3.\exp(ik_3R) |\Psi_3\rangle$$

où $k_i = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu(E-E_i)}$ représente le nombre d'onde dans la i ème voie adiabatique $|\Psi_i\rangle$ et les coefficients devant les $|\Psi_i\rangle$ représentent les éléments de $C(R)$ de [Eq(I.2)]. Notons que l'équation [(III.27)] a été obtenue en imposant les conditions initiales définies par [Eq(III.22)] pour $R=0$.

Nous nous proposons maintenant de calculer les flux à partir de l'expression (III.27). Posons J_{ai} le flux exprimé dans le base adiabatique correspondant à la i ème voie, le flux total sera donné par:

$$J_{\text{tot}} = J_{a1} + J_{a2} + J_{a3} \quad (\text{III.28})$$

à l'aide de la définition (I.22) et en posant $k = k_1 = k_2$, $k' = k_3$, on trouve:

$$J_{a1} = \frac{\hbar k}{\mu} \cdot |r_1|^2 = v \cdot |r_1|^2 \quad (\text{III.29a})$$

$$J_{a2} = \frac{\hbar k}{\mu} \cdot |r_2|^2 = v \cdot |r_2|^2 \quad (\text{III.29b})$$

$$J_{a3} = \frac{\hbar k'}{\mu} \cdot |r_3|^2 = v' \cdot |r_3|^2 \quad (\text{III.29c})$$

Les équations précédentes vérifient bien que le flux J_{ai} , ou courant de probabilité dans chacune des voies adiabatiques s'écrit sous la forme du produit de la probabilité P_{ai} de trouver le système dans l'état adiabatique $|\Psi_i\rangle$ par la vitesse dans la i ème voie. En conclusion, dans la base adiabatique, il y a proportionnalité entre les probabilités instantanées P_{ai} et les flux J_{ai} .

* Probabilités et flux dans la base moléculaire.

En utilisant la matrice $\mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma)$, on peut calculer les probabilités P_{mi} de trouver le système dans l'état moléculaire $|\varphi_i\rangle$ à l'instant t . On a:

$$P_{m1} = \left| \langle \varphi_1 | \Psi(t) \rangle \right|^2 \quad (\text{III.30})$$

$$= \left| \frac{1}{\sqrt{6}} r_1 \cdot \exp(iat/2\hbar) + \frac{1}{\sqrt{2}} r_2 \cdot \exp(iat/2\hbar) + \frac{1}{\sqrt{3}} r_3 \cdot \exp(-iat/\hbar) \right|^2$$

ou d'une manière simplifiée,

$$P_{m1} = \left| \left(\frac{1}{\sqrt{6}} r_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} r_2 \right) \cdot \exp(iat/2\hbar) + \frac{1}{\sqrt{3}} r_3 \cdot \exp(-iat/\hbar) \right|^2 \quad (\text{III.31})$$

Si on développe les exponentielles en terme de cosinus et sinus, on obtient:

$$(\text{III.32a})$$

$$P_{m1} = \left(\frac{1}{\sqrt{6}} r_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} r_2\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}} r_3\right)^2 + \frac{2}{\sqrt{3}} r_3 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{6}} r_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} r_2\right) \cdot \cos(3at/2\hbar)$$

De même pour les probabilités de trouver le système dans les deux autres états moléculaires:

$$P_{m2} = |\langle \phi_2 | \Psi(t) \rangle|^2 \quad (\text{III.32b})$$

$$= \left(\frac{-1}{\sqrt{6}} r_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} r_2\right)^2 + \left(\frac{-1}{\sqrt{3}} r_3\right)^2 - \frac{2}{\sqrt{3}} r_3 \cdot \left(\frac{-1}{\sqrt{6}} r_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} r_2\right) \cdot \cos(3at/2\hbar)$$

$$P_{m3} = |\langle \phi_3 | \Psi(t) \rangle|^2 \quad (\text{III.32c})$$

$$= \left(-\sqrt{\frac{2}{3}} r_1\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}} r_3\right)^2 - \frac{2}{\sqrt{3}} r_3 \cdot \left(\sqrt{\frac{2}{3}} r_1\right) \cdot \cos(3at/2\hbar)$$

on vérifie aisément que leur somme est bien égale à 1.

$$|\langle \phi_1 | \Psi(t) \rangle|^2 + |\langle \phi_2 | \Psi(t) \rangle|^2 + |\langle \phi_3 | \Psi(t) \rangle|^2 = 1 \quad (\text{III.33})$$

Comme pour le cas de la base adiabatique, on détermine les flux J_{mi} dans la base moléculaire:

(III.34a)

$$J_{m1} = \frac{\hbar}{\mu} \left[k \left(\frac{1}{\sqrt{6}} r_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} r_2\right)^2 + k' \left(\frac{1}{\sqrt{3}} r_3\right)^2 + \frac{(k+k')}{\sqrt{3}} r_3 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{6}} r_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} r_2\right) \cdot \cos[(k-k')R] \right]$$

(III.34b)

$$J_{m2} = \frac{\hbar}{\mu} \left[k \left(\frac{-1}{\sqrt{6}} r_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} r_2\right)^2 + k' \left(\frac{-1}{\sqrt{3}} r_3\right)^2 - \frac{(k+k')}{\sqrt{3}} r_3 \cdot \left(\frac{-1}{\sqrt{6}} r_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} r_2\right) \cdot \cos[(k-k')R] \right]$$

(III.34c)

$$J_{m3} = \frac{\hbar}{\mu} \left[k \left(-\sqrt{\frac{2}{3}} r_1\right)^2 + k' \left(\frac{1}{\sqrt{3}} r_3\right)^2 - \frac{(k+k')}{\sqrt{3}} r_3 \cdot \left(\sqrt{\frac{2}{3}} r_1\right) \cdot \cos[(k-k')R] \right]$$

On vérifie que le flux total dans la base moléculaire est égal au flux total dans la base adiabatique. Le flux total est bien indépendant de la base choisie, il vaut:

$$J_{\text{tot}} = \frac{\hbar k}{\mu} |r_1|^2 + \frac{\hbar k}{\mu} |r_2|^2 + \frac{\hbar k'}{\mu} |r_3|^2 \quad (\text{III.35})$$

En conclusion, dans la base moléculaire, les flux J_{mi} ne sont plus proportionnels aux probabilités. Toutefois, si l'énergie totale du système E est grande devant les énergies internes E_i des niveaux, on peut considérer que $k=k'$ et on retrouve dans ce cas la proportionnalité entre les flux et les probabilités.

* Résultats.

Les valeurs des différentes données que nous avons utilisées pour l'application du modèle sont regroupées dans la table (III.1). Ces valeurs présentées dans la table (III.1) correspondent à celles choisies lors de l'étude de la photodissociation de la molécule HCl par une approche purement quantique (voir article HCl). Sur les figures (III.1, III.2, III.3), nous avons représenté dans la base moléculaire, pour différentes conditions initiales, les probabilités [Eq(III.32)] et les flux [Eq(III.34)].

Table (III.1): Présentation des valeurs utilisées pour le calcul des flux et des probabilités pour l'étude de la photodissociation de HCl.

Les constantes du système	Les valeurs
La masse réduite	$\mu = 1785.66 \text{ ua}$
L'énergie du système	$E (\Lambda=157 \text{ nm}) = 125.93 \text{ E-03 ua}$
La constante spin-orbite	$A = 3a/2 = 4.01 \text{ E-03 ua}$
et pour le modèle à trois niveaux	
Les nombres d'onde	$k = 21.32 \text{ ua}, k' = 20.98 \text{ ua}$
La vitesse moyenne	$v_{\text{moyen}} = 11.84 \text{ E-03 ua}$

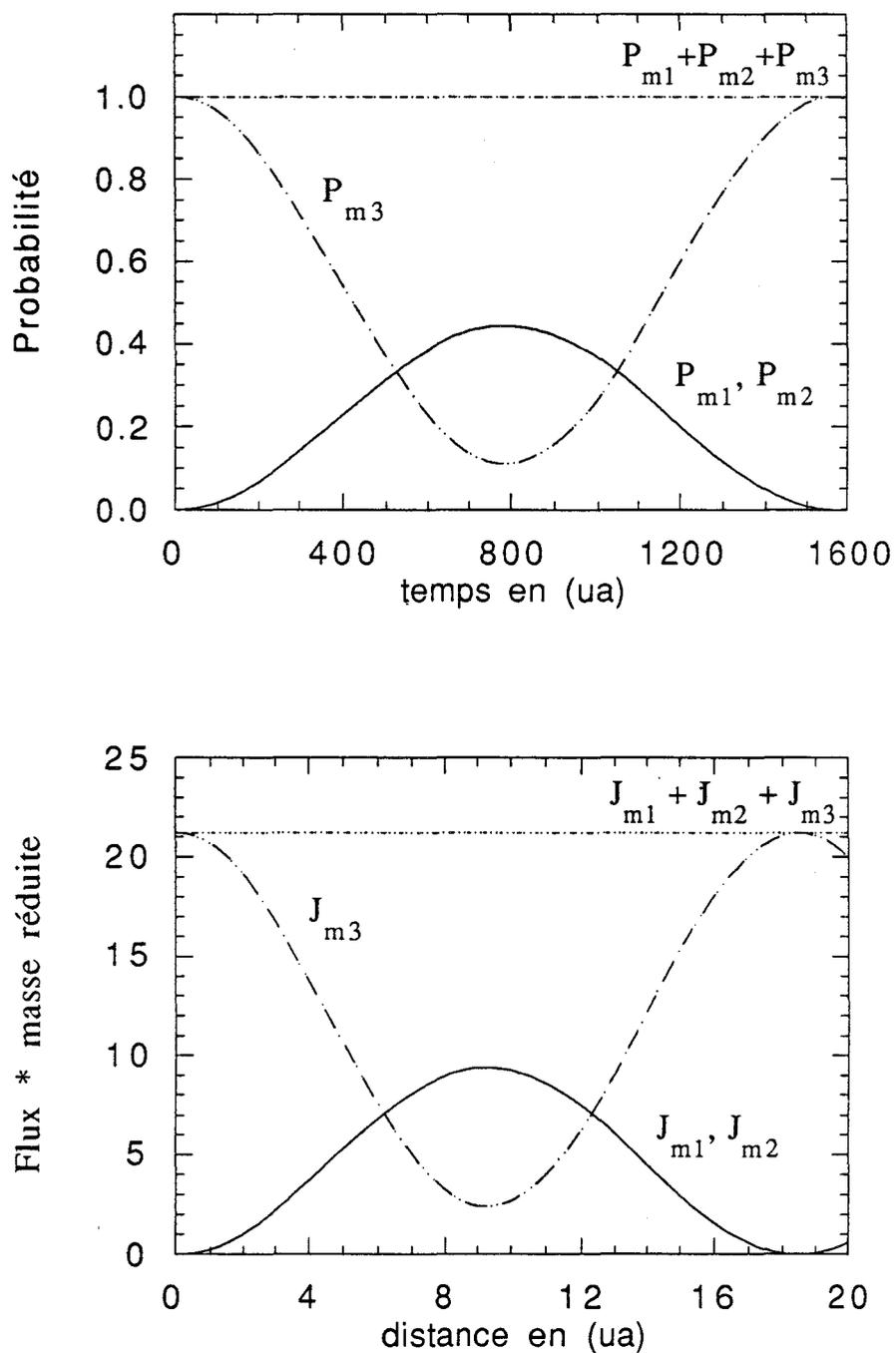


Figure (III.1): Evolution des probabilités en fonction d' temps (figure du haut), et évolution des flux en fonction de la distance internucléaire R (figure du bas) pour les conditions initiales, $c_1=0$, $c_2=0$, $c_3=1$.

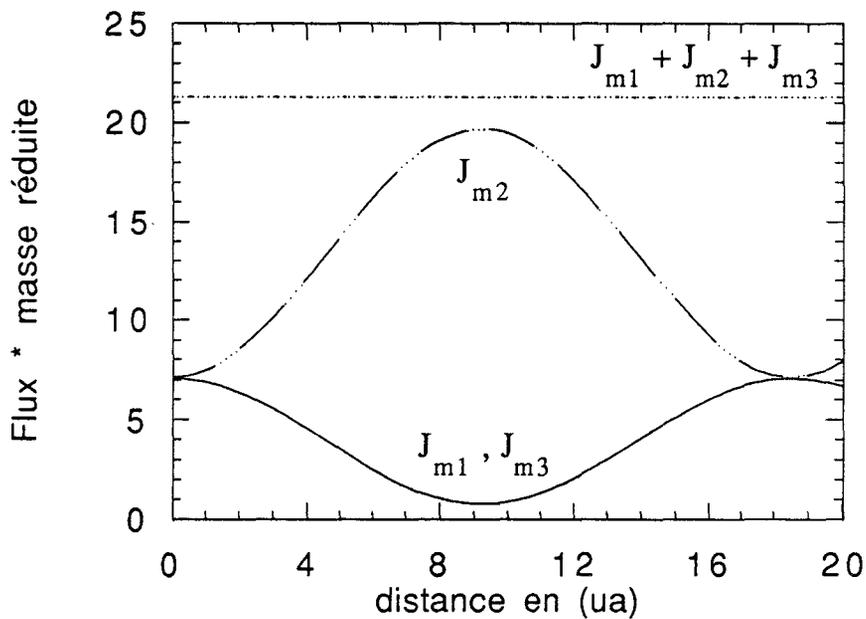
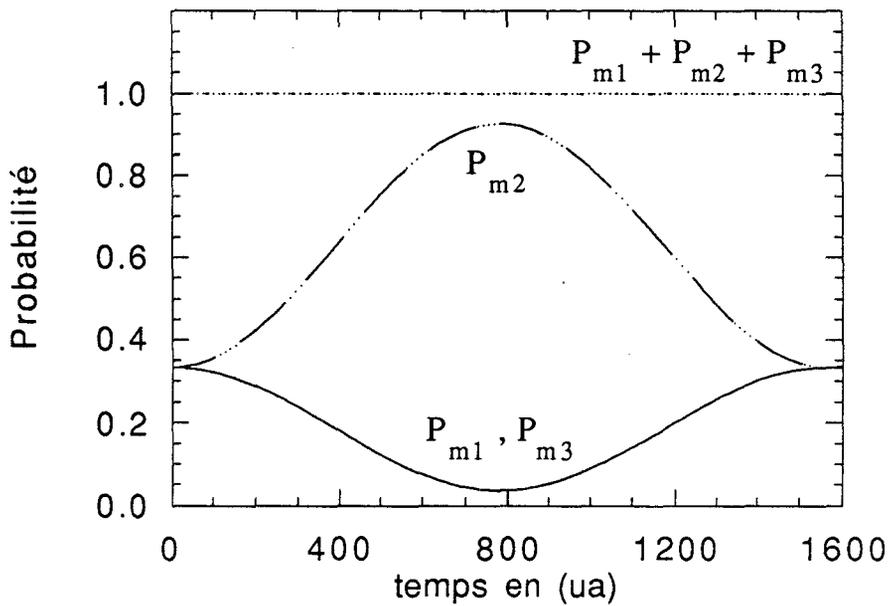


Figure (III.2): Evolution des probabilités en fonction du temps (figure du haut), et évolution des flux en fonction de la distance internucléaire R (figure du bas) pour les conditions initiales, $c_1 = c_2 = c_3 = 1/\sqrt{3}$.

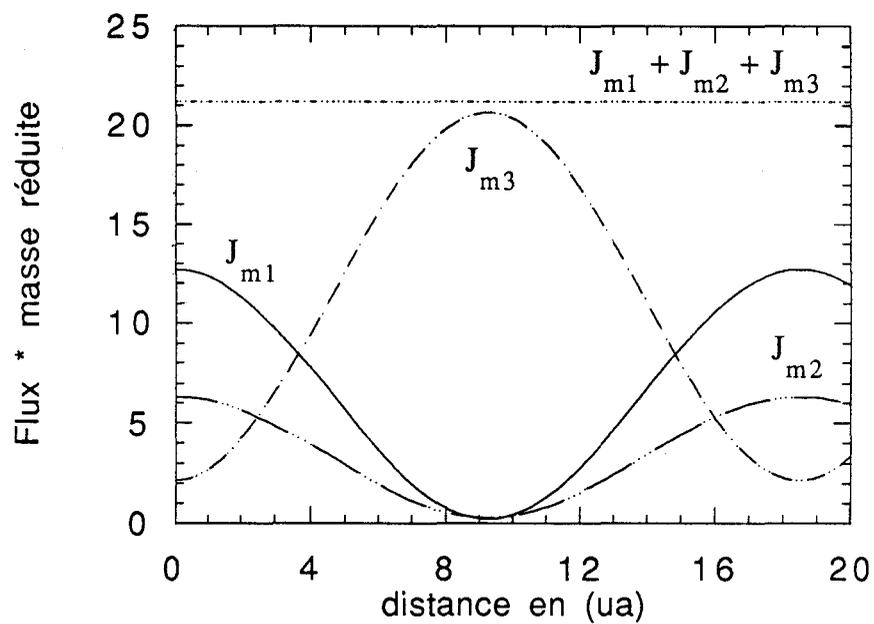
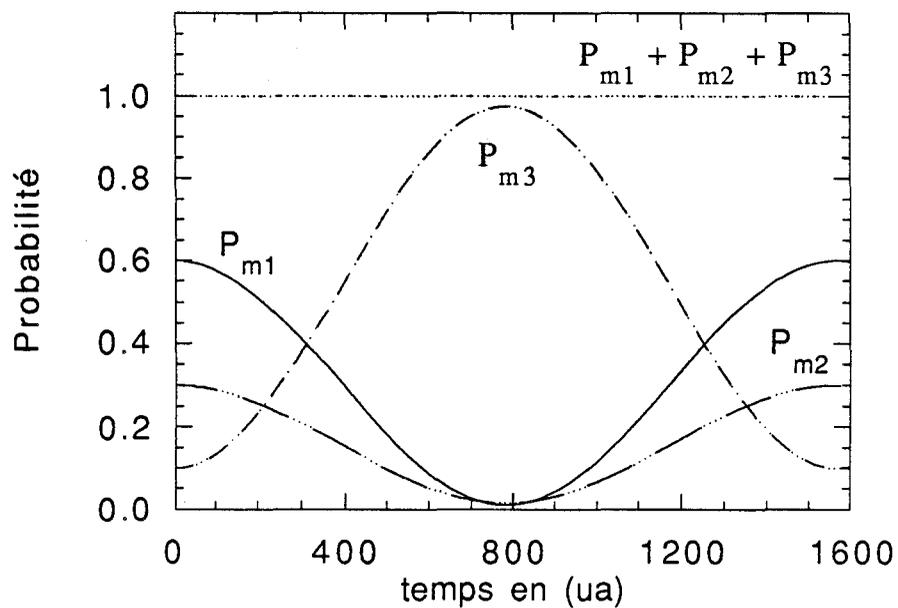
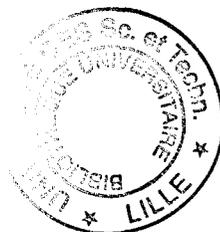


Figure (III.3): Evolution des probabilités en fonction du temps (figure du haut), et évolution des flux en fonction de la distance internucléaire R (figure du bas) pour les conditions initiales, $c_1 = \sqrt{0.6}$, $c_2 = -\sqrt{0.3}$, $c_3 = -\sqrt{0.1}$.

Les figures (III.1), (III.2), (III.3) montrent l'excellent accord qu'il y a entre l'évolution temporelle des probabilités et l'évolution spatiale des flux dans le cas, d'un système à trois niveaux. En fait, la propriété de proportionnalité entre les probabilités et les flux qu'on observe sur les figures (III.1, III.2, III.3) n'existe que parce que l'énergie E du système est grande par rapport à l'écart d'énergie interne $\Delta E_{13} = 3a/2$ (voir paragraphe précédent). Notons que ceci, correspond à une des conditions de validité de l'approximation semi-classique dans laquelle, une trajectoire commune à toutes les voies est utilisée. Les figures (III.1, III.2, III.3) mettent en évidence la périodicité des flux [Eq(III.34)] ($R_0 = \frac{2\pi}{(k-k')} \approx 18.5$ ua) et des probabilités ($T_0 = \frac{4\pi\hbar}{3a} \approx 1565$ ua). Le caractère oscillant des probabilités dans le cas d'un problème à deux niveaux discrets couplés est bien connu en mécanique quantique. La grandeur $1/T_0$ qui représente la fréquence de l'oscillation est appelé *fréquence de Bohr ou de Rabi du système*. La période temporelle T_0 est reliée à la période spatiale R_0 par la vitesse moyenne ($v_{\text{moyen}} \approx 18.5/1565$ ua).

Pour conclure, cette étude d'un système à trois états avec absence de couplages adiabatiques, nous a permis de montrer que dans l'approximation semi-classique, il est possible de relier l'évolution du système au cours du temps [Eq(III.8)] à l'évolution du système en fonction de la distance internucléaire, ceci pour toutes les bases utilisées qu'elles soient adiabatiques ou diabatiques. Nous proposons dans la section suivante, l'étude complète de la photodissociation de la molécule HCl, par l'approche semi-classique. Les grandeurs utilisées correspondent toujours à celles données dans la table (III.1).



d- Calcul des probabilités dans le cas de la photodissociation de HCl.

Avant d'aborder le calcul des probabilités, on peut s'intéresser aux états qui participent au processus de photodissociation. Notons d'abord que l'excitation de la molécule se fait à partir de l'état fondamental $^1\Sigma_0$ principalement dans l'état excité $A^1\Pi$. En effet, les calculs des moments de transition présentés dans la section III.2 montrent que de toutes les transitions possibles la transition $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ est la plus importante (voir figure 2 de l'article HCl). La photoexcitation de la molécule HCl à partir de son état fondamental $^1\Sigma_{0e}$, prépare donc (à $t = t_0$) dans la région Franck-Condon ($R \approx 2.9$ bohr), l'état initial $^1\Pi_{1f}$ (branche **P** ou **R**) ou $^1\Pi_{1e}$ (branche **Q**). Il était donc donc légitime de limiter notre étude aux états moléculaires couplés à l'état $^1\Pi_1$. Deux états ($^3\Pi_1, ^3\Sigma_1$) sont couplés à l'état $^1\Pi_1$ par interaction spin-orbite, un seul, l'état $^1\Sigma_{0e}$ est couplé par rotation à l'état $^1\Pi_{1e}$. Puisque nous avons considéré, l'excitation de la molécule vers le niveau $J=2$ de l'état excité, la valeur du moment cinétique J est faible et nous avons donc décidé de négliger les couplages rotationnels et de limiter notre étude aux trois états $^1\Pi_1, ^3\Pi_1$ et $^3\Sigma_1$. Ceci est d'ailleurs justifié par l'étude présentée au paragraphe III-2. Dans la suite, les notation **e** et **f** ont été volontairement supprimées sur les états moléculaires puisque les couplages entre les états ($^3\Sigma_e, ^3\Pi_e, ^1\Pi_e$) sont identiques aux couplages entre les états ($^3\Sigma_f, ^3\Pi_f, ^1\Pi_f$) (voir table I de l'article HCl) et que le processus de photodissociation sera le même pour les deux parités. Ce processus de photodissociation de la molécule HCl est entièrement décrit, dans la base adiabatique, par l'équation (III.10) dans laquelle les énergies des états adiabatiques correspondent aux valeurs propres de $H_e(\mathbf{R}(t))$ puisque nous négligeons les couplages rotationnels. L'équation (III.10) a été résolue en utilisant une trajectoire commune pour les trois voies de dissociation^{16,18}. Les équations dynamiques classiques permettant de définir cette trajectoire sont données par le *théorème d'Ehrenfest* ou les *équations classiques de Hamilton-Jacobi*:²¹⁻²⁴

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{R} \rangle = \frac{1}{\mu} \langle \mathbf{P} \rangle \quad \dot{\theta} = \dot{\phi} = 0 \quad \frac{dR}{dt} = v \quad (\text{III.36a})$$

$$\Rightarrow$$

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{P} \rangle = - \langle \nabla H_e \rangle \quad \frac{dv}{dt} = - \frac{1}{\mu} \left\langle \frac{dH_e}{dR} \right\rangle \quad (\text{III.36b})$$

Les valeurs propres E_i , ainsi que la matrice de passage $\mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma)$ (base adiabatique \rightarrow base moléculaire) ont été calculées en utilisant le formalisme du paragraphe III-3-b pour chaque distance $R(t)$. La figure (III.4) donne l'évolution de ces énergies adiabatiques en fonction de la distance internucléaire.

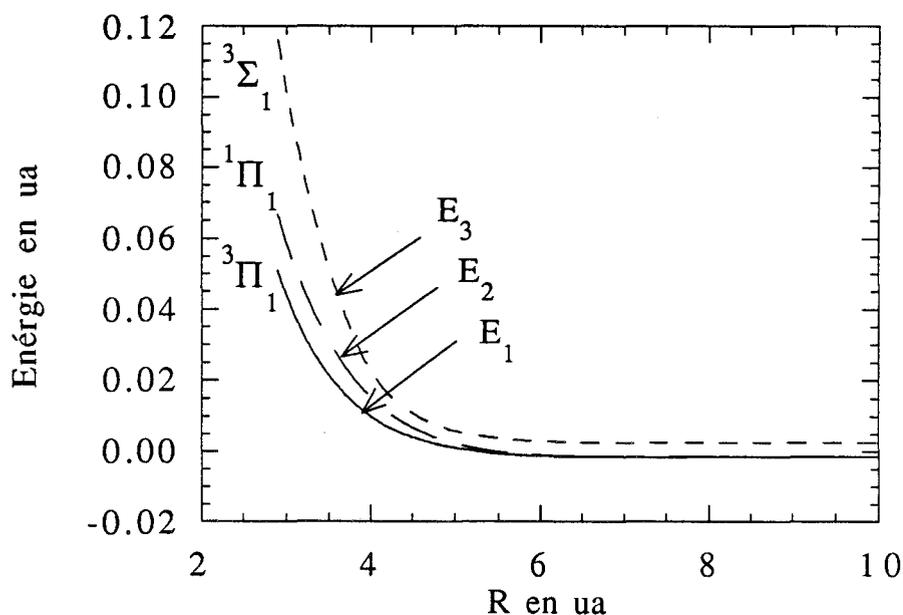


Figure (III.4): Evolution des énergies propres E_i de $H_e(R(t))$ en fonction de la distance internucléaire R .

A l'infini, les trois énergies propres corréleront évidemment aux énergies propres du modèle à trois niveaux. Ces énergies correspondent aux énergies des composantes atomiques ($2P_{1/2}, 2P_{3/2}$) de l'atome de chlore isolé ($E_1 = E_2 = -a/2, E_3 = a$). La figure (III.5) donne l'évolution des trois angles α, β, γ qui relient la base moléculaire à la base adiabatique. On constate que ces angles cessent d'évoluer pour une distance internucléaire égale à $R = 8$ ua. A partir de cette distance, les écarts d'énergie entre les états électroniques deviennent négligeables devant les éléments de couplage spin-orbite. Puisque ces derniers sont considérés constants pendant toute la photodissociation, on peut donc dire que pour R supérieur à 8 ua, le hamiltonien H_e devient indépendant du temps et que l'évolution du système HCl tend vers l'évolution du système à trois niveaux décrit précédemment.

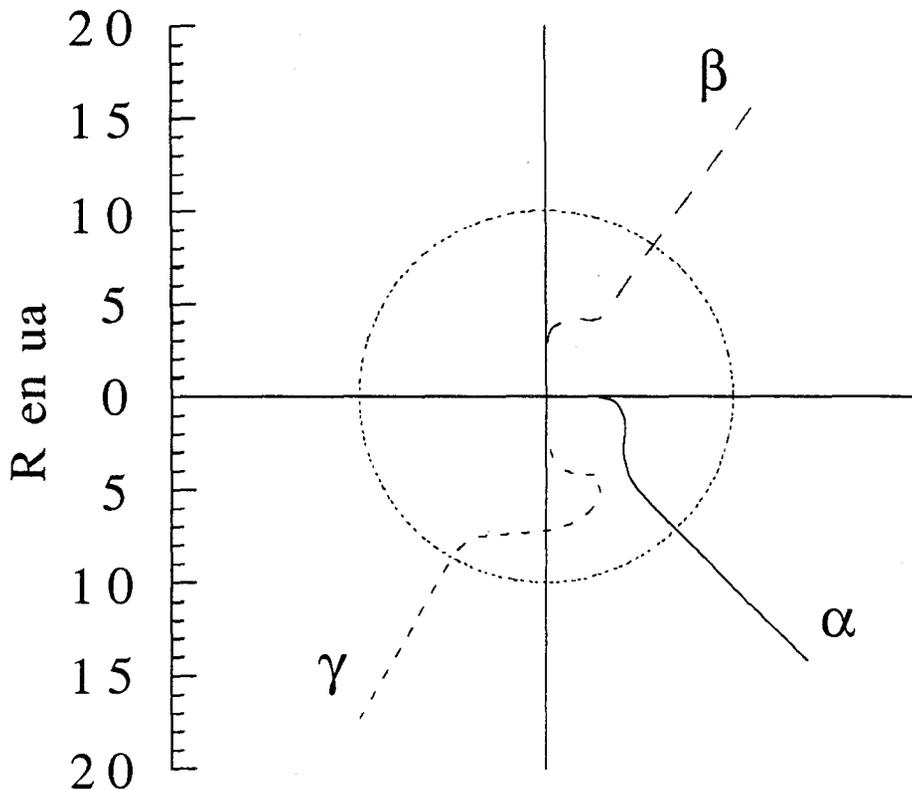


Figure (III.5): Evolution des angles α , β , γ en fonction de la distance internucléaire R . Les trois représentations sont en coordonnées polaires (l'échelle de l'axe horizontal est identique à celle de l'axe vertical). Par exemple, la valeur des 3 angles pour $R = 10$ ua est trouvée à l'intersection des courbes avec le cercle en pointillé de rayon $R = 10$ ua.

Pour ce qui est de l'étude complète présentée ici, les couplages non-adiabatiques ne sont plus nuls, les équations couplées dans la base adiabatique comportent une partie imaginaire [Eq(III.9)], et comme le formalisme développé en annexe C ne permet pas de trouver les vecteurs propres d'un hamiltonien hermitique et donc de découpler les équations (III.10), la résolution du système [Eq(III.10)] a été effectuée d'une manière numérique. En fait, la matrice des couplages non-adiabatiques notée $X(\mathbf{R}(t))$ est imaginaire pure [Eq(III.9)] et rappelons que seuls les termes non-diagonaux de $X(\mathbf{R}(t))$ sont non nuls (voir section III-3-a. De plus, l'hermiticité de la matrice $X(\mathbf{R}(t))$ [Eq(III.9)] rend cette dernière antisymétrique. Les évolutions de ces termes de couplage non-adiabatiques sont représentés sur la figure (III.6) en fonction de R . Ces couplages ont été calculés par différenciation numérique des coefficients des vecteurs propres de $H_e(\mathbf{R}(t))$. On constate que les zones de couplage entre états adiabatiques sont localisées à

faible distance internucléaire. Les probabilités de trouver à l'instant t (ou pour la distance internucléaire R), le système dans l'un des trois états adiabatiques (Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3), sont données sur la figure (III.7). On peut noter dès à présent le bon accord entre les probabilités et les flux quantiques présentés sur la figure (6) de l'article, où les états notés ($n=2, n=4, n=6$) correspondent respectivement aux états notés (Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3). L'évolution des probabilités sur la figure (III.7) est directement reliée à l'allure des courbes des couplages non-adiabatiques données sur la figure (III.6). Par exemple, on constate que la probabilité P_{a3} de trouver le système dans l'état adiabatique Ψ_3 cesse d'évoluer à partir de $R=6$ ua. Ceci s'explique par le fait que les couplages mettant en jeu cet état ($X(1,3)$ et $X(2,3)$) ont lieu à très courte distance internucléaire (voir [Fig(III.6)]).

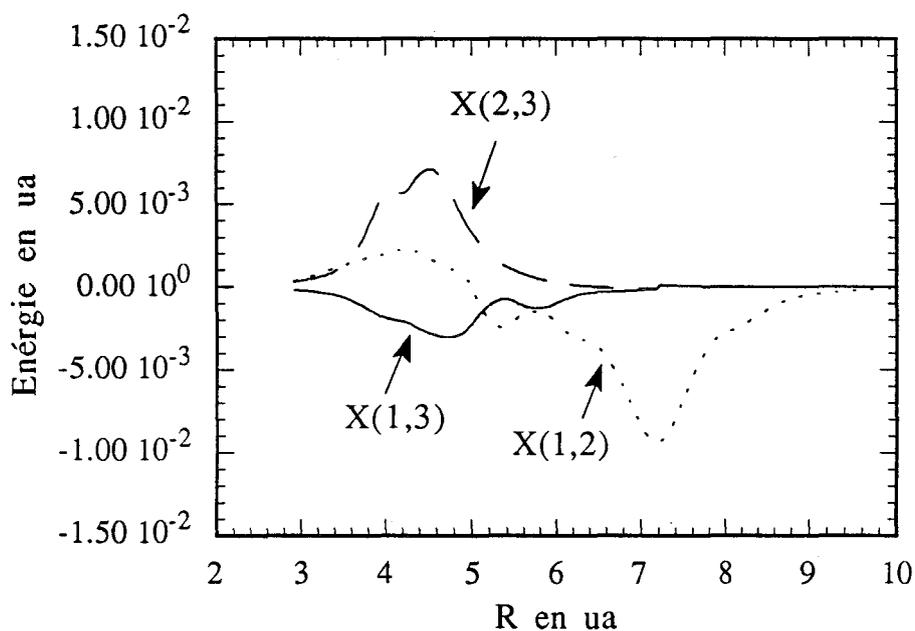


Figure (III.6): Evolution des 3 termes non-diagonaux imaginaires purs de la matrice $X(R(t))$ en fonction de la distance internucléaire R .

La condition initiale est de trouver la molécule HCl dans l'état moléculaire $^1\Pi_1$, à $t=t_0$ pour une distance internucléaire $R=2.9$ bohr. Dans cette région le caractère $^1\Pi$ est prépondérant dans l'état adiabatique Ψ_2 et on trouve une probabilité P_{a2} voisine de 1 [Fig(III.7)].

La figure (III.8) donne les probabilités de trouver l'atome de chlore 2P , dans l'état $j=1/2$ ou $j=3/2$.

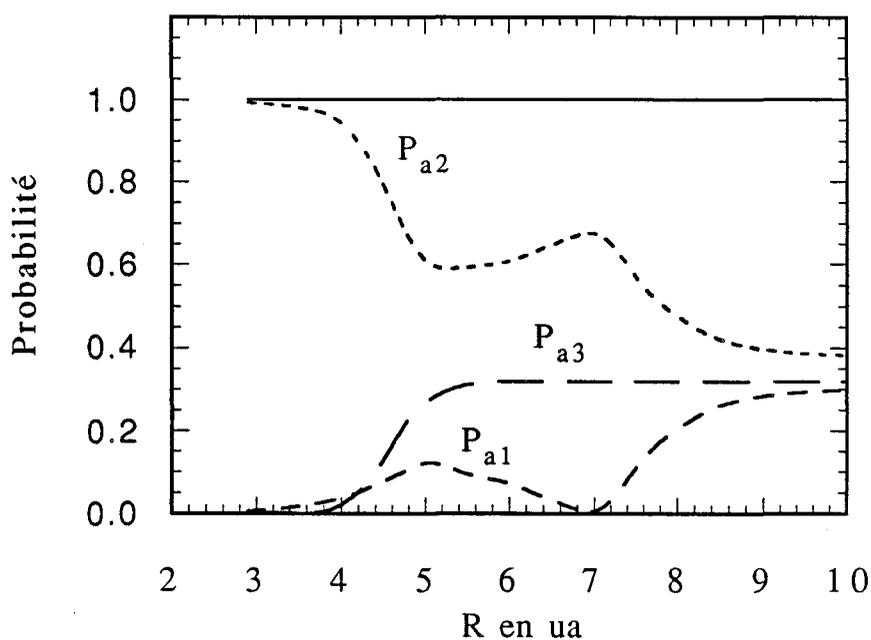


Figure (III.7): Probabilités de trouver le système dans l'un des 3 états adiabatiques.

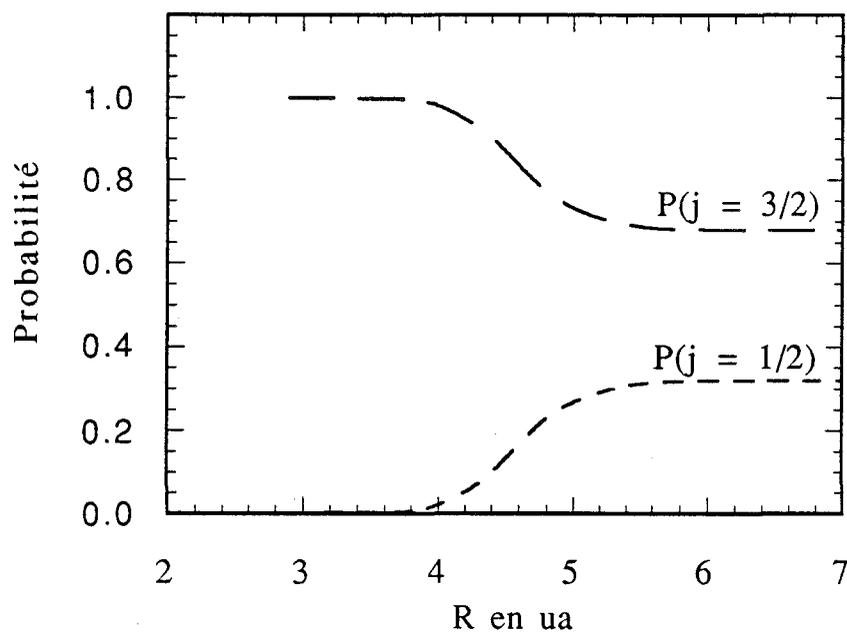


Figure (III.8): Probabilités de trouver le système dans les états adiabatiques corrélant aux états atomiques $j=1/2$ et $j=3/2$ du chlore.

La probabilité $P(j=3/2)$ est donnée par la somme des probabilités pour les 2 états adiabatiques qui corrélient à l'état atomique $j=3/2$ du chlore ($P_{a1} + P_{a2}$), tandis que la probabilité $P(j=1/2)$ est donnée par la probabilité unique P_{a3} qui corrélie à l'état atomique $j=1/2$ du chlore. On constate ici encore, un très bon accord entre les probabilités calculées dans l'approximation semi-classique et les flux quantiques présentés sur la figure (6) de l'article. A l'infini, le rapport $[P(j=1/2)/P(j=3/2)]$ donne le rapport de branchement pour la dissociation de la molécule HCl, il vaut 0.47 (0.58 pour l'approche quantique).

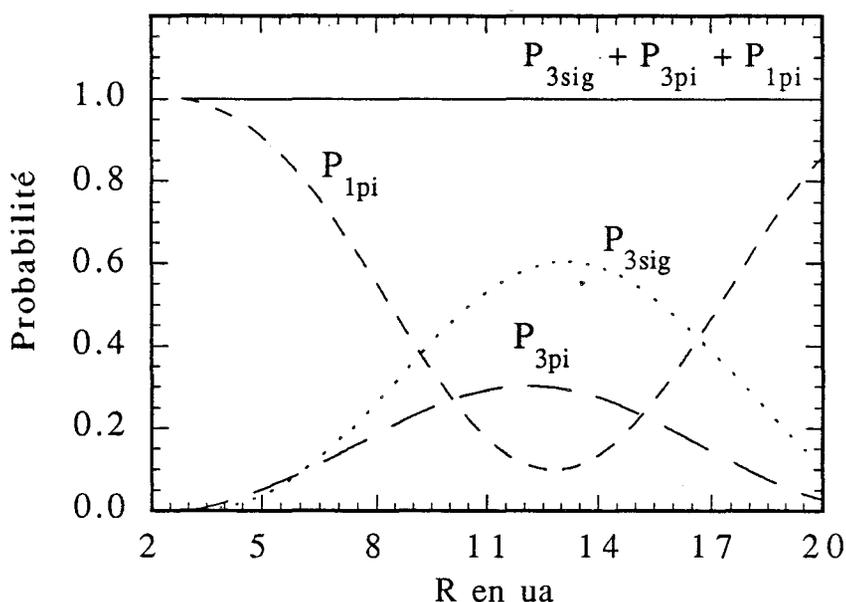


Figure (III.9): Probabilités de trouver le système dans les états moléculaire $1\Pi_1, 3\Sigma_1, 3\Pi_1$.

Enfin, la figure (III.9) donne les probabilités de trouver le système dans les états moléculaires. L'accord entre l'approche semi-classique et l'approche purement quantique est ici encore excellent (voir figure 6 de l'article HCl). Nous pouvons vérifier que ce système, évolue à grande distance internucléaire ($R > 8$ ua) comme le modèle à 3 niveaux étudié dans la section précédente avec des conditions initiales se rapprochant des valeurs $c_1 = \sqrt{0.6}$, $c_2 = -\sqrt{0.3}$, $c_3 = -\sqrt{0.1}$ (voir figure (III.3)). Ces coefficients représentent les caractères respectifs des états moléculaires ($3\Sigma_{1e,f}, 3\Pi_{1e,f}, 1\Pi_{1e,f}$) pour l'état du système à $R=8$ ua.

III-4 CONCLUSION

Dans la section précédente, nous avons appliqué un formalisme *semi-classique* où le processus de photodissociation de la molécule HCl est interprété en terme de probabilités de trouver le système dans l'un des états *diabatiques* ou *adiabatiques*. Les résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par un calcul quantique de redistribution du flux. Lors de cette étude, nous avons montré:

- que lorsque l'énergie totale du système E est grande devant les écarts entre les énergies propres du système, les flux et les probabilités associés à un même état *adiabatique* sont *proportionnels* et que cela reste vrai pour toutes les bases *diabatiques*.

- qu'il est possible, dans le cas d'un problème à trois états, d'exprimer les changement de base diabatique \leftrightarrow adiabatique à l'aide de trois rotations d'angle (α, β, γ) et de donner de ces angles, une expression analytique valable pour toute les distances internucléaires. Cette technique permet de suivre l'évolution du caractère adiabatique (diabatique) contenu dans chacun des vecteurs de base diabatique (adiabatique) au cours de la dissociation. Notons que ceci est difficilement réalisable par des procédures de diagonalisation numériques usuelles qui donnent pour chaque valeur de R une matrice de passage qui n'est pas définie de façon unique [Eq(III.15)].

Les perspectives de ce travail sont les suivantes:

- développement du formalisme présenté ici, pour remplacer l'unique étape numérique (résolution de l'équation (III.10) par une résolution analytique (diagonalisation d'une matrice hermitique).

- extraire à partir d'une meilleure interprétation des angles de rotation (α, β, γ) , des informations supplémentaires sur le processus de photodissociation.

BIBLIOGRAPHIE

1. S. C. Givertz and G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1231 (1986).
2. M. H. Alexander, [méthode MR-ACPF (multi reference-averaged coupled pair functional) et méthode MR-CI (multi reference-configuration interaction)].
3. E. Tiemann, H. Kanamori, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **88**, 2457 (1988).
4. Y. Matsumi, P. K. Das, and M. Kawasaki, *J. Chem. Phys. Lett.* **92**, 1696 (1990).
5. Y. Matsumi, K. Tonokura, M. Kawasaki, and T. Ibuki, *J. Chem. Phys.* **93**, 7981 (1990).
6. J. Park, Y. Lee, and G. W. Flynn, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 441 (1991).
7. Y. Matsumi, P. K. Das, and M. Kawasaki, K. Tonokura, T. Ibuki, G. Inoue, S. Satyapal, and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **97**, 2527 (1992).
8. E. F. van Dishoeck, M. C. van Hemert, and A. Dalgarno, *J. Chem. Phys.* **77**, 3693 (1982).
9. B. Pouilly and M. H. Alexander, *Chem. Phys.* **145**, 191 (1990);
B. Pouilly, *J. Chem. Phys.* **95**, 5861 (1991).
10. M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.* **95**, 8931 (1991).
11. E. E. Nikitin, *J. Chem. Phys.* **43**, 744 (1965).
12. F. Masnou-Seeuws, *J. Phys. B* **3**, 1437 (1970).
13. F. Masnou-Seeuws and E. Roueff, *Chem. Phys. Lett.* **16**, 593 (1972).
14. F. Masnou-Seeuws and R. MacCarroll, *J. Phys. B* **7**, 2330 (1974).
15. J. B. Delos, W. R. Thorson, and S. K. Knudson, *Phys. Rev. A* **6**, 709 (1972).
16. J. B. Delos, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 287 (1981).
17. A. Z. Devdariani and A. L. Zagrebin, *Chem. Phys. Lett.* **131**, 197 (1986); A. Z. Devdariani and Y. N. Sebyakin, *Opt. Spectrosc. (USSR)* **62**, 149 (1987).
18. L. J. Kovalenko, S. R. Leone, and J. B. Delos, *J. Chem. Phys.* **91**, 6948 (1989).
19. S. Ananthamurthy, K. M. Sando, P. D. Kleiber (*article soumis à J. Chem. Phys.*).
20. M. S. Child, *Molecular Collision Theory*, 2nd edn (Academic, New

York, 1974).

21. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique quantique*, (Herman, Paris, 1977).

22. A. Messiah, *Quantum Mechanics*, (North Holland, Amsterdam, 1962).

23. J. N. Murell and S. D. Bosanac, *Introduction to the theory of atomic and molecular collisions.*, (J. Wiley, Chichester, 1989).

24. L. Landau and E. Lifchitz, *Mécanique Quantique*, (édition MIR, Moscou, 1966).

25. R. N. Zare, *Angular Momentum*, (J. Willey & Sons, 1988).

26. M. Abramowitz and I. Stegun, *handbook of mathematical functions*, (Dover publications, Inc., New York, 1965).

27. M. P. I. Manders, W. B. M. v. Hoek, E. J. D. Vredenburg, G. J. Sandker, H. C. W. Beijerinck, and B. J. Verhaar, *Phys. Rev. A* **39**, 4467 (1989).

Annexe B

Soit \mathbf{H} une matrice pleine à diagonaliser suivante:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} h_1 & h_4 & h_5 \\ h_7 & h_2 & h_6 \\ h_8 & h_9 & h_3 \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

et la matrice \mathbf{E} contenant les valeurs propres de \mathbf{H} , donnée par:

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

Le déterminant de $[\mathbf{H} - \lambda \mathbf{I}]$ est donné par l'expression suivante:

$$\begin{aligned} \text{Det}[\mathbf{H} - \lambda \mathbf{I}] = & -h_1 h_2 h_3 + h_3 h_4 h_7 + h_2 h_5 h_8 - h_4 h_6 h_8 + h_1 h_6 h_9 - h_5 h_7 h_9 \\ & + \lambda (+h_1 h_2 + h_1 h_3 + h_2 h_3 - h_4 h_7 - h_5 h_8 + h_6 h_9) \\ & - \lambda^2 (h_1 + h_2 + h_3) \\ & + \lambda^3 \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

ses racines sont les valeurs propres E_1, E_2, E_3 , pour résoudre le système $\text{Det}[\mathbf{H} - \lambda \mathbf{I}] = 0$, on identifie [Eq(B.3)] au polynôme donné par M. Abramowitz et I. Stegun²⁶ suivant:

$$\lambda^3 + a_2 \lambda^2 + a_1 \lambda + a_0 = 0 \quad (\text{B.4})$$

On trouve

$$a_0 = -h_1 h_2 h_3 + h_3 h_4 h_7 + h_2 h_5 h_8 - h_4 h_6 h_8 + h_1 h_6 h_9 - h_5 h_7 h_9 \quad (\text{B.5a})$$

$$a_1 = +h_1 h_2 + h_1 h_3 + h_2 h_3 - h_4 h_7 - h_5 h_8 + h_6 h_9 \quad (\text{B.5b})$$

$$a_2 = -(h_1 + h_2 + h_3) \quad (\text{B.5c})$$

pour résoudre l'équation (B.4), on pose:

$$q = \frac{1}{3} a_1 - \frac{1}{9} a_2^2 \quad \text{et} \quad r = \frac{1}{6}(a_1 a_2 - 3a_0) - \frac{1}{27} a_2^3 \quad (\text{B.6})$$

Si $q^3 + r^2 > 0$ alors une racine est réelle et les deux autres sont complexes conjuguées.

Si $q^3 + r^2 = 0$ alors les racines sont réelles et au moins deux d'entre elles sont égales.

Si $q^3 + r^2 < 0$ alors les racines sont réelles et distinctes deux à deux.

on pose

$$s_1 = \sqrt{r + \sqrt{q^3 + r^2}} \quad \text{et} \quad s_2 = \sqrt{r - \sqrt{q^3 + r^2}} \quad (\text{B.7})$$

Les racines z_1, z_2, z_3 sont données par:

$$z_1 = (s_1 + s_2) - \frac{a_2}{3} \quad (\text{B.8a})$$

$$z_2 = -\frac{1}{2}(s_1 + s_2) - \frac{a_2}{3} + \frac{i\sqrt{3}}{2}(s_1 - s_2) \quad (\text{B.8b})$$

$$z_3 = -\frac{1}{2}(s_1 + s_2) - \frac{a_2}{3} - \frac{i\sqrt{3}}{2}(s_1 - s_2) \quad (\text{B.8c})$$

Elles satisfont aux équations suivantes:

$$z_1 + z_2 + z_3 = -a_2 \quad (\text{B.9a})$$

$$z_1 z_2 + z_1 z_3 + z_2 z_3 = a_1 \quad (\text{B.9b})$$

$$z_1 z_2 z_3 = -a_0 \quad (\text{B.9c})$$

Annexe C

Soit le système suivant à résoudre:

$$\mathcal{R}_i \mathbf{E} = \mathbf{H} \cdot \mathcal{R}_i \quad (\text{C.1})$$

où \mathbf{R} est la matrice de rotation d'Euler $\mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma)$ donnée par [Eq(III.12)], \mathbf{H} et \mathbf{E} sont donnés par leur expression respective (B.1) et (B.2). Pour résoudre ce système nous devons déterminer les angles (α, β, γ) . La résolution du système (C.1) consiste à résoudre les trois systèmes suivants:

$$\mathcal{R}_i \mathbf{E}(1) = \mathbf{H} \cdot \mathcal{R}_i(1) \quad (\text{C.2a})$$

$$\mathcal{R}_i \mathbf{E}(2) = \mathbf{H} \cdot \mathcal{R}_i(2) \quad (\text{C.2b})$$

$$\mathcal{R}_i \mathbf{E}(3) = \mathbf{H} \cdot \mathcal{R}_i(3) \quad (\text{C.2c})$$

où la notation $\mathbf{Z}(i)$ représente le i ème vecteur colonne de la matrice \mathbf{Z} . Le troisième système est le plus simple puisqu'il est indépendant de l'angle γ , il nous donne les trois équations suivantes:

$$h_1 \sin \beta \cos \alpha + h_4 \sin \beta \sin \alpha + h_5 \cos \beta = E_3 \sin \beta \cos \alpha \quad (\text{C.3a})$$

$$h_4 \sin \beta \cos \alpha + h_2 \sin \beta \sin \alpha + h_6 \cos \beta = E_3 \sin \beta \sin \alpha \quad (\text{C.3b})$$

$$h_5 \sin \beta \cos \alpha + h_6 \sin \beta \sin \alpha + h_3 \cos \beta = E_3 \cos \beta \quad (\text{C.3c})$$

[Eq(C.3c)] est une combinaison linéaire des équations (C.3a) et (C.3b). Les deux premières équations de (C.3) deviennent après mis en facteur $\sin \beta$:

$$[(h_1 - E_3) \cos \alpha + h_4 \sin \alpha] \sin \beta + h_5 \cos \beta = 0 \quad (\text{C.4a})$$

$$[h_4 \cos \alpha + (h_2 - E_3) \sin \alpha] \sin \beta + h_6 \cos \beta = 0 \quad (\text{C.4b})$$

pour obtenir les angles (α, β) des expressions (III.15a) et (III.15b), il suffit de faire [Eq(C.4a)]* h_6 - [Eq(C.4b)]* h_5 , puis de simplifier l'expression obtenue par $\sin \beta$. L'angle restant γ est obtenu à partir de la

résolution du système (C.2a) dont la première ligne nous donne:

$$(h_1 - E_1)(\cos\gamma\cos\beta\cos\alpha - \sin\gamma\sin\alpha) + h_4(\cos\gamma\cos\beta\sin\alpha + \sin\gamma\sin\alpha) - h_5\cos\gamma\sin\beta = 0 \quad (\text{C.4c})$$

en remplaçant (α, β) par leur expression dans l'équation [Eq(C.4c)] on trouve l'expression de l'angle γ donné par [Eq(III.15c)].

CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce travail l'étude théorique de la dynamique de processus à deux atomes. En ce qui concerne le traitement quantique, nous avons choisi un formalisme *indépendant du temps*. Si un tel formalisme est connu pour donner d'excellents résultats sur un plan quantitatif, il est également réputé pour n'être que peu, voire pas descriptif pour les mécanismes mis en jeu dans les processus. Afin d'améliorer l'aspect descriptif, nous avons proposé deux approches différentes: une approche purement *quantique* par un calcul de redistribution du flux dans les différentes voies en fonction de la distance entre les deux partenaires et une approche *semi-classique* par la détermination des probabilités de trouver le système dans les différentes voies en fonction du temps.

Notre travail nous conduit tout naturellement à envisager un certain nombre de perspectives:

Il serait intéressant dans un premier temps de confronter les résultats d'une analyse en terme de redistribution du *flux quantique* et ceux d'une approche *semi-classique* pour d'autres études de photodissociation de molécules *diatomiques* où les fragments seraient, comme dans le cas de HCl, des atomes dans des états électroniques 2S et 2P . Parmi les différentes applications on peut citer les molécules K_2 , SiH^+ et CH^+ .

D'autre part, nous envisageons de mettre en oeuvre des projets communs au sein du laboratoire pour l'étude de la dissociation de molécules polyatomiques par des méthodes *quantiques dépendant du temps*.

